Физика конденсированного состояния. Курс лекций

М.М. Глазов

10 марта 2022 г.

Оглавление

0	глав.	ление	1
C	писо	к основных обозначений	7
B	веде	ние	10
Ι	K	ристаллы	13
1	Kp	исталлы. Трансляционная инвариантность	14
	1.1	Кристаллические решетки	14
	1.2	Решетки Браве	17
	1.3	Индексы Миллера	19
2	Вој	іны и квазичастицы в кристаллах	22
	2.1	Волны. Основные понятия	22
	2.2	Граничные условия Борна-Кармана	23
	2.3	Преобразование Фурье	25
	2.4	Волны и квазичастицы	27
	2.5	Фазовая и групповая скорости	28
3	Ди	фракция рентгеновских лучей в кристаллах	31
	3.1	Историческое введение	31
	3.2	Кинематическая теория дифракции	32
	3.3	Анализ сечения рассеяния	35
	3.4	Геометрическая интерпретация дифракции рентгеновских лучей	37

Π	Основы теории симметрии	40
4	Теория симметрии кристаллов 4.1 Введение в теорию групп 4.2 Теория представлений групп 4.3 Простейшие свойства представлений групп	41 41 45 47
5	Теория неприводимых представлений групп и ее применения	49
	5.1 Неприводимые представления 5.2 Примеры 5.2.1 Точечная группа S_2 5.2.2 Точечная группа C_s 5.2.3 Группа вращений трехмерного пространства K 5.2.4 Группа трансляций в одном измерении T_1 5.3 Применения теории групп в квантовой механике	49 51 51 52 53 54 54
	5.3.1 Правила отбора 5.3.1 5.3.2 Примеры 5.4 Анализ функций отклика 5.4	57 60 61
II	I Колебания кристаллических решеток	64
6	Колебания кристаллических решеток 6.1 Постановка задачи	65 65 67 69 70
7	Элементы теории упругости 7.1 Элементы теории упругости 7.2 Модули упругости. Примеры 7.2.1 Изотропная среда 7.2.2 Кубический кристалл	73 73 77 77 79
8	Колебания кристаллических решеток в континуальном пределе 8.1 Акустические моды	81 81 82

Oi	главл	иение	3
	8.2	8.1.2 Колебания кубического кристалла	85 86
9	Φοι	ноны в кристаллах	90
	9.1	Фононы: вторичное квантование	90
	9.2	(*) Технические детали	92
	9.3	Статистика фононов	96
	9.4	Теплоемкость кристаллов	97
10) (*)	Неустойчивость двумерных и одномерных кристаллов	101
	10.1	Среднеквадратичные смещения атомов решетки	101
	10.2	Неустойчивость одно- и двумерных кристаллов	103
	10.3	Структурный фактор решетки	105
I	V 3	Электронный спектр кристаллов	106
11	Эле	ектронный спектр кристаллов	107
11	. Эле 11.1	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	107 107
11	. Эле 11.1	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	107 107 108
11	. Эле 11.1	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	107 107 108 110
11	Эле 11.1 11.2 11.3	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	107 107 108 110 110
11	Эле 11.1 11.2 11.3	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи 11.1.1 Адиабатическое приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение Функции Блоха Методы решения одночастичного уравнения Шредингера 11.3.1 Метол слабо связанных электронов	107 107 108 110 110 111 112
11	Эле 11.1 11.2 11.3	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	107 108 110 110 111 112 114
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Ме	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	<pre>107 107 108 110 110 111 112 114</pre>
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Меч 12.1	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	<pre>107 107 108 110 110 111 112 114 118 118</pre>
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Ме 12.1 12.2	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	 107 108 110 110 111 112 114 118 118 122
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Ме [,] 12.1 12.2 12.3	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи Постановка задачи 11.1.1 Адиабатическое приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение Функции Блоха Финкции Блоха Методы решения одночастичного уравнения Шредингера 11.3.1 Метод слабо связанных электронов 11.3.2 Метод сильно связанных электронов тод эффективной массы Эффективный гамильтониан Эффективная масса Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скоро-	107 107 108 110 110 111 112 114 118 118 122
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Ме 12.1 12.2 12.3	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи	107 107 108 110 110 111 112 114 118 118 122
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Ме ⁴ 12.1 12.2 12.3	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи 11.1.1 Адиабатическое приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение Функции Блоха Фетоды решения одночастичного уравнения Шредингера 11.3.1 Метод слабо связанных электронов 11.3.2 Метод сильно связанных электронов тод эффективной массы Эффективный гамильтониан Эффективная масса Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скорости и ускорении 12.3.1 Иллюстрация: осцилляции Блоха	 107 108 110 110 111 112 114 118 122 124 126
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Мет 12.1 12.2 12.3 12.4	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи 11.1.1 Адиабатическое приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение Функции Блоха Функции Блоха Методы решения одночастичного уравнения Шредингера 11.3.1 Метод слабо связанных электронов 11.3.2 Метод сильно связанных электронов тод эффективной массы Эффективный гамильтониан Эффективная масса Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скорости и ускорении 12.3.1 Иллюстрация: осцилляции Блоха Метод плавных огибающих	107 107 108 110 110 111 112 114 118 122 124 124 126 128
11	Эле 11.1 11.2 11.3 2 Ме ⁴ 12.1 12.2 12.3 12.4	ектронный спектр кристаллов Постановка задачи 11.1.1 Адиабатическое приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение 11.1.2 Одноэлектронное приближение Функции Блоха Функции Блоха Методы решения одночастичного уравнения Шредингера 11.3.1 Метод слабо связанных электронов 11.3.2 Метод сильно связанных электронов тод эффективной массы Эффективный гамильтониан Эффективный памильтониан 2 Эффективный самильтониан 12.3.1 Иллюстрация: осцилляции Блоха 12.4.1 Иллюстрация: размерное квантование электронных	107 107 108 110 110 111 112 114 118 122 124 126 128

V Металлы, диэлектрики и полупро	водники 132
13 Статистика носителей заряда	133
13.1 Напоминание из прошлого семестра	133
13.2 Функция распределения Ферми-Дирака .	135
13.3 Металлы, диэлектрики, полупроводники .	139
13.4 Понятие о дырках	141
13.5 Статистика электронов и дырок	143
14 Основные положения теории ферми-жид	кости Ландау 148
14.1 Квазичастицы	148
14.2 Время жизни квазичастиц	151
14.3 Особенности кулоновского взаимодействия	I 153
15 Экситоны	157
15.1 Еще раз об электронах и дырках	157
15.2 Экситоны Ванье-Мотта	159
VI Транспортные явления	163
VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда	$\begin{array}{c} 163 \\ 164 \end{array}$
VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения	163 164 164
VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения	163 164 164 сефектам168
VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения	163 164
VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения	163 164 164 168 169 ях170
VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения	163 164 164 168 168 169 ях170 х171
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примеся 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 	163 164
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примеся 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 17 Электрон-фононное рассеяние 	163 164
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примесс 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 17 Электрон-фононное рассеяние 17.1 Теория деформационного потенциала 	163 164
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примеся 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 17 Электрон-фононное рассеяние 17.1 Теория деформационного потенциала 17.2 Пьезоэлектрическое взаимодействие 	163 164
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примеся 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 17 Электрон-фононное рассеяние 17.1 Теория деформационного потенциала 17.2 Пьезоэлектрическое взаимодействие 17.3 Фрелиховский механизм взаимодействия с 	163 164
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примеся 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 17 Электрон-фононное рассеяние 17.1 Теория деформационного потенциала 17.2 Пьезоэлектрическое взаимодействие 17.3 Фрелиховский механизм взаимодействия с	163 164
 VI Транспортные явления 16 Рассеяние носителей заряда 16.1 Общие соотношения 16.2 Усреднение по случайно расположенным д 16.3 Парциальная скорость рассеяния 16.3.1 Рассеяние на ионизованных примеся 16.3.2 Рассеяние на нейтральных примеся 16.3.3 Рассеяние на короткодействующем 17 Электрон-фононное рассеяние 17.1 Теория деформационного потенциала 17.2 Пьезоэлектрическое взаимодействие 17.3 Фрелиховский механизм взаимодействия с нонами 17.4 Расчет темпа электрон-фононного рассеяния 	163 164

Оглавление	5
18 Проводимость электронного газа	182
18.1 Кинетическое уравнение	182
18.2 Отклик электронов на внешнее электрическое пол	<mark>1e</mark> 185
18.3 Джоулево тепло	189
9 Транспортные эффекты в магнитном поле	191
19.1 Магнитосопротивление. Эффект Холла	192
19.2 Циклотронный резонанс	194
19.3 Квантовая теория циклотронного резонанса	196
19.4 Электронный спиновый резонанс	197
19.5. Многочастичные эффекты: теоремы Кона и Лари	198 International 198
толо иного насти ниже эффекты. теоремы теона и стари	lopa 100
20 Квантовый магнитотранспорт	200
20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый	200 эффект
20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла	200 эффект 200
 20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла	200 эффект
 20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла	200 эффект 200 203 206
 20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла	200 эффект 200 203 206 206
 20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла	200 эффект
 20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла 20.2 Слабая локализация электронов 21.1 Общая постановка задачи 21.2 Диффузия 21.3 Теплопроводность 	200 эффект
 20 Квантовый магнитотранспорт 20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый Холла	200 эффект

VII Дополнительные главы физики конденсированных сред 215

22	Опт	ика полупроводников	216
	22.1	Прямые междузонные переходы	217
		22.1.1 Разрешенный переход	220
		22.1.2 Запрещенный переход	221
	22.2	Непрямые оптические переходы	222
_	_		
23	Daz		~ ~ ~
	Fas	овые переходы второго рода	226
	23.1	овые переходы второго рода Фазовые переходы	226 226
	23.1	овые переходы второго рода Фазовые переходы	226226227
	23.1 23.2	овые переходы второго рода Фазовые переходы	 226 226 227 229

23.4 Во 23.5 Фл	сприимчивость по отношению ко внешним полям уктуации параметра порядка и критерии применим	юсти	. 233
тес	рии Ландау		. 235
24 Квантс	овые жидкости		237
24.1 Ko	нденсация Бозе-Эйнштейна		. 237
24.2 Bo.	лновая функция конденсата. Сверхтекучесть		. 239
24.3 Св	ерхтекучий ферми-газ. Сверхпроводимость		. 241
Вопросы	и задачи для самостоятельной работы		246
Список ли	итературы		251

Список основных обозначений

î† (î)	
$b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger}\left(b_{i,\boldsymbol{q}} ight)$	операторы рождения (уничтожения) фононов в моде i
(hkl)	кристаллическая плоскость с индексами Миллера h,k,l
$(m^{-1})_{\alpha\beta}$	тензор обратных эффективных масс
[hkl]	направление в кристалле с индексами Миллера h,k,l
$\alpha = x, y, z$	декартовы индексы
a_1, a_2, a_3	базисные (основные) векторы решетки
\boldsymbol{k}	волновой вектор
p	квазиимпульс
$oldsymbol{r} = (x,y,z)$	радиус-вектор
$oldsymbol{u}^h_{oldsymbol{n}}$	вектор смещения атома из равновесного положения
$\delta(x)$	δ -функция Дирака
$\delta_{\alpha\beta}, \delta_{n,m}, \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}}$	δ -символ Кронекера
η	параметр порядка
$\hat{\mathcal{D}}(g) \left[\mathcal{D}_{ji}(g) ight]$	матрица представления группы, соответствующая $g \in G$
$\hat{\mathcal{H}}(oldsymbol{k}), \; \mathcal{H}(oldsymbol{k})$	$oldsymbol{k}\cdotoldsymbol{p}$ -гамильтониан (эффективный гамильтониан)
λ_{iklm}	тензор модулей упругости
$\mathcal{D}(\mathcal{E})$	плотность состояний
$\mathcal{F}_s(\mu')$	интеграл Ферми-Дирака с индексом <i>s</i>
\mathcal{V}	нормировочный объем
D	представление группы
μ	химический потенциал
ω_{LO}	частота поперечного оптического фонона
ω_{TO}	частота поперечного оптического фонона
$\Phi_{lphaeta}egin{pmatrix} h & h' \ m{n} & m{n}' \end{pmatrix}$	матрица вторых производных энергии кристаллической ре-
	шетки по смещениям атомов
ρ	плотность массы
$\sigma_m,\sigma_v,\sigma_h$	зеркальное отражение

$\sigma_{lphaeta}(\omega)$	тензор проводимости (электропроводности)
σ_{ij}	(теория упругости) тензор напряжений
ε_0	статическая диэлектрическая проницаемость
ε_{∞}	высокочастотная диэлектрическая проницаемость
х	статическая диэлектрическая проницаемость
Ξ	константа деформационного потенциала
$a_{n,\boldsymbol{k}}^{\dagger}\left(a_{n,\boldsymbol{k}} ight)$	операторы рождения (уничтожения) электрона в зоне n с волновым вектором \boldsymbol{k}
a_0	постоянная решетки
a_B	боровский радиус (экситона, электрона на доноре, дырки на акцепторе)
c_l	продольная скорость звука в изотропной среде
c_t	поперечная скорость звука в изотропной среде
$C_l(\alpha), C_n$	поворот
d	размерность системы
D_g	оператор преобразования функций при операции симмет-
	рии $g \in G$
e	заряд электрона
$e^{\mathrm{i}m{k}\cdotm{r}}u_{m{k}}(m{r})$	функция Блоха (блоховская функция)
E_B	энергия связи (экситона, электрона на доноре, дырки на
	акцепторе)
E_F	энергия Ферми
$E_n(k)$	дисперсия электрона в зоне n
$f(t, oldsymbol{r}, oldsymbol{k})$	функция распределения электронов
G	группа преобразований
g	пространственное преобразование
k_B	постоянная Больцмана
k_F	волновой вектор Ферми
l	длина свободного пробега
m_0	масса свободного электрона
n	концентрация
t	время
T_c	температура Кюри или критическая температура фазового
	перехода
T_N	температура Нееля
$t_{oldsymbol{a}}$	трансляция (параллельный перенос)
$u_{oldsymbol{k}}(oldsymbol{r})$	амплитуда Блоха (блоховская амплитуда)

Список основных обозначений

u_{ij}	(теория упругости) тензор деформаций
v_0	объем элементарной ячейки
m^*, m	эффективная масса

Введение

Цель первого семестра курса – сформулировать основные понятия физики твердых тел. Будут приведены необходимые минимальные сведения, которые позволят нам применять теорию симметрии (теорию представлений групп) для анализа физических явлений в кристаллах. В первом семестре также обсуждаются колебательные и электронные спектры конденсированных сред (главы I - IV). Второй семестр будет нацелен на изучение ряда физических явлений в конденсированных средах. Разбиение на лекции является условным.

Конденсированные среды вокруг нас. Не вполне серьезное введение в курс

В быту мы имеем дело с широким кругом конденсированных сред, в который можно включить и предметы мебели, смартфоны, воду и другие напитки...Как известно, многие из конденсированных сред нашли широкое применение, например, молоток или спирт. Некоторые конденсированные среды активно исследуются, например, кристалл графена или биологические клетки. Физика, как правило, имеет дело с модельными объектами, такими как знакомые со школьной скамьи материальная точка, идеальный газ, несжимаемая жидкость. Оказывается, что среди всевозможных моделей конденсированных сред особое место занимает модель кристаллической среды или кристалла, где атомы расположены в пространстве периодическим образом (более строгое определение кристалла мы дадим позже). Например:

• Все *полупроводники*, которые широко используются в приборах: Si, Ge, GaAs, ... – кристаллические. На этих материалах построена вся современная электроника.

Введение

- При определенных условиях (низкая температура и плотность) электроны за счет кулоновского взаимодействия между собой могут выстроится в периодическую в пространстве решетку вигнеровский кристалл.
- Ядерная материя и электроны в нейтронных звездах также формируют кристаллические решетки.

Таким образом, кристаллы очень важны, ими мы и займемся.

Основная литература по курсу

Ниже приведены ссылки на источники для более глубокого изучения предмета приведены по ходу изложения, эти источники перечислены в списке литературы в конце конспекта. Под рукой полезно иметь следующие книги:

- 1. А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, М.: Наука (1978).
- 2. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, М.: Наука (1972).
- Г.Г. Зегря, В.И. Перель, Основы физики полупроводников, М.: Физматлит (2009).
- 4. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, М.: Мир (1979).
- 5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть 1*, М.: Наука (1976).
- А. Анималу, Квантовая теория кристаллических твердых тел, М.: Мир (1981).
- 7. М.И. Петрашень, Е.Д. Трифонов, *Применение теории групп в кван*товой механике, М.: УРСС (2002).

Благодарности

Мой приятный долг – выразить благодарность коллегам и ученикам, помогавшим с разработкой этого курса и подготовкой конспекта лекций. Я благодарен Е.Л. Ивченко за помощь и его конспекты по теории симметрии, электрон-фононного взаимодействия и фазовым переходам второго рода. Я признателен М.А. Семиной за подбор задач, организацию проверок домашних заданий и контрольных работ студентов. Я благодарен студентам Академического университета, закончивших и заканчивающих бакалавриат в 2019-21 гг., и студентам ФТФ ИТМО, заканчивающим бакалавриат в 2021 г., на которых этот курс обкатывался. Хочу особенно отметить Фарида Багирова, чьи каверзные вопросы помогли мне лучше структурировать материал, Никиту Леппенена, предоставившего студенческий конспект моих лекций, Камиля Бурханова, Богдана Жмудя, Михаила Комова, Федора Лисина, Екатерину Лубянкину, Даниилу Рябова, Ольгу Смирнову, Екатерину Ушакову, Никиту Устименко, Вадима Шабашова, Алису Шайхутдинову и Антона Шубника и многих других, которые выловили массу опечаток и неточностей в конспекте. Все оставшиеся ошибки, опечатки и небрежности остаются целиком на моей совести.

Часть I Кристаллы

Лекция 1

Кристаллы. Трансляционная инвариантность

На первой лекции мы кратко обсудим конденсированные среды и их главных представителей – кристаллы. Будет обсуждаться трансляционная инвариантность, т.е. пространственная периодичность расположения атомов в кристаллах, мы также введем некоторые основные понятия и обозначения.

1.1 Кристаллические решетки

Кристаллы характеризуются периодическим распространением атомов в пространстве. Это определение нужно формализовать: атом представляет собой ядро и электронные оболочки, которые перекрываются (ср. с формированием молекул, описанным в курсе химии). Кроме того, все частицы участвуют в тепловом движении. Поэтому для начала мы будем рассматривать ситуацию при нулевой температуре (T = 0), а кристалл можно будет определить как среду, где

- ядра расположены периодически (размер ядра $\sim 10^{-13}$ см, а электроны в атомах "размазаны" на масштабе $\gtrsim 10^{-8}$ см, поэтому ядра можно считать точечными на нашем уровне строгости), или
- наблюдаемые величины, такие как плотность массы $\rho(\mathbf{r})$, концентрация электронов $n_e(\mathbf{r})$ или плотность заряда являются периодическими функциями координат $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

О. Периодичность (или трансляционная инвариантность): расположение ядер (или электронная плотность) переходит само в себя при трансляции, т.е. параллельном переносе на вектор трансляции **a**.

Например,

$$n_e(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}) = n_e(\boldsymbol{r}). \tag{1.1}$$

Говорят, что кристаллы обладают дальним порядком (long-range order). В аморфных телах и жидкостях имеется ближний порядок: есть корреляции в расположении атомы или молекулах, но эти корреляции охватывают несколько межатомных расстояний.

Отметим, что свойство периодичности является удобной абстракцией, так как она возможна лишь для бесконечных, неограниченных сред, а мы имеем дело с реальными объектами конечных размеров. Часто, однако, это не очень важно, так как по сравнению с атомными масштабами исследуемые кристаллы – макроскопические объекты. Тем не менее, в ряде случаев важны условия на границах кристаллов, про удобный способ выбора граничных условий пойдет речь на следующей лекции.

Как правило, мы будем рассматривать трехмерный случай, поскольку мы живем в трехмерном (координатном) пространстве. Однако, в качестве моделей часто будут привлекаться и системы более низких размерностей d = 2 или 1 (в нульмерных системах нет трансляций), такие системы встречаются в природе и могут быть синтезированы в лабораториях.

Итак, в трехмерной системе можно выбрать 3 вектора a_1 , a_2 , a_3 , не лежащие в одной плоскости, такие, что при смещении кристалла как целого на любой из этих векторов кристалл совмещается сам с собой. Ясно, что трансляции на любую линейную комбинацию векторов a_1 , a_2 , a_3 с целочисленными коэффициентами

$$a_{n_1,n_2,n_3} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$
 (1.2)

также совмещают кристалл сам с собой.

Выбор векторов a_i (i = 1, 2, 3), очевидно, неоднозначный, см. рис. 1.1. Эту неоднозначность следует устранить, хотя бы частично.

О. Назовем трансляционными или масштабными или основными или базисными векторами или трансляционными периодами наименьшие по длине векторы a_1 , a_2 , a_3 при их фиксированных направлениях. Будем считать также, что векторы a_1 , a_2 , a_3 образуют правую тройку (это лишь соображение удобства и привычки).



Рис. 1.1: Варианты выбора векторов трансляций для двумерной решетки.

Такое определение отсекает варианты (b) и (d) на рис. 1.1. Введем еще несколько понятий:

О. Параллелепипед, построенный на базисных векторах, называют элементарной ячейкой (в англоязычной литературе – unit cell – с некоторыми оговорками, о них кратко дальше).¹

Из линейной алгебры известно, что объем элементарной ячейки выражается в виде смешанного произведения векторов:

$$v_0 = (\boldsymbol{a}_1 [\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3]). \tag{1.3}$$

О. Назовем элементарную ячейку минимального объема *примитив*ной.

Может оказаться так, что в примитивной ячейке есть несколько ядер (иногда говорят про атомы, а не про ядра, имеется в виду одно и то же), а может оказаться, что только одно. На рис. 1.1 – одно ядро, а на рис. 1.2 – два (условно синее и красное).

О. Базис – совокупность атомов (ядер) в примитивной ячейке.

О. Решетку называют простой, если базис содержит один атом.

¹Строго говоря, в современной кристаллографии элементарной ячейкой называют такую ячейку, которая обладает теми же элементами симметрии, что весь объем кристалла.

Кристаллы. Трансляционная инвариантность



Рис. 1.2: Одномерная решетка с базисом.

О. Введем еще одно важное понятие – *решетка Браве (Bravais lattice)*. Определим ее как набор точек с координатами (1.2):

$$a_{n_1,n_2,n_3} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z},$$

где a_1, a_2, a_3 – некомпланарные векторы. Иногда о решетке Браве говорят как о совокупности векторов a_{n_1,n_2,n_3} .

Заметим, что простая кристаллическая решетка совпадает со своей решеткой Браве. В общем случае кристаллическую решетку можно получить так: взять базис и выполнить трансляции на всевозможные векторы решетки Браве a_{n_1,n_2,n_3} . Есть и альтернативное построение кристалла, при котором решетки Браве, соответствующие различным атомам базиса, вставляются друг в друга, см. рис. 1.3.



Рис. 1.3: Кристаллическая решетка с базисом из двух атомов.

1.2 Решетки Браве

Естественным образом возникает вопрос о том, какие могут быть решетки Браве, т.е. как их классифицировать на основе общих геометрических свойств. Поскольку решетка задается тремя базисными векторами a_1 ,



Рис. 1.4: Основные векторы трансляций и углы между ними.

 a_2 , a_3 , то самую простую классификацию можно провести по соотношениям между длинами основных векторов и углами между ними, см. обозначения углов на рис. 1.4

$$\alpha = \angle \boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_3, \quad \beta = \angle \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3, \quad \gamma = \angle \boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2.$$

Исторически это связано с тем, что кристаллы (как правило) имеют огранку, соответствующую плоскостям, построенных на основных векторах.



Рис. 1.5: Простая, гранецентрированная (ГЦК или FCC) и объемноцентрированная (ОЦК или BCC) кубическая решетки.

Такая классификация приведена в таблице 1.1. Указанная классификация не является полной и строгой. С точки зрения физики, как мы увидим далее, требуется различать два возможных типа решетки Браве в гексагональном семействе: собственно гексагональную и тригональную. Таким образом, есть всего 7 сингоний или кристаллических систем.²

²Имеются расхождения и путаница в терминах кристаллическое семейство (crystalline family), кристаллический класс (crystalline class), кристаллическая система (crystalline system) и сингония.

Кристаллическое			Кристаллическая	Точечная	
семейство			система	группа	
кубическое	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	кубическая (К)	O_h	
(cubic)					
	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$	гексагональная (H)	D_{6h}	
гексагональное					
(hexagonal)	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \pi/2, \ \gamma = 2\pi/3$	тригональная (R)	D_{3d}	
			(ромбоэдрическая)		
тетрагональное	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	тетрагональная (Q)	D_{4h}	
(tetragonal)			(квадратная)		
ромбическое	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	ромбическая (O)	D_{2h}	
(orthorhombic)			(ортогональная)		
моноклинное	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \pi/2, \gamma \neq \pi/2$	моноклинная (M)	C_{2h}	
(monoclinic)					
триклинное	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	триклинная (T)	S_2	
(triclinic)					

Таблица 1.1: Кристаллические семейства и системы (сингонии)

Более того, данная классификация не может различить разные типы кубических решеток, показанных на рис. 1.5. Строгая классификация решеток Браве требует применения теории групп, мы изучим соответствующие методы на дальнейших лекциях. Оказывается (см., например, книгу Г.Л. Бира и Г.Е. Пикуса "Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках" [1], что существует всего 14 решеток Браве, соответствующих 7 сингониям (кристаллическим системам).

1.3 Индексы Миллера

Для описания свойств кристаллов полезно ввести сокращенные обозначения для плоскостей, проходящих через узлы решетки Браве, а также для направлений в решетке – *индексы Миллера*.

Рассмотрим плоскость в кристалле, проходящую через узлы решетки Браве. Пусть эта плоскость отсекает целочисленные (в единицах длины соответствующего вектора трансляций) отрезки s_1 , s_2 , s_3 вдоль базисных векторов a_1 , a_2 , a_3 .

О. По определению, индексами Миллера данной плоскости называются минимальные целые числа h, k и l, удовлетворяющие соотношению

$$h/k/l = s_1^{-1}/s_2^{-1}/s_3^{-1}.$$
 (1.4)

Соответствующая плоскость обозначается как (hkl) (целые числа в круглых скобках).



Рис. 1.6: Кристаллическая плоскость, отсекающая отрезки s_1, s_2, s_3 вдоль базисных векторов трансляций.

Если какой-нибудь из индексов отрицателен, то знак "минус" пишут в виде черты сверху. Вот примеры кристаллических плоскостей:

$$(100);$$
 $(111);$ $(1\overline{1}0);$ $(73\overline{5}).$

Несложно проверить, что плоскости (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ совпадают. Строго говоря, индексы Миллера (hkl) задают целое семейство параллельных плоскостей, отличающихся лишь трансляцией.

О. Индексами Миллера данного направления a решетки называют минимальные целые числа h, k и l, такие что

$$\boldsymbol{a} = h\boldsymbol{a}_1 + k\boldsymbol{a}_2 + l\boldsymbol{a}_3. \tag{1.5}$$

В кубической решетке вектор [hkl] и плоскость (hkl) перпендикулярны друг другу. В общем случае это не так. Для кубических решеток также вводят обозначения $\langle hkl \rangle$ для всех эквивалентных осей типа [hkl]и $\{hkl\}$ для соответствующего семейства плоскостей. Например, семейство $\{100\}$ включает в себя плоскости (100), (010) и (001).

Для обозначений плоскостей и направлений в гексагональных решетках зачастую вводят 4 целых числа h, k, l, u m, причем h + k + l = 0, используя "переполненный" набор векторов $a'_0, a'_1, a'_2 \perp a_3$. Вектор a_3 направлен по выделенной оси, а векторы a'_0, a'_1 и a'_2 лежат в перпендикулярной ей плоскости, дают в сумме 0, и получаются один из другого поворотами на угол $2\pi/3 = 120^\circ$. Наконец, введем еще одно определение очень важного и часто используемого понятия. О. Параметрами решетки или постоянными решетки называют размеры элементарной ячейки. Более строго, для элементарной ячейки в виде параллелепипеда параметрами решетки называют длины его сторон a, b и c. Для кубической решетки $a = b = c \equiv a_0$.

Лекция 2

Волны и квазичастицы в кристаллах

На прошлой лекции мы ввели ключевые понятия физики кристаллов. Зачастую при исследовании физических явлений мы имеем дела с колебаниями и волнами. На этой лекции мы обсудим главные моменты, связанные с волновыми процессами в кристаллах.

2.1 Волны. Основные понятия

Почти все основные физические явления связаны так или иначе с колебательными или волновыми процессами. Вот несколько примеров: электромагнитное поле (волны), звук (волны), волны плотности заряда (плазменные волны). Все эти явления активно исследуются в физике конденсированных сред.

В плоской монохроматической волне наблюдаемая величина $u(\boldsymbol{r},t)$ описывается гармоническим законом

$$u(\boldsymbol{r},t) = u_0 e^{-i\omega t + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + \text{c.c.}$$
(2.1)

В качестве u может выступать любая величина, описывающее тот или иной колебательный (или волновой) процесс, например, компонента электрического или магнитного поля, концентрация зарядов, смещение атомов из равновесных положений и т.п.

Величина u_0 – комплексная амплитуда волны, ω – частота (вещественная), $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ – волновой вектор.

Из физических соображений ясно, что любая наблюдаемая величина – вещественная. Поэтому вклад в (2.1) "+с.с." (комплексное сопряжение) по существу. Подставив $u_0 = |u_0| \exp(i\varphi)$, где φ – фаза, формулу (2.1) можно переписать в вещественном виде

$$u(\boldsymbol{r},t) = 2|u_0|\cos(\boldsymbol{kr} - \omega t + \varphi).$$
(2.2)

Такое вещественное представление, однако, не всегда удобно.

Выбор вида фазы экспоненты $-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ по сравнению с $i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ есть вопрос удобства и договоренности. Мы будем использовать именно форму (2.1), хотя в ряде книг и статей пишут наоборот. Отметим, что относительный знак членов с ωt и $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ фиксирован, он гарантирует распространение волны в положительном направлении \mathbf{k} .

2.2 Граничные условия Борна-Кармана

На первой лекции обсуждалось, что, несмотря на то, что все реальные кристаллы конечного размера, модель бесконечного кристалла является разумной и хорошо оправданной. Именно для бесконечного кристалла понятие трансляционной инвариантности имеет смысл. Как правило, роль поверхности (во многих реальных кристаллах, есть исключения) невелика, грубо ее можно оценить как (здесь V – объем кристалла, S – площадь поверхности, a_0 – постоянная решетки)

$$\frac{\text{число "поверхностных" атомов}}{\text{число атомов}} \sim \frac{a_0 S}{V} \sim \frac{a_0}{V^{1/3}} \to 0 \text{ при } V \to \infty.$$

Тем не менее, для решения большого круга задач удобно рассматривать кристалл большого, но конечного объема, и поставить "удобные" граничные условия [в частности, на функции $u(\mathbf{r},t)$ в (2.1)], чтобы решать задачи было бы наиболее просто и удобно. Сделаем оговорку: такой подход не применим для описания поверхностных явлений, их нужно рассматривать отдельно.

Итак, рассмотрим кристалл в виде куба со стороной L ($L \gg a_0$). Потребуем для всех наблюдаемых

$$u(x + L, y, z; t) = u(x, y, z; t),$$
 (2.3a)

$$u(x, y + L, z; t) = u(x, y, z; t),$$
 (2.3b)

$$u(x, y, z + L; t) = u(x, y, z; t),$$
 (2.3c)

т.е. периодичность функции $u(\boldsymbol{r},t)$ с периодом L по каждой из декартовых координат.

О. Граничные условия (2.3) называются периодическими граничными условиями или условиями *Борна-Кармана*. Куб со стороной *L* называют нормировочным, его объем $\mathcal{V} = L^3$ – нормировочным объемом. Для удобства и избежания путаницы с реальным объемом системы нормировочный объем мы будем обозначать каллиграфической \mathcal{V} . Такие граничные условия аналогичны "нормировке в ящике" для волновых функций непрерывного спектра.



Рис. 2.1: Дискретные значения **k** (для двумерного кристалла), удовлетворяющие условиям Борна-Кармана.

Плоская волна (2.1) удовлетворяет граничным условиям Борна-Кармана (2.3) лишь для дискретного набора волновых векторов k:

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z,$$
 (2.4)

где $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$. Допустимые значения волновых векторов образуют решетку в **k**-пространстве или, как еще говорят, в обратном пространстве, см. рис. 2.1.

О. Пространство волновых векторов называют обратным пространством.

Условно говоря, L велико (по сравнению с постоянной решетки), поэтому сетка волновых векторов k, заданная формулой (2.4) – очень плотная. Это будет удобно в дальнейшем: с одной стороны, хорошо, когда есть всего лишь дискретный (счетный) набор допустимых волновых векторов, а с другой стороны, будет удобно, когда потребуется, не суммировать по n_x , n_y , n_z , а интегрировать по k.

2.3 Преобразование Фурье

Ясно, что после наложения на кристалл граничных условий Борна-Кармана, любая функция $f(\mathbf{r})$, описывающая какой-либо эффект в кристалле, становится периодической (с "большим" периодом L). Разложим эту функцию в ряд Фурье

$$f(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}, \qquad (2.5)$$

где фурье-компоненты

$$f_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d^3 r f(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}, \qquad (2.6)$$

интегрирование в (2.6) ведется по нормировочному объему \mathcal{V} , а символическую запись $\sum_{k} \ldots$ мы будем всегда понимать как сумму по целым числам n_x , n_y , n_z в (2.4):

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \ldots = \sum_{n_x = -\infty}^{\infty} \sum_{n_y = -\infty}^{\infty} \sum_{n_z = -\infty}^{\infty} \ldots, \quad \text{причем } \boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z).$$
(2.7)

Убедимся в согласованности определений (2.5), (2.6) и (2.7). Для этого введем волновой вектор $\boldsymbol{q} = (2\pi/L)(m_x, m_y, m_z)$ и вычислим (для краткости $\int d^3r = \int d\boldsymbol{r}$):

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d\boldsymbol{r} f(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}} \int_{\mathcal{V}} e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} =$$
$$= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{n_x, n_y, n_z} f_{\boldsymbol{k}} \int_{-L/2}^{L/2} \exp\left[i\frac{2\pi}{L}(n_x - m_x)x\right] dx \int_{-L/2}^{L/2} \exp\left[i\frac{2\pi}{L}(n_y - m_y)y\right] dy \times$$
$$\times \int_{-L/2}^{L/2} \exp\left[i\frac{2\pi}{L}(n_z - m_z)z\right] dz.$$

Вычисление каждого из интегралов тривиально: если соответствующие n_{α} и m_{α} ($\alpha = x, y, z$ – декартовы индексы) не равны, то он обращается в

нуль, если же $n_{\alpha} = m_{\alpha}$, то интеграл равен *L*. Это обстоятельство удобно записать через δ -символ Кронекера:

$$\int_{-L/2}^{L/2} e^{\mathrm{i}\frac{2\pi n}{L}x} dx = L\delta_{n,0},$$

откуда

$$\frac{1}{\mathcal{V}}\int_{\mathcal{V}} d\boldsymbol{r} f(\boldsymbol{r}) e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} f_{\boldsymbol{k}} \delta_{n_x, m_x} \delta_{n_y, m_y} \delta_{n_z, m_z} = f_{\boldsymbol{q}},$$

что и требовалось доказать.

Для произведения трех δ -символов удобно использовать сокращенную запись

$$\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}} \equiv \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z,m_z} = \begin{cases} 1, & \boldsymbol{k} = \boldsymbol{q}, \\ 0, & \boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{q}. \end{cases}$$

Здесь дискретность волновых векторов сыграла роль: $\delta_{k,q}$ – именно δ -символ, а не δ -функция.

Сетка значений k в (2.4), как уже упоминалось, очень плотная. Поэтому бывает удобно вместо суммирования по дискретным n_{α} интегрировать по (почти непрерывному) набору k. Правило преобразования суммы по k в интеграл легко получить, воспользовавшись известным из высшей математики правилом для интегральных сумм:

$$\sum_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} f_{\boldsymbol{k}} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3k f_{\boldsymbol{k}}.$$
 (2.8)

Действительно, объем клетки в **k**-пространстве, соответствующей приращениям $\Delta n_x = 1$, $\Delta n_y = 1$ и $\Delta n_z = 1$ есть $(2\pi)^3/\mathcal{V}$, см. рис. 2.1. Иногда необходим аналог формулы (2.8) для системы размерности *d*. Соответствующее обобщение тривиально:

$$d$$
 – мерное пространство : $\sum_{\boldsymbol{k}} \ldots = \frac{\mathcal{V}_d}{(2\pi)^d} \int d^d k \ldots,$ (2.9)

где \mathcal{V}_d – соответствующий нормировочный объем.

2.4 Волны и квазичастицы

Из квантовой механики известно, что каждой волне можно сопоставить частицу, а каждой частице – волну. Поэтому и в кристаллах (и шире, в конденсированных средах) есть дуализм "волна ↔ квазичастица". Приставка "квази" подчеркивает, что мы имеем дело с многочастичной системой, состоящей из ядер решетки и электронов, взаимодействующих друг с другом. Поэтому волны и квазичастицы в кристаллах вовлекают много тел.

В таблице (2.1) приведены основные примеры волн и квазичастиц, встречающихся в кристаллах.

Волна	Квазичастица	
колебания электронной плотности	плазмон	
(плазменные волны)		
колебания атомов решетки	фонон	
(звуковые волны)		
электромагнитная волна	фотон	
волна намагниченности	магнон	
(спиновая волна)		

Таблица 2.1: Волны и квазичастицы в кристаллах

Волновое описание: волновой вектор \boldsymbol{k} , частота волны ω , закон дисперсии $\omega(\boldsymbol{k})$.

Корпускулярное описание: импульс $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$, энергия квазичастицы $\mathcal{E} = \hbar \omega$, закон дисперсии $\mathcal{E}(\boldsymbol{p})$ или $\mathcal{E}(\boldsymbol{k})$.

Ключевой задачей является определения закона дисперсии квазичастиц $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, так как зная дисперсию можно решать задачи о динамике системы.

Сделаем существенную оговорку: как будет видно из дальнейшего, не все значения \boldsymbol{k} (или \boldsymbol{p}) равноправны из-за наличия кристаллической решетки. Поэтому для волн и квазичастиц в кристаллах величины \boldsymbol{k} в (2.1) и $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$ называют, соответственно, квазиволновым вектором и квазиимпульсом. Часто приставку "квази" мы будем опускать для экономии.

Важной характеристикой квазичастиц является их *плотность состояний*. О. По определению, плотностью состояний $\mathcal{D}(\mathcal{E})$ называют число квантовомеханических состояний квазичастицы в единичном объеме на единичный интервал энергий:

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \lim_{\Delta \mathcal{E} \to 0} \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\Delta N}{\Delta \mathcal{E}} \quad \left[\frac{1}{\operatorname{spr} \cdot \operatorname{cm}^3}\right].$$
(2.10)

Если у квазичастицы нет внутренней структуры (например, ее спин равен нулю), то плотность состояний есть просто число значений волновых векторов k (или число троек n_x, n_y, n_z) попадающих в интервал энергий [$\mathcal{E}, \mathcal{E} + \Delta \mathcal{E}$), разделенное на нормировочный объем \mathcal{V} (естественно, при $\Delta \mathcal{E} \to 0$). Учесть внутренние степени свободы просто – нужно полученное количество волновых векторов (орбитальных состояний) умножить на число состояний g, связанных с внутренними степенями свободы квазичастицы, т.е. g - кратность вырождения данного орбитального состояния. Например, для квазичастицы со спином <math>S величина g = 2S + 1.

Для расчетов удобно использовать общую формулу

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \frac{g}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} \delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(\boldsymbol{k})], \qquad (2.11)$$

где δ -функция Дирака, $\delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})]$, как раз выделяет из суммы по всем состояниям лишь те, энергия которых равна \mathcal{E} . В частности, для трехмерной системы с изотропным спектром, т.е. не зависящим от направления \mathbf{k} , где $\mathcal{E}(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{E}(k)$ из формулы (2.11) получаем

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \frac{g}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} \delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(k)] = \frac{g}{(2\pi)^3} \int dk k^2 \int d\Omega_{\boldsymbol{k}} \delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(k)] = (2.12)$$
$$= \frac{g}{2\pi^2} \frac{k^2(\mathcal{E})}{|d\mathcal{E}/dk|} = \frac{gk^2}{2\pi^2} \left| \frac{dk}{d\mathcal{E}} \right|.$$

Здесь мы ввели обратную функцию к дисперсии $k(\mathcal{E})$ и воспользовались общими свойствами δ -функции.

2.5 Фазовая и групповая скорости

Вернемся к началу лекции и рассмотрим плоскую монохроматическую волну, распространяющуюся в положительном направлении оси z. Coгласно (2.1) получаем

$$u(z,t) = u_0 e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c.} = 2|u_0|\cos\left(k_z z - \omega t + \varphi\right)$$

Закон дисперсии $\omega \equiv \omega(k_z)$. Видно (см. также рис. 2.2), что пучности и нули волны распространяются с скоростью $v_{\phi,z} = \omega(k_z)/k_z$.



Рис. 2.2: Распространение монохроматической волны.

О. Эту скорость называют фазовой, так как именно с такой скоростью распространяются поверхности постоянной фазы волны. В общем случае фазовая скорость записывается в виде

$$\boldsymbol{v}_{\phi}(\boldsymbol{k}) = \frac{\omega(\boldsymbol{k})}{k} \frac{\boldsymbol{k}}{k}.$$
(2.13)

Этим не исчерпываются все возможности для скоростей распространения. Например, при исследовании движения квазичастиц удобно рассматривать волновые пакеты: "наборы" плоских волн с близкими частотами и волновыми векторами, которые сосредоточены в пространстве [см. рис. (2.3)]

$$u(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\boldsymbol{k}} u_{\boldsymbol{k}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega t}.$$
(2.14)

Здесь u_k – коэффициенты разложения, здесь и далее мы опускаем "+с.с." всюду, где это не приводит к путанице.

Пусть фурье-компоненты u_k сосредоточены вблизи $k = k_0$. Тогда

$$u(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\boldsymbol{k}} u_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}-i\omega t} \approx \sum_{\boldsymbol{k}} u_{\boldsymbol{k}} \exp\left[i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}-i\omega(\boldsymbol{k}_0)t - i\frac{\partial\omega}{\partial\boldsymbol{k}}\Big|_{\boldsymbol{k}_0} (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)t\right],$$
(2.15)



Рис. 2.3: Волновой пакет.

где мы ввели обозначение $\partial \omega / \partial k = \nabla_k \omega$.¹ Вынося не зависящий от k фазовый множитель за знак суммы получаем

$$u(\boldsymbol{r},t) \approx \exp\left[-\mathrm{i}\omega(\boldsymbol{k}_0)t + \mathrm{i}\left.\frac{\partial\omega}{\partial\boldsymbol{k}}\right|_{\boldsymbol{k}_0}\boldsymbol{k}_0t\right] \sum_{\boldsymbol{k}} u_{\boldsymbol{k}} \exp\left[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{r} - \left.\frac{\partial\omega}{\partial\boldsymbol{k}}\right|_{\boldsymbol{k}_0}t\right)\right],$$

Таким образом, с точностью до общей фазы

$$u(\mathbf{r},t) \approx u\left(\mathbf{r} - \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}}\Big|_{\mathbf{k}_0} t, 0\right),$$

т.е. центр волнового пакета двигается со скоростью $\partial \omega / \partial k$.

О. Групповая скорость

$$\boldsymbol{v}_{\rm gr}(\boldsymbol{k}) = \frac{\partial \omega}{\partial \boldsymbol{k}} = \frac{\partial \mathcal{E}(\boldsymbol{p})}{\partial \boldsymbol{p}}.$$
 (2.16)

Именно с этой скоростью распространяются волновые пакеты, т.е. переносится энергия (масса, заряд и т.д.). Эта же скорость возникает в классической механике как производная функции Гамильтона по обобщенному импульсу. Групповую скорость можно ассоциировать со скоростью движения частиц.

¹Мы будем часто использовать обозначения $\partial/\partial k$ и $\partial/\partial r$ для градиентов в k- и r-пространстве, соответственно.

Лекция 3

Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах

Мы уже обсудили ключевые понятия физики кристаллов и изучили основные особенности распространения волн и квазичастиц в средах с трансляционной инвариантностью. Разберем теперь основной экспериментальный метод, позволивший доказать трансляционную симметрию кристаллов и представляющий ключевую информацию о параметрах кристаллической решетки.

3.1 Историческое введение

Через почти 20 лет после открытия¹ Вильгельмом Рентгеном Х-лучей (в русскоязычной литературе – рентгеновских лучей – термин ввел А.Ф. Иоффе) Макс фон Лауэ со своими учениками Паулем Книппингом и Вальтером Фридрихом обнаружили их дифракцию.² Удобное теоретическое описание дифракции Х-лучей было развито Уильямом Генри Брэггом и его сыном Уильямом Лоренсом Брэггом, это заложило основы рентгеноструктурного анализа. Именно благодаря дифракции рентгеновских лучей было доказано, что атомы в кристаллах расположены периодическим образом в пространстве. Сейчас дифракция рентгеновских лучей (наряду с дифракцией электронов и нейтронов) активно используется физиками, занимающимися синтезом различных структур и их ха-

¹Вюрцбург, Германия, 1885 г.

²Мюнхен, Германия, 1912 г.

рактеризацией. Рентгеноструктурный анализ также широко применяется в химии и биологии, например, он позволил расшифровать структуру ДНК. Цель этой лекции – дать минимум, необходимый для дальнейшего более детального знакомства с темой.

3.2 Кинематическая теория дифракции

Характерные энергии фотонов, соответствующие Х-диапазону – от 10 эВ до 1 МэВ (длины волн от 1000 до 0.01 Å). Таким образом, длина волны рентгеновских лучей λ может быть порядка межатомного расстояния – постоянной решетки – a_0 . Как известно из общей физики именно в этом случае дифракция проявляется наиболее ярко. Оценим характерную частоту движения электронов в кристалле как

$$\omega_0 \sim \frac{v}{a_0},$$
 или $\hbar \omega_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_0 a_0^2}$

где v – характерная скорость электрона. Грубо говоря, $v \sim \hbar/m_0 a_0$, m_0 – масса свободного электрона. Для не слишком тяжелых атомов $v \ll c$, поэтому $\omega_0 \ll \omega \sim c/\lambda$, ω – частота рентгеновского излучения. Поэтому с точки зрения взаимодействия с рентгеновским излучением электроны в кристалле можно рассматривать как свободные (по аналогии с осциллятором, который совершает вынужденные колебания под действием силы, частота которой значительно превышает частоту собственных колебаний).

Пусть на кристалл падает плоская монохроматическая волна в виде³

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 e^{\mathbf{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \mathbf{i}\boldsymbol{\omega}t} + \text{c.c.}, \qquad (3.1)$$

где E_0 – комплексная амплитуда поля, k – волновой вектор. Под действием поля E у электронов появляется добавка к скорости, которая удовлетворяет уравнению

$$m_0 \frac{d\tilde{\boldsymbol{v}}}{dt} = e\boldsymbol{E},\tag{3.2}$$

где е – заряд электрона. Решение этого уравнения имеет простой вид

$$\tilde{\boldsymbol{v}} = \tilde{\boldsymbol{v}}_0 e^{\mathbf{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \mathbf{i}\omega t} + \text{c.c.}, \quad \tilde{\boldsymbol{v}}_0 = \frac{\mathbf{i}\boldsymbol{e}\boldsymbol{E}_0}{m_0\omega}.$$
(3.3)

. ...

³Мы пренебрегаем различием между полем внутри кристалла и полем снаружи

Таким образом в кристалле наводится осциллирующий ток, плотность которого записывается в виде $\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = en(\mathbf{r})\tilde{\mathbf{v}}$, где $n(\mathbf{r})$ – плотность электронов (микроскопическая величина, осциллирует с периодом решетки). Строго говоря, для использования локальной связи необходимо выполнение ограничения на индуцированное полем смещение электрона за период колебаний поля

$$\delta r \sim \frac{\tilde{v}_0}{\omega} = \frac{eE_0}{m_0\omega^2} \ll a_0$$

Это условие считается выполенным. Наведенную плотность тока можно представить kak^4

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\mathrm{i}e^2 \boldsymbol{E}_0}{m_0 \omega} n(\boldsymbol{r}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega t} + \mathrm{c.c.}$$
(3.4)

Как известно из электродинамики, переменный ток излучает электромагнитное поле. Это вторичное поле может быть записано в виде (временну́ю зависимость $\propto \exp(-i\omega t)$ опускаем)

$$\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}') = \int \hat{G}_{\omega}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}, \qquad (3.5)$$

где $\hat{G}_{\omega}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})$ – электродинамическая функция Грина. Напомним, что эта функция – тензор, а уравнение (3.5) в декартовых компонентах имеет вид

$$ilde{E}_{lpha}(m{r}') = \int G_{\omega,lphaeta}(m{r}',m{r}) j_{eta}(m{r}) dm{r},$$

где знак суммирования по повторяющимся индексам опущен. С точки зрения общей теории рассеяния выражение (3.5) соответствует борновскому приближению, т.е. низшему порядку теории возмущений, в котором мы не учитываем взаимодействие этого вторичного поля с кристаллом. О. Соответствующая теория дифракции называется *кинематической теорией*. Нам такого приближения достаточно, оно выполняется тем лучше, чем выше ω .

На больших расстояниях от кристалла (см. схему на рис. 3.1), $r' \gg L$, где L – размер образца, функцию Грина можно представить как

$$\hat{G}_{\omega} \sim \frac{\exp\left(\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|\right)}{r'},\tag{3.6}$$

⁴Эту формулу можно получить и квантовомеханически.



Рис. 3.1: Схема дифракции рентгеновских лучей.

где

О. Введем

$$k' = k \frac{r'}{r'}$$

– волновой вектор, направленный в точку наблюдения. Поскольку $r' \gg r \sim L$, то в знаменателе учитывать различие между r' и $|\mathbf{r'} - \mathbf{r}|$ не требуется, а показатель экспоненты можно упростить, воспользовавшись соотношением

$$k'|\mathbf{r}'-\mathbf{r}| = k'\sqrt{r'^2+r^2-2\mathbf{rr'}} \approx k'r'-k'rac{(\mathbf{rr'})}{r'}.$$

Поскольку векторы k' и r' параллельны, то показатель экспоненты можно записать как

$$\mathbf{i}\mathbf{k}'\mathbf{r}' - \mathbf{i}\mathbf{k}'\mathbf{r}.$$

 $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (3.7)

– волновой вектор рассеяния. С точностью до общего множителя и несущественного для нас углового фактора $\sin \vartheta'$, где $\vartheta' = \angle E_0, \mathbf{k}'$, учитывающего поперечность поля, на больших расстояния от образца

$$\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}') \sim \frac{1}{r'} \int e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} n(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}.$$
(3.8)

Соответственно, дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_0(\mathbf{\Omega}) \left| \int e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} n(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \right|^2, \qquad (3.9)$$

где $\Omega = \mathbf{k}'/k'$ – направление на наблюдателя, $\sigma_0(\Omega)$ – плавная функция угла рассеяния. Общие формулы приведены в курсе Ландау и Лифшица, том 2, §72 [2] и том 8, §124 [3].

3.3 Анализ сечения рассеяния

Для анализа формулы (3.9) удобно рассмотреть простую одноатомную решетку и представить плотность заряда в виде

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} n_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n_1 n_2 n_3}), \qquad (3.10)$$

где $n_0(\boldsymbol{\rho})$ – плотность электронов в данном атоме,⁵

$$a_{n_1,n_2,n_3} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

– вектор трансляции (1.2), суммирование ведется по целым числам n_1, n_2, n_3 . Фурье-образ в (3.9) легко вычислить

$$\int e^{-\mathbf{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} n(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = \sum_{n_1 n_2 n_3} \int d\boldsymbol{r} n_0 (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_{n_1 n_2 n_3}) e^{-\mathbf{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} =$$
$$\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-\mathbf{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{n_1 n_2 n_3}} \int d\boldsymbol{\rho} n_0(\boldsymbol{\rho}) e^{-\mathbf{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{\rho}} = f_0(\boldsymbol{q}) S(\boldsymbol{q}). \quad (3.11)$$

Он распадается на два сомножителя $f_0(q)$ и S(q).

О. Атомная амплитуда рассеяния:

$$f_0(\boldsymbol{q}) = \int d\boldsymbol{\rho} n_0(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{\rho}}.$$
 (3.12a)

Иногда в выражение для $f_0(\boldsymbol{q})$ включают множитель $\sqrt{\sigma_0(\boldsymbol{\Omega})}$, $f_0(\boldsymbol{q})$ называют еще *атомным фактором рассеяния*. При $\boldsymbol{q} = 0$ атомный фактор $f_0(0) = Z$, где Z – атомный номер элемента, из которого составлена наша решетка. Атомный фактор спадает с ростом \boldsymbol{q} , характерный масштаб $\boldsymbol{q} \sim a_0^{-1}$, см. рис. (3.2)

О. Структурный фактор:

$$S(\boldsymbol{q}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{n_1 n_2 n_3}}.$$
 (3.12b)

⁵Здесь требуется уточнение и оговорки. Считается, что функция $n_0(\mathbf{r})$ достаточно быстро спадает с расстоянием от ядра, однако, считать плотность заряда $n_0(\mathbf{r})$ такой же, как в изолированном атоме, вообще говоря нельзя. Известно, что волновые функции электронов на различных атомах перекрываются и формируют химические связи.


Рис. 3.2: Примерная зависимость атомного фактора от волнового вектора рассеяния q.

Для расчета структурного фактора удобно действовать как на прошлой лекции и предположить, что кристалл представляет собой куб со стороной *L*. Если выполнено

$$(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_1) = 2\pi m_1, \quad (\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_2) = 2\pi m_2, \quad (\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_3) = 2\pi m_3, \quad (3.13)$$

где m_1, m_2, m_3 – целые, то S(q) равен числу элементарных ячеек в кристалле, т.е. $S(q) = \mathcal{V}/v_0, \mathcal{V} = L^3, v_0$ – объем элементарной ячейки (1.3). Если же условие (3.13) не выполнено, то S(q) = 0.

О. Векторы **q**, удовлетворяющие условию (3.13), называют *векторами обратной решетки*. Легко проверить, что все множество векторов обратной решетки описывается формулой

$$\boldsymbol{b}_{m_1,m_2,m_3} = m_1 \boldsymbol{b}_1 + m_2 \boldsymbol{b}_2 + m_3 \boldsymbol{b}_3, \qquad (3.14)$$

где $m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}$, а базис векторов обратной решетки имеет вид

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{v_0} [\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3], \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{v_0} [\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1], \quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{v_0} [\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2].$$
 (3.15)

Отметим, что векторы обратной решетки образуют решетку Браве в обратном пространстве.

Таким образом структурный фактор записывается как

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{\mathcal{V}}{v_0} \sum_{m_1 m_2 m_3} \delta_{\boldsymbol{q}, \boldsymbol{b}_{m_1, m_2, m_3}} = \frac{\mathcal{V}}{v_0} \sum_{\boldsymbol{b}} \delta_{\boldsymbol{q}, \boldsymbol{b}}.$$
 (3.16)

В последнем равенстве (и далее) сумма по **b** понимается как сумма по целым m_1, m_2, m_3 в (3.14). Окончательно, для простой решетки имеем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\mathcal{V}}{v_0}\right)^2 \sigma_0(\mathbf{\Omega}) \left| f_0^2(\mathbf{q}) \right| \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{b}}.$$
(3.17)

Если решетка сложная, то атомный фактор следует представить в виде

$$f_0(\boldsymbol{q}) \to \sum_i f_i(\boldsymbol{q}) e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_i},$$

где i нумерует атомы в элементарной ячейке, r_i – их координаты.

Отметим (и это важно для дальнейшего), что фурье-образ произвольной функции $n(\mathbf{r})$, периодической в прямом пространстве, содержит лишь волновые векторы обратной решетки:

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{b}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{b}\boldsymbol{r}} n_{\boldsymbol{b}}.$$

Зачастую сечение рассеяния рентгеновских лучей выражают непосредственно через фурье-компоненты n_b .

3.4 Геометрическая интерпретация дифракции рентгеновских лучей

Главный вывод, который можно сделать из анализа формулы (3.17) (точнее говоря, из анализа структурного фактора), состоит в том, что дифракция возможна если волновые векторы падающего и рассеянного излучения отличаются на вектор обратной решетки

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{b},\tag{3.18a}$$

или

$$\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = \boldsymbol{b},\tag{3.18b}$$

или (с учетом равенства $k = k' = \omega/c$ – рассеяние упругое)

$$2\mathbf{k}\mathbf{b} = -b^2. \tag{3.18c}$$

Последнее уравнение задает плоскость, перпендикулярную b и проходящую на расстоянии b/2 от начала координат в обратном пространстве.



Рис. 3.3: Геометрическая интерпретация условий Лауэ.



Рис. 3.4: К выводу условия Брэгга.

О. Любая из формул (3.18) называется *условием Лауэ*. Геометрическая интерпретация условий Лауэ приведена на рис. 3.3.

Условие (3.18b) можно переписать в виде

$$b = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = \sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk'\cos(\pi - \theta)} = 2k\cos(\theta/2), \qquad (3.19a)$$

где $\vartheta = \angle k, k'$, см. рис. 3.4. Условие (3.19а) можно представить иначе, вводя $\lambda = 2\pi/k$ и $d = 2\pi/b$:

$$2d\cos\left(\vartheta/2\right) = \lambda. \tag{3.19b}$$

О. Формулы (3.19) назывются *условием Брэгга* или Брэгга-Вульфа (в русскоязычной литературе Вульфа-Брэгга).

Условие (3.19b) имеет простую физическую интерпретацию: это условие конструктивной интерференции для волн, отраженных от параллельных "атомных" плоскостей, находящихся на расстоянии d друг от друга, рис. 3.5. Отметим, что расстояние между плоскостями, перпендикулярными вектору обратной решетки **b** как раз равно d.

Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах



Рис. 3.5: Геометрическая интерпретация условия Брэгга.

Таким образом, по картине дифракции рентгеновских лучей можно определить векторы обратной решетки, а значит, обращая (3.15), и векторы прямой решетки. Это открывает возможности рентгеноструктурного анализа, т.е. определения структуры кристалла по дифрактограммам.

Часть II

Основы теории симметрии

Лекция 4

Теория симметрии кристаллов

Перейдем теперь к важному аппарату исследования свойств конденсированных (и не только) сред – симметрийному анализу. На этой и следующей лекции мы будем развивать теорию групп и теорию представлений групп – математический язык для описания симметрии.

4.1 Введение в теорию групп

Напомним, что ключевое свойство кристаллов это свойство трансляционной инвариантности или симметрии по отношению к параллельному переносу на некоторые базисные векторы a_1 , a_2 , a_3 и их произвольные линейные комбинации $n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$ с целочисленными коэффициентами. Также кристалл может быть инвариантен и по отношению к другим операциям симметрии: поворотам или отражениям. Наша цель – построить математический аппарат для описания эффектов симметрии: теорию групп и теорию представлений групп.

Вся совокупность (геометрических) преобразований кристалла описывается правилом

$$\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = g \boldsymbol{r},$$
 (4.1)

при котором каждая точка r переходит в точку r' по определенному правилу g. Преобразование g считается ортогональным, т.е. сохраняющим длины векторов и углы между ними.

О. Ортогональное преобразование *g* называют также *пространственным* преобразованием. Ясно, что операции пространственных преобразований можно выполнять последовательно, сначала одну, а потом другую. В связи с этим вводят понятие группы. Математическое введение в теорию групп приведено, например, в книге М.И. Петрашень, Е.Д. Трифонов, *Применение meopuu групп в квантовой механике* [4].

О. Группа $G, g \in G$, множество элементов, для которых определена операция композиции (умножения, суперпозиции) * такая, что

- 1. $\forall g_1, g_2 \in G$ их произведение $g_1 * g_2 \in G$,
- 2. $\exists ! e \in G$, называемый единичным элементом, такой что для $\forall g \in G$ $g * e = e * g \in G$,
- 3. $\forall g \in G \exists ! g^{-1} \in G$, называемый *обратным элементом*, такой что $g^{-1} * g = g * g^{-1} = e$,
- 4. операция композиции ассоциативна, т.е. $\forall g_1, g_2, g_3 \in G$ произведение $(g_1 * g_2) * g_3 = g_1 * (g_2 * g_3).$

Пример не из нашей области: множество целых чисел \mathbb{Z} является группой по отношению к операции сложения (* = +), и не является группой по отношению к операции умножения (* = ×). Часто, когда это не приводит к путанице, знак групповой операции * не пишут.

О. Порядок группы h – число элементов группы.

Нас будут интересовать преобразования симметрии. Мы начнем с элементарных преобразований, путем композиции которых можно получить всевозможные преобразования симметрии. Элементарными преобразованиями являются

- 1. Поворот вокруг оси \boldsymbol{l} на угол $\boldsymbol{\alpha}$: $C_{\boldsymbol{l}}(\boldsymbol{\alpha})$;
- 2. Зеркальное отражение в плоскости $m: \sigma_m;$
- 3. Трансляция (параллельный перенос) на вектор $a: t_a$.

О. Точечная группа симметрии – группа преобразований, оставляющих неподвижной по крайней мере одну точку объекта. Точечные преобразования – преобразования, имеющие неподвижную точку (повороты и отражения, а также некоторые их суперпозиции).

О. Пространственная группа симметрии – группа всех преобразований кристалла (включает наряду с точечными преобразованиями трансляции и их суперпозиции).

Легко проверить, что все точечные преобразования исчерпываются следующим набором:

- C_n поворот вокруг оси на угол $2\pi/n$ (иногда для поворота на произвольный угол используют обозначение C_{∞} , но в кристаллах таких поворотов нет из-за трансляционной инвариантности, см. далее).
- *σ_v* плоскость отражения, содержащая ось вращения (рис. 4.1, такую плоскость называют "вертикальной")
- *σ_h* плоскость отражения, перпендикулярная оси вращения (рис. 4.1, такую плоскость называют "горизонтальной")
- S_n = σ_hC_n = C_nσ_h зеркальный поворот (композиция поворота и отражения в плоскости, перпендикулярной оси)
- $i = S_2$ пространственная инверсия



• е – тождественное преобразование



Наличие трансляций приводит к дополнительным элементам

- $t_a C_a(\alpha)$ винтовое вращение (композиция поворота и трансляции, рис. 4.2)
- *t_aσ_a* скользящее отражение (композиция трансляции и отражения в плоскости, содержащей вектор трансляции, рис. 4.3)



Рис. 4.3: Скользящее отражение.

Отметим, что группа точечных преобразований изоморфна (**O**. Изоморфизм – взаимно однозначное соответствие) группе матриц $\hat{R}(g)$ размерности 3 × 3 [ср. с (4.1)]:

$$\boldsymbol{r}' = g\boldsymbol{r} = \hat{R}(g)\boldsymbol{r}.\tag{4.2}$$

Естественно, матрицы \hat{R} – ортогональные. Элемент пространственной группы

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{a} + \hat{R}(g)\boldsymbol{r} \tag{4.3}$$

– суперпозиция трансляции на вектор **a** и точечного преобразования.

Можно доказать, что с трансляциями совместимы лишь повороты C_n с n = 1, 2, 3, 4 и 6. Анализ показывает, что есть всего 7 точечных групп, которые могут быть группами симметрии решетки Браве, т.е. где для $\forall g \in G$:

$$\begin{cases} g \boldsymbol{a}_1 = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3, \\ g \boldsymbol{a}_2 = m_1 \boldsymbol{a}_1 + m_2 \boldsymbol{a}_2 + m_3 \boldsymbol{a}_3, \\ g \boldsymbol{a}_3 = l_1 \boldsymbol{a}_1 + l_2 \boldsymbol{a}_2 + l_3 \boldsymbol{a}_3, \end{cases}$$
(4.4)

где $n_i, m_i, l_i \in \mathbb{Z}$ (i = 1, 2, 3). Эти группы (ср. с таб. 1.1): S_2 (триклинная), C_{2h} (моноклинная), D_{2h} (ромбическая), D_{3d} (тригональная) D_{4h} (тетра-

гональная), D_{6h} (гексагональная), O_h (кубическая) – 7 кристаллических систем. Всего точечных групп, совместимых с трансляциями – 32 (О. Точечные группы симметрии, совместимые с трансляциями, – *кристаллографические* точечные группы).

Элемент пространственной группы кристалла

$$g = t_{\boldsymbol{a}} t_{\alpha} \alpha = t_{\boldsymbol{a} + \boldsymbol{\tau}(\alpha)} \alpha = \{ \alpha | \boldsymbol{a} + \boldsymbol{\tau}(\alpha) \}, \qquad (4.5)$$

где α – точечный элемент симметрии, **a** – тривиальная трансляция (на базисный вектор или их суперпозицию), $\tau(\alpha)$ – нетривиальная трансляция (не на базисный вектор). Всего имеется 230 пространственных групп (федоровских), из них 70 – симморфных, т.е. тех, где $\tau(\alpha) \equiv 0$ для всех точечных преобразований α . Имеются таблицы точечных и пространственных групп [5, 6, 7].

4.2 Теория представлений групп

В физике конденсированных сред нас интересуют, как правило, не сами преобразования, а то, как при пространственных преобразованиях меняются наблюдаемые и функции координат, например, волновые функции электронов, смещения атомов, электрические и магнитные поля и т.п. Преобразования функций удобно описывать на языке теории представлений групп, с основными понятиями этой теории мы познакомимся на данной лекции. Аппарат теории представлений групп исчерпывающе изложен в книге Г.Л. Бира и Г.Е. Пикуса [1].

При выполнении операции симметрии $g \in G$ согласно (4.1) меняются координаты, а значит меняются и функции координат. Удобно ввести следующее определение преобразования функций. При преобразовании симметрии $g \in G$ функция $\psi(\mathbf{r})$ переходит в функцию $D_g\psi(\mathbf{r})$, определенную как

$$D_g \psi(\boldsymbol{r}) = \psi(g^{-1}\boldsymbol{r}). \tag{4.6}$$

Обратим внимание на то, что в формуле (4.6) стоит оператор, обратный к g. Это связано с тем, что мы хотим сохранить правило умножения: для двух операций симметрии $g_1, g_2 \in G$

$$D_{g_2} D_{g_1} = D_{g_2 g_1}. (4.7)$$

Действительно,

$$D_{g_2}D_{g_1}\psi(\boldsymbol{r}) = D_{g_2}\left[D_{g_1}\psi(\boldsymbol{r})\right] = D_{g_2}\psi(g_1^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi\left[g_1^{-1}(g_2^{-1}\boldsymbol{r})\right]$$

Теория симметрии кристаллов

$$=\psi[(g_2g_1)^{-1}\boldsymbol{r}]=D_{g_2g_1}\psi(\boldsymbol{r}).$$

Рассмотрим теперь полный ортонормированный набор функций $\psi_i(\mathbf{r})$ (например, базис решений уравнений Шредингера для электрона в кристалле):

$$\int \psi_{i'}^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \delta_{ii'}.$$
(4.8)

Функции ψ_i могут, вообще говоря, относится как к дискретному, так и к непрерывному спектру. Для удобства мы считаем, что наложены граничные условия Борна-Кармана, и нормировку проводим в ящике объема \mathcal{V} (см. лекцию 2). Благодаря полноте набора любую функцию $\Psi(\mathbf{r})$ (с известными из математической физики оговорками) можно представить в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} C_{i} \psi_{i}(\boldsymbol{r}), \qquad (4.9)$$

где C_i – коэффициенты разложения, $C_i = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Выполним преобразование симметрии g, т.е. подействуем на функцию из базисного набора $\psi_i(\mathbf{r})$ оператором D_g . Мы получим некоторую функцию $D_g\psi(\mathbf{r})$, которую по свойству полноты базиса, можно разложить по исходным:

$$D_g \psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_j \mathcal{D}_{ji}(g) \psi_j(\boldsymbol{r}).$$
(4.10)

Здесь $\mathcal{D}_{ji}(g)$ – коэффициенты разложения ("обратный" порядок индексов удобен), из этих коэффициентов можно составить матрицу $\hat{\mathcal{D}}(g)$. Легко проверить, что матрицы $\hat{\mathcal{D}}(g)$ удовлетворяют условиям

• унитарности

$$\hat{\mathcal{D}}^{\dagger}(g)\hat{\mathcal{D}}(g) = \hat{1}, \qquad (4.11a)$$

где 1 единичная матрица соответствующей размерности, и

• мультипликативности

$$\hat{\mathcal{D}}(g_2 g_1) = \hat{\mathcal{D}}(g_2) \hat{\mathcal{D}}(g_1). \tag{4.11b}$$

Именно при таком порядке следования индексов в (4.10) формула (4.11b) оказывается выполненной. Таким образом, преобразования координат порождают преобразования функций, которые описываются унитарными матрицами. Эти матрицы образуют группу.

О. Пусть каждому элементу $g \in G$ сопоставлена матрица размерности $n \times n \hat{\mathcal{D}}(g)$, удовлетворяющая свойствам (4.11). Совокупность всех матриц $\hat{\mathcal{D}}(g_1), \hat{\mathcal{D}}(g_2), \ldots$ называется *представлением* группы *G* размерности *n*. Это представление обозначается \mathscr{D} .

О. Пусть дано представление \mathscr{D} размерности n группы G. Пусть n функций $\Phi_i(\mathbf{r}), i = 1, \ldots, n$ таковы, что

$$\forall g \in G \quad D_g \Phi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_j \mathcal{D}_{ji}(g) \Phi_j(\boldsymbol{r}).$$

Говорят, что функции $\Phi_i(\mathbf{r})$ преобразуются по представлению \mathscr{D} и образуют его базис.

Тривиальный пример: сопоставим каждому элементу группы единичную матрицу $n \times n$.

О. Тождественное представление: каждому элементу группы сопоставлена единичная матрица размерности 1.

Менее тривиальный пример: рассмотрим три функции $\Phi_1(\mathbf{r}) = x$, $\Phi_2(\mathbf{r}) = y$, $\Phi_3(\mathbf{r}) = z$. Эти функции порождают представление \mathscr{D} точечной группы симметрии кристалла с матрицами $3 \times 3 \hat{R}(g)$, которые осуществляют ортогональные преобразования (4.2).

4.3 Простейшие свойства представлений групп

Несложно убедиться в справедливости следующих свойств:

1. Поскольку для единичного элемента ge = eg = g, то

$$\hat{\mathcal{D}}(e) = \hat{1}$$

(единичная матрица соответствующей размерности).

2. Так как $g^{-1}g = gg^{-1} = e$, то

$$\hat{\mathcal{D}}(g^{-1}) = \hat{\mathcal{D}}^{-1}(g) = \hat{\mathcal{D}}^{\dagger}(g).$$

3. Пусть \hat{S} – унитарная матрица размерност
и $n\times n.$ Тогда набор матриц

$$\hat{\mathcal{D}}'(g) = \hat{S}^{-1}\hat{\mathcal{D}}(g)\hat{S} \tag{4.12}$$

также является некоторым представлением \mathscr{D}' группы G.

О. Представления \mathscr{D}' и \mathscr{D} , связанные унитарным преобразованием (4.12), называют эквивалентными.

Эквивалентные представления порождают эквивалентные базисы: исходный базис $\Phi_i({\bm r})$ и

$$\Phi'_{j}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} S_{ij} \Phi_{i}(\boldsymbol{r}), \qquad (4.13)$$

где S_{ij} элементы унитарной матрицы \hat{S} . Формулу (4.13) можно обратить

$$\Phi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_j S_{ji}^{-1} \Phi'_j(\boldsymbol{r}).$$
(4.14)

Убедимся, что функци
и $\Phi_j'(\boldsymbol{r})$ преобразуются друг через друга:

$$D_{g}\Phi'_{j} = \sum_{l} S_{lj}D_{g}\Phi_{l} = \sum_{ll'} S_{lj}\mathcal{D}_{l'l}(g)\Phi_{l'} = \sum_{j'll'} S_{li}\mathcal{D}_{l'l}(g)S_{j'l'}^{-1}\Phi'_{j'}$$
$$= \sum_{j'll'} \left[S_{j'l'}^{-1}\mathcal{D}_{l'l}(g)S_{li}\right]\Phi'_{j'} = \sum_{j'} \hat{S}^{-1}\hat{\mathcal{D}}\hat{S}\Phi'_{j'}.$$

Например, для группы вращений можно использовать базисы (x, y, z) и циклический базис (x + iy, x - iy, z) (нормировочные множители опускаем).

Лекция 5

Теория неприводимых представлений групп и ее применения

Продолжим изучение теории симметрии. Цель этой лекции – дать основные понятия и продемонстрировать применения теории представлений групп, метода, который активно используется для анализа физических эффектов в конденсированных средах и не только. Напомним, что представлением \mathscr{D} размерности n группы G называется набор матриц $n \times n$, $\hat{\mathcal{D}}(g)$, сопоставленных каждому элементу $g \in G$, которые удовлетворяют свойствам унитарности $\hat{\mathcal{D}}^{\dagger}(g)\hat{\mathcal{D}}(g) = \hat{1}$ и мультипликативности $\hat{\mathcal{D}}(g_2g_1) = \hat{\mathcal{D}}(g_2)\hat{\mathcal{D}}(g_1)$. Функции $\Phi_i(\mathbf{r})$ (i = 1, ..., n), преобразующиеся друг через друга согласно $D_g\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \mathcal{D}_{ji}(g)\Phi_j(\mathbf{r})$, образуют базис представления \mathscr{D} . Материал этой лекции соответствует двум занятиям.

5.1 Неприводимые представления

Перейдем теперь к ключевому понятию теории представлений групп – понятию приводимости/неприводимости представления.

О. Квазидиагональная (или блочно-диагональная) матрица имеет вид

$$\hat{\mathcal{D}} = egin{pmatrix} \mathcal{D}_1 & \hat{0} \ \hat{0} & \hat{\mathcal{D}}_2 \end{pmatrix},$$

где $\hat{0}$ – нулевая матрица. Говорят, что матрица \hat{D} составлена из субмат-

риц \hat{D}_1 и \hat{D}_2 . Очевидно, что свойство квазидиагональности сохраняется при перемножении матриц (естественно, если их блоки одинаковых размеров).

О. Представление \mathscr{D} размерности n называют *приводимым*, если существует такая унитарная матрица \hat{S} размерности $n \times n$, что

$$\forall g \in G \quad \hat{\mathcal{D}}'(g) = \hat{S}^{-1} \hat{\mathcal{D}}(g) \hat{S} = \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{D}}^{(1)}(g) & \hat{0} \\ \hat{0} & \hat{\mathcal{D}}^{(2)}(g) \end{pmatrix}$$
(5.1)

с одним и тем же размером блоков. Иными словами, представление приводимо, если каким-либо унитарным преобразованием можно его привести к эквивалентному, состоящему из квазидиагональных матриц. Важно отметить, что размер субматриц фиксирован: все матрицы $\hat{\mathcal{D}}^{(1)}(g)$ имеют размерность $l \times l$, $1 \leq l < n$, а все матрицы $\hat{\mathcal{D}}^{(2)}(g)$ имеют размерность $(n-l) \times (n-l)$. Нулевые матрицы в (5.1) прямоугольные, размерности $l \times (n-l)$ и $(n-l) \times l$, соответственно.

Ясно, что матрицы $\hat{\mathcal{D}}^{(1)}(g)$ и матрицы $\hat{\mathcal{D}}^{(2)}(g)$ осуществляют некоторые представления $\mathscr{D}^{(1)}$ и $\mathscr{D}^{(2)}$ группы G. Используется обозначение:

$$\mathscr{D} = \mathscr{D}^{(1)} \oplus \mathscr{D}^{(2)}.$$

Иногда вместо знака прямой суммы \oplus пишут знак суммы +.

О. Если никаким унитарным преобразованием матрицы $\mathcal{D}(g)$ представления \mathscr{D} нельзя привести к блочно-диагональному виду, то представление \mathscr{D} называют *неприводимым*.

Разложение представления на неприводимые аналогично блочной диагонализации гамильтониана в квантовой механике. Уясним смысл неприводимости и приводимости представлений на языке базисных функций.

Пусть все матрицы представления $\mathscr{D} = \mathscr{D}^{(1)} \oplus \mathscr{D}^{(2)}$ приведены к блочно-диагональному виду (5.1), как и выше матрицы $\hat{\mathcal{D}}^{(1)}(g)$ имеют размерность $l \times l$, $1 \leq l < n$, а все матрицы $\hat{\mathcal{D}}^{(2)}(g)$ имеют размерность $k \times k$, где k = n - l. Пусть базис представления \mathscr{D} осуществляется функциями $\Phi_1(\mathbf{r}), \Phi_2(\mathbf{r}), \ldots, \Phi_n(\mathbf{r})$. Тогда набор из первых l базисных функций

$$\Phi_1(oldsymbol{r}), \Phi_2(oldsymbol{r}), \dots, \Phi_l(oldsymbol{r})$$

преобразуются только друг через друга, а набор оставшихся n-lбазисных функций

$$\Phi_{l+1}(oldsymbol{r}), \Phi_{l+2}(oldsymbol{r}), \dots, \Phi_n(oldsymbol{r})$$

только друг через друга.

Таким образом, если представление приводимо, то из его базисных функций можно собрать такие линейные комбинации, которые разобьются на независимые наборы: функции внутри каждого набора при операциях симметрии будут преобразовываться сами через себя, а наборы смешиваться друг с другом не будут.

Можно сказать, что неприводимые представления являются простейшими носителями симметрийных свойств группы.

Естественно, множество неприводимых представлений группы разбивается на подмножества эквивалентных неприводимых представлений. Имеет место **теорема**: в конечных группах (в частности, в кристаллографических точечных группах) число неэквивалентных неприводимых представлений конечно.¹ Есть таблицы неприводимых представлений, в частности, таблицы Костера (George F. Koster, Robert G. Wheeler, John O. Dimmock, and Hermann Statz, *Properties of the thirty-two point groups*, MIT Press (1963)) [5], они доступны в электронном виде https://www.snokelab.com/symmetry-tables

5.2 Примеры

О. Группа называется абелевой, если все ее элементы коммутируют.

Теорема. Все неприводимые представления абелевой группы одномерные. Докажем это от противного, а именно, допустим, что есть неприводимое представление размерности 2. Однако, среди матриц 2×2 есть некоммутирующие, например, матрицы Паули σ_x и σ_y . Такие матрицы не могут осуществлять представления абелевой группы. Матрицы 2×2 , которые коммутируют друг с другом, это единичная матрица, и матрица Паули σ_z , но они блочно-диагональные. Аналогичное рассуждение верно для любых матриц размерности больше 1.

5.2.1 Точечная группа S_2

В качестве простейшего примера кристаллографической точечной группы рассмотрим группу S_2 (иногда обозначается C_i), которая содержит

¹Оно равно число классов сопряженных элементов, т.е. наборов элементов вида $hgh^{-1}, h \in G.$

лишь два элемента: тождественное преобразование *е* и пространственную инверсию *i*. Ясно, что эта группа абелева, поэтому все ее представления одномерные. Для того, чтобы понять, как преобразуется любая функция координат $f(\mathbf{r})$, достаточно разобраться с тем, как преобразуются координаты x, y, z и их всевозможные комбинации. Ясно, что при тождественном преобразовании координаты переходят сами в себя, а при инверсии меняют знак. Поэтому любая четная функция координат является инвариантной, т.е. преобразуется по тождественному представлению \mathscr{A}_+ (или Γ_1^+ в обозначениях [5]). Если функция нечетная, то при инверсии она меняет знак, такая функция преобразуется по представлению \mathscr{A}_- (Γ_1^-). Оба представления одномерные.

Матрицы представления \mathscr{A}_+ : $\mathcal{D}(e) = 1, \ \mathcal{D}(i) = 1.$

Матрицы представления \mathscr{A}_{-} : $\mathcal{D}(e) = 1, \ \mathcal{D}(i) = -1.$

Для произвольной функции $f(\mathbf{r})$ можно ввести две функции $f_+(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) + f(-\mathbf{r})$ и $f_-(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) - f(-\mathbf{r})$. Первая из них преобразуется по представлению \mathscr{A}_+ , а вторая – по \mathscr{A}_- .

Этим исчерпываются все неприводимые представления группы S_2 .²

В частности, компоненты вектора (полярного или истинного вектора) преобразуются по \mathscr{A}_- , например, координаты $\mathbf{r} = (x, y, z)$, электрическое поле $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ или плотность электрического тока $\mathbf{j} = (j_x, j_y, j_z)$. Компоненты псевдовекторов (аксиальных векторов), например, магнитного поля $\mathbf{B} \propto [\mathbf{r} \times \mathbf{j}]$ преобразуются по \mathscr{A}_+ .

5.2.2 Точечная группа C_s

Еще одна простая точечная группа C_s (она же C_{1h}) – нецентросимметричная (отсутствует операция пространственной инверсии). В этой группе есть тождественное преобразование e (иногда говорят ось C_1) и плоскость отражения σ . Эта группа также абелева, ее представления одномерные. Введем систему координат с осями x, y, лежащими в плоскости σ , и осью z – нормалью к плоскости. При всех преобразованиях симметрии группы C_s координаты x и y инварианты, а координата z меняет знак при отражении (и не меняет знак при тождественном преобразования). Ясно, что есть лишь два неприводимых представления \mathscr{A}' (Γ_1) – тождественное, и \mathscr{A}'' (Γ_2).

²Мы исключаем из рассмотрения преобразования спиноров, теория соответствующих спинорных представлений выходит за рамки нашего вводного курса.

Матрицы представления $\mathscr{A}': \mathcal{D}(e) = 1, \mathcal{D}(\sigma) = 1$. Примеры базисных функций: x или y или xy или z^2 или B_z (z-компонента псевдовектора).

Матрицы представления $\mathscr{A}'': \mathcal{D}(e) = 1, \mathcal{D}(\sigma) = -1$. Примеры базисных функций: z или yz или xz или B_x или B_y (компоненты псевдовектора в плоскости).

5.2.3 Группа вращений трехмерного пространства K

Эта группа также обозначается как SO(3) (специальная ортогональная группа размерности 3). Повороты вокруг различных осей, вообще говоря, не коммутируют, поэтому группа вращений неабелева.

Из квантовой механики известно, что при всех поворотах трехмерного пространства состояния с заданным угловым моментом l преобразуются друг через друга (закон сохранения углового момента, разные значения l не смешиваются). Поэтому все неприводимые представления группы K можно пронумерновать угловым моментом базисных функций: \mathcal{D}_l , $l = 0, 1, 2, \ldots$ Соответственно, при заданном угловом моменте l функции $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ – сферические гармоники – образуют базис неприводимого представления \mathcal{D}_l . Размерность представления составляет 2l + 1.

Например, тождественное представление \mathscr{D}_0 , его базисная функция $x^2 + y^2 + z^2$. Трехмерное представление \mathscr{D}_1 , базисные функции x, y, z (или сферические гармоники $Y_{1,m}, m = -1, 0, 1$); оно осуществляется матрицами поворотов 3×3 .

Физическое пространство, с которым мы имеем дело, обладает центром пространственной инверсии.³ Соответствующая точечная группа – K_h . Наличие инверсии приводит к тому, что любой элемент группы K [поворот, $C_l(\alpha)$] входит в группу K_h либо сам по себе, либо вместе с инверсией $iC_l(\alpha)$. Повороты и инверсия коммутируют, поэтому дополнительно к тому, как функция ведет себя по отношению к поворотам, достаточно проанализировать, как соответствующая функция ведет себя при инверсии.

Таким образом, неприводимые представления группы K_h исчерпываются набором $\mathscr{D}_l^{(\pm)}$: базисные функции представления $\mathscr{D}_l^{(+)}$ ведут себя

³Оговоримся: из релятивистской теории известно, что инверсионная симметрия нашего реального мира нарушена, но нам такие эффекты, связанные, в частности, со слабым взаимодействием не важны, поскольку в кристаллах есть другие эффекты понижения симметрии, значительно более существенные.

как Y_{lm} , но четные при инверсии, а базисные функции представления $\mathscr{D}_l^{(-)}$ ведут себя как Y_{lm} , но нечетные при инверсии.

Примеры неприводимых представлений.

Представление $\mathscr{D}_{0}^{(+)}$ – скаляр, пример базисной функции $x^{2} + y^{2} + z^{2}$. Представление $\mathscr{D}_{0}^{(-)}$ – псевдоскаляр, пример базисной функции ($\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{B}$) (скалярное произведение вектора и псевдовектора).

Представление $\mathscr{D}_1^{(+)}$ – компоненты псевдовектора.

Представление $\mathscr{D}_{1}^{(-)}$ – компоненты вектора.

5.2.4 Группа трансляций в одном измерении T_1

Рассмотрим группу трансляций вдоль оси z. Пусть a – базисный вектор трансляций, элементы группы трансляций $t_{na} \in T_1, n \in \mathbb{Z}$.

Легко убедиться, что группа трансляций абелева, так как

$$t_{n\boldsymbol{a}}t_{m\boldsymbol{a}} = t_{(n+m)\boldsymbol{a}} = t_{m\boldsymbol{a}}t_{n\boldsymbol{a}}.$$

Свойство коммутативности сохраняется для трансляций в пространстве любой размерности.

В результате мы получаем, что при трансляции базисная функция неприводимого представления преобразуется как

$$t_{\boldsymbol{a}}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}) = e^{-\mathrm{i}\phi}\psi(\boldsymbol{r}), \qquad (5.2)$$

поскольку матрица 1×1 может быть представлена в виде комплексного числа, равного по модулю единице. Фазу ϕ записывают в виде

 $\phi = ka,$

где **k** – некоторый вектор (почему так удобно будет ясно из дальнейшего). Различным фазам, т.е. различным значениям **k**a, соответствуют различные представления группы трансляций.

5.3 Применения теории групп в квантовой механике

Одним из основных применений теории групп является определение симметрийных ограничений, накладываемых на квантовомеханическое вырождение состояний, а также правил отбора, т.е., определение ненулевых матричных элементов операторов. Эти применения основаны на следующей теореме.

Теорема Вигнера. Пусть функция $\psi(\mathbf{r})$ есть решение стационарного уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}),\tag{5.3}$$

с энергией *E*. Функция $D_g \psi(\mathbf{r}) = \psi(g^{-1}\mathbf{r})$ также есть решение уравнения Шредингера (5.3) с той же энергией *E*, где *g* – элемент группы симметрии *G* системы, описываемой гамильтонианом \mathcal{H} .

Доказательство. Для начала отметим, что инвариантность системы относительно преобразований группы G можно записать как требование коммутации гамильтониана с оператором преобразования D_g (для любого $g \in G$):

$$D_g \mathcal{H} - \mathcal{H} D_g = [D_g, \mathcal{H}] = 0, \qquad (5.4)$$

или как требование инвариантности самого гамильтониана

$$D_g \mathcal{H} D_q^{-1} = \mathcal{H}.$$
 (5.5)

Очевидно, что выражения (5.4) и (5.5) эквивалентны.

Подействуем на уравнение Шредингера (5.3) оператором D_q :

$$ED_g\psi = D_g\mathcal{H}\psi = D_g\mathcal{H}D_g^{-1}D_g\psi = \mathcal{H}D_g\psi,$$

что и требовалось доказать.

Имеется очевидное обобщение этой теоремы. Система собственных функций гамильтониана \mathcal{H} , соответствующих одному и тому же значению энергии E, образуют базис некоторого представления \mathcal{D} группы симметрии системы. Базисные функции неприводимых представлений можно выбрать так, чтобы они были базисными функциями гамильтониана, причем базису каждого неприводимого представления заведомо соответствует одна и та же энергия.

Таким образом, зная размерности представлений группы, можно установить кратности вырождения состояний (с точностью до возможности "случайного" вырождения).

Пользуясь теоремой Вигнера докажем **теорему Блоха**, которая гласит следующее: собственные функции уравнения Шредингера для частицы (электрона) в периодическом потенциале $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$, \mathbf{a}_i – базисные векторы трансляций, i = 1, 2, 3, с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V(\boldsymbol{r}), \qquad (5.6)$$

 $(m_0$ – масса свободного электрона) могут быть записаны в виде (функция Блоха)

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (5.7)$$

где $u_{k}(\mathbf{r}) = u_{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{i})$ – периодическая *амплитуда Блоха*.⁴ Нормировочная константа опущена.

Доказательство. Выберем базисные функции для уравнения (5.6) так, чтобы они были одновременно базисными функциями неприводимых представлений группы трансляций. Выполним трансляцию на вектор (1.2)

$$a \equiv a_{n_1,n_2,n_3} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3,$$

Формула (5.2) имеет место и в этом случае. Поэтому

$$\begin{split} \psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}) &= e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}}\psi(\boldsymbol{r}) \quad \Rightarrow \quad \psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a})e^{-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a})} \\ \Rightarrow \quad \psi(\boldsymbol{r}) &= e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \end{split}$$

где $u_{k}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a})e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{a})} = \psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ – периодическая функция с периодом решетки (\mathbf{a} – произвольный вектор трансляции!), что и требовалось доказать.

О. Вектор *k* называют *квазиволновым* вектором.

Отметим, что добавление кkлюбого вектора обратной решетки

$$\boldsymbol{b}_{m_1,m_2,m_3} = m_1 \boldsymbol{b}_1 + m_2 \boldsymbol{b}_2 + m_3 \boldsymbol{b}_3,$$

где $b_1 = 2\pi [a_2 \times a_3]/(a_1[a_2 \times a_3]), \ldots,$ см. формулы (3.14) и (3.15), не приводит к изменению фазового множителя в экспоненте $\exp(-ika)$. Это означает, что выбор квазиволнового вектора не однозначен. Поэтому необходимо ограничить область k-пространства (или обратного пространства), из которой выбирают соответствующие векторы k. Такие области можно выбирать по-разному, их называют зоны Бриллюэна. Часто рассмотрение ограничивают первой зоной Бриллюэна, содержащей все неэквивалентные k минимальной длины.

 $^{^4 \}mathrm{Takoй}$ вид уравнения Шредингера для электрона в кристалле будет обоснован на следующих лекциях.

5.3.1 Правила отбора

Для того, чтобы проанализировать правила отбора необходимо установить как преобразуются подынтегральные выражения в матричных элементах $\int d\boldsymbol{r} \psi_j^*(\boldsymbol{r}) \mathcal{V} \psi_i(\boldsymbol{r})$, где $\psi_{i,j}(\boldsymbol{r})$ – волновые функции, а \mathcal{V} – оператор возмущения.

Рассмотрим два набора базисных функций $\{\psi_i\}$ и $\{\psi'_j\}$, преобразующихся по неприводимым представлениям \mathscr{D}_1 и \mathscr{D}_2 , соответственно. Введем набор функций

$$\Phi_{ij}(\boldsymbol{r}) = \psi_i(\boldsymbol{r})\psi'_j(\boldsymbol{r}). \tag{5.8}$$

Установим правила преобразований этих функций при операциях симметрии:

$$\forall g \in G \quad D_g \Phi_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i(g^{-1}\mathbf{r})\psi'_j(g^{-1}\mathbf{r}) = \sum_{i'j'} \mathcal{D}_{i'i}^{(1)}\psi_{i'}(\mathbf{r})\mathcal{D}_{j'j}^{(2)}\psi'_{j'}(\mathbf{r})$$
$$= \sum_{i'j'} \mathcal{D}_{i'i}^{(1)}\mathcal{D}_{j'j}^{(2)}\Phi_{i'j'}(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Таким образом, функции Φ_{ij} преобразуются по представлению \mathscr{D}_{12} (размерность представления равна n_1n_2 , где n_1 , n_2 размерности исходных представлений), осуществляемому прямым (кронекеровским) произведением матриц представлений \mathscr{D}_1 и \mathscr{D}_2 . Записывают

$$\mathscr{D}_{12} = \mathscr{D}_1 \otimes \mathscr{D}_2. \tag{5.10}$$

Представление \mathscr{D}_{12} , вообще говоря, приводимо, оно может быть разложено по неприводимым представлениям группы G:

$$\mathscr{D}_{12} = \mathscr{D}_{i_1} \oplus \mathscr{D}_{i_2} \oplus \mathscr{D}_{i_3} \oplus \dots$$

Из произведений волновых функций Φ_{ij} можно составить комбинации, являющиеся базисами для неприводимы представлений, входящих в эту сумму.

Рассмотрим в качестве примера группу вращений K. Из квантовой механики известно, что произведения $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi)$ могут быть представлены в виде линейных комбинаций $Y_{jj'}(\vartheta, \varphi)$ с некоторыми (табличными) коэффициентами. Соответственно,

$$\mathscr{D}_l \otimes \mathscr{D}_{l'} = \sum_j \mathscr{D}_j, \quad |l - l'| \leqslant j \leqslant |l + l'|.$$

В частности, из произведений компонент двух векторов V и U можно составить инвариант (\mathscr{D}_0), $V \cdot U$, (псевдо)вектор (\mathscr{D}_1), [$V \times U$], и компоненты симметричного тензора второго ранга (\mathscr{D}_2): $U_x V_y + U_y V_x$, $U_x V_z + U_z V_x$, $U_y V_z + U_z V_x$, $U_x V_x - U_y V_y$, $U_x V_x + U_y V_y - 2U_z V_z$.

Соответствующие таблицы умножения представлений есть для всех кристаллографических точечных групп [5].

Сформулируем **теорему Бернсайда** и ее следствия, которые подводят математическую основу под симметрийный анализ правил отбора. Рассматривается конечная группа *G* порядка *h*. Пусть \mathscr{D}^{μ} ($\mu = 1, 2, ..., N$) – все неэквивалентные неприводимые представления, $\hat{\mathcal{D}}^{\mu}$ – матрицы неприводимых представлений. Пусть n_{μ} – размерность \mathscr{D}^{μ} . Тогда

1.

$$\sum_{\mu=1}^{N} n_{\mu}^2 = h,$$

- Отношение h/n_µ целое.
 Отметим, что утверждения 1 и 2 зачастую позволяют определить размерности неприводимых представлений.
- 3. Соотношение ортогональности

$$\sum_{g \in G} \mathcal{D}^{\mu}_{ij}(g) \mathcal{D}^{\nu^*}_{lk}(g) = \frac{h}{n_{\mu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{il} \delta_{jk}.$$
 (5.11)

4. Пусть тождественное неприводимое представление – \mathscr{A}_1 (всего его матрицы равны 1). Тогда

$$\sum_{g \in G} \mathcal{D}^{\mu}_{ij}(g) = h \delta_{\mu, \mathscr{A}_1}.$$
(5.12)

5. Пусть $\Phi_i^{\mu}(\mathbf{r})$ – базисная функция неприводимого представления \mathscr{D}^{μ} . Тогда, из соотношения (5.12) очевидно, что

$$\sum_{g \in G} \mathcal{D}_g \Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r}) = \sum_j \sum_{g \in G} \mathcal{D}_{ji}^{\mu}(g) \Phi_j^{\mu}(\boldsymbol{r}) = h \delta_{\mu, \mathscr{A}_1} \Phi^{\mathscr{A}_1}(\boldsymbol{r}).$$
(5.13)

Иными словами, сумма всех образов функци
и Φ^{μ}_i не обращается в нуль, только если эта функция — инвариант.

6. Интеграл

$$\int \Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{5.14}$$

может быть отличен от нуля тогда и только тогда, когда $\mu = \mathscr{A}_1$, т.е. когда функция Φ_i^{μ} – инвариант, иначе автоматически $\int \Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = 0$. Действительно, в (5.14) можно выполнить замену переменных $\boldsymbol{r} \to g^{-1}\boldsymbol{r}$, интеграл при этом не изменится, а функция $\Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r})$ перейдет в $D_g \Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r})$. Тогда

$$\int \Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \int d\boldsymbol{r} D_g \Phi_i^{\mu}(\boldsymbol{r}) \propto \delta_{\mu,\mathscr{A}_1}$$

7. Если функци
и Φ_i образуют базис (вообще говоря, приводимого) представления
 \mathcal{D} , причем

$$\mathscr{D} = \sum_{\mu} c_{\mu} \mathscr{D}^{\mu} = c_{\mathscr{A}_{1}} \mathscr{A}_{1} + \dots,$$

где \mathscr{D}^{μ} – неприводимые представления, c_{μ} – коэффициенты (учитывающие то, что в разложении могут встречаться эквивалентные представления несколько раз). Тогда интегралы

$$M_i = \int \Phi_i(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{5.15}$$

могут быть отличны от нуля тогда и только тогда, когда $c_{\mathscr{A}_1} \neq 0$, т.е. когда среди разложения представления \mathscr{D} на неприводимые есть тождественные. Если же среди разложения на неприводимые представления тождественное отсутствует, то $M_i \equiv 0$.

Приведенные выше положения позволяют понять, нуль или не нуль интеграл от некоторой (базисной) функции по всему пространству. Это позволяет получить правила отбора для матричных элементов, которые записываются в виде

$$V_{fi}^{l} = \int \psi_{f}^{*}(\boldsymbol{r}) \hat{V}_{l} \phi_{i}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}, \qquad (5.16)$$

где функции ϕ_i, ψ_f (точнее говоря, ψ_f^*) и операторы \hat{V}_l образуют базисы представлений $\mathscr{D}^{\phi}, \mathscr{D}^{\psi}$ и \mathscr{D}^V группы симметрии системы G. Подынтегральное выражение представляет собой некоторую функцию, являющуюся базисной для представления

$$\mathscr{D}^{(me)} = \mathscr{D}^{\phi} \otimes \mathscr{D}^{\psi} \otimes \mathscr{D}^{V}.$$

Из сказанного выше (см. п. 7) следует, что среди матричных элементов (5.16) есть ненулевые тогда и только тогда, когда в разложении $\mathscr{D}^{(me)}$ на неприводимые содержится тождественное представление. Число "независимых" ненулевых матричных элементов определяется числом тождественных представлений в соответствующем разложении.

5.3.2 Примеры

Одной из ключевых задач теории конденсированных сред является определение правил отбора при оптических переходах. Из квантовой механики известно, что оператор возмущения под действием переменного электромагнитного поля (в электрическом дипольном приближении) имеет вид⁵

$$\hat{V} = -\frac{e}{m_0 c} \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p},\tag{5.17}$$

где e – заряд электрона, m_0 – масса свободного электрона, c – скорость света в вакууме, A – векторный потенциал электромагнитного поля, $p = -i\hbar\partial/\partial r$ – оператор импульса. Таким образом, необходимо понять правила отбора для матричных элементов оператора импульса p (A – внешнее поле, его направление задается условиями эксперимента).

Свободное пространство, группа К_h

Компоненты вектора **p** преобразуются по $\mathscr{D}_{1}^{(-)}$. Пусть базисные функции начального состояния преобразуются согласно представлению $\mathscr{D}_{l_{i}}^{(s_{i})}$, а конечного по представлению $\mathscr{D}_{l_{f}}^{(s_{f})}$ ($s_{i,f} = \pm$ – четность). Так как при перемножении функций четности перемножаются, то имеем правило отбора по четности: s_{i} и s_{f} должны быть разного знака. Далее, разложим произведение $\mathscr{D}_{l_{i}} \otimes \mathscr{D}_{l_{f}}$ на неприводимые. В прямую сумму войдут \mathscr{D}_{l} с $|l_{i} - l_{f}| \leq l \leq |l_{i} + l_{f}|$. Для того, чтобы прямая сумма содержала \mathscr{D}_{1} (или, что эквивалентно, прямое произведение $\mathscr{D}_{l_{f}} \otimes \mathscr{D}_{1} \otimes \mathscr{D}_{l_{i}}$ содержало тождественное представление) необходимо и достаточно, чтобы

$$|l_f - l_i| = 1.$$

Это правило отбора следует из закона сохранения углового момента, оно было получено (несколько иным образом) на квантовой механике.

⁵Применение данного оператора для конденсированных сред будет обсуждаться далее на лекциях, посвященных зонной структуре кристаллов.

Точечная группа C_s

Таблица умножения представлений этой группы

 $\mathscr{A}'\otimes \mathscr{A}'=\mathscr{A}', \quad \mathscr{A}''\otimes \mathscr{A}''=\mathscr{A}', \quad \mathscr{A}'\otimes \mathscr{A}''=\mathscr{A}''.$

Пусть $\sigma \parallel (xy)$. Тогда компоненты p_x , p_y преобразуются по \mathscr{A}' (тождественное представление), компонента p_z по \mathscr{A}'' . Оптические переходы в дипольном приближении разрешены в поляризации $A \parallel z$ между функциями, преобразующимися по неэквивалентным представлениям \mathscr{A}' и \mathscr{A}'' . В поляризации в плоскости, $A \parallel (xy)$, переходы разрешены тогда и только тогда, когда начальное и конечное состояния преобразуются по эквивалентным представлениям (либо оба по \mathscr{A}' , либо оба по \mathscr{A}'').

5.4 Анализ функций отклика

Важной задачей в теории конденсированных сред является определение отклика среды на внешнее возмущение, например, в расчете плотности электрического тока j, наведенного внешним электрическим полем E, или намагниченности M, обусловленной магнитным полем B и т.п. Теория симметрии позволяет установить в общем виде связь между внешним воздействием и откликом, не прибегая к микроскопическому расчету. В частности, в задаче об электропроводности исследуется связь между E и j в виде

$$j_{\alpha} = \sigma_{\alpha\beta} E_{\beta}, \quad (\alpha, \beta = x, y, z).$$
 (5.18)

Теория симметрии дает ответ на вопрос какие именно компоненты тензора проводимости $\sigma_{\alpha\beta}$ не равны нулю (точнее говоря, какие есть независимые компоненты $\sigma_{\alpha\beta}$).⁶

Постановка задачи в общем виде: нас интересует связь между тензорами A_i (отклик) и B_j (воздействие). Индексы *i* и *j* могут быть мультииндексами (например, может интересовать связь между тензором второго ранга – тензором деформаций и вектором электрического поля). Связь осуществляется материальным тензором Λ_{ij} согласно

$$A_i = \Lambda_{ij} B_j. \tag{5.19}$$

Подчеркнем, что тензор Λ_{ij} определяется свойствами среды.

⁶Если к системе не приложено магнитное поле, то $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$, доказательство этого факта будет дано в следующем семестре.

Правило определения ненулевых компонент тензора Λ_{ij} заключается в том, что линейно связанными могут быть лишь величины, преобразующиеся по эквивалентным представлениям точечной группы системы. Удобно действовать так:

1. Разложить представления \mathscr{D}^A и \mathscr{D}^B по которым преобразуются величины A_i и B_j на неприводимые:

$$\mathscr{D}^A = \mathscr{D}_1 \oplus \mathscr{D}_2 \oplus \mathscr{D}_3 \oplus \dots, \qquad (5.20a)$$

$$\mathscr{D}^{B} = \mathscr{D}_{1} \oplus \mathscr{D}_{2} \oplus \mathscr{D}_{4} \oplus \dots, \qquad (5.20b)$$

- 2. найти эквивалентные (в данном случае \mathscr{D}_1 и \mathscr{D}_2),
- 3. составить соответствующие базисные комбинации из величи
н A_i и $B_j,$ которые формируют базисы, например,

$$\mathscr{D}_1: A'_1 \amalg B'_1; \mathscr{D}_2: (A''_1, A''_2) \amalg (B''_1, B''_2),$$

4. записать линейные связи в виде

$$A'_1 = \Lambda' B'_1; \quad A''_1 = \Lambda'' B''_1, \ A''_2 = \Lambda'' B''_2.$$

Пример. Проводимость в точечной группе K_h . Компоненты тока и электрического поля преобразуются по представлениям $\mathscr{D}_1^{(-)}$, одна константа.

Пример. Проводимость в точечной группе S_2 . Компоненты тока и электрического поля преобразуются по представлениям $\mathscr{A}_-, \mathscr{A}_-, \mathscr{A}_-$: три константы для каждой декартовой компоненты тока. Отметим, что поскольку $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$, то можно выбрать такой базис, где тензор проводимостей диагонален, т.е. по существу независимых компонент 3. Однако, такая система осей, где тензор $\sigma_{\alpha\beta}$ диагонален, может меняться, например, при изменении температуры).

Пример. Вывод уравнений Максвелла. **Е** преобразуется по $\mathscr{D}_{1}^{(-)}$, **В** – по $\mathscr{D}_{1}^{(+)}$, $\nabla = \partial/\partial r$ – по $\mathscr{D}_{1}^{(-)}$. Еще одна важная симметрия – по отношению к инверсии времени, $t \to -t$ (электрическое поле четно, магнитное меняет знак).⁷ Поэтому (без зарядов и токов)

$$\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = C_1 \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}, \quad \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = C_2 \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E}.$$

 $^{^7\}mathrm{C}$ теми же оговорками, что и наличие пространственной инверсии в свободном пространстве.

Плоские волны есть решения, поэтому $C_1C_2 = -c^2$, где c – скорость света в вакууме. Выбором единиц измерения $C_1 = -c$, $c_2 = c$. При наличии зарядов (ρ плотность заряда, $\mathscr{D}_0^{(+)}$, четная к инверсии времени) и токов ($\boldsymbol{j}, \mathscr{D}_1^{(-)}$ и нечетный к инверсии времени) получаем

$$(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E}) = 4\pi\rho, \quad [\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}] = \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}.$$

Часть III

Колебания кристаллических решеток

Лекция 6

Колебания кристаллических решеток

Итак, мы закончили важную часть курса, связанную с исследованием симметрии кристаллов и применением теории групп. Сейчас наша цель – физические эффекты. Перейдем поэтому к описанию энергетического спектра кристаллов. Начнем со степеней свободы, связанных с движением ядер кристаллической решетки. На этой и нескольких следующих лекциях речь пойдет о колебаниях кристаллических решеток.

6.1 Постановка задачи

До сих пор мы рассматривали кристалл в основном состоянии при нулевой температуре, когда ядра занимали свои равновесные положения строго в узлах кристаллической решетки. Ясно, что самое интересное – отклонения от состояния равновесия. Например, при конечной температуре атомы обладают конечной кинетической энергией, отклоняются от равновесных положений, возникают силы, стремящиеся их вернуть обратно. Тем самым возникают колебания кристаллической решетки. Наша цель – исследовать эти колебания, на квантовом языке – фононы.

Как известно из курсов механики (как классической, так и квантовой), сначала необходимо найти нормальные моды колебаний решетки, исходя из классических уравнений движения атомов, а затем уже их проквантовать. Так будет проще и естественнее, чем решать квантовомеханическую задачу с самого начала. Результат последовательного квантовомеханического расчета оказывается тем же.

Математическая теория колебаний кристаллических решеток подробно изложена в книге Макса Борна и Хуан Кунь "Динамическая теория кристаллических решеток" [8].

Итак, рассмотрим кристалл с базисом: пусть в элементарной ячейке содержится s атомов, M_1, M_2, \ldots, M_s – их массы. Электроны, конечно, важны для корректного описания взаимодействия между ядрами (и это – предмет отдельного рассмотрения), но существенного вклада в массу они не дают.



Рис. 6.1: Иллюстрация обозначений, используемых для определения положения атомов, формула (6.1).

Индексом $h = 1, \ldots, s$ будем нумеровать ядра. Положение ядра h описывается радиус-вектором

$$\boldsymbol{R}_{n_1n_2n_3}^h = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3 + \boldsymbol{R}^h = \boldsymbol{a}_{n_1, n_2, n_3} + \boldsymbol{R}^h, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}, \ (6.1)$$

где $a_{n_1,n_2,n_3} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ – вектор тривиальной трансляции, задающей положение элементарной ячейки в пространстве, ср. с (1.2), \mathbf{R}^h – положение атома внутри ячейки, см. рис. 6.1. Для сокращения записи введем векторный индекс

$$\boldsymbol{n}=(n_1,n_2,n_3),$$

нумерующий элементарные ячейки, и будем писать $\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}^h.$

Пусть $\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}^{h,(0)}$ – равновесное положение соответствующего атома. Введем вектор

$$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h} = \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}^{h} - \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}^{h,(0)}, \qquad (6.2)$$

описывающий смещение атома из положения равновесия. Наша задача состоит в том, чтобы сначала получить уравнения движения на $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^h$ (*динамические уравнения*), а затем их решить.

6.2 Вывод динамических уравнений

Будем следовать общим методам, развитым в курсах механики. Введем потенциальную энергию $\Phi(\{u_n^h\})$ как функцию смещений всех атомов. Определение вида функции Φ требует микроскопических расчетов, принимающих во внимание и электроны, так как смещение ядра влечет за собой изменение кулоновской энергии электронов, электроны подстраиваются под "новые" положения ядер, при этом меняется их энергия. Речь о выводе уравнений на $\Phi(\{u_n^h\})$ пойдет на дальнейших лекциях. Сейчас мы воспользуемся теми свойствами функции $\Phi(\{u_n^h\})$, которые можно получить из общий соображений.

Считаем, что смещения атомов малы

$$|\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h}| \ll a_{i}, \quad i = 1, 2, 3,$$

где a_i – длины базисных векторов. Если это условие нарушается, то сложно говорить о кристалле – при таких "диких" колебаниях решетка разрушается (например, при слишком высоких температурах, когда смещения становятся большими, кристалл плавится). В равновесии, когда все $u_n^h \equiv 0$, потенциальная энергия минимальна. Ее значение в минимуме примем за нуль. Из условия равновесия следует, что

$$\left.\frac{\partial \Phi}{\partial u^h_{\boldsymbol{n},\alpha}}\right|_{\{\boldsymbol{u}^h_{\boldsymbol{n}}\equiv 0\}}=0$$

Напомним, что $\alpha = x, y, z$ – декартов индекс.

Разложим потенциальную энергию в ряд по смещениям атомов и ограничимся лишь членами второго порядка по u_n^h :

$$\Phi(\{\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{n},\boldsymbol{n}',\alpha\\h,h',\beta}} \frac{\partial \Phi^{2}}{\partial u_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h} \partial u_{\boldsymbol{n}',\beta}^{h'}} \bigg|_{\{\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h} \equiv 0\}} u_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h} u_{\boldsymbol{n}',\beta}^{h'}$$
(6.3)

Члены более высокого порядка по $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^h$ отвечают за ангармонизм колебаний решетки, они важны для других эффектов (например, для теплового расширения). Однако, для всех непатологических случаев колебаний решетки вторые производные Φ не обнуляются, поэтому можно ими ограничиться.

В теории колебаний решетки вводят обозначения

$$\hat{\Phi}_{\alpha\beta} \equiv \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} h & h' \\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial \Phi^2}{\partial u^h_{\boldsymbol{n},\alpha} \partial u^{h'}_{\boldsymbol{n}',\beta}} \right|_{\{\boldsymbol{u}^h_{\boldsymbol{n}} \equiv 0\}}$$
(6.4)

для матрицы вторых производных энергии решетки по смещениям.

Можно проверить, что

$$\Phi_{lphaeta}egin{pmatrix} h&h'\ m{n}&m{n'} \end{pmatrix} = \Phi_{etalpha}egin{pmatrix} h'&h\ m{n'}&m{n} \end{pmatrix},$$

так как вторые производные аналитической функции не зависят от порядка дифференцирования. Из трансляционной инвариантности кристалла следует, что $\hat{\Phi}$ зависит лишь от разности $\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}'$, а также удовлетворяет соотношению

$$\sum_{\mathbf{n}',h'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} h & h' \\ \mathbf{n} & \mathbf{n}' \end{pmatrix} = 0, \tag{6.5}$$

в чем несложно убедиться положив в выражении для потенциальной энергии (6.3) все смещения атомов одинаковыми $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^h \equiv \boldsymbol{u}_0$, т.е. сдвинув кристалл как целое, и потребовав, чтобы потенциальная энергия при этом не изменилась (иначе бы не было равновесия).¹

Для вывода динамических уравнений требуется записать и кинетическую энергию. Она имеет простой вид

$$K(\{\dot{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^{h}\}) = \sum_{\boldsymbol{n},h} \frac{M_{h}(\dot{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^{h})^{2}}{2} = \sum_{\boldsymbol{n},h,\alpha} \frac{M_{h}(\dot{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h})^{2}}{2}.$$
 (6.6)

Точка сверху обозначает дифференцирование по времени. Зная K и Φ можно записать функцию Лагранжа (или, с помощью несложных манипуляций, функцию Гамильтона) решетки, а из нее получить динамические уравнения. Они записываются как

$$M_{h}\ddot{u}_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h} = -\frac{\partial\Phi}{\partial u_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h}} = -\sum_{\boldsymbol{n}'h'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} h & h'\\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} u_{\boldsymbol{n},\beta}^{h'}.$$
 (6.7)

Это линейные дифференциальные уравнения в полных производных.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u^{h}_{\boldsymbol{n},\alpha}} = \sum_{\boldsymbol{\beta},\boldsymbol{n}',h'} \Phi_{\alpha\boldsymbol{\beta}} \begin{pmatrix} h & h' \\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} u^{h'}_{\boldsymbol{n}',\boldsymbol{\beta}}$$

¹Для доказательства этого факта удобно рассмотреть изменение потенциальной энергии при сдвиге всего кристалла как целого u_0 , которое выражается через производную от (6.3)

6.3 Решение динамических уравнений

Пока у нас получилось $3s\mathcal{N}$ (\mathcal{N} – число элементарных ячеек в рассматриваемом объеме кристалла, s – число атомов в элементарной ячейке) уравнений движения. Однако, число уравнений можно значительно уменьшить. Для этого будем искать смещения атомов в виде [ср. с формулой (2.1)]

$$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h} = \frac{1}{\sqrt{M_{h}}} \boldsymbol{B}^{h}(\boldsymbol{q}) \exp\left[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} - \omega t)\right]. \tag{6.8}$$

Напомним, что вектор a_n определяет положение элементарной ячейки (1.2) и (6.1), множитель $M_h^{-1/2}$ введен для удобства, $B^h(q)$ – векторы, которые следует определить. Вектор q – квазиволновой вектор (ср. с лекцией 2), приставка "квази", как и раньше при обсуждении теоремы Блоха на лекции 5, по существу: добавление к q любого вектора обратной решетки b (3.14) не меняет смещений. Как и при анализе движения электрона в периодическом потенциале, вектор q можно выбрать из первой зоны Бриллюэна. Таким образом, будем считать здесь и далее, что

 $|\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_i| \leqslant \pi.$

Подстановкой проверяем, что функция (6.8) удовлетворяет системе уравнений (6.7) при условии, что векторы $B^h(q)$ удовлетворяют следующим соотношениям

$$\omega^2 B^h_{\alpha}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{h}'\beta} D^{hh'}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) B^{h'}_{\beta}(\boldsymbol{q}), \qquad (6.9)$$

где

$$D_{\alpha\beta}^{hh'}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_h M_{h'}}} \sum_{\boldsymbol{n}'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} h & h' \\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} \exp\left[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{a_n} - \boldsymbol{a_{n'}})\right].$$
(6.10)

Напомним, что вследствие трансляционной инвариантности кристалла Φ зависит лишь от разности n и n', поэтому зависимость от n выпадает.

Система (6.9) состоит из *s* (число атомов в элементарной ячейке) уравнений. Это следствие трансляционной инвариантности кристалла.

Условие совместности системы записывается в виде равенства нулю определителя соответствующей матрицы (единичную матрицу при ω^2 опускаем):

$$\left\| \omega^2 - D^{hh'}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) \right\| = 0.$$
(6.11)

Можно проверить, что матрица $D_{\alpha\beta}^{hh'}$ – эрмитова, более того, все ее собственные значения положительные или нули (это следует из того, что рассматриваемая нами система консервативна, а состояние $\{\boldsymbol{u}_n^h \equiv \boldsymbol{0}\}$ – положение устойчивого равновесия).

При заданном q имеется 3s значений

$$\omega = \omega_i(\boldsymbol{q}), \quad i = 1, \dots, 3s_i$$

говорят, что есть 3*s* ветвей колебаний решетки. Физически: у каждого атома есть 3 степени свободы, *s* атомов в элементарной ячейке. В кристалле конечного размера с граничными условиями Борна-Кармана (2.3) на смещения полное число мод есть $3s\mathcal{N}$, где \mathcal{N} число элементарных ячеек в нормировочном объеме соответствии с набором допустимых значений квазиволнового вектора q (2.4).

Можно проверить, что матрица D является четной функцией волнового вектора \boldsymbol{q} : $D_{\alpha\beta}^{hh'}(\boldsymbol{q}) = D_{\alpha\beta}^{hh'}(-\boldsymbol{q})$. Поэтому спектр колебаний четный:

$$\omega_i(\boldsymbol{q}) = \omega_i(-\boldsymbol{q}). \tag{6.12}$$

Эта четность связана с симметрией к обращению хода времени.

6.4 Анализ спектра колебаний решетки

Проанализируем основные особенности спектра колебаний кристаллических решеток при $q \to 0$ (формально $qa_i \ll 1$), когда длина волны значительно превышает период решетки.

Для начала выберем векторы ${oldsymbol B}^h({oldsymbol q}
ightarrow 0)$ в виде

$$\boldsymbol{B}^{h}(\boldsymbol{q}\to 0) = \sqrt{M_{h}}\tilde{\boldsymbol{B}},\tag{6.13}$$

где \tilde{B} некоторый вектор, который не зависит ни от h, ни от q. Пользуясь свойством (6.5) получаем, что

$$D^{hh'}_{\alpha\beta}(0)\tilde{B}_{\beta}=0.$$

Поэтому есть три ветви колебаний (можно положить не нулем любую из декартовых компонент \tilde{B}), частота каждой из которых стремится к нулю при $q \to 0$, см. рис. 6.2. Физически эти моды обусловлены тем, что



Рис. 6.2: Схематический вид спектра колебаний кристаллической решетки.

колебания с $\boldsymbol{q} = 0$ могут соответствовать просто сдвигу кристалла как целого.

О. Ветви колебаний, частоты которых $\omega \to 0$ при $q \to 0$ называют *акустическими*. Далее мы убедимся, что эти моды соответствуют звуковым волнам в упругих средах.

Если s = 1, т.е. решетка простая, в элементарной ячейке один атом, то все моды колебаний этим исчерпываются. В сложных решетках акустическим модам при $q \to 0$ соответствуют колебания элементарной ячейки как целого.

Если же s > 1, то есть еще 3s - 3 ветви, частоты которых, вообще говоря, не обнуляются при q = 0 (случай, когда еще у какой-то моды частота обнулилась весьма патологический), рис. 6.2. Для анализа таких мод можно записать уравнение движения в виде (ср. с (6.7))

$$\omega^2(0) \sum_h M_h \boldsymbol{u}^h = \sum_{\boldsymbol{n}hh'} \hat{\Phi} \begin{pmatrix} h & h' \\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} \boldsymbol{u}^{h'}.$$
(6.14)

Из свойства (6.5) получаем, что правая часть (6.14) обнуляется (для этого нужно воспользоваться свойством симметрии и просуммировать сначала по \boldsymbol{n} и h), поэтому при $\omega^2(0) \neq 0$

$$\sum_{h} M_h \boldsymbol{u}^h = 0. \tag{6.15}$$
В этих модах центр масс элементарной ячейке остается неподвижным при q = 0. О. Такие моды называются *оптическими*. Мы увидим далее, что оптические моды могут вносить существенный вклад в частотную зависимость диэлектрической проницаемости кристалла.



Рис. 6.3: (a) Зона Бриллюэна кристалла GaAs (показаны первая и вторая зоны для удобства). (b) Спектр колебаний решетки GaAs: точки экспериментальные данные (по рассеянию нейтронов), кривые – расчет. Из [9].

Лекция 7

Элементы теории упругости

Мы развили общую теорию колебаний кристаллических решеток. Оказывается, что очень часто именно колебательные моды с малыми волновыми векторами играют главную роль. Поэтому важно рассмотреть эти моды с другого, более общего ракурса. На этой лекции речь пойдет об описании кристалла как сплошной среды в рамках теории упругости, поэтому результаты в определенной мере будут применимы и для некристаллических конденсированных сред.

7.1 Элементы теории упругости

В основном, мы будет следовать изложению, приведенном в томе 7 курса Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица "Теория упругости" [10].

В конце прошлой лекции пользуясь явным видом динамических уравнений мы обнаружили, что в кристалле с *s* атомами в элементарной ячейке имеется 3 моды, частоты которых обнуляются при волновом векторе $\boldsymbol{q} \to 0$ (акустические моды), и 3s - 3 моды, частоты которых, вообще говоря, конечны при нулевом \boldsymbol{q} , см. рис. 6.2.

Оказывается, что во многих системах именно длинноволновые колебания играют решающую роль в оптических, кинетических и других физических явлениях. Такие колебания можно описывать полностью пренебрегая атомной структурой среды. Соответсвующее описание во многом проще атомистического подхода. Для его развития нам потребуются основные сведения из *meopuu ynpyrocmu*. Подчеркнем, что многие подходы теории упругости применимы не только к кристаллам, но и к другим конденсированным средам.

В приближении сплошной среды положение точки среды (или точки тела) описывается радиус вектором r. Под точкой мы понимаем малый (по сравнение с размерами объекта) объем, содержащий много атомов. Такое описание аналогично макроскопическому подходу в электродинамике сплошных сред. Будем рассматривать деформации тела, при которых точка r смещается и переходит в точку с координатами r'. Это смещение характеризуется вектором

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}.\tag{7.1}$$

О. Вектор u в (7.1) называют вектором *смещения* или *деформации*.

Естественно, что разные точки среды смещаются по-разному, поэтому $u \equiv u(r)$: вектор смещения зависит от координат. Введенный здесь вектор u в определенном смысле аналогичен смещениям атомов из положений равновесия, обсуждавшихся на прошлой лекции 6.

Важной величиной является изменение расстояния между точками. Рассмотрим две бесконечно близкие точки (с очевидными оговорками – мы рассматриваем среду как сплошную, т.е. усредняя по объемам, содержащим много атомов), пусть их соединяет вектор dr. В результате деформации

$$d\mathbf{r} \rightarrow d\mathbf{r}' = d\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}).$$

Запишем изменение элемента длины

$$(dl')^2 = (dx')^2 + (dy')^2 + (dz')^2 = (dl)^2 + 2\frac{\partial u_i}{\partial x_j}dx_i dx_j + \frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_i}{\partial x_l}dx_k dx_l.$$

Это следует из соотношений

$$dx_i' = dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k.$$

На этой лекции будет очень много декартовых индексов, мы их будем обозначать i, j, k, l, а также всегда предполагать суммирование по повторяющимся индексам. Это выражение можно явным образом симметризовать:

$$(dl')^2 - (dl)^2 = 2u_{ij}dx_i dx_j, (7.2)$$

где **О.** *тензор деформации* (strain tensor)

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right).$$
(7.3)

Отметим, что антисимметричная комбинации частных производных $\partial u_i/\partial x_j - \partial u_i/\partial x_i$ ответственна за поворот тела.

Здесь и далее будем считать, что деформации малы, а именно,

$$\left|\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right| \ll 1.$$

Тогда квадратичными вкладами в (7.3) можно пренебречь и записать тензор деформации в виде

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$
(7.4)

Легко проверить, что относительное изменение элемента объема тела можно записать как

$$\frac{dV'-dV}{dV} = \operatorname{Tr}\{u_{ij}\} = u_{ii}\left(=\sum_{i}u_{ii}\right).$$
(7.5)



Рис. 7.1: Выделенный объем V в упругом теле.

Рассмотрим какой-либо выделенный объем V в рассматриваемом теле (физической среде), рис. 7.1. В равновесии равнодействующая сил, приложенных к этому объему V равна нулю. Отклонение от равновесия приводит к появлению внутренних сил (как говорят, *напряжений*), стремящихся вернуть тело в равновесное состояние. Эти силы связаны со взаимодействием атомов друг с другом, они – короткодействующие, т.е. радиус действия составляет несколько постоянных решетки. Могут быть исключения, например, силы связанные с появлением диэлектрической поляризации, о них речь пойдет отдельно в конце лекции. Пока мы останемся в рамках короткодействия (или, как еще говорят, близкодействия), и запишем равнодействующую сил, действующих на интересующий нас объем, в виде

$$\boldsymbol{F} = \int_{V} dV \boldsymbol{f}(\boldsymbol{r}), \qquad (7.6)$$

где f(r) – плотность силы (сила, действующая на единицу объема). Однако, раз имеет место короткодействие сил, то интеграл (7.6) должен определяться исключительно поверхностью (на данный объем действуют окружающие части тела, все внутренние силы сокращаются по третьему закону Ньютона). Из теории функций нескольких переменных известно, что такое возможно тогда и только тогда, когда каждая компонента f является координатной производной некоторой функции. Поэтому запишем

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}.\tag{7.7}$$

О. Тензор σ_{ij} называют *тензором напряжений* (stress tensor).

Отметим, что в интеграле (7.6) мы считаем деформации малыми, поэтому $d\mathbf{r}$ и $d\mathbf{r}'$ не различаем.

Тензор σ_{ij} можно выбрать симметричным

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}.$$

Нас будет интересовать динамика среды, поэтому необходимо рассчитать работу сил напряжений при деформации. Рассмотрим бесконечно малую деформацию du_{ij} характеризуемую вектором деформации du с компонентами du_i . Работа внутренних сил dR записывается как¹

$$\int dV dR = \int dV f_i du_i = \int dV \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} du_i$$

Интегрируя по частям имеем

$$\int dV dR = \int dS_j \sigma_{ij} du_i - \int dV \sigma_{ij} \frac{\partial du_i}{\partial x_j} = -\int dV \sigma_{ij} du_{ij}.$$

¹Здесь и далее для простоты мы пренебрегаем различием между изотермическим и адиабатическим процессом, т.е. эффектами теплового расширения тел.

Интеграл по поверхности выпадает, если к телу не приложено внешних сил. Итак,

$$dR = -\sigma_{ij} du_{ij}. \tag{7.8}$$

Если деформации не бесконечно малые и σ_{ij} зависит от u_{ij} (связь между ними, конечно, есть, см. ниже), то работу при деформации среды можно записать в виде

$$R = -\int \sigma_{ij} du_{ij}.$$
 (7.9)

О. Отметим, что деформации называют *упругими*, если после снятия напряжений среда возвращается к исходному состоянию. Упругие деформации обратимы ($\sigma_{ij} \rightarrow 0$, значит $u_{ij} \rightarrow 0$). **О.** Деформации называют *пластическими*, если после снятия напряжений смещения остаются. На атомном уровне в среде возникают дефекты, в основном, дислокации.

Перейдем теперь к связи между напряжениями и деформациями. Для малых упругих деформаций имеет место закон Гука

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm}, \tag{7.10}$$

где **О.** λ_{iklm} – тензор модулей упругости.

Подставляя (7.10) в (7.9) имеем

$$R = -\frac{1}{2}\lambda_{iklm}u_{ik}u_{lm}.$$
(7.11)

Изменение внутренней энергии при деформации

$$\Phi = \frac{1}{2} \lambda_{iklm} u_{ik} u_{lm}. \tag{7.12}$$

Здесь уместна аналогия со школьной физикой: при деформации пружины на x возвращающая сила $F_x = -\lambda x$, а потенциальная энергия пружины $\Phi = \lambda x^2/2$.

7.2 Модули упругости. Примеры

7.2.1 Изотропная среда

Очень часто нам будет требоваться простая модель изотропной среды (точечная группа *K*, см. лекцию 5). Легко убедиться, что в изотропных

средах среди компонент тензора модулей упругости λ_{iklm} есть лишь две независимые компоненты. Действительно, из компонент симметричного тензора σ_{ik} (u_{ik}) можно составить инвариант (неприводимое представление \mathscr{D}_0)

$$\operatorname{Tr}\{\sigma\} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} \quad (\operatorname{Tr}\{u\}),$$

а остальные компоненты преобразуются по неприводимому представлению \mathscr{D}_2 , их можно записать, исключив явным образом инвариантный след тензора, так

$$\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\operatorname{Tr}\{\sigma\} \quad \left(u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\operatorname{Tr}\{u\}\right).$$



Рис. 7.2: Всестороннее сжатие (a) и сдвиг (b).

Соответственно, можно составить лишь две связи, одна из которых соответствует всестороннему сжатию, а другая - сдвиговой деформации, см. рис. 7.2:

$$\operatorname{Tr}\{\sigma\} = K \operatorname{Tr}\{u\}, \quad \sigma_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik} \operatorname{Tr}\{\sigma\} = 2\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik} \operatorname{Tr}\{u\}\right). \quad (7.13)$$

О. *К* – модуль всестороннего сжатия, *µ* – модуль сдвига. Энергия записывается в виде

$$\Phi = \frac{K}{2} \left(\text{Tr}\{u\} \right)^2 + \mu \left(u_{lm} - \frac{1}{3} \delta_{lm} \,\text{Tr}\{u\} \right)^2 = \frac{\lambda}{2} u_{ii}^2 + \mu u_{ij}^2.$$
(7.14)

О. Величины λ и μ называют коэффициентами Ламэ, при этом

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu.$$

Вводят еще два определения:

О. Модуль растяжения или модуль Юнга

$$E = \frac{9K\mu}{3K+\mu}.$$

О. Коэффициент Пуассона

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu}.$$

Эти величины имеют простой физический смысл в случае однородных деформаций. Модуль Юнга связывает растяжение стержня (длинное и тонкое тело) с силой p, действующей на единицу площади поверхности, $u_{zz} = p/E$. Коэффициент Пуассона описывает отношение поперечного сжатия к продольному растяжению: $u_{xx} = u_{yy} = -\sigma u_{zz}$.

Важно отметить, что условие устойчивости среды по отношению к деформациям требует

$$K > 0, \quad \mu > 0.$$

При этом $-1 < \sigma < 1/2$. Тела, у которых $\sigma < 0$ (утолщаются при продольном растяжении) называют ауксетиками (auxetics). Сейчас такие материалы стали весьма популярны (но они редки).

7.2.2 Кубический кристалл

Проанализируем связь между σ и u на примере точечной группы T_d (для группы O_h результат будет тем же). Комбинации компонент тензоров второго ранга можно расклассифицировать по неприводимым представлениям группы T_d согласно (оси x, y, z – кубические, т.е. [100], [010], [001]):

$$A_1: \quad \text{Tr}\{u\},$$

 $E: \quad \sqrt{3}(u_{xx} - u_{yy}) \quad \text{м} \quad 2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy}$
 $F_2: \quad u_{xy}, u_{xz}, u_{yz}$

Поэтому есть три независимых модуля упругости. Их часто записывают как λ_{xxxx} , λ_{xxyy} и λ_{xyxy} . Энергию можно записать в виде

$$\Phi = \frac{\lambda_{xxxx}}{2} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + \lambda_{xxyy} (u_{xx}u_{yy} + u_{xx}u_{zz} + u_{yy}u_{zz}) + 2\lambda_{xyxy} (u_{xy}^2 + u_{xz}^2 + u_{yz}^2). \quad (7.15)$$

Можно проверить, что переход к изотропному пределу осуществляется при

$$\lambda_{xxxx} - \lambda_{xxyy} - 2\lambda_{xyxy} \to 0.$$

При этом $\mu = \lambda_{xyxy}, \lambda = \lambda_{xxxx} = \lambda_{xxyy} + 2\lambda_{xyxy}.$

Лекция 8

Колебания кристаллических решеток в континуальном пределе

На прошлой лекции были введены основные понятия теории упругости. Применим их к исследованию колебаний в длинноволновом приближении.

8.1 Акустические моды

Запишем уравнение движения (второй закон Ньютона) для элемента объема упругой среды в виде

$$\rho \ddot{\boldsymbol{u}} = \boldsymbol{f} \quad \Rightarrow \quad \rho \ddot{\boldsymbol{u}}_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i}.$$
(8.1)

Здесь ρ – плотность среды, \boldsymbol{u} – вектор смещения, а плотность силы \boldsymbol{f} выражена через тензор напряжений (7.7). Поскольку согласно закону Гука

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl} u_{kl},$$

где u_{kl} – компоненты тензора деформаций, то (считая среду однородной мы выносим упругие модули из-под координатных производных)

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \lambda_{ijkl} \frac{\partial u_{kl}}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \lambda_{ijkl} \left(\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} + \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \right).$$

Тензор упругих модулей симметричен по отношению к перестановке последних двух индексов, поэтому первое и второе слагаемые в круглых скобках дают один и тот же вклад в итоговый ответ. Таким образом, мы получаем уравнения распространения упругих волн в среде

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \lambda_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_k}.$$
(8.2)

Естественно подставить в это уравнение плоскую монохроматическую волну, см. лекцию 2:

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u}_0 e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega t},\tag{8.3}$$

где q – волновой вектор, ω – частота. Мы получаем систему алгебраических уравнений

$$\rho\omega^2 u_{0,i} = \lambda_{ijkl} q_j q_k u_{0,l}, \qquad (8.4a)$$

условием разрешимости которой служит равенство нулю детерминанта

$$\left|\left|\rho\omega^2\delta_{il} - \lambda_{ijkl}q_jq_k\right|\right| = 0.$$
(8.4b)

Эти уравнения можно сравнить с уравнениями (6.9) и (6.11), полученными на лекции (6) при произвольных q. Наши "новые" уравнения, описывающие колебания сплошных сред, верны, конечно, при $qa_0 \ll 1$.

Видно, что уравнение (8.4b) дает три колебательные моды, причем поляризация колебаний (направление вектора u) зависит от направления q и от номера ветви. Отметим, что отношение

$$\frac{\omega^2}{q^2}$$

не зависит от абсолютной величины волнового вектора (оно определяется q/q и номером ветви), поэтому дисперсия упругих колебаний – линейная.

Проанализируем акустические колебания в двух важных случаях: изотропной среды и кубического кристалла.

8.1.1 Колебания изотропной среды

В изотропной среде из вторых производных вектора u по координатам можно составить вектор двумя способами

$$\Delta \boldsymbol{u}$$
 и grad div \boldsymbol{u}

(в качестве второй комбинации можно было бы взять rot rot u). Поэтому волновое уравнение можно записать в виде (мы не доказываем связь между коэффициентами и соответствующими параметрами теории упругости, это сделано, например, в [10])

$$\rho \ddot{\boldsymbol{u}} = \frac{E}{2(1+\sigma)} \Delta \boldsymbol{u} + \frac{E}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} \operatorname{grad} \operatorname{div} \boldsymbol{u}.$$
(8.5)

Напомним, что E и σ это модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

Пусть направление волнового вектора фиксировано, $\boldsymbol{q} \parallel x$. Тогда моды, где $\boldsymbol{u} \parallel x$ и $\boldsymbol{u} \perp x$, расцепляются.

О. Волна с $\boldsymbol{u} \parallel \boldsymbol{q}$ называется *продольной*. Такие колебания описываются уравнением

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = c_l^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2},\tag{8.6}$$

где продольная скорость звука

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}.$$
(8.7)

О. Волна с $u \perp q$ называется *поперечной*. Такие колебания описываются уравнением

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = c_t^2 \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2},\tag{8.8}$$

где поперечная скорость звука

$$c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}.$$
(8.9)

Здесь уместна аналогия с электродинамикой. Электромагнитное поле тоже описывается вектором, например, векторным потенциалом **A**. Однако, как известно, продольных электромагнитных волн не бывает. Звуковые волны бывают как продольными, так и поперечными.

Отметим, что в поперечной волне $\boldsymbol{u} \perp \boldsymbol{q}$, поэтому div $\boldsymbol{u} \equiv 0$. Однако, по определению,

div
$$u = \sum_{i} \frac{\partial u}{\partial x_{i}} = u_{ii} = \operatorname{Tr}\{u\}.$$

Из материала предыдущей лекции следует, что изменение объема при деформации пропорционально $Tr\{u\}$, см. формулу (7.5). Поэтому при поперечных колебаниях объем не меняется.

В продольной волне, напротив, div $\boldsymbol{u} \neq 0$, поэтому продольные колебания сопровождаются сжатиями и растяжениями среды. Отметим, что в газах могут быть только продольные волны (формально, в газах модуль сдвига $\mu = 0$, поэтому $c_t = 0$, отсутствие сдвиговых деформаций очевидно из физических соображений).

Дисперсионное уравнение, соответствующее формуле (8.5), можно записать в немного другом виде. Будем рассматривать фонон – квант смещения (формальная процедура вторичного квантования будет проведена далее, сейчас нам важно лишь воспользоваться дуализмом волначастица, см. лекцию 2) – как квазичастицу, описываемую векторной волновой функцией u(r, t). Такая частица ведет себя как частица со спином (угловым моментом) L = 1. Действительно, компоненты вектора преобразуются по неприводимому представлению \mathcal{D}_1 группы K. Введем три базисные матрицы L_x , L_y , L_z операторов компонент углового момента 1 (в базисе $L_z = 1, 0, -1$):

$$\hat{L}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2}\\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i/\sqrt{2} & 0\\ i/\sqrt{2} & 0 & -i/\sqrt{2}\\ 0 & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (8.10)$$
$$\hat{L}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

В декартовом базисе (нам удобнее записывать смещения именно в нем) матрицы имеют несколько более сложный вид

$$\hat{L}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mathbf{i} \\ 0 & \mathbf{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{i} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\mathbf{i} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_z = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{i} & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Волновое уравнение можно построить методом инвариантов, учитывая, что инвариантами являются $q^2 \hat{I}$ (единичную матрицу 3×3 обозначаем \hat{I}) и $(\boldsymbol{q} \cdot \hat{\boldsymbol{L}})^2$ (такой подход и его применения подробно изложены в методической заметке С.В. Гупалова [11]):

$$\omega^2 \hat{I} \boldsymbol{u} = \left[c_l^2 q^2 \hat{I} + (c_t^2 - c_l^2) (\boldsymbol{q} \cdot \hat{\boldsymbol{L}})^2 \right] \boldsymbol{u}.$$
(8.11)

8.1.2 Колебания кубического кристалла

Напомним, что в кубическом кристалле есть три модуля упругости. Вводят следующие обозначения (оси x, y, z – кубические, $x \parallel [100], ...$):

$$\lambda_1 = \lambda_{xxxx}, \quad \lambda_2 = \lambda_{xxyy}, \quad \lambda_3 = \lambda_{xyxy}. \tag{8.12}$$

В кубическом кристалле соответствующих инвариантов 3:

$$q^{2}\hat{I}, \quad q_{x}^{2}\hat{L}_{x}^{2} + q_{y}^{2}\hat{L}_{y}^{2} + q_{z}^{2}\hat{L}_{z}^{2}, \quad q_{x}q_{y}\{\hat{L}_{x}\hat{L}_{y}\} + q_{x}q_{z}\{\hat{L}_{x}\hat{L}_{z}\} + q_{y}q_{z}\{\hat{L}_{y}\hat{L}_{z}\},$$

где мы ввели обозначение для симметризованного произведения операторов $\{L_i L_j\} = (L_i L_j + L_j L_i)/2$. Волновое уравнение принимает вид (в коэффициентах можно убедится непосредственным расчетом [10]):

$$\rho\omega^{2}\hat{I}\boldsymbol{u} = \left[\lambda_{1}q^{2}\hat{I} + (\lambda_{3} - \lambda_{1})(q_{x}^{2}\hat{L}_{x}^{2} + q_{y}^{2}\hat{L}_{y}^{2} + q_{z}^{2}\hat{L}_{z}^{2}) - 2(\lambda_{2} + \lambda_{3})(q_{x}q_{y}\{\hat{L}_{x}\hat{L}_{y}\} + q_{x}q_{z}\{\hat{L}_{x}\hat{L}_{z}\} + q_{y}q_{z}\{\hat{L}_{y}\hat{L}_{z}\})\right]\boldsymbol{u}.$$
 (8.13)

Если волна распространяется вдоль кубической оси, например, $q \parallel z$, то третий член в (8.13) роли не играет, и есть невырожденная продольная мода с $\boldsymbol{u} \parallel q \parallel z$ и скоростью звука

$$c_l = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\rho}},$$

и двукратно вырожденная поперечная мода с $\boldsymbol{u} \perp \boldsymbol{q} \parallel \boldsymbol{x}$ или \boldsymbol{y} :

$$c_t = \sqrt{\frac{\lambda_3}{\rho}}.$$

В общем случае дисперсионное уравнение сложное (третьего порядка в общем случае, но если q лежит в плоскости типа (001), то второго), и моды нельзя делить на продольные и поперечные. Такая же ситуация реализуется в структурах более низкой симметрии.

Характерные скорости звука в кристалле $(1...10) \times 10^5$ cm/s (в воздухе $c \approx 3.3 \times 10^4$ cm/s, т.е. на порядок медленнее).

8.2 Оптические колебания в континуальном пределе

Пока мы проанализировали лишь 3 моды акустических колебаний, частоты которых $\omega \propto q$ в длинноволновом пределе. Описание материальной среды в рамках теории упругости позволяет получить лишь эти моды, поскольку акустическим колебаниям соответствует смещение центра масс элементарной ячейки. Однако, в сложных решетках с *s* атомами в элементарной ячейке есть еще 3s - 3 моды, частоты которых не обнуляются в пределе малых *q*, они соответствуют относительному движению атомов, см. выражение (6.15).

Оптические моды тоже можно описывать в приближении сплошной среды. Проиллюстрируем это на примере кубического кристалла с двумя атомами в элементарной ячейке (пример, NaCl). Обобщение на более сложную ситуацию практически тривиально.

Решетку кристалла с s = 2 атомами в элементарной ячейке можно описывать как две подрешетки, вставленные одна в другую (см. лекцию 1). Для длинноволновых колебаний $q \to 0$ смещения слабо зависят от координат, поэтому можно ввести векторы смещения подрешеток u_1 (первой) и u_2 (второй). Так как центр масс элементарной ячейки неподвижен, то

$$M_1\boldsymbol{u}_1 + M_2\boldsymbol{u}_2 = 0,$$

где $M_{1,2}$ массы соответствующих атомов. Оптические колебания описываются вектором относительного смещения подрешеток

$$\boldsymbol{w} = \boldsymbol{u}_1 - \boldsymbol{u}_2. \tag{8.14}$$



Рис. 8.1: Относительные смещения ионов в решетке.

Во многих случаях (это очевидно на примере ионного кристалла NaCl, см. одномерную схему на рис. 8.1) относительное смещение подрешеток

нарушает локальный баланс зарядов и приводит к возникновению дипольных моментов в решетке – диэлектрической поляризации среды **P**. Ее можно представить в виде

$$\boldsymbol{P} = \frac{e^*}{v_0} \boldsymbol{w},\tag{8.15}$$

где v_0 – объем элементарной ячейки, e^* – эффективный заряд иона (параметр теории). Таким образом, возникают дальнодействующие силы (в отличие от короткодействующих сил, обсуждавшихся выше) электромагнитной природы, стремящиеся вернуть подрешетки в равновесное положение.

Учтем возникающие дальнодействующие силы. Для этого мы будем решать совместно уравнения Максвелла, описывающие распространение электромагнитного поля, и уравнение гармонического осциллятора, описывающее механические колебания двух подрешеток относительно друг друга. Уравнение для относительного смещения подрешеток можно записать как

$$\mu \ddot{\boldsymbol{w}} + \mu \omega_0^2 \boldsymbol{w} = e^* \boldsymbol{E},$$

где $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ – приведенная масса двух атомов, ω_0 – "затравочная" частота колебаний (найденная в пренебрежении дальнодействием), **E** электрическое поле, возникающее в системе. Удобно перейти от **w** к поляризации **P** с помощью (8.15) и записать

$$\ddot{\boldsymbol{P}} = -\omega_0^2 \boldsymbol{P} + d^2 \boldsymbol{E}, \quad d^2 = \frac{(e^*)^2}{v_0 \mu}.$$
 (8.16)

Дополним (8.16) уравнением Максвелла

$$\operatorname{div} \boldsymbol{D} = 0, \tag{8.17}$$

где индукция электромагнитного поля

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_{\infty} \boldsymbol{E} + 4\pi \boldsymbol{P}. \tag{8.18}$$

Здесь ε_{∞} учитывает все остальные вклады в поляризацию среды (в первую очередь, электроны, а также другие оптические колебательные моды, если s > 2). Смысл нижнего индекса ∞ станет ясен совсем скоро.

Будем искать \boldsymbol{P} в виде $\boldsymbol{P}_0 \exp(i\boldsymbol{qr} - i\omega t)$. Очевидно, что \boldsymbol{E} и \boldsymbol{D} имеют такую же координатную и временную зависимость и направлены туда же, куда и \boldsymbol{P} .

• Если $P_0 \perp q$ (таких мод две), то div P = 0, и уравнение (8.17) выполнено автоматически при E = 0. Для таких мод, называемых *поперечными*, частота

$$\omega_{TO} \equiv \omega_0, \tag{8.19}$$

и дальнодействие для них не важно.

• В *продольной* моде $P_0 \parallel q$ и уравнение (8.17) можно удовлетворить, положив

$$\boldsymbol{E} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_{\infty}} \boldsymbol{P}.$$
 (8.20)

Тогда уравнение для поляризации (8.16) принимает вид

$$\omega^2 \boldsymbol{P}_0 = \omega_0^2 \boldsymbol{P}_0 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_\infty} \boldsymbol{P}_0, \qquad (8.21)$$

поэтому частота продольной оптической моды колебаний решетки

$$\omega_{LO} \equiv \sqrt{\omega_0^2 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_\infty}}.$$
(8.22)

Типичные энергии оптических фононов лежат в диапазоне десятковсотен meV. Обычно второе слагаемое под корнем в (8.22) значительно меньше первого. В GaAs: $\hbar\omega_{TO} \approx 33$ meV, $\hbar\omega_{LO} \approx 36$ meV. Такие колебания решетки можно возбуждать электрическим полем – светом, поэтому их называют оптическими.

О. Разность частот

.

$$\omega_{LT} = \omega_{L0} - \omega_{TO} \approx \frac{2\pi d^2}{\varepsilon_\infty \omega_{TO}}$$

называют продольно-поперечным расщеплением.

Отметим, что с учетом уравнения (8.16) можно записать связь между D и E в обычном виде

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon(\omega)\boldsymbol{E},$$

где

$$\varepsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi d^2}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$
(8.23)

При $\omega \to \infty$ проницаемость $\varepsilon \to \varepsilon_\infty,$ а при $\omega = 0$

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_0 = \epsilon_\infty + \frac{4\pi d^2}{\omega_0^2}.$$

Легко видеть, что (напоминаем, $\omega_0 = \omega_{TO}$)

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = 1 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_\infty \omega_0^2} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}.$$
(8.24)

Это выражение называют соотношением Лиддена-Сакса-Теллера (Lyddane-Sachs-Teller relation).

Лекция 9

Фононы в кристаллах

Мы завершили анализ мод колебаний в рамках классической механики. Проквантуем теперь колебания решетки и применим полученные результаты к расчету такой важной величины как теплоемость кристалла.

9.1 Фононы: вторичное квантование

Согласно лекции 6, если искать смещения атомов в виде

$$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h} = \frac{1}{\sqrt{M_{h}}} \boldsymbol{B}^{h}(\boldsymbol{q}) \exp\left[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} - \omega t)\right], \qquad (9.1)$$

где вектор a_n определяет положение элементарной ячейки (1.2) и (6.1), M_h – масса соответствующего атома, q – квазиволновой вектор, то классические уравнения движения атомов сводятся к системе из h уравнений

$$\omega^2 B^h_{\alpha}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{h}'\beta} D^{hh'}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) B^{h'}_{\beta}(\boldsymbol{q}), \qquad (9.2)$$

где

$$D_{\alpha\beta}^{hh'}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_h M_{h'}}} \sum_{\boldsymbol{n}'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} h & h' \\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} \exp\left[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{a_n} - \boldsymbol{a_{n'}})\right].$$
(9.3)

Условия разрешимости системы дают зависимости $\omega \equiv \omega_i(\mathbf{q})$: из них 3 акустические, а 3s - 3 (s – число атомов в элементарной ячейке) оптические ветви колебаний решетки (i нумерует ветви колебаний). Все колебательные моды кристалла нумеруются индексом i (ветви колебаний) и \mathbf{q}

Фононы в кристаллах



Рис. 9.1: Эквидистантный спектр гармонического осциллятора.

– квазиволновым вектором. Далее будем считать, что на границах кристалла наложены условия Борна-Кармана (см. подробности в лекции 2).

На классическом языке при заданном q кристалл характеризуется 3s нормальными модами колебаний. Каждая мода – гармонический осциллятор с частотой $\omega_i(q)$. Динамика осциллятора описывается его (комплексной) амплитудой, см. лекцию 2. На квантовомеханическом языке каждый гармонический осциллятор может быть описан номером уровня n, см. рис. 9.1, энергия которого есть

$$\hbar\omega_i(\boldsymbol{q})\left(n+\frac{1}{2}\right).\tag{9.4}$$

Таким образом, согласно корпускулярно-волновому дуализму каждой моде колебаний решетки можно сопоставить квазичастицу – фонон. Гамильтониан кристалла (по существу – энергия колебательных степеней свободы решетки) может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \hbar \omega_i(\boldsymbol{q}) \left(\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \right), \qquad (9.5)$$

где $\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger}$ – оператор рождения фонона (повышения номера уровня гармонического осциллятора, рис. 9.1), а $\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}$ – оператор уничтожения фонона (понижения номера уровня гармонического осциллятора); $b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger}b_{i,\boldsymbol{q}}$ – оператор числа частиц. Эти операторы удовлетворяют коммутационным соотношениям (подробности далее в разд. 9.2)

$$[\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}, \hat{b}_{i',\boldsymbol{q}'}^{\dagger}] = \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}} \hat{b}_{i',\boldsymbol{q}'}^{\dagger} - \hat{b}_{i',\boldsymbol{q}'}^{\dagger} \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}} = \delta_{i,i'} \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'}.$$
(9.6)

Операторы, относящиеся к разным модам, коммутируют, а для одной и той же моды (и одного и того же волнового вектора q) соответствующий коммутатор равен 1. Поэтому фононы являются бозонами.

Приведем выражения для матричных элементов операторов $b_{i,q}$, $b_{i,q}^{\dagger}$.

$$\langle n_{i,\boldsymbol{q}} - 1 | b_{i,\boldsymbol{q}} | n_{i,\boldsymbol{q}} \rangle = \sqrt{n_{i,\boldsymbol{q}}}, \quad \langle n_{i,\boldsymbol{q}} + 1 | b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} | n_{i,\boldsymbol{q}} \rangle = \sqrt{n_{i,\boldsymbol{q}} + 1}.$$
 (9.7)

Здесь $|n_{i,q}\rangle$ – состояние с $n_{i,q}$ фононами в данной моде (т.е. состояние, в котором соответствующий гармонический осциллятор находится на уровне с номером $n_{i,q}$).

Коротко прокомментируем вклад $\sum_{i,q} \hbar \omega_{i,q}/2$ в энергию кристалла, формулы (9.4) и (9.5), который не зависит от чисел заполнения фононных мод. Этот вклад имеет квантовую природу и описывает энергию "нулевых" колебаний кристалла, когда каждый гармонический осциллятор находится на основном уровне. Часто этот вклад исключают из полной энергии.

9.2 (*) Технические детали

. .

Пользуясь формулой (9.1), запишем смещение атомов, вызванное колебаниями решетки, в виде

$$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^{h}(t) = \sum_{i} \sum_{\boldsymbol{q}} b_{i,\boldsymbol{q}} \boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q}) \exp\left[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} - \omega_{i}(\boldsymbol{q})t)\right] \\ + b_{i,\boldsymbol{q}}^{*}[\boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q})]^{*} \exp\left[-\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} - \omega_{i}(\boldsymbol{q})t)\right], \quad (9.8)$$

где мы явно выписали смещения в вещественном виде и представили векторы в следующем нормированном виде:

$$\boldsymbol{B}^{h}(\boldsymbol{q}) = \sqrt{M_{h}} b_{i,\boldsymbol{q}} \boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q}).$$
(9.9)

Комплексные величины $b_{i,q}$ играют роль амплитуд колебаний.

О. По определению, векторы $e_i^h(q)$ называют векторами поляризации колебаний. Будем считать, что для них выполнены условия нормировки:

$$\sum_{h} \frac{M_{h}}{M} \boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q}) \left[\boldsymbol{e}_{i'}^{h}(\boldsymbol{q}) \right]^{*} = \delta_{ii'}, \quad M = \sum_{h} M_{h}, \quad (9.10)$$

M– масса элементарной ячейки. Наложим на векторы
 ${\boldsymbol e}$ дополнительное условие

$$\left[\boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q})\right]^{*} = \boldsymbol{e}_{i}^{h}(-\boldsymbol{q}), \qquad (9.11)$$

легко видеть, что это условие не противоречит уравнениям движения.

Согласно (6.3) и (6.6) энергия кристалла как функция смещений атомов записывается в виде

$$E(\{\dot{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^{h}\}) = \sum_{\boldsymbol{n},h,\alpha} \frac{M_{h}(\dot{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h})^{2}}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{n},\boldsymbol{n}',\alpha\\h,h',\beta}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} h & h'\\ \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}' \end{pmatrix} u_{\boldsymbol{n},\alpha}^{h} u_{\boldsymbol{n}',\beta}^{h}.$$
(9.12)

Перепишем энергию через новые переменные $b_{i,\boldsymbol{q}}$. Кинетическая энергия записывается как

$$K = \sum_{n,h,\alpha} \frac{M_h(\dot{u}_{n,\alpha}^h)^2}{2}$$

= $\sum_{n,h} \frac{M_h}{2} \sum_{ii',qq'} [-i\omega_i(q)] \{ e_i^h(q) b_{i,q} e^{i(qa_n - \omega_i(q)t)} - [e_i^h(q)]^* b_{i,q}^* e^{-i(qa_n - \omega_i(q)t)} \}$
[$-i\omega_{i'}(q')] \{ e_{i'}^h(q') b_{i',q'} e^{i(q'a_n - \omega_{i'}(q')t)} - [e_{i'}^h(q')]^* b_{i',q'}^* e^{-i(q'a_n - \omega_{i'}(q')t)} \}$
(9.13)

Суммирование по i' выполняем с помощью нормировочного соотношения (9.10), а сумму по n выполняем с помощью известной нам формулы $\sum_{n} \exp(iqa_n) = \mathcal{N}\delta_{q,0} (\mathcal{N}$ – число элементарных ячеек в нормировочном объеме кристалла). При этом суммы вида

$$\sum_{h,i'\boldsymbol{q}'} M_h \boldsymbol{e}_i^h(\boldsymbol{q}) b_{i,\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_n - \omega_i(\boldsymbol{q})t)} [\boldsymbol{e}_{i'}^h(\boldsymbol{q}')]^* b_{i',\boldsymbol{q}'}^* e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{q}'\boldsymbol{a}_n - \omega_{i'}(\boldsymbol{q}')t)} = \mathcal{N}M |b_{i,\boldsymbol{q}}|^2,$$

вычисляются тривиально, а в суммах вида

$$\sum_{h,i'\boldsymbol{q}'} M_h \boldsymbol{e}_i^h(\boldsymbol{q}) b_{i,\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_n - \omega_i(\boldsymbol{q})t)} \boldsymbol{e}_{i'}^h(\boldsymbol{q}') b_{i',\boldsymbol{q}'} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}'\boldsymbol{a}_n - \omega_{i'}(\boldsymbol{q}')t)}$$
$$= \mathcal{N} \sum_{h,i'} M_h \boldsymbol{e}_i^h(\boldsymbol{q}) b_{i,\boldsymbol{q}} e^{-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} \boldsymbol{e}_{i'}^h(-\boldsymbol{q}) b_{i',-\boldsymbol{q}} e^{-\mathrm{i}\omega_{i'}(-\boldsymbol{q})t}$$

пользуемся четностью дисперсии $\omega_{i'}(-q) = \omega_{i'}(q)$, формула (6.12), и соотношением (9.11), позволяющим заменить вектор поляризации $e_{i'}^h(-q)$ на $[\boldsymbol{e}_{i'}^h(\boldsymbol{q})]^*$, после чего суммирование по i' снова оказывается тривиальным:

$$\mathcal{N}\sum_{h,i'} M_h \boldsymbol{e}_i^h(\boldsymbol{q}) b_{i,\boldsymbol{q}} e^{-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} [\boldsymbol{e}_{i'}^h(\boldsymbol{q})]^* b_{i',-\boldsymbol{q}} e^{-\mathrm{i}\omega_{i'}(\boldsymbol{q})t} = \mathcal{N} M b_{i,\boldsymbol{q}} e^{-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} b_{i,-\boldsymbol{q}} e^{-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t}.$$

Тогда

$$K = \sum_{\boldsymbol{q},i} \frac{M\omega_i^2(\boldsymbol{q})}{2} \mathcal{N} |b_{i,\boldsymbol{q}} e^{-i\omega_i(\boldsymbol{q})t} - b^*_{i,-\boldsymbol{q}} e^{i\omega_i(\boldsymbol{q})t}|^2.$$
(9.14)

Потенциальная энергия вычисляется аналогично, причем удобно воспользоваться тем, что векторы $e_i(q)$ – собственные векторы матрицы $D^{hh'}_{\alpha\beta}\sqrt{M_hM'_h}$ [это видно из уравнений (9.2), (9.3) и (9.9)]. В результате

$$\Phi = \sum_{\boldsymbol{q},i} \frac{M\omega_i^2(\boldsymbol{q})}{2} \mathcal{N} |b_{i,\boldsymbol{q}} e^{-i\omega_i(\boldsymbol{q})t} + b^*_{i,-\boldsymbol{q}} e^{i\omega_i(\boldsymbol{q})t}|^2, \qquad (9.15)$$

Окончательно, энергия принимает вид

$$E = \sum_{\boldsymbol{q},i} M\omega_i^2(\boldsymbol{q})\mathcal{N}(b_{i,\boldsymbol{q}}b_{i,\boldsymbol{q}}^* + b_{i,\boldsymbol{q}}^*b_{i,\boldsymbol{q}}).$$
(9.16)

Таким образом, энергия распадается на сумму независимых вкладов от каждой нормальной моды i, q. Фактически, мы перешли от смещений атомов \boldsymbol{u}_n^h к нормальным модам колебаний $b_{i,q}$. Вклад в энергию от каждой нормальной моды имеет вид энергии гармонического осциллятора, причем, как видно из формул (9.14) и (9.15), величины

$$x_{i,\boldsymbol{q}} = b_{i,\boldsymbol{q}} \exp\left[-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t\right] + b^*_{i,-\boldsymbol{q}} \exp\left[\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t\right]$$
(9.17a)

И

$$v_{i,\boldsymbol{q}} = -\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})\{b_{i,\boldsymbol{q}}\exp\left[-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t\right] - b^*_{i,-\boldsymbol{q}}\exp\left[\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t\right]\} \equiv \dot{x}_{i,\boldsymbol{q}},\qquad(9.17\mathrm{b})$$

играют роль координаты и скорости данного гармонического осциллятора, соответственно.

Несложно теперь перейти к описанию колебаний решетки в представлении вторичного квантования: как и для обычного гармонического осциллятора введем операторы повышения (оператор рождения фонона)

$$\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} = \left(\frac{\hbar}{2\mathcal{N}M\omega_{i}(\boldsymbol{q})}\right)^{-1/2} b_{i,\boldsymbol{q}}^{*} \equiv \left(\frac{\hbar}{2\rho\mathcal{V}\omega_{i}(\boldsymbol{q})}\right)^{-1/2} b_{i,\boldsymbol{q}}^{*}, \qquad (9.18a)$$

и оператор понижения (оператор уничтожения фонона)

$$\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}} = \left(\frac{\hbar}{2\mathcal{N}M\omega_i(\boldsymbol{q})}\right)^{-1/2} b_{i,\boldsymbol{q}} = \left(\frac{\hbar}{2\rho\mathcal{V}\omega_i(\boldsymbol{q})}\right)^{-1/2} b_{i,\boldsymbol{q}}.$$
(9.18b)

Здесь \mathcal{V} – нормировочный объем, который входит в граничные условия Борна-Кармана. Обратим внимание на то, что $\rho \mathcal{V} = \mathcal{N}M$ – масса кристалла,

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\boldsymbol{q})\mathcal{V}}}$$

– осцилляторная длина, соответствующая колебаниям кристалла. При этом классическое выражение для энергии (9.16) переходит в квантовомеханическую формулу (9.5). Поскольку операторы $\hat{b}_{i,q}$, $\hat{b}_{i,q}^{\dagger}$ построены через операторы координаты и скорости также, как операторы повышения и понижения для гармонического осциллятора, то их коммутационное соотношение (9.6) очевидно, в этом можно убедиться прямым расчетом.

Такой переход позволяет выразить смещение (в представлении вторичного квантования – оператор смещения) через операторы рождения и уничтожения. Можно убедиться в том, что (подробности приведены, например, в томе 5 курса Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [12])

$$\hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^{h} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho \mathcal{V}\omega_{i}(\boldsymbol{q})}} \left(\boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q}) \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} - \mathrm{i}\omega_{i}(\boldsymbol{q})t} + \left[\boldsymbol{e}_{i}^{h}(\boldsymbol{q}) \right]^{*} \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} + \mathrm{i}\omega_{i}(\boldsymbol{q})t} \right).$$

$$(9.19)$$

Приведем полезные выражения для смещений центра масс элементарной ячейки (и для относительной координаты для двухатомной решетки) в пределе малых $qa_0 \ll 1$. В рамках теории упругости пишем вектор деформации в виде $\boldsymbol{u} \propto \boldsymbol{e}_i \exp(\mathrm{i} \boldsymbol{q} \boldsymbol{r} - \mathrm{i} \omega t)$, где i = 1, 2, 3 нумерует акустические моды, \boldsymbol{e}_i – единичный ($|\boldsymbol{e}_i|^2 = 1$) вектор поляризации. Оператор смещения [классическое смещение удовлетворяет уравнению (8.2)]

$$\hat{\boldsymbol{u}} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\boldsymbol{q})\mathcal{V}}} \left(\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} + \boldsymbol{e}_i^*(\boldsymbol{q})\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger}e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} \right). \quad (9.20)$$

Аналогично, для относительного смещения атомов в элементарной

ячейке двухатомного кристалла

$$\hat{\boldsymbol{w}} = \sum_{\tilde{i},\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_{\tilde{i}}(\boldsymbol{q})\mathcal{V}}} \left(\tilde{\boldsymbol{e}}_{\tilde{i}}(\boldsymbol{q}) \hat{b}_{\tilde{i},\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega_{\tilde{i}}(\boldsymbol{q})t} + \tilde{\boldsymbol{e}}_{\tilde{i}}^{*}(\boldsymbol{q}) \hat{b}_{\tilde{i},\boldsymbol{q}}^{\dagger} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r} + \mathrm{i}\omega_{\tilde{i}}(\boldsymbol{q})t} \right). \quad (9.21)$$

Здесь \tilde{i} нумерует оптические моды, $\tilde{e}_{\tilde{i}}(q) = e_{\tilde{i}}^1(q) - e_{\tilde{i}}^2(q)$ их векторы поляризации.

9.3 Статистика фононов

Рассмотрение колебаний решетки в виде набора квантов – фононов открывает возможности решения широкого круга задач, включая задачи о теплоемкости и теплопроводности кристаллов, тепловом расширении, взаимодействии колебаний решетки и электронных степеней свободы (электрон-фононное взаимодействие) и многие другие. Ключевым параметром здесь являются $n_{i,q}$ – числа заполнения фононных мод (или функция распределения фононов), характеризующие то, насколько возбуждены соответствующие осцилляторы. В рамках квантовой статистики числа заполнения даются стандартными выражениями

$$n_{i,\boldsymbol{q}} = \langle \hat{n}_{i,\boldsymbol{q}} \rangle = \langle b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} b_{i,\boldsymbol{q}} \rangle,$$

где угловые скобки обозначают как квантовомеханическое, так и статистическое усреднение.

Определим функцию распределения фононов в условиях термодинамического равновесия, когда кристалл находится при температуре T. Как известно из статистической физики отношение вероятностей того, что гармонический осциллятор с собственной частотой $\omega_i(q)$ находится на уровне N + 1 и на уровне N дается формулой

$$\frac{P_{i,\boldsymbol{q}}(N+1)}{P_{i,\boldsymbol{q}}(N)} = \exp{\left(-\frac{\hbar\omega_i(\boldsymbol{q})}{k_BT}\right)},$$

где k_B – постоянная Больцмана. Легко получить, что (подробности приведены, например, в томе 5 курса Ландау и Лифшица [12])

$$n_{i,\boldsymbol{q}} \equiv n[\hbar\omega_i(\boldsymbol{q})] = \sum_N NP_{i,\boldsymbol{q}}(N) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i(\boldsymbol{q})}{k_BT}\right) - 1}.$$
 (9.22)



Рис. 9.2: Распределение Планка.

О. Выражение (9.22) называют функцией распределения Планка. Схематически зависимость $n(\hbar\omega)$ показана на рис. 9.2.

Асимптотическое поведение функции распределения Планка:

$$n(\hbar\omega) \approx \begin{cases} k_B T/\hbar\omega, & \hbar\omega \ll k_B T, \\ \exp\left(-\hbar\omega/k_B T\right), & \hbar\omega \gg k_B T. \end{cases}$$
(9.23)

9.4 Теплоемкость кристаллов

Продемонстрируем мощь метода вторичного квантования и решим задачу о теплоемкости кристалла.

Для начала получим результат в рамках классического подхода и убедимся, что он не вполне адекватен. Как известно, на каждую степень свободы в классической физике приходится, в среднем, $k_BT/2$ кинетической энергии (теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы). У гармонического осциллятора средняя (по периоду) кинетическая и средняя потенциальная энергии равны, поэтому для кристалла, состоящего из одного моля атомов (число атомов равно числу Авогадро $N_A \approx 6 \times 10^{23}$) имеем для энергии решетки

$$\mathcal{E}_{cl} = 3N_A k_B T. \tag{9.24}$$

Фононы в кристаллах

Теплоемкость¹

$$C_{cl} = \frac{\partial \mathcal{E}_{cl}}{\partial T} = 3N_A k_B. \tag{9.25}$$

В рамках классического рассмотрения получилось, что теплоемкость не зависит от температуры. Это – закон Дюлонга и Пти (Dulong, Petit). Он приближенно выполняется при комнатной температуре (и при более высоких температурах, пока кристалл не расплавился), однако эксперимент показывает, что $C \to 0$ при $k_B T \to 0$.

Обращение в нуль теплоемкости при стремлении температуры к нулю – квантовый эффект. Получим общее выражение для теплоемкости, связанной с возбуждением фононов (электронный вклад будет проанализирован отдельно). Для этого воспользуемся выражением гамильтониана кристалла через операторы рождения и уничтожения фононов (9.5) и запишем энергию как

$$\mathcal{E} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \hbar \omega_i(\boldsymbol{q}) n[\hbar \omega_i(\boldsymbol{q})].$$
(9.26)

Мы пренебрегли вкладом нулевых колебаний, его можно устранить выбором начала отсчета энергии (и он, естественно, не зависит от температуры). Теплоемкость

$$C = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}.$$
(9.27)

Для дальнейшего разобъем сумму по фононам на сумму по оптическим и акустическим ветвям. Для расчета (точнее говоря, оценки) энергии, запасенной оптическими фононами, примем модель Эйнштейна, где считается, что для всех 3s - 3 оптических мод колебаний дисперсия отсутствует. Пусть, для простоты, частоты всех оптических фононов совпадают и равны ω_0 . Тогда для моля вещества (сумма по q даст просто количество элементарных ячеек, т.е. N_A/s)

$$\mathcal{E}_{opt} = 3(s-1)\frac{N_A}{s}\hbar\omega_0 n(\hbar\omega_0),$$

¹В отличие от газов, мы можем пренебречь различием между теплоемкостью при постоянном объеме и при постоянном давлении. Строго говоря, далее обсуждается теплоемкость при постоянном объеме.

Фононы в кристаллах

и согласно (9.27)

$$C_{opt} = 3(s-1)\frac{N_A}{s}k_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right) - 1\right]^2}.$$
 (9.28)

Для C_{opt} легко получить высокотемпературную и низкотемпературную асимптотики:

$$C_{opt} = 3(s-1)\frac{N_A}{s}k_B \begin{cases} 1, & k_B T \gg \hbar\omega_0, \\ \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right), & k_B T \ll \hbar\omega_0. \end{cases}$$

При высоких температурах теплоемкость постоянна (ясно, что классическая механика работает), а при низких – экспоненциально мала. Говорят, что при низких температурах оптические фононы вымораживаются.

При $k_B T \ll \hbar \omega_0$ принципиально важны акустические моды. Оценку теплоемкости можно выполнить в модели Дебая, считая что дисперсия всех акустических мод линейна, скорости звука одинаковы и равны c_s . Единственная техническая сложность – при преобразовании по общему правилу суммы по q в интеграл (2.9) [подробности в лекции 2]

$$\sum_{\boldsymbol{q}} \ldots = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3 \boldsymbol{q} \ldots$$

мы должны выбрать верхний предел по q так, чтобы число состояний опять же оказалось равным числу элементарных ячеек. Обозначим соответствующий верхний предел как q_D (волновой вектор Дебая), тогда

$$\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \times 4\pi \times \int_0^{q_D} dq q^2 = \frac{\mathcal{V}q_D^3}{6\pi^2} = \frac{N_A}{s},$$
 причем $\mathcal{V} = N_A v_0/s.$

Напомним, что v_0 – объем элементарной ячейки. Отсюда

$$q_D = \left(\frac{6\pi^2}{v_0}\right)^{1/3}.$$

Типичные значения q_D – обратная постоянная решетки. О. Температура Дебая

$$T_D = \hbar c_s q_D / k_B. \tag{9.29}$$



Рис. 9.3: Теплоемкость одноатомного кристалла (s = 1) в модели Дебая.

Температура Дебая $T_D \sim 10^2$ К для типичных кристаллов.

Окончательно, вклад акустических фононов в энергию запишем как

$$\mathcal{E}_{ac} = 3\frac{N_A}{s}k_B T D\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad D\left(\theta\right) = \frac{3}{\theta^3} \int_0^\theta \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$
 (9.30)

При высоких температурах, $T \gg T_D$, $\theta \to 0$, под интегралом $x \ll 1$, раскладывая в ряд и интегрируя имеем $D(\theta) \approx 1$, энергия сводится к классическому выражению, а теплоемкость к закону Дюлонга и Пти.

При низких температурах, $T \ll T_D$, $\theta \to \infty$ и $D(T_D/T) \propto T^3$, энергия $\mathcal{E}_{ac} \propto T^4$, поэтому теплоемкость

$$C_{ac} \propto T^3, \quad T \ll T_D.$$
 (9.31)

Общий ход зависимости $C_{as}(T)$ в модели Дебая представлен на рис. 9.3.

Модель Дебая (9.30) часто используется как удобная интерполяция. Количественное описание экспериментальных значений теплоемкости требует расчета дисперсии фононов во всей зоне Бриллюэна.

Лекция 10

(*) Неустойчивость двумерных и одномерных кристаллов

Продемонстрируем мощь квантовомеханического описания колебаний кристаллических решеток на важных и связанных друг с другом примерах: расчете среднеквадратичных смещений атомов решетки и анализе влияния температуры на структурный фактор решетки. Последний, как мы видели на лекции 3, определяет дифракцию рентгеновских лучей и позволяет узнать, имеем ли мы дело с кристаллом или нет. Кроме того, мы увидим, что фононы могут "разрушать" одномерные и двумерные кристаллы. Эта лекция не является обязательной и может быть опущена за отсутствием времени.

10.1 Среднеквадратичные смещения атомов решетки

Тепловое движение атомов решетки является хаотическим, поэтому его удобно описывать на вероятностном языке, вводя средние значения, среднеквадратичные флукутации и т.д. Разовьем математический аппарат, позволяющий рассчитывать такие характеристики.

Напомним, что оператор смещения атома решетки записывается в

виде [см. формулу (9.19), полученную на предыдущей лекции 9]

$$\hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho \mathcal{V}\omega_i(\boldsymbol{q})}} \left(e_i(\boldsymbol{q}) \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} - \mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} + e_i^*(\boldsymbol{q}) \hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}} + \mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} \right).$$
(10.1)

Здесь и далее мы для рассматриваем простую одноатомную решетку.

Отметим, что в тепловом равновесии (и в пренебрежении ангармонизмом решетки, а на квантовом языке – взаимодействием фононов) среднее значение смещения равно нулю

$$\langle \hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}} \rangle = 0. \tag{10.2}$$

Здесь и далее угловые скобки подразумевают как квантовомеханическое, так и статистическое усреднение. Для проверки формулы (10.2) выполняем усреднение каждого из членов в (10.1) и пользуемся общими формулами

$$\langle b_{i,\boldsymbol{q}} \rangle = \langle b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} \rangle = 0,$$

которые выполняются в состоянии термодинамического равновесия (строгое доказательство см., например, в курсе статистической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [12, 13], нам лишь достаточно того, что диагональные по состоянию с заданным числом фононов $|N\rangle$ в данной моде матричные элементы операторов рождения и уничтожения обращаются в нуль).¹

Рассчитаем среднеквадратичную флуктуацию смещения (векторы поляризации $e_i(q)$ считаем для простоты вещественными)

$$\langle \hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^{2} \rangle = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \sum_{i',\boldsymbol{q}'} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho \mathcal{V}\omega_{i}(\boldsymbol{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho \mathcal{V}\omega_{i}'(\boldsymbol{q}')}} [\boldsymbol{e}_{i}(\boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{e}_{i'}(\boldsymbol{q}')] \\ \times \left\langle b_{i,\boldsymbol{q}} b_{i',\boldsymbol{q}'}^{\dagger} + b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} b_{i',\boldsymbol{q}'} + b_{i,\boldsymbol{q}} b_{i',\boldsymbol{q}'} e^{i\ldots} + b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} b_{i',\boldsymbol{q}'}^{\dagger} e^{-i\ldots} \right\rangle \quad (10.3)$$

По тем же причинам, что средние от оператора рождения или уничтожения равны нулю, обнуляются и средние от пар одинаковых операторов

$$\langle b_{i,\boldsymbol{q}}b_{i',\boldsymbol{q}'}\rangle = \langle b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger}b_{i',\boldsymbol{q}'}^{\dagger}\rangle = 0.$$

¹Такое усреднение можно делать следующими образом. Сначала выполним квантовомеханическое усреднение по состоянию с заданным числом фононов в каждой моде $N_{i,q}$. Затем полученное выражение усредняется "статистически" с весом каждой моды $P(N_{i,q})$, введенной на прошлой лекции, считая, что моды независимые.

Поскольку фононы статистически независимы (без ангармонизма решетки разные моды ничего "не знают" друг про друга), то произведения оператора рождения на оператор уничтожения (и наоборот) не обнуляются тогда и только тогда, когда эти операторы соответствуют одной и той же моде, т.е. при i = i', q = q'. Согласно лекции 9

$$\langle b_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger} b_{i',\boldsymbol{q}'} \rangle = \delta_{ii'} \delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'} n_{i,\boldsymbol{q}}, \qquad (10.4a)$$

$$\langle b_{i,\boldsymbol{q}}b^{\dagger}_{i',\boldsymbol{q}'}\rangle = \delta_{ii'}\delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}(1+n_{i,\boldsymbol{q}}),$$
 (10.4b)

где $n_{i,q}$ – распределение Планка (9.22):

$$n_{i,\boldsymbol{q}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i(\boldsymbol{q})}{k_B T}\right) - 1}.$$
(10.5)

Таким образом, выражение (10.3) упрощается и принимает вид

$$\langle \hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^2 \rangle = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \frac{\hbar}{\rho \mathcal{V} \omega_i(\boldsymbol{q})} \left(n_{i,\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \right).$$
 (10.6)

Вклад, пропорциональный $n_{i,q}$, обусловлен тепловыми колебаниями решетки, а вклад с 1/2 – связан с нулевыми колебаниями решетки.

Соответствующую сумму можно оценить в модели Эйнштейна или Дебая, или вычислить точно, если дисперсия фононов задана. Например, в модели Эйнштейна (частота моды ω_0, v_0 – объем элементарной ячейки)²

$$\langle \hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^2 \rangle \sim \frac{\hbar}{\rho v_0 \omega_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1} \right) = \frac{\hbar}{\rho v_0 \omega_0} \begin{cases} 1/2, & k_B T \ll \hbar\omega_0, \\ k_B T/\hbar\omega_0, & k_B T \ll \hbar\omega_0. \end{cases}$$

Физический смысл этих оценок понятен. Однако, особый интерес представляет вклад акустических фононов (собственно, именно они и важны в одноатомных решетках). К его анализу мы и перейдем.

10.2 Неустойчивость одно- и двумерных кристаллов

Нас будет интересовать вклад в среднеквадратичные смещения от акустических фононов с малыми частотами

$$\hbar\omega \ll k_B T$$
,

²Очевидно, эта модель не применима для одноатомной решетки.

именно этот вклад оказывается ключевым с точки зрения устойчивости кристаллов. Соответственно, преобразуем сумму в (10.6) в интеграл, заменим распределение Планка на $k_B T/(\hbar\omega)$, а верхний предел интегрирования по частоте положим равным $k_B T/\hbar$.³

$$\langle \hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^2 \rangle \propto T \int_0^{k_B T/\hbar} \frac{d\omega}{\omega^{3-d}}.$$
 (10.7)

Здесь d = 1, 2 или 3 – размерность системы.

- d = 3 интеграл на нижнем пределе сходится, $\langle \hat{u}_n^2 \rangle \propto T^2$ при низких температурах.
- d = 2 интеграл расходится на нижнем пределе длинноволновые тепловые фононы приводят к сколь угодно большим флуктуациям смещений атомов. Дальний порядок разрушается. В кристалле конечного размера L отсечка на низких частотах происходит на ω_L ~ c_s/L:

$$\langle \hat{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{n}}^2 \rangle \propto T \ln \left(\frac{k_B T L}{\hbar c_s} \right)$$

• d = 1 – расходимость степенная. Дальнего порядка нет.

Ситуация с размерностями d = 2 и 1 иллюстрирует общую **теорему** Мермина-Вагнера (иногда Мермина-Вагнера-Хоэнберга) об отсутствии фазовых переходов в системах с размерностью $d \leq 2$ (N. D. Mermin, H. Wagner, 1966; Р. С. Hohenberg, 1967) [14, 15].

На самом деле, и в двумерии и в одномерии ситуация более сложная, так как есть изгибные моды с $\omega \propto q^2$, эти моды очень низкоэнергетические, и их вклад в разрушение дальнего порядка является решающим.

Однако, и двумерные, и одномерные кристаллы существуют (графен, монослои дихалькогенидов переходных металлов, двумерный нитрид бора, нанотрубки). Реальные системы либо обладают конечным размером, либо находятся на подложке, которая стабилизирует кристалл.

³Мы здесь интересуемся лишь тепловыми колебаниями, вклад нулевых колебаний заслуживает отдельного анализа

10.3 Структурный фактор решетки

Напомним, что в кристаллах дальний порядок в расположении атомов характеризуется структурным фактором $S(\boldsymbol{q})$, который мы ввели на лекции **3**, посвященной дифракции ренгтеновских лучей:

$$S(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{n}} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{n}}}.$$
(10.8)

Здесь

$$\boldsymbol{R_n} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3 + \boldsymbol{u_n}$$

– положение элементарной ячейки (с учетом ее смещения u_n за счет колебаний решетки). При $u_n = 0$ структурный фактор имеет резкие (δ -функционные пики при q совпадающих с векторами обратной решетки).

Исследуем влияние колебаний решетки на структурный фактор. Будем рассматривать трехмерный кристалл и найдем среднее

$$\langle S(\boldsymbol{q}) \rangle = \sum_{\boldsymbol{n}} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}} \langle e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}} \rangle.$$
(10.9)

Усреднение выполним следующим образом: разложим экспоненту в ряд и усредним каждый член. Тогда вклады с нечетными степенями u_n выпадут, поскольку в них будет различное число операторов рождения и уничтожения, а такие средние равны нулю, например $\langle bbb^{\dagger} \rangle = 0$ (см. краткое обсуждение выше). Вклады с четными степенями u_n вычисляются по теореме Вика, известной в квантовой статистике [3, 13] (строгий расчет приведен в §127 Температурная зависимость сечения дифракции 80го тома курса Ландау и Лифшица). В результате

$$\langle S(\boldsymbol{q}) \rangle = \sum_{\boldsymbol{n}} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}} \exp\left[-\frac{1}{2}\langle (\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}})^2 \rangle\right].$$
 (10.10)

О. Множитель $\exp\left[-\langle (\boldsymbol{qu_n})^2 \rangle/2\right]$ или его квадрат называют фактором Дебая-Уоллера (или Дебая-Валлера).

Видно, что тепловые колебания решетки уменьшают интенсивность дифракции, но не приводят к уширению пиков.

Оценка (акустические моды с одинаковой скоростью, изотропная модель):

$$\exp\left[-\frac{1}{2}\langle (\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}})^2\rangle\right] \sim \exp\left[-\frac{q^2\langle \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{n}}^2\rangle}{6}\right],$$

где среднеквадратичное смещение атома дается формулой (10.6).

Часть IV Электронный спектр кристаллов

Лекция 11

Электронный спектр кристаллов

Перейдем теперь к исследованию электронных свойств кристаллов. На этой лекции будет сформулирована задача и приведены основные приближения, используемые при исследовании электронного спектра твердых тел. На следующей лекции будет развит метода, позволяющий учитывать внешние поля, действующие на электроны в кристалле. Материал этой лекции соответствует примерно двум занятиям.

11.1 Постановка задачи

В самом общем случае задача об исследовании электронных свойств кристалла состоит в нахождении волновых функций

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n;\boldsymbol{R}_1,\ldots,\boldsymbol{R}_N)$$

и энергий E системы, состоящей из n электронов и N ядер. Здесь \mathbf{r}_i $(i = 1, \ldots, n)$ – координаты электронов, \mathbf{R}_j $(j = 1, \ldots, N)$ – координаты ядер, спиновые индексы электронов и ядер мы опускаем. Для этого нужно решить уравнение Шредингера¹

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{rge} \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \Delta_{\boldsymbol{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \Delta_{\boldsymbol{R}_j} + V(\{\boldsymbol{r}_i\}, \{\boldsymbol{R}_j\}).$$
(11.1)

 $^{^1{\}rm M}{\rm b}{\rm i}$ пренебрегаем спин-орбитальным и сверхтонким взаимодействиями для простоты изложения.
Здесь m_0 – масса свободного электрона, M_j масса *j*-ого ядра, потенциальная энергия системы "электроны+ядра" записывается в виде

$$V(\{\boldsymbol{r}_i\}, \{\boldsymbol{R}_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{Z_j Z_l e^2}{|\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_l|} - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|}, \quad (11.2)$$

индексы i, k нумеруют электроны, j, l – ядра, Z_j – заряд ядра.

Даже при $n, N \sim 10$ "лобовое" решение (хоть численное, хоть аналитическое) уравнения (11.1) невозможно из-за гигантского числа степеней свободы системы, а для характерных $n, N \sim 10^{23}$ такой подход становится бессмысленным. Поэтому в теории твердого тела делают ряд важных приближений.

11.1.1 Адиабатическое приближение

Ядра значительно (в тысячи раз) тяжелее электронов

$$M_j \gg m_0$$

поэтому масштаб энергий электронных возбуждений (из физики атомов и общих соображений ~ 1 эВ) значительно превосходит масштаб энергий атомного движения (энергии фононов, как обсуждалось на лекции 8, $\leq 10...100$ мэВ). Поэтому электроны быстро подстраиваются под текущее положение ядер и при расчете энергий электронов можно пренебречь движением ядер. В соответствии с этим волновую функцию можно записать как

$$\Psi(\{\boldsymbol{r}_i\}, \{\boldsymbol{R}_j\}) = \Psi_{\{\boldsymbol{R}_j\}}^{(e)}(\{\boldsymbol{r}_i\})\Psi^{(n)}(\{\boldsymbol{R}_j\}), \qquad (11.3)$$

где электронная волновая функция $\Psi_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}(\{\mathbf{r}_i\})$ зависит от ядерных координат как от параметров. Такое представление волновой функции соответствует *адиабатическому приближению*.

Электронная волновая функция удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_{i}\Delta_{\boldsymbol{r}_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq k}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k|} - \sum_{ij}\frac{Z_je^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|}\right)\Psi_{\{\boldsymbol{R}_j\}}^{(e)}(\{\boldsymbol{r}_i\}) \\
= E_{\{\boldsymbol{R}_j\}}^{(e)}\Psi_{\{\boldsymbol{R}_j\}}^{(e)}(\{\boldsymbol{r}_i\}), \quad (11.4a)$$

а ядерная (в нулевом порядке по m_0/M_i) –

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{j}\frac{1}{M_j}\Delta_{\mathbf{R}_j} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq l}\frac{Z_jZ_le^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|} + E^{(e)}_{\{\mathbf{R}_j\}}\right)\Psi^{(n)}(\{\mathbf{R}_j\}) = E\Psi^{(n)}(\{\mathbf{R}_j\}). \quad (11.4b)$$

В уравнение (11.4b) входит энергия электронов в зависимости от координат ядер. По существу дела уравнение (11.4b) есть квантовый аналог динамических уравнений для движения ядер решетки, исследованных на прошлых лекциях. Потенциальная энергия

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{Z_j Z_l e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|} + E^{(e)}_{\{\mathbf{R}_j\}}$$

дает равновесные положения ядер (минимум Φ), а выраженная через смещения атомов относительно потенциальная положений равновесия определяет (с точностью до константы) энергию в (6.3).

Адиабатическое приближение работает вполне хорошо во всех "непатологических" системах. Электронное уравнение Шредингера (11.4a) попрежнему очень сложное. Для нахождения основного состояния, тем не менее, есть способ, основанный на **теореме** Кона и Хоэнберга (Kohn, Hohenberg, 1964 [16]): основное состояние гамильтониана (11.4a) определяется лишь (одночастичной) плотностью электронов n(r) (ядерные координаты опускаем, n в формуле ниже – средняя плотность, т.е. число электронов в единице объема кристалла)

$$n(oldsymbol{r})=n\int doldsymbol{r}_2,\ldots doldsymbol{r}_n|\Psi^{(e)}_{\{oldsymbol{R}_j\}}(oldsymbol{r},oldsymbol{r}_2,\ldotsoldsymbol{r}_n)|^2.$$

Иными словами, согласно теореме Кона и Хохенберга для основного состояния эту формулу можно обратить, и волновую функцию Ψ выразить через $n(\mathbf{r})$, энергия электронов является *функционалом* плотности

$$E^{(e)} \equiv E^{(e)}[n(\boldsymbol{r})].$$

Существуют относительно эффективные численные методы (основанные на дополнительных приближениях, т.к. вид функционала $E^{(e)}[n(\mathbf{r})]$ в общем случае неизвестен), позволяющие найти $n(\mathbf{r})$ и основное состояние

многоэлектронной системы. Такой подход известен как **O**. *метод (meopus) функционала плотности* (DFT, density functional theory).

Такие расчеты очень сложны, зачастую неинформативны и не позволяют напрямую находить возбужденные состояния. Поэтому часто используется еще одно приближение.

11.1.2 Одноэлектронное приближение

Многочастичную волновую функцию $\Psi^{(e)}(\{r_i\})$ выражают через набор некоторых одночастичных функций, например, в виде детерминанта Слетера

$$\Psi(\{\boldsymbol{r}_i\}) = \begin{vmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}_1) & \psi_1(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \psi_1(\boldsymbol{r}_n) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}_1) & \psi_2(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \psi_2(\boldsymbol{r}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(\boldsymbol{r}_1) & \psi_n(\boldsymbol{r}_2) & \dots & \psi_n(\boldsymbol{r}_n) \end{vmatrix} \right|.$$
(11.5)

Одночастичные функции удовлетворяют уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}), \qquad (11.6)$$

где $V(\mathbf{r})$ – некоторый эффективный потенциал, который зависит от вида всех функций $\psi_k(\mathbf{r}_i)$. О. Такой метод называется *методом Хартри-Фока*. Строго говоря, задача решается итерационно (находят функции, пересчитывают V, потом снова находят функции и т.д.), но и такой итерационный подход очень трудоемок.

Далее мы будем активно пользоваться одноэлектронным приближением.

11.2 Функции Блоха

Часто вид потенциала $V(\mathbf{r})$ неизвестен, однако этот потенциал должен быть совместим с симметрией кристаллической решетки, для любого элемента пространственной группы кристалла g

$$V(g\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}).$$

В частности, наличие трансляций на базисные векторы a_1, a_2, a_3 и их комбинаций с целочисленными коэффициентами приводит к тому, что

решение (11.6) можно представить в виде функции Блоха [доказательство было приведено на лекции 5]

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (11.7)$$

где k – квазиволновой вектор (он нумерует представления группы трансляций), $u_k(r)$ – периодическая амплитуда, см. формулу (5.7), \mathcal{V} – нормировочный объем, опущенный в (5.7) (как и раньше, мы считаем, что на волновые функции $\psi(r)$ наложены условия Борна-Кармана). На лекции 5 было показано, что добавление любого вектора обратной решетки (они заданы формулами (3.14) и (3.15)):

$$\boldsymbol{b}_{m_1,m_2,m_3} = m_1 \boldsymbol{b}_1 + m_2 \boldsymbol{b}_2 + m_3 \boldsymbol{b}_3, \quad m_1,m_2,m_3 \in \mathbb{Z},$$
 (11.8a)

$$b_1 = \frac{2\pi}{v_0} [a_2 \times a_3], \quad b_2 = \frac{2\pi}{v_0} [a_3 \times a_1], \quad b_3 = \frac{2\pi}{v_0} [a_1 \times a_2].$$
 (11.8b)

к \boldsymbol{k} не меняет представление группы трансляций, поэтому выбор \boldsymbol{k} неоднозначен. Мы будем считать, что

$$-\pi \leqslant (\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_i) < \pi, \tag{11.9}$$

т.е. волновой вектор лежит в первой зоне Бриллюэна (как и для фононов).

Нормировка блоховских функций:

$$1 = \int_{\mathcal{V}} d^3 r |\psi(\boldsymbol{r})|^2 = \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3 r |u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{V}} \int_{v_0} d\boldsymbol{\rho} |u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\rho})|^2.$$
(11.10)

В последнем интеграле мы интегрируем по объему элементарной ячейки v_0 , $\mathcal{N} = \mathcal{V}/v_0$ – число элементарных ячеек в нормировочном объеме. Таким образом из (11.10) имеем нормировку периодической амплитуды Блоха

$$\int_{v_0} d\boldsymbol{\rho} |u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\rho})|^2 = v_0.$$
(11.11)

11.3 Методы решения одночастичного уравнения Шредингера

Предположим, что потенциал V(r) в одночастичном уравнении (11.6)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = E_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),$$

задан. Так как он периодический, то можно записать

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{b}} V_{\boldsymbol{b}} e^{i\boldsymbol{b}\boldsymbol{r}},\tag{11.12}$$

где $\boldsymbol{b} \equiv \boldsymbol{b}_{m_1,m_2,m_3}$ векторы обратной решетки (11.8) (ср. с лекцией 3). Периодическую амплитуду также раскладываем в ряд Фурье по обратным векторам решетки

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{b}} U_{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{b}\boldsymbol{r}}, \qquad (11.13)$$

где зависимость от k остается как зависимость от параметра. Подставляя эти выражения в (11.6) имеем

$$\sum_{\boldsymbol{b}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b})\boldsymbol{r}} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b})^2 U_{\boldsymbol{b}} + \sum_{\boldsymbol{b}'} V_{\boldsymbol{b}'} U_{\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b}'} \right] = E_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{b}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b})\boldsymbol{r}} U_{\boldsymbol{b}}.$$

Полученная формула должна быть верной для любого \boldsymbol{b} , поэтому (умножая на $\exp\left[-\mathrm{i}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}\right]$ и интегрируя по координате)

$$\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{b})^2}{2m_0} U_{\mathbf{b}} + \sum_{\mathbf{b}'} V_{\mathbf{b}'} U_{\mathbf{b} - \mathbf{b}'} = E_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{b}}.$$
(11.14)

Это бесконечная система линейных уравнений на коэффициенты разложения U_b. **О.** Такой метод перехода от уравнения в частных производных к алгебраическим уравнениям называется *методом плоских волн*.

11.3.1 Метод слабо связанных электронов

Во многих практически важных случаях удается обойтись знанием лишь малого числа фурье-компонент потенциальной энергии V_b (их определяют, как правило, из сопоставления рассчитанного спектра с экспериментом – эмпирический метод псевдопотенциала). В методе слабо связанных электронов (метод почти свободных электронов, nearly free electron model) считается, что

$$|V_{\boldsymbol{b}'}| \ll \frac{\hbar^2 b^2}{2m_0},$$

для любых векторов обратной решетки **b**, **b**'. Тогда потенциал можно учитывать по теории возмущений. Алгоритм расчета:

- 1. Для начала приведем все значения **k** к первой зоне Бриллюэна, при этом спектр "сложится", см. рис. (11.1).
- 2. Затем учтем смешивание состояний там, где есть точки пересечения.

Такой подход аналогичен первому борновскому приближению в теории рассеяния.



Рис. 11.1: Схематическое изображение энергетического спектра в приближении слабо связанных электронов.

Пример. Для примера рассмотрим одномерную систему и учтем лишь одну компоненту Фурье потенциальной энергии

$$V_{2\pi/a} = V_{-2\pi/a}^*,$$

соответствующую вектору одномерной обратной решетки $b = 2\pi/a$. Вблизи $k = \pi/a$ имеем в рамках теории возмущений для вырожденного спектра систему уравнений на коэффициенты разложения волновой функции U_0 и $U_{-2\pi/a}$ (аналогично рассматривается окрестность $k = -\pi/a$)

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & V_{2\pi/a}^* \\ V_{2\pi/a} & \frac{\hbar^2 (k-2\pi/a)^2}{2m_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_0 \\ U_{-2\pi/a} \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} U_0 \\ U_{-2\pi/a} \end{pmatrix}.$$

Обращение в нуль ее определителя дает дисперсию:

$$E_{k} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{0}} + \frac{\hbar^{2}(k - 2\pi/a)^{2}}{2m_{0}} \right]$$
$$\pm \sqrt{|V_{2\pi/a}|^{2} + \frac{1}{4} \left[\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{0}} - \frac{\hbar^{2}(k - 2\pi/a)^{2}}{2m_{0}} \right]^{2}}.$$
 (11.15)

Видно, что вблизи $k = \pm \pi/a$ (а в более высоких порядка теории возмущений или с учетом большего числа фурье-гармоник потенциала вблизи k = 0) в спектра открываются щели.

О. *Разрешенная зона* – полоса энергий, в которой допустимы блоховские решения уравнения Шредингера для электрона в периодическом потенциале (11.6).

О. Запрещенная зона – полоса энергий, в которой нет блоховских решений уравнения Шредингера для электрона в периодическом потенциале (11.6).

Специфика спектра в модели слабо связанных электронов: узкие запрещенные зоны и широкие разрешенные. Такая ситуация характерна для металлов (что такое металл в строгом смысле этого термина узнаем в следующем семестре).

11.3.2 Метод сильно связанных электронов

В литературе также используется название *метод сильной связи* (tightbinding method) или метод линейной комбинации атомных орбиталей. В этом подходе предполагается, что электроны сильно связаны с соответствующими ядрами, см. рис. 11.2, а наличие соседних ядер учитывается по теории возмущений.



Рис. 11.2: Одномерная модель кристалла в методе сильной связи, $\varphi(\boldsymbol{r})$ – волновая функция электрона на данном атоме.

Рассмотрим простую решетку (один атом в элементарной ячейке). В простейшей реализации метода на каждом узле решетки (грубо говоря,

на каждом атоме) учитывается лишь одна орбиталь – одна электронная волновая функция $\varphi(\mathbf{r})$. Предполагается, что энергетическое расстояние до других орбиталей большое и орбитали не смешиваются (в реальности учитывают целый набор близко расположенных состояний). Блоховскую функцию ищем в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3}),$$

где $a_{n_1,n_2,n_3} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ – положение атома в решетке, ср. с (1.2). Пользуясь теоремой Блоха можно найти коэффициенты C_{n_1,n_2,n_3} :

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \mathcal{N} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}} \varphi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}).$$
(11.16)

Здесь, как и на прошлых лекциях, $\boldsymbol{n} = n_1, n_2, n_3, \mathcal{N}$ – нормировочная константа. Легко проверить, что периодическая амплитуда записывается как

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \mathcal{N} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{a_n} - \boldsymbol{r})} \varphi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a_n}).$$
(11.17)

Действительно,

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_i) = \mathcal{N}\sum_{\boldsymbol{n}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}(\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}-\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_i)}\varphi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_i-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}) = \mathcal{N}\sum_{\boldsymbol{n}'} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}(\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}'}-\boldsymbol{r})}\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}'}).$$

Представим одночастичный потенциал в виде суммы потенциалов отдельных узлов решетки

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{n}} V_0(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}), \qquad (11.18)$$

пусть функция $\varphi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Шредингера на узле

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\varphi(\boldsymbol{r}) + V_0(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}) = \mathcal{E}_0\varphi(\boldsymbol{r}), \qquad (11.19)$$

 \mathcal{E}_0 – соответствующая энергия. Подставляем блоховскую функцию (11.16) в уравнение Шредингера (11.6) и вычисляем квантовомеханическое среднее от энергии (для простоты считаем $\varphi(\mathbf{r})$ вещественной):

$$E_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{0} + \frac{\sum_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{n}-\mathbf{a}_{n'})} \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_{n'}) \sum_{\mathbf{m}\neq\mathbf{n}} V_{0}(\mathbf{r}-\mathbf{a}_{m}) \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_{n})}{\sum_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{n}-\mathbf{a}_{n'})} \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_{n'}) \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{a}_{n})}$$
(11.20)

O. $\mathcal{T}_{n'-n}$ – интеграл переноса.

Вклад узла n уже был учтен в \mathcal{E}_0 , поэтому в потенциальной энергии это слагаемое исключено. Удобно вовсе пренебречь перекрытием волновых функций на различных узлах

$$\int d\boldsymbol{r}\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}'})\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}})=\delta_{\boldsymbol{n},\boldsymbol{n}'},$$

и ввести

$$\mathcal{T}_{\boldsymbol{n}',\boldsymbol{n}} \equiv \mathcal{T}_{\boldsymbol{n}'-\boldsymbol{n}} = \int d\boldsymbol{r} \varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}'}) \sum_{\boldsymbol{m}\neq\boldsymbol{n}} V_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{m}}) \varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}). \quad (11.21)$$



Рис. 11.3: Дисперсия в модели сильной связи, $\mathcal{T}_1 < 0$.

Тогда дисперсия принимает вид

$$E_{\boldsymbol{k}} = \mathcal{E}_0 + \sum_{\boldsymbol{m}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{m}}} \mathcal{T}_{\boldsymbol{m}}.$$
 (11.22)

Часто оставляют лишь вклад от ближайших соседей, учитывая лишь $\boldsymbol{m} = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$ ($\boldsymbol{m} = (0, 0, 0)$ – это сдвиг энергии на данном узле, он не интересен, может быть включен в \mathcal{E}_0).

Пример. Одномерная решетка

$$E_k = \mathcal{E}_0 + 2\mathcal{T}_1 \cos ka. \tag{11.23}$$



Рис. 11.4: Схема зон в методе сильной связи.

Дисперсия схематически показана на рис. 11.3.

В методе сильной связи разрешенные зоны узкие, а запрещенные – широкие ($|\mathcal{T}_m| \ll \Delta \mathcal{E}, \Delta \mathcal{E}$ – характерные расстояния между уровнями в атоме). Можно сказать, что изолированные атомные уровни расплываются в зону, рис. 11.4.

В таком упрощенном виде метод сильной связи применим для диэлектриков (что это такое в строгом смысле слова – узнаем дальше). Часто используется эмпирический метод сильной связи, где интегралы переноса выбираются из сравнения рассчитанной дисперсии с данными эксперимента. Кроме того, учитывается несколько орбиталей на узле. Например $sp^3d^5s^*$ модификация метода (учитываются s, p, d и еще одна вспомогательная s орбиталь) описывает спектр в полупроводниках типа GaAs, Si, Дисперсия электронов в GaAs показана на рис. 11.5.



Рис. 11.5: Зона Бриллюэна (а) и дисперсия зон (b) в GaAs. Из [17].

Лекция 12

Метод эффективной массы

На прошлой лекции мы обсуждали энергетический спектр электронов в кристаллах и микроскопические методы расчета спектра и блоховских функций. Даже в одноэлектронном приближении это весьма сложная задача. На этой лекции будет развит общий и очень удобный метод для анализа энергетического спектра электронов в кристаллах вблизи тех или иных точек зоны Бриллюэна. Этот метод позволит учесть внешние воздействия на кристалл. Материал этой лекции соответствует примерно двум занятиям.

12.1 Эффективный гамильтониан

Во многих случая важных с точки зрения теории (и сопоставления с экспериментами) нас будет интересовать не все дисперсионные зависимости электронов, а лишь дисперсия вблизи определенных точек зоны Бриллюэна и определенных энергий. Это связано с заполнением энергетических зон электронами. То, как заполняются энергетические зоны электронами мы будем подробно обсуждать в следующем семестре, сейчас отметим лишь следующее. Электроны являются фермионами, поэтому заполнение энергетических уровней идет последовательно, от состояний с низшей энергией, к состояниям с более высокой энергией. При нулевой температуре есть отсечка – энергия Ферми – разделяющая занятые и свободные состояния. Желающие забежать вперед могут посмотреть в первую лекцию следующего семестра, лекцию 13.

О. Полностью заполненные зоны (при T = 0) называются валентны-

ми зонами (valence bands).

О. Пустые или частично заполненные зоны (при T = 0) называются зонами проводимости (conduction bands).

Типичные ширины зон по грубым оценкам составляют ~ 1 eV, а тепловая энергия при комнатной температуре 25 meV. Поэтому часто важны лишь состояния вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны (ситуация оказывается несколько иной в металлах, об этом пойдет речь на следующем семестре). На рис. 12.1 показана схема зон в объемном GaAs вблизи центра зоны Бриллюэна. Эта точка обозначается греческой буквой Г. На прошлой лекции (рис. 11.5) была приведена зона Бриллюэна с обозначением основных точек и расчетные дисперсионные кривые в этом полупроводнике.

О. Г-точка – центр зоны Бриллюэна.

Например, ширина запрещенной зоны, разделяющей зону проводимости и валентную зону составляет в GaAs около 1.5 eV.

Наша задача развить аналитическое описание зон в небольшой области k-пространства, как правило, вблизи точек экстремума зон. Обычно экстремумы реализуются в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна (например, при k = 0). Этот же метод позволит описывать влияние внешних полей на электроны в кристаллах.

Мы сосредоточимся на исследовании спектра вблизи точки k = 0 – центра зоны Бриллюэна. Напомним, что электронная волновая функция – функция Блоха – записывается в виде

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}} = \frac{e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (12.1)$$

где $u_{n,k}(\mathbf{r})$ – периодическая амплитуда, и удовлетворяет одноэлектронному уравнению Шредингера [ср. с (11.6)]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = E_{n,\boldsymbol{k}}\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (12.2)$$

с периодическим потенциалом $V(\mathbf{r})$. Мы добавили в качестве нижнего индекса блоховской функции, амплитуды, а также энергии число n – номер зоны.

Заметим, что блоховские амплитуды $u_{n,\mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) \equiv u_{n,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$ образуют полный набор (с некоторыми оговорками: в пространстве функций, удовлетворяющих граничным условиям Борна-Кармана). Доказательство: Метод эффективной массы



Рис. 12.1: Примерная схема зон в кристалле GaAs. Зоны маркированы неприводимыми представлениями в Г-точке. $E_g \approx 1.5$ eV, $\Delta \approx 0.3$ eV.

при $\mathbf{k} = 0$ функции $\psi_{n,0}$ и $u_{n,0}$ отличаются лишь постоянным (нормировочным) множителем, а набор решений уравнения Шредингера – полный.

Тогда произвольную блоховскую амплитуду можно разложить как

$$u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{n'} C_{n'}^{(n)}(\mathbf{k}) u_{n',0}(\mathbf{r}).$$
(12.3)

Здесь $C_{n'}^{(n)}(\mathbf{k})$ – коэффициенты, они зависят от квазиволнового вектора \mathbf{k} и номера зоны n, амплитуда Блоха которой нас интересует, суммирование в (12.3) идет по всем зонам. Далее n и \mathbf{k} мы будем опускать для

Метод эффективной массы

краткости. Поэтому,

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{n'} C_{n'} u_{n',\boldsymbol{0}}(\boldsymbol{r}).$$
(12.4)

Получим уравнения на коэффициенты $C_n(\mathbf{k})$. Для этого подставим (12.4) в (12.2)

$$\sum_{n'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} C_{n'} u_{n',\boldsymbol{0}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} C_{n'} u_{n',\boldsymbol{0}}(\boldsymbol{r}) \right]$$
$$= e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} E_n(\boldsymbol{k}) \sum_{n'} C_{n'} u_{n',\boldsymbol{0}}(\boldsymbol{r}).$$

Комбинация

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta u_{n',\mathbf{0}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})u_{n',\mathbf{0}}(\boldsymbol{r}) = E_{n'}(\boldsymbol{0})u_{n',\mathbf{0}}(\boldsymbol{r}),$$

поэтому

$$\sum_{n'} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} u_{n',0}(\boldsymbol{r}) + E_{n'}(\boldsymbol{0}) u_{n',0}(\boldsymbol{r}) + \frac{\hbar}{m_0} \boldsymbol{k} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} u_{n',0}(\boldsymbol{r}) \right] C_{n'} = E_n(\boldsymbol{k}) \sum_{n'} C_{n'} u_{n',0}(\boldsymbol{r}).$$

Для сокращения записи ввели оператор импульса (он действует на блоховские амплитуды)

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}.\tag{12.5}$$

Умножая на $u_{n,0}^*(r)$ и интегрируя по r (в пределах элементарной ячейки) и пользуясь условием [ср. с (11.11)]

$$\int_{v_0} d\boldsymbol{r} u_{n,\boldsymbol{0}}^*(\boldsymbol{r}) u_{n',\boldsymbol{0}}(\boldsymbol{r}) = v_0 \delta_{nn'}, \qquad (12.6)$$

получаем систему уравнений на коэффициенты

$$\sum_{n'} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_{n'}(\mathbf{0}) \right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'} \right] C_{n'} = E_n(\mathbf{k}) C_n, \qquad (12.7)$$
$$\mathbf{p}_{nn'} = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} u_{n',\mathbf{0}} = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) (-\mathrm{i}\hbar\nabla) u_{n',\mathbf{0}}$$

– матричные элементы оператора импульса.

Уравнения (12.7) можно переписать в удобном матричном виде, введя столбец коэффициентов

и матрицу эффективного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H}(\boldsymbol{k})$ с элементами

$$\mathcal{H}_{nn'} = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_{n'}(\mathbf{0})\right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}.$$
 (12.9)

Тогда систему (12.7) можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}(\boldsymbol{k})\hat{C} = E(\boldsymbol{k})\hat{C}.$$
(12.10)

О. Матрица $\hat{\mathcal{H}}(k)$ называется эффективным гамильтонианом или $k \cdot p$ -гамильтонианом.

Изложенный метод называется $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методом теории возмущений (или методом эффективного гамильтониана). Отметим, что в экстремуме $\mathbf{p}_{nn} \equiv 0$, поэтому матричные элементы $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}$ являются возмущением.

Уравнения (12.7) и (12.10) – точные. Обычно действуют одним из двух способов. В первом подходе учитывают только те зоны, которые нас интересуют, например, рассматривая близкие зону проводимости и валентную зону ("обрезая" матрицу), после чего точно (численно, а иногда и аналитически) диагонализуют матрицу уже небольшого размера (2, 3, 4,...зоны). Во втором подходе недиагональные слагаемые учитывают по теории возмущений (как правило второго или третьего порядка).

12.2 Эффективная масса

Пусть точка k = 0 – экстремум для зоны *n*. Найдем дисперсию в этой зоне с учетом квадратичных по волновому вектору членов. Для этого достаточно учесть все недиагональные слагаемые $(\hbar/m_0) k \cdot p_{nn'}$ во втором

порядке теории возмущений. Дисперсия принимает вид

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \left(\frac{\hbar}{m_0}\right)^2 \sum_{n' \neq n} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{n'n})}{E_n(\mathbf{0}) - E_{n'}(\mathbf{0})}$$
(12.11)
$$= E_n(\mathbf{0}) + \sum_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha\beta}} k_\alpha k_\beta,$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$ – декартовы индексы. О. Здесь введен *тензор обратных* эффективных масс

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} \equiv (m^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_0} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m_0^2} \sum_{n' \neq n} \frac{p_{\alpha,nn'} p_{\beta,n'n} + p_{\beta,nn'} p_{\alpha,n'n}}{E_n(\mathbf{0}) - E_{n'}(\mathbf{0})}.$$
 (12.12)

Кубический кристалл

$$(m^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{m^*} \delta_{\alpha\beta}.$$

В общем случае тензор обратных эффективных масс можно привести к главным осям $m_{x'x'}$, $m_{y'y'}$, $m_{z'z'}$. Величины $m_{\alpha\beta}$ могут быть положительными и отрицательными, больше или меньше массы свободного электрона.

Часто в сумме (12.12) оставляют вклады лишь ближайших зон, где энергетические знаменатели малы. Есть простейшая двухзонная модель (дисперсия приведена на рис. 12.2), гамильтониан которой записывают в виде

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_g/2 & \hbar p_{cv} k_\alpha \\ \hbar p_{cv}^* k_\alpha & -E_g/2, \end{pmatrix}$$
(12.13)

где p_{cv} – междузонный матричный элемент импульса, E_g – ширина запрещенной зоны, $k_{\alpha} = k_x, k_y$ или k_z – одна из компонент волнового вектора. Обратная эффективная масса на дне зоны проводимости

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_0^2} \frac{|p_{cv}|^2}{E_q},$$
(12.14)

Величина p_{cv} во многих подобных системах близка, например, в полупроводниковых кристаллах III-V: GaAs, InAs, InSb, GaSb, ..., поэтому в системах с меньшей E_g эффективная масса меньше (а дисперсия более крутая), см. таблицу 12.1.



Рис. 12.2: Двухзонная модель. Сплошные кривые – результат точной диагонализации гамильтониана (12.13), штриховые кривые – дисперсия в приближении эффективной массы (12.14).

Кристалл	E_g (eV)	m^*/m_0
GaAs	1.52	0.067
InAs	0.42	0.027
InSh	0.26	0.013

Таблица 12.1: Параметры некоторых кристаллов

Валентная зона в этих полупроводниковых кристаллах сложная, есть несколько ветвей, дисперсия анизотропная даже в кубическом кристалле (ср. с фононами!).

Параметры эффективного гамильтониана либо определяют из атомистических расчетов, либо из сопоставления с экспериментом (вид гамильтониана, т.е. ненулевые $p_{\alpha,nn'}$ или $m_{\alpha\beta}$ устанавливают из соображений симметрии).

12.3 Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скорости и ускорении

Вычислим среднее значение скорости для электрона в кристалле, описываемого блоховской функцией (12.1). Оператор скорости формально Метод эффективной массы

записываем как

$$\hat{\boldsymbol{v}} = rac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m_0} = -\mathrm{i}rac{\hbar \boldsymbol{
abla}}{m_0},$$

поэтому

$$\begin{split} \boldsymbol{v}_{n\boldsymbol{k}} &= \langle \psi_{n,\boldsymbol{k}} | \hat{\boldsymbol{v}} | \psi_{n,\boldsymbol{k}} \rangle = \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{m_0} + \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\boldsymbol{r} u_{n,\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r}) (-\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\nabla}) u_{n,\boldsymbol{k}} \\ &= \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{m_0} + \sum_{n'n''} C_{n''}^* C_{n'} \frac{\boldsymbol{p}_{n'',n'}}{m_0}. \end{split}$$

Это выражение можно представить в виде

$$\boldsymbol{v}_{n\boldsymbol{k}} = \sum_{n'n''} C_{n''}^{(n),*} \frac{\partial \mathcal{H}_{n''n'}}{\partial \boldsymbol{k}} C_{n'}^{(n)} = \hat{C}^{\dagger} \hat{\mathcal{H}} \hat{C},$$

где $\mathcal{H}_{n''n'}$ – матричные элементы $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониана (12.9). С другой стороны, перепишем (12.7) в виде (умножив на $C_{n''}^*$ и просуммировав по n'')

$$\sum_{n'n''} C_{n''}^{(n),*} \mathcal{H}_{n''n'} C_{n'}^{(n)} = E_n(\boldsymbol{k}).$$
(12.15)

Пользуясь известной теоремой о дифференцировании гамильтониана по параметру,¹ мы видим, что верна **теорема** о скорости

$$\boldsymbol{v}_{n\boldsymbol{k}} = \langle \psi_{n,\boldsymbol{k}} | \hat{\boldsymbol{v}} | \psi_{n,\boldsymbol{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} E_n(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}}.$$
 (12.16)

Если энергия записана в приближении эффективной массы $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, то $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{p}/m^*$.

По своему физическому смыслу скорость (12.16) – групповая скорость, ср. с выражением (2.16), полученным на лекции 2. Эта скорость описывает распространение волнового пакета.

Пусть к кристаллу приложены внешние поля, удовлетворяющие следующим условиям:

1. Характерная величина потенциальной энергии электрона в поле мала по сравнению с ширинами разрешенных и запрещенных зон

$$U(\boldsymbol{r},t)|\ll E_g;$$

¹Известно, что для любого стационарного состояния $\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda}$. Тогда среднее значение от $\partial \mathcal{H} / \partial k$ равно $\partial E(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}$.

2. Поля меняются плавно на масштабе постоянной решетки

$$\left|\frac{1}{U(\boldsymbol{r},t)}\frac{\partial U(\boldsymbol{r},t)}{\partial \boldsymbol{r}}\right| \ll a_0^{-1};$$

3. Частоты изменения полей $\omega \sim |U^{-1}\partial U/\partial t|$ малы по сравнению с энергетическими зазорами, выраженными в единицах частоты

$$\omega \ll E_g/\hbar.$$

Тогда имеет место **теорема** об ускорении. Пусть $\boldsymbol{P} = \hbar \boldsymbol{k}$ – квазиимпульс (заглавный \boldsymbol{P} , чтобы не спутать с импульсом $\boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\nabla}$, действующим на блоховские амплитуды, формула (12.5)), тогда

$$\frac{d\boldsymbol{P}}{dt} = -\boldsymbol{\nabla}U(\boldsymbol{r}, t). \tag{12.17}$$

Эту теорему можно доказать, рассматривая классическую функцию Гамильтона $H(\mathbf{r}, \mathbf{P}) = E_n(\mathbf{P}/\hbar) + U(\mathbf{r}, t)$ и выписывая соответствующие уравнения движения. При этом компоненты \mathbf{r} и \mathbf{P} играют роль канонических координат и импульсов, соответственно. Скорость $\mathbf{v}(\mathbf{P}) = \partial H/\partial \mathbf{P} = \hbar^{-1}\partial E_n/\partial \mathbf{k}$ получается естественным образом из уравнений механики, в качестве напоминания см. в том 1 курса Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [18].

Подход, основанный на теоремах о скорости и ускорении позволяет квазиклассически решать задачу о движении электрона в кристалле. Нам эти теоремы пригодятся в следующем семестре при исследовании транспортных эффектов в кристаллах.

12.3.1 Иллюстрация: осцилляции Блоха

Рассмотрим одномерный кристалл в приближении сильной связи. Энергетический спектр электрона записывается в виде (см. (11.23) и подробности на лекции 11)

$$E_k = \mathcal{E}_0 + 2\mathcal{T}_1 \cos ka. \tag{12.18}$$

Напомним, что \mathcal{E}_0 – начало отсчета энергии, a – постоянная решетки, \mathcal{T}_1 – интеграл переноса между ближайшими соседями. Пусть к такому кристаллу приложено электрическое поле F, тогда согласно теоремам

о скорости и ускорении уравнения движения электрона имеют вид (x -координата электрона вдоль оси кристалла)

$$\frac{dx}{dt} \equiv v_k = -\frac{2\mathcal{T}_1 a}{\hbar} \sin ka, \qquad (12.19a)$$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{eF}{\hbar}.$$
(12.19b)

Решение этих уравнений записать несложно: квазиволновой вектор линейно растет со временем (начальные условия k(0) = 0, x(0) = 0)

$$k(t) = \frac{eF_x}{\hbar}t,$$
(12.20)

а координата

$$x(t) = \int_0^t v(t')dt' = \int_0^t v_{k(t')}dt' = -\frac{2\mathcal{T}_1 a}{\hbar} \int_0^t \sin\left(\frac{eFa}{\hbar}t\right)$$
$$= \frac{2\mathcal{T}_1}{eF} \left[\cos\left(\frac{eFa}{\hbar}t\right) - 1\right]. \quad (12.21)$$

Видно, что электрон совершает периодическое по времени движение, называемое *блоховскими осцилляциями*, частота блоховских осцилляций

$$\Omega_B = \frac{|eF|a}{\hbar}.\tag{12.22}$$

Вопрос. Мы на прошлой лекции (и не только на ней) договаривались, что значения квазиволнового вектора k должны лежать в первой зоне Бриллюэна, однако в формуле (12.20) это не так. Почему, тем не менее, ответ получился верным?

Качественно эффект осцилляций понятен: скорость электрона сонаправлена с k (при $\mathcal{T}_1 < 0$) при малых k и противонаправлена – при kблизких к краю зоны Бриллюэна. Поэтому направление движение электрона меняется на противоположное, когда волновой вектор пробегает всю зону Бриллюэна.

Отметим, что в объемных кристаллах осцилляции Блоха наблюдать практически невозможно, наличие дефектов приводит к рассеянию электронов и сбивает осцилляции. Кроме того, для достижения разумных частот Ω_B требуются гигантские поля, сравнимые с атомными. Блоховские осцилляции наблюдаются (и используются для создания терагерцовых лазеров) в структурах с искусственными кристаллами – полупроводниковыми сверхрешетками.

12.4 Метод плавных огибающих

Перейдем теперь к квантовомеханическому решению задачи о движении электрона в кристалле во внешних полях. Для начала рассмотрим однозонное приближение, в рамках которого мы будем рассматривать лишь одну энергетическую зону (с номером n), а наличием всех остальных – пренебрежем. Будем считать, что выполнены условия 1 – 3, сформулированные выше. Волновую функцию электрона ищем в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}, t) u_{n,\mathbf{0}}(\mathbf{r}). \tag{12.23}$$

О. Функция $\varphi(\mathbf{r})$ называется *плавной огибающей*. Характерный пространственный масштаб изменения плавной огибающей значительно превосходит постоянную решетки.

Иными словами, мы заменили плоскую волну $\exp(i k r) / \sqrt{\mathcal{V}}$ в функции Блоха (12.1) на некоторую плавную функцию. Ее вид определяется из решения уравнения Шредингера с эффективным гамильтонианом

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \mathcal{H}\varphi(\boldsymbol{r},t), \quad \mathcal{H} = E_n \left[-i\boldsymbol{\nabla} - \frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right] + U(\boldsymbol{r},t). \quad (12.24)$$

Таким образом в законе дисперсии $E_n(\mathbf{k})$, полученном из (12.7), делается замена

$$\boldsymbol{k} \rightarrow -i\boldsymbol{\nabla} - \frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t),$$

где $A(\mathbf{r}, t)$ – векторный потенциал электромагнитного поля, т.е. теперь \mathbf{k} – оператор, действующий на плавную огибающую.

Если в законе дисперсии ограничиться лишь квадратичными по k вкладами, то получаем уравнение Шредингера на плавную огибающую в простом виде²

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[-i\boldsymbol{\nabla} - \frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right]^2 \varphi(\boldsymbol{r},t) + U(\boldsymbol{r},t)\varphi(\boldsymbol{r},t). \quad (12.25)$$

В таком однозонном приближении метод плавных огибающих (или в еще более простом виде – метод эффективной массы) используется для анализа многих эффектов, например, описания примесных состояний (мелкие водородоподобные примеси описываются потенциальной энергией $U = -e^2 / \varkappa r$, \varkappa – статическая диэлектрическая проницаемость),

²Рассматриваем для простоты и краткости записи кубический кристалл.

исследования эффектов внешнего магнитного поля (циклотронный резонанс, уровни Ландау), исследования экситонов (связанных состояний электрона и дырки – незанятого состояния в валентной зоне) и т.п.

Однако, бывают ситуации, когда однозонного приближения недостаточно. Например, для описания переходов электрона из одной энергетической зоны в другую необходимо учесть по крайней мере две зоны. В общем случае действуют так: ищут волновую функцию в виде

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_{n} \varphi_{n}(\boldsymbol{r},t) u_{n,\boldsymbol{0}}(\boldsymbol{r}), \qquad (12.26)$$

где $\varphi_1(\mathbf{r}, t), \ldots, \varphi_n(\mathbf{r}, t), \ldots$ – плавные огибающие. Таким образом, от столбца коэффициентов (12.8) (умноженных на плоские волны) переходят к набору плавных огибающих. Соответственно, если ввести столбец

$$\hat{\Phi}(\boldsymbol{r},t) = \begin{pmatrix} \varphi_1(\boldsymbol{r},t) \\ \varphi_2(\boldsymbol{r},t) \\ \dots \\ \varphi_n(\boldsymbol{r},t) \\ \dots \end{pmatrix},$$

то он будет удовлетворять матричному уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\Phi}}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\left[-i\boldsymbol{\nabla} - \frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\right]\hat{\Phi} + U(\boldsymbol{r},t)\hat{\Phi},\qquad(12.27)$$

где $\hat{\mathcal{H}}(k)$ – матрица $k \cdot p$ -гамильтониана, введенная в (12.9):

$$\mathcal{H}_{nn'}(-\mathrm{i}\boldsymbol{\nabla}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + E_{n'}(\mathbf{0})\right)\delta_{nn'} - \mathrm{i}\frac{\hbar}{m_0}\boldsymbol{p}_{nn'}\cdot\boldsymbol{\nabla}.$$
 (12.28)

Опять же, мы заменяем k на оператор дифференцирования, действующий на плавную огибающую. Как упоминалось раньше, обычно в $k \cdot p$ гамильтониане оставляют лишь несколько близких по энергии зон, а далекими зонами пренебрегается. Соответственно, характерные энергии возмущений должны быть малы по сравнению с зазорами до далеких зон (которыми мы пренебрегли), а частоты изменения полей также должны быть малы по сравнению с расстояниями до далеких зон, разделенных на \hbar . Более того, потенциал должен быть по-прежнему плавным на масштабе постоянной решетки, иначе выражение (12.26) с плавными огибающими теряет смысл. Строгое обоснование метода плавных огибающих приведено, например, в книге Г.Л. Бира и Г.Е. Пикуса [1].

Конкретные применения метода эффективной массы и $k \cdot p$ -метода теории возмущений мы увидим в следующем семестре при исследовании оптических и транспортных свойств конденсированных сред.

12.4.1 Иллюстрация: размерное квантование электронных состояний в нанокристалле

Рассмотрим нанокристалл (также используется термин квантовая точка): частицу из некоторого кристаллического материала (как правило полупроводника), окруженную другим материалом или вакуумом. Приставка "нано-" подчеркивает, что речь идет об объекте нанометрового размера, обычно от единиц до сотен нм.

Пусть для простоты нанокристалл обладает сферической формой. Это, конечно, модельное приближение – в реальности форма кристалла определяется его огранкой, кристаллическими плоскостями, но если размер нанокристалла, его характерный радиус R значительно превышает постоянную решетки a, то в нулевом приближении в теории форму можно брать любой, а детали поверхности не очень важны.³ В приближении эффективной массы электронные состояния в нанокристалле описываются уравнением Шредингера на плавную огибающую

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad r < R.$$
(12.29a)

Здесь (и часто далее) мы будем использовать m (без звездочки) в качестве эффективной массы. Пусть снаружи нанокристалла вакуум, будем считать, что потенциальный барьер для электрона на поверхности нанокристалла (грубо говоря, величина этого барьера порядка работы выхода электрона из материала) столь высок, что проникновением волновой функции в вакуум можно пренебречь. Тогда уравнение (12.29a) следует дополнить граничным условием⁴

$$\varphi(R) = 0. \tag{12.29b}$$

³На самом деле, во многих случаях физика и химия поверхности очень важна

⁴Вопрос о граничных условиях в таких системах очень тонкий, здесь мы хотим разобраться в ситуации лишь на качественном уровне.

Уравнения (12.29), как известно из курса квантовой механики [19], описывают состояния электрона в сферически-симметричной потенциальной яме с бесконечным барьером. Возникает серия дискретных уровней, характеризующихся угловым моментом l = 0, 1, ..., его проекцией на данную ось m (по m = -l, -l + 1, ..., l - 1, l имеется вырождение спектра, так как задача сферически симметричная, это, опять же приближение – в реальности уровни расщепятся за счет поверхностных эффектов и за счет анизотропии спектра в объемном материале), а также главным квантовым числом n. **О.** Появление дискретного спектра называют эффектом *размерного квантования*.

Для примера, основное состояние описывается плавной огибающей функцией

$$\varphi(r) \propto \begin{cases} \frac{\sin\left(\frac{\pi r}{R}\right)}{r}, & r < R\\ 0, & r \ge R. \end{cases}$$

Энергия основного состояния

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2}.$$

Критерии применимости модели: $R \gg a, E_0 \ll E_g$.

Часть V

Металлы, диэлектрики и полупроводники

Лекция 13

Статистика носителей заряда

В первом семестре мы обсуждали структуру кристаллов, их энергетический спектр. Во втором семестре речь пойдет главным образом о физических явлениях, протекающих в кристаллах. На первой лекции этого семестра мы разберемся с тем, как электроны заполняют энергетические зоны. Лекция будет носить в основном описательный характер.

13.1 Напоминание из прошлого семестра

В прошлом семестре мы изучали конденсированные среды на примере кристаллов, т.е. систем, где атомы периодически расположены в пространстве (точнее говоря, где плотность массы или заряда – периодическая функция координаты \mathbf{r} : $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \rho(\mathbf{r})$, \mathbf{a} – вектор трансляции). Ключевая особенность таких систем – трансляционная симметрия. Пользуясь этим мы смогли проанализировать спектр колебаний кристаллических решеток (спектр фононов), а также их электронный спектр.

Напомним, что в рамках одночастичного приближения волновая функция электрона в кристалле имеет вид функции Блоха (см. лекцию 11)

$$\psi_{m,\boldsymbol{k}} = \frac{e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{m,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (13.1)$$

где k – квазиволновой вектор, $u_{m,k}(r)$ – периодическая амплитуда, \mathcal{V} – нормировочный объем. Индекс m нумерует разрешенные энергетические зоны (на этой лекции будет много букв n, поэтому зоны будем нумеровать другой буквой – m). Как было показано в прошлом семестре,

спектр разбивается на полосы энергии — разрешенные зоны, где движение электрона возможно и описывается волновой функцией (13.1) (с вещественным \boldsymbol{k}), и на зазоры между ними — запрещенные зоны, где решений уравнения Шредингера, соответствующими вещественным \boldsymbol{k} , нет, см. рис. 13.1.



Рис. 13.1: Схема разрешенных и запрещенных зон.

В нашем рассмотрении многочастичные эффекты (взаимодействие между электронами) учитывалось в рамках приближения Хартри-Фока. В прошлом семестре мы не задумывались над тем, как электроны заполняют энергетические зоны. Однако, именно эффекты заполнения зон оказываются ключом к пониманию транспортных, оптических, магнитных и тепловых свойств кристаллов. На этой лекции пойдет речь о статистике электронов в кристаллах. Иначе говоря, нам предстоит ответить на вопрос о том, как заполняются энергетические зоны.

На лекции 9 обсуждалась статистика фононов, было показано что распределение квантов колебаний решетки описывается функцией Бозе-Эйнштейна, точнее говоря, ее частным случаем – распределением Планка (9.22). Фононы являются бозонами, они могут в неограниченном количества заполнять данное квантовомеханическое состояние. Электроны – фермионы, они подчиняются принципу Паули.

13.2 Функция распределения Ферми-Дирака

Пренебрежем полностью взаимодействием между электронами. Пусть спектр дискретный, а одночастичные уровни энергии $E_1, E_2, \ldots E_m, \ldots$ упорядочены (рис. 13.2, левая панель):

 $E_1 \leqslant E_2 \leqslant E_3 \leqslant \ldots \leqslant E_m \leqslant E_{m+1} \leqslant \ldots$

Считаем, что спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало, а каждый уровень двукратно вырожден по спину.



Рис. 13.2: Левая панель: схема одноэлектронных энергетических уровней. Правая панель: заполнение уровней электронами.

Пусть температура T = 0, тогда разместить электроны по энергетическим уровням легко. Согласно принципу Паули на каждом энергетическом уровне будет не более двух электронов с противоположными спинами, а для достижения минимума энергии требуется последовательно заполнять уровни E_1, E_2, \ldots , пока не "кончатся" электроны.

Таким образом, при нулевой температуры все уровни вплоть до определенного (скажем, E_m) заполнены, а уровни с $E > E_m$ – пустые.

Это рассуждение можно провести и для любого спектра: непрерывного или для спектра, состоящего из полос (что имеет место в кристаллах, рис. 13.1). Электроны заполняют энергетические состояния до определенной граничной энергии.

О. По определению, энергию разделяющую занятые и свободные состояния, называют энергией Φ ерми электронов E_F .

Иногда E_F называют уровнем Ферми. Энергия Ферми определяется числом (точнее, концентрацией) электронов в системе. Действительно, полное число электронов в системе $N = \mathcal{V}n$ (n – концентрация электронов) можно записать в виде

$$N = \mathcal{V}n = 2\sum_{m,k} \Theta(E_F - E_{m,k}).$$
(13.2)

Здесь, как и в формуле (13.1) m нумерует разрешенные зоны, k – волновой вектор (суммируем по состояниям внутри первой зоны Бриллюэна), $E_{m,k}$ – дисперсия электрона в зоне m, множитель 2 перед суммой учитывает спиновое вырождение, $\Theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда.

Формулу (13.2) легко обобщить на случай произвольных температур. Вводят функцию распределения электронов $f_{m,k} = f(E_{m,k})$, описывающую среднее число заполнения квантового состояния m, k (ср. с функцией распределения фононов (9.22)). Подчеркнем, что в условиях термодинамического равновесия функция распределения зависит лишь от энергии электрона. Как мы уже установили при T = 0

$$f_{m,\boldsymbol{k}} = \begin{cases} 1, & E_{m,\boldsymbol{k}} < E_F, \\ 0, & E_{m,\boldsymbol{k}} > E_F. \end{cases}$$

В общем случае $T \neq 0$ функция распределения имеет вид функции Ферми-Дирака:

$$f_{m,k} = f(E_{m,k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{m,k}-\mu}{k_BT}\right) + 1}.$$
 (13.3)

Вывод этой формулы будет дан на лекциях по статфизике.

О. Величина μ в (13.3) – *химический потенциал*. Его физический смысл будет разъяснен на лекциях по статфизике, сейчас можно считать, что это просто параметр функции распределения. Он определяется концентрацией электронов и температурой:

$$n = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{m, \mathbf{k}} f_{m, \mathbf{k}}.$$
(13.4)

Легко проверить, что при $T \to 0$ функция распределения Ферми-Дирака переходит в ступеньку $\Theta(\mu - E_{m,k})$ (рис. 13.3), при этом химический потенциал оказывается равным энергии Ферми. При высоких температурах (критерий будет дан несколько ниже, но и сейчас можно догадаться, что высокие температуры – $k_B T \gg E_F$), как мы увидим, $\mu < 0$ и

$$f(E) \approx \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right)$$
 (13.5)

Формула (13.5) – распределение Больцмана.



Рис. 13.3: Функция распределения Ферми-Дирака при различных температурах.

Пример. Одна зона с параболической дисперсией $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m \ (m - эффективная масса).$

При нулевой температуре

$$n = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{k} f(E_{k}) = \frac{2}{(2\pi)^{3}} \int d^{3}k f(E_{k}) = \frac{1}{\pi^{2}} \int_{0}^{k_{F}} dkk^{2} = \frac{k_{F}^{3}}{3\pi^{2}}.$$
 (13.6)

О. Здесь мы ввели фермиевский волновой вектор k_F , причем

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Для изотропной параболической зоны $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, а

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$$

Оценки:

- Пусть $m = m_0$ (масса свободного электрона), концентрация $n = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Энергия Ферми $E_F \approx 7.8 \text{ eV}$.
- Пусть $m = 0.1m_0$, концентрация $n = 10^{17}$ сm⁻³. Энергия Ферми $E_F \approx 7.8$ meV.

Статистика носителей заряда



Рис. 13.4: Параболическая зона, заполненная электронами до энергии Ферми.

Интересно и важно отметить, что обе описанные ситуации могут быть реализованы в конденсированных средах.

В общем случае $(T \neq 0)$ концентрация электронов

$$n = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{\sqrt{2mm}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dE\sqrt{E}}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}.$$

Будем измерять энергии в единицах тепловой энерги
и $E'=E/(k_BT),$ $\mu'=\mu/(k_BT),$ тогда

$$n = (k_B T)^{3/2} \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{\pi m}{2}} \mathcal{F}_{1/2}(\mu').$$
(13.7)

В этом выражении мы ввели интеграл Ферми-Дирака с индексом s = 1/2:

$$\mathcal{F}_{s}(\mu') = \frac{1}{\Gamma(s+1)} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{s} dx}{\exp(x-\mu')+1},$$
(13.8)

где $\Gamma(x) = \int_0^\infty \exp(-t)t^{x-1}dt - \Gamma$ -функция. Вводят также эффективную плотность состояний \mathcal{D}_{eff} :

$$\mathcal{D}_{\text{eff}} = (k_B T)^{3/2} \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{\pi m}{2}}.$$
 (13.9)

Расчет показывает, что с ростом температуры при фиксированной концентрации частиц химический потенциал падает, проходит через нуль (при температуре $T \sim E_F/k_B$) и продолжает уменьшаться (увеличиваясь по абсолютной величине), рис. 13.5.



Рис. 13.5: Схематическая зависимость химического потенциала от температуры.

В частности, при $k_B T \gg E_F$ химический потенциал становится отрицательным, причем $|\mu|/k_B T \gg 1$. Прямым вычислением можно проверить, что $\mathcal{F}_{1/2}(\mu') \approx \exp(\mu')$, откуда

$$n = \mathcal{D}_{\text{eff}} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \tag{13.10}$$

13.3 Металлы, диэлектрики, полупроводники

Итак, мы в общих чертах разобрались с тем, как электроны заполняют энергетические зоны. Перейдем теперь к анализу того, что происходит в реальных кристаллах. Перед этим уточним определение энергии Ферми, чтобы избежать неоднозначной ситуации, когда спектр состоит из полос (разрешенных и запрещенных зон). Давайте считать, по определению, что

$$E_F = \lim_{T \to 0} \mu$$

(передел берется при фиксированной концентрации).

Рассмотрим кристалл и начнем заполнять зоны $E_{m,k}$ электронами так, чтобы система была электрически нейтральна (количество электронов равно количеству протонов). При нулевой температуре будем исходить из принципа Паули и требования минимума полной энергии (на самом деле, стоит еще выполнять, хотя бы мысленно, процедуру самосогласования Хартри-Фока при добавлении очередного электрона). В результате, когда добавляемые электроны закончатся, возможны лишь две ситуации, см. рис. 13.6.



Рис. 13.6: Заполнение зон в металле (a) и диэлектрике (b).

О. В *металлах* энергия Ферми оказывается в разрешенной зоне, т.е. в одной зоне сосуществуют как заполненные, так и свободные состояния. Такие среды проводят электрический ток – электроны при сколь угодно слабом внешнем электрическом поле могут придти в движение (есть свободные состояния).

О. В *диэлектриках* (*изоляторах*) энергия Ферми оказывается в запрещенной зоне (иными словами, есть набор полностью заполненных разрешенных зон вплоть до данной, а зоны выше по энергии – полностью свободны). Такие среды электрический ток не проводят - электронам некуда переходить при приложении внешнего поля.

Подчеркнем, что эти определения соответствуют нулевой температу-

ре и идеальной (без дефектов) системе.

Напомним, что валентная зона – зона полностью заполненная электронами при T = 0. В зоне проводимости при T = 0 есть свободные состояния. В металле энергия Ферми лежит в зоне проводимости (в одной из многих). В диэлектриках энергия Ферми лежит между валентной зоной и зоной проводимости.

Формально этим исчерпываются все возможности. Есть широкий класс изоляторов, обладающих особыми и интересными физическими свойствами. О. По определению, полупроводниками (semiconductors) называют те диэлектрики, ширина запрещенной зоны которых $E_g \leq 2$ eV (иногда критерий жестче ≤ 1.5 eV или даже ≤ 1 eV).

Отличие полупроводников от остальных изоляторов лишь количественное, но достаточно важное: оказывается, что в полупроводниках при комнатной температуре, как правило, концентрация носителей заряда в низшей по энергии зоне проводимости (та, которая была первой пустой при T = 0) оказывается заметной. Иногда полупроводниками в широком смысле называют кристаллы, для которых можно найти примеси, которые при добавлении в кристалл поставляют электроны в зону проводимости, или отбирают электроны из валентной зоны.

Есть еще два понятия: *полуметалл* (semimetal, не в химическом смысле) и *бесщелевой полупроводник* (gapless semiconductor). В литературе есть разнобой (достаточно посмотреть в англоязычную википедию). Мы будем считать, что и полуметаллы и бесщелевые полупроводники суть системы, в которых энергетический зазор между верхней валентной зоной и нижней зоной проводимости равен нулю.

13.4 Понятие о дырках

Заметим, что функция распределения электронов $f_{m,k}$ дает вероятность заполнения P_1 квантовомеханического состояния с данным k в данной зоне m электроном. Дело в том, что состояние может быть либо не заполнено, либо заполнено одним электроном, поэтому его средняя заселенность есть

$$f_{m,k} = 0 \cdot P_0 + 1 \cdot P_1 = P_1,$$

где $P_0 = 1 - P_1$ – вероятность того, что данное состояние пустое. Вероятность того, что состояние свободно дается выражением

$$P_{0} = \bar{f}_{m,\boldsymbol{k}} = 1 - f_{m,\boldsymbol{k}} = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{m,\boldsymbol{k}}-\mu}{k_{B}T}\right) + 1} = \frac{\exp\left(\frac{E_{m,\boldsymbol{k}}-\mu}{k_{B}T}\right)}{\exp\left(\frac{E_{m,\boldsymbol{k}}-\mu}{k_{B}T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu-E_{m,\boldsymbol{k}}}{k_{B}T}\right) + 1}.$$
 (13.11)

Поменяем теперь обозначения: введем $\bar{E}_{m,k} = -E_{m,k}$ и $\bar{\mu} = -\mu$ (поменяем знак всех энергий). Тогда $\bar{f}_{m,k}$ – снова функция Ферми-Дирака:

$$\bar{f}_{m,\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\bar{E}_{m,\boldsymbol{k}}-\bar{\mu}}{k_BT}\right) + 1}.$$
(13.12)

О. Таким образом свободные (незанятые) состояния можно ассоциировать с *дырками* – квазичастицами, описывающими отсутствие электрона. Формально это связано с тем, что в коммутационном соотношении для операторов рождения и уничтожения фермионов (электронов)

$$\hat{a}_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger}\hat{a}_{m',\boldsymbol{k}'} + \hat{a}_{m',\boldsymbol{k}'}\hat{a}_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger} = \delta_{m,m'}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$$
(13.13)

можно сделать замену и ввести операторы

$$\hat{c}_{m,\boldsymbol{k}} = \hat{a}_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger}, \quad \hat{c}_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger} = a_{m,\boldsymbol{k}}, \qquad (13.14)$$

которые будут удовлетворять тем же соотношениям (13.13).¹ Более того, заселенности состояний частицы (электрона) и античастицы (дырки) связаны соотношениями

$$\bar{f}_{m,\boldsymbol{k}} = \langle c_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger} c_{m,\boldsymbol{k}} \rangle = \langle a_{m,\boldsymbol{k}} a_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle = 1 - \langle a_{m,\boldsymbol{k}}^{\dagger} a_{m,\boldsymbol{k}} \rangle = 1 - f_{m,\boldsymbol{k}}$$

При такой процедуре замена знака энергии также оказывается естественной:

$$E_{m,k}\hat{a}_{m,k}^{\dagger}\hat{a}_{m,k} = E_{m,k}c_{m,k}c_{m,k}^{\dagger} = E_{m,k} - E_{m,k}c_{m,k}^{\dagger}c_{m,k}.$$
 (13.15)

Здесь первое слагаемое не зависит от чисел заполнения дырок и может быть устранено выбором начала отсчета энергий.

¹Строго говоря, при переходе от электронов к дыркам следует не только поменять знак энергии, но и выполнить *инверсию времени*: поменять $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$ и перевернуть спин (см. подробности в разд. 15.1 и книге [1]). Такое преобразование аналогично переходу от электрона к позитрону (от частицы к античастице) в квантовой теории поля [20]. Чуть подробнее об этом – см. лекцию 15.

Статистика носителей заряда



Рис. 13.7: Электроны и дырки в полупроводнике при конечной температуре.

13.5 Статистика электронов и дырок

На языке электронов и дырок удобно описывать заполнение зон в полупроводниках. При типичной $E_g \sim 1$ eV и комнатной температуре $k_BT \approx 25$ meV часть электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости. Появляется возможность для эффективного отклика на внешнее поля как электронов в валентной зоне, так и электронов в зоне проводимости. Так как в валентной зоне электронов много (лишь малая часть перешла в возбужденные состояния), то удобно говорить о движении дырок, по аналогии с тем, как в аудитории перемещение студента с места на место можно описывать на языке перемещения незанятого места.

Пример. Собственный полупроводник (без примесей). Электроны и дырки рождаются парами. Концентрация электронов n в (нижней) зоне проводимости равна концентрации дырок p в (верхней) валентной зоне:

$$n = 2 \sum_{\mathbf{k} \in c.b.} f(E_{c,\mathbf{k}}) = 2 \sum_{\mathbf{k} \in v.b.} \bar{f}(E_{v,\mathbf{k}}) = p.$$

Пусть нуль энергии соответствует дну зоны проводимости. Применяя
выражение (13.10) к зоне проводимости и к валентной зоне имеем

$$n = \mathcal{D}_{c.b.} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad p = \mathcal{D}_{v.b.} \exp\left(\frac{-E_g - \mu}{k_B T}\right),$$
 (13.16)

где $\mathcal{D}_{c.b.}$ и $\mathcal{D}_{v.b.}$ – эффективные плотности состояний в соответствующих зонах, формула (13.9). Отметим, что

$$np = \mathcal{D}_{c.b.}\mathcal{D}_{v.b.} \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right).$$
(13.17)

Условие n = p дает величину μ . Если $k_B T \ll E_g$, то $\mu \approx -E_g/2$ (главное уравнять экспоненты, префакторы дадут малую поправку) – химический потенциал лежит в середине запрещенной зоны.

Пример. Легированный полупроводник (используется также термин примесный полупроводник).



Рис. 13.8: Донорные и акцепторные уровни в полупроводнике.

О. Донор – примесь, поставляющая электрон (в зону проводимости). При нулевой температуре уровни доноров заполнены.

О. *Акцептор* – примесь, поставляющая дырку (в валентную зону), т.е. "отбирающая" электрон. При нулевой температуре уровни акцепторов незаняты.

О. *Компенсированный полупроводник* – полупроводник, содержащие доноры и акцепторы.

Понятия доноров и акцепторов легко уяснить из наводящих химических соображений. Рассмотрим кристалл кремния. Si находится в IV группе таблицы Менделеева, в кристалле реализуется sp^3 гибридизация. В упрощенной модели сильной связи 4 валентных электрона от каждого атома кремния идут на образование химической связи с соседями. Заменим один из атомов Si на атом фосфора. Он находится в V группе, имеет на один валентный электрон больше, чем Si. Четыре электрона от Р пойдут на образование химических связей, а один останется "лишним" и сможет перейти в зону проводимости кремния. Если же заменить один атом Si на бор В (III группа), то для образования связей трех электронов не хватит, потребуется еще один (он возьмется из валентной зоны), поэтому В поставит в кремний дырку.

О. Изовалентная примесь – находится в той же группе периодической таблицы элементов, что и замечаемый ей атом. Не меняет числа электронов в кристалле (например, Ge в кремнии).

В общем случае ситуация более сложная, так как тип примеси может зависеть от ее положения в кристаллической решетке.

Для описания статистики заряда в примесном полупроводнике необходимо учесть заселенности донорных и акцепторных уровней и воспользоваться условием нейтральности, которое гласит, что сумма числа электронов в зоне проводимости и электронов на акцепторах (т.е. акцепторов, с которых ушли дырки) равна сумме числа дырок в валентной зоне и дырок на донорах (т.е. доноров, с которых ушли электроны). Это условие формулируется в таком виде, поскольку донор с электроном или акцептор с дыркой является нейтральным (в кристалл добавляется незаряженная примесь), а уход электрона с донора (или дырки с акцептора) оставляет на месте донора положительный заряд (или на месте акцептора – отрицательный). Условие электронейтральности можно переписать в условном виде так:

электроны в зоне + электроны на донорах + n_a

= дырки в зоне + дырки на акцепторах + n_d , (13.18)

где n_d и n_a – концентрации доноров и акцепторов.

Напрямую распределение Ферми-Дирака к донорным или акцепторным состояниям применить невозможно, так как для локализованных электронов очень важно кулоновское взаимодействие. Действительно, мелкий донор (как мы обсуждали на лекции 12, разд. 12.4) можно описывать в рамках водородоподобной модели. Достаточно учесть лишь основное состояние электрона на доноре (1s в атомной терминологии, так как другие состояния, как правило, обладают очень малой энергией связи при реалистичных условиях). В этом состоянии может быть либо электрон с проекцией спина +1/2, либо -1/2, а два электрона (с антипараллельными спинами) примесь удержать практически не может (энергия связи такого отрицательно заряженного центра мала). Отношение вероятностей того, что донор заполнен одним электроном (с заданной проекцией спина) к вероятности того, что донор пуст есть

$$\frac{P_1}{P_0} = \exp\left(\frac{\mu + E_d}{k_B T}\right)$$

где $E_d > 0$ – энергия связи электрона на доноре.² Условие нормировки вероятностей есть $P_0 + 2P_1 = 1$, отсюда средняя заселенность донора есть

$$f_d = 0 \cdot P_0 + 2 \cdot P_1 = \frac{1}{1 + \nu \exp\left(-\frac{\mu + E_d}{k_B T}\right)},$$
(13.19)

где $\nu = 1/2$. В общем случае, если имеется дополнительное вырождение состояния (например, орбитальное), так что уровень донора с одним электроном вырожден *g*-кратно, то, очевидно, $\nu = 1/g$.

Разберем два важных частных случая, рассмотрев полупроводник *n*типа (есть доноры, нет акцепторов).

1. Предельно низкая температура

$$k_B T \ll E_d.$$

Тогда доноры практически полностью заполнены электронами, химический потенциал лежит посередине между дном зоны проводимости и уровнем донора, концентрация электронов в зоне

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_d}{2k_BT}\right).$$

²Строгий вывод этой формулы можно посмотреть в книге Г.Г. Зегри и В.И. Переля "Основы физики полупроводников" [21]. Наводящие соображения таковы: мы рассматриваем систему с переменным числом частиц, поэтому согласно распределению Гиббса вероятность реализации пустого состояния $P_0 = 1/Z$, где Z – статсумма, а состояния с одним электроном с заданной проекцией спина есть $P_1 = (1/Z) \exp [(\mu \cdot 1 - (-E_d))/k_BT]$, причем начало отсчета энергии – дно зоны.

2. Умеренно высокая температура

$$E_g \gg k_B T \gtrsim E_d,$$

при этом доноры ионизованы, а электроны перешли с донорных уровней в зону проводимости. Концентрация электронов проводимости равна концентрации доноров.

Анализ общего случая сформулирован в виде задачи на дом.

Лекция 14

Основные положения теории ферми-жидкости Ландау

Прошлая лекция была посвящена общим вопросам заполнения энергетических зон в кристаллах. В зависимости от положения уровня Ферми по отношению к зонам кристаллы подразделяются на металлы и изоляторы. Электроны мы считали невзаимодействующими. Теперь обсудим основные проявления межчастичного взаимодействия для металлов.

14.1 Квазичастицы

На прошлой лекции мы не принимали во внимание кулоновское взаимодействие между электронами, но имели в виду, что при заполнении носителями заряда зон выполняется процедура Хартри-Фока. Однако, такой простой подход, в принципе, недостаточен: числа заполнения состояний m, k (m – номер зоны, k – квазиволновой вектор) могут меняться при изменении температуры или под действием внешних возмущений (например, под действием внешнего электромагнитного поля). При этом кулоновское взаимодействие также изменяется. Наша цель – понять, как описывать такие ситуации.

Общий подход – использование концепции квазичастиц (в первом семестре про это шла речь на лекции 2).

Пример-напоминание. Колебания кристаллической решетки описываются на языке фононов – элементарных возбуждений, описывающих отклонения атомов решетки от положения равновесия. Наблюдаемые величины выражаются через дисперсию и функцию распределения фононов.

Оказывается, что подобный подход возможет и для описания систем взаимодействующих фермионов – **О.** *ферми-жидкости*. Оговоримся, что речь идет о системе с отталкиванием между частицами (ситуация с притягивающимися фермионами другая, например, притягивающиеся электроны и протоны образуют атомы, а притягивающиеся электроны – такое в конденсированных средах возможно – переходят в сверхпроводящее состояние).



Рис. 14.1: Функция распределения Ферми.

Гипотеза Ландау (имеет строгое доказательство, которое выходит за рамки курса, см., например, [13]): спектр элементарных возбуждений ферми-жидкости подобен спектру идеального ферми-газа, элементарные возбуждения суть квазичастицы со спином 1/2.

Проиллюстрировать ситуацию можно следующим образом. Начнем с невзаимодействующих фермионов при T = 0, их функция распределения представлена на рис. 14.1. Для дисперсии в виде $E_k = \hbar^2 k^2/2m$ состояния при $k < k_F$,

$$k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar},\tag{14.1}$$

заняты, состояния с $k > k_F$ – свободны, причем k_F и концентрация электронов в трехмерной системе связаны соотношением [см. формулу (13.6)

из предыдущей лекции]

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}.$$
 (14.2)

- Таким образом основное состояние системы (иногда говорят "вакуумное"): состояния с $|\mathbf{k}| < k_F$ заняты, а состояния с $|\mathbf{k}| > k_F$ – пустые. Квазичастиц нет.
- Элементарное возбуждение в системе: перенос электрона из занятого состояния $k < k_F$ в свободное состояние $k' > k_F$. Можно сказать, что в системе есть электрон с волновым вектором $k' > k_F$ и дырка (незанятое состояние, см. оговорки в разд. 13.4) с $k < k_F$.
- Изменение энергии системы происходит за счет возбуждения электрона

$$\xi_e(\mathbf{k}') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \approx \hbar v_F(k'-k_F),$$

где $v_F=\hbar k_F/m$ – фермиевская скорость, и за счет возбуждения дырки

$$\xi_h(\mathbf{k}) = -\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}\right) \approx \hbar v_F(k_F - k).$$

Естественно, сумма $\xi_e(\mathbf{k}') + \xi_h(\mathbf{k})$ есть энергия, которую потребовалось затратить, чтобы перенести реальный электрон из \mathbf{k} в \mathbf{k}' .

В рамках теории Ландау ситуация вполне аналогичная. Есть сфера Ферми в **k**-пространстве (в сферическом приближении для зон¹) с радиусом k_F . Имеет место утверждение (его иногда называют теоремой Ландау-Латтинжера [13, 22]) о том, что связь концентрации электронов и k_F дается формулой (14.2) (как если бы электроны не взаимодействовали). Все интересующие нас эффекты разворачиваются вблизи k_F . Элементарные возбуждения представляют в виде частиц (квазиэлектронов, или, короче говоря, электронов) и античастиц (дырок), их энергии

$$\xi_e(\mathbf{k}) = \hbar \tilde{v}_F(k - k_F), \qquad (14.3a)$$

$$\xi_h(\mathbf{k}) = \hbar \tilde{v}_F(k_F - k). \tag{14.3b}$$

Здесь \tilde{v}_F – параметр (перенормированная скорость), $\tilde{v}_F = \hbar k_F/m^*$, где m^* – перенормированная эффективная масса. Отличие \tilde{v}_F от v_F и m^* от

¹Обобщение почти очевидно.

m связано со взаимодействием. На языке реальных частиц квазичастица представляет собой коллективное возбуждение, в которое вовлечено много электронов. Иногда удобно записывать энергию электрона (квазичастицы) как

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{k}) = \xi_e(\boldsymbol{k}) + E_F.$$

Функцию распределения квазичастиц можно представить в виде функции Ферми-Дирака (в условиях термодинамического равновесия) $f(\mathcal{E})$, а при воздействии внешних полей – в виде суммы $f(\mathcal{E}) + \delta f$, где δf – поправка, обусловленная внешними полями.

Квазичастицы взаимодействуют друг с другом, но уже слабо (так как их в естественных условиях мало). Взаимодействие между квазичастицами можно учесть по теории возмущений.

14.2 Время жизни квазичастиц

Ключевая особенность квазичастиц состоит в их конечном времени жизни. Если какое-то состояние с волновым вектором k ($|k| > k_F$) заполнено, то раньше или позже за счет взаимодействия это состояние окажется пустым (и наоборот, незанятое состояние при $k < k_F$ окажется раньше или позже занятым).



Рис. 14.2: Схематический процесс рассеяния квазичастицы на квазичастице.

Для оценки времени жизни квазичастицы τ_k рассмотрим процесс, изображенный на рис. 14.2, в котором возбужденный квазиэлектрон с $k > k_F$ рассеивается на квазиэлектроне с $k' < k_F$ (далее приставку "квази" будем опускать), выбивая этот квазиэлектрон из-под поверхности Ферми в свободные состояния. Воспользуемся золотым правилом Ферми и представим

$$\frac{1}{\tau_{\boldsymbol{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\boldsymbol{k}' \boldsymbol{p} \boldsymbol{p}'} |M(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}' \leftarrow \boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 \\ \times \delta[\mathcal{E}(\boldsymbol{k}) + \mathcal{E}(\boldsymbol{k}') - \mathcal{E}(\boldsymbol{p}) - \mathcal{E}(\boldsymbol{p}')] \delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}', \boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}'} \\ \times f_{\boldsymbol{k}'}(1 - f_{\boldsymbol{p}})(1 - f_{\boldsymbol{p}'}). \quad (14.4)$$

Здесь $M(\mathbf{p}, \mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{k}, \mathbf{k}')$ – матричный элемент рассеяния пары электронов из состояний \mathbf{k}, \mathbf{k}' в состояния \mathbf{p}, \mathbf{p}' (см. схему на рис. 14.3), δ -функции описывают законы сохранения энергии и импульса, множитель $f_{\mathbf{k}'} \equiv f[\mathcal{E}(\mathbf{k}')]$ гласит, что состояние \mathbf{k}' занято, а множители $(1 - f_p)(1 - f_{p'})$ – что конечные состояния пусты.



Рис. 14.3: Диаграмма, описывающая взаимодействие квазичастиц.

Пользуясь законом сохранения импульса в (14.4) исключаем суммирование по p'. Закон сохранения энергии позволит зафиксировать направление k', а принцип Паули навязывает два условия

$$-\xi_e(\mathbf{k}) \leqslant \xi_e(\mathbf{k}') \leqslant 0, \tag{14.5a}$$

$$0 \leqslant \xi_e(\boldsymbol{p}) \leqslant \xi_e(\boldsymbol{k}) + \xi_e(\boldsymbol{k}'). \tag{14.5b}$$

Тогда (с точностью до общих множителей и с учетом того, что матричный элемент слабо зависит от волновых векторов, так как все волновые векторы близки к k_F , поэтому заменяем $M(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}' \leftarrow \boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \rightarrow \bar{M})$ имеем

$$\frac{1}{\tau_{k}} \propto \int_{-\xi_{e}(k)}^{0} \int_{0}^{\xi_{e}(k) + \xi_{e}(k')} |\bar{M}|^{2} \propto \xi_{e}^{2}(k).$$
(14.6)

Иногда вводят затухание квазичастицы γ_k и столкновительное уширение $\hbar \gamma_k$ согласно

$$\hbar \gamma_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar}{2\tau_{\boldsymbol{k}}} \sim \frac{\xi_e^2(\boldsymbol{k})}{\hbar k_F \tilde{v}_F} \sim \frac{\xi_e^2(\boldsymbol{k})}{E_F}.$$
(14.7)

Мы восстановили размерный множитель из тех соображений, что никаких других параметров в теории нет (численный коэффициент зависит от закона взаимодействия).

Итак, мы получаем, что неопределенность энергии квазичастицы за счет ее конечного времени жизни $\hbar \gamma_{\mathbf{k}} \propto \xi_e^2(\mathbf{k})$, поэтому параметрически затухание мало:

$$\frac{\hbar \gamma_{\boldsymbol{k}}}{\xi_e(\boldsymbol{k})} \propto \frac{\xi_e(\boldsymbol{k})}{E_F} \ll 1.$$

При конечной температуре $\hbar \gamma_{k} \propto (k_B T)^2 / E_F$ (естественно, при $k_B T \ll E_F$). Параметрически малое затухание обосновывает существование квазичастиц.

14.3 Особенности кулоновского взаимодействия

Электроны в кристалле взаимодействуют между собой по закону Кулона

$$V(\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2}) = \frac{e^{2}}{\varkappa |\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2}|},$$
(14.8)

где r_1 , r_2 – координаты электронов, \varkappa – статическая диэлектрическая проницаемость. Это взаимодействие дальнодействующее, V(r) медленно спадает с расстоянием, а интеграл $\int V(r) d^3r$ расходится на верхнем пределе. Такой характер взаимодействия приводит к ряду специфических особенностей, на которых мы кратко остановимся.

Оценим роль взаимодействия в пересчете на один электрон. Характерная потенциальная энергия

$$U \sim \frac{e^2}{\varkappa} n^{1/3},$$

где n – концентрация электронов. Эта оценка следует из того, что типичное расстояние между электронами составляет $n^{-1/3}$. Характерная кинетическая энергия есть энергия Ферми, а в трехмерной системе $k_F \sim n^{1/3}$, поэтому

$$K \sim \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{2m}.$$

Отношение энергий убывает с ростом концентрации

$$\frac{U}{K} \sim \frac{e^2 m}{\varkappa \hbar^2 n^{1/3}} \propto n^{-1/3}.$$

Получается, что чем больше концентрация электронов, тем слабее роль кулоновского взаимодействия.

Относительная роль кулоновского взаимодействия характеризуется безразмерным параметром

$$r_s = \frac{R_s}{a_B},\tag{14.9}$$

где

$$R_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$$

- расстояние между электронами в модели шаров, а

$$a_B = \frac{\varkappa \hbar^2}{m e^2}$$

– боровский радиус (с учетом кристаллического окружения). Отношение $U/K \sim r_s$. Во многих системах $r_s \gtrsim 1$ и малого параметра в теории нет.

Выражение для энергии взаимодействия (14.8) модифицируется за счет наличия свободных носителей заряда. Действительно, электроны отталкиваются друг от друга, поэтому вблизи данного электрона концентрация других носителей заряда немного уменьшается, см. рис. 14.4. Можно сказать, что появляется область с эффективным положительными зарядом.

В простейшем приближении экранировку кулоновского взаимодействия можно описать таким образом. Пусть в точке $\mathbf{r} = 0$ помещен "пробный" электрон, а $\varphi(r)$ – самосогласованный потенциал, создаваемый пробным электроном и всеми остальными. В предположении, что $\varphi(r)$ плавно меняется на масштабе $1/k_F$ (и $n^{-1/3}$) найдем заряд, индуцированный этим потенциалом, потребовав, что электроны описываются Основные положения теории ферми-жидкости Ландау



Рис. 14.4: Экранировка кулоновского взаимодействия.

распределением Ферми-Дирака с учетом внешнего поля (e < 0)

$$f(E_k) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k + e\varphi(r) - \mu}{k_B T}\right) + 1}.$$
(14.10)

Наведенная плотность заряда в первом порядке по $\varphi(r)$

$$e\delta n_{ind}(r) = e^2 \varphi(r) \times \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_k \left(-\frac{\partial f}{\partial \mu} \right) = -e^2 \varphi(r) C$$

О. Величину

$$C \equiv \partial n / \partial \mu \tag{14.11}$$

иногда называют сжимаемостью электронного газа.



Рис. 14.5: Неэкранированный и экранированный кулоновский потенциал.

Найдем самосогласованный потенциал из первого уравнения Максвелла ($D = \varkappa E, E = - \operatorname{grad} \varphi$)

div
$$\boldsymbol{D} = 4\pi \left[e\delta(\boldsymbol{r}) + e\delta n_{ind}(r) \right] \quad \Rightarrow \quad k^2 \varphi_k = \frac{1}{\varkappa} [4\pi e - 4\pi e^2 \varphi_k C],$$

где во втором равенстве мы выполнили преобразование Фурье. Отсюда

$$\varphi_k = \frac{4\pi e}{\varkappa (k^2 + \frac{4\pi e^2}{\varkappa}C)}.$$
(14.12)

О. Величину

$$r_{TF} = \sqrt{\frac{\varkappa}{4\pi e^2 C}} \tag{14.13}$$

называют *радиусом экранирования Томаса-Ферми* (или Дебая, если газ невырожден).

В реальном пространстве потенциал принимает вид (см. рис. 14.5)

$$\varphi(r) = \frac{e}{\varkappa r} e^{-r/r_{TF}},$$

он экспоненциально спадает при $r \gtrsim r_{TF}$. Взаимодействие ослабляется и становится более короткодействующим. Это и есть явление экранировки.

Лекция 15

Экситоны

На прошлой лекции обсуждались эффекты кулоновского взаимодействия в металлах. Наиболее важные эффекты разворачивались вблизи энергии Ферми, что позволяет описывать элементарные возбуждения системы в виде квазичастиц: электронов и дырок над и под поверхностью Ферми. Обсудим на этой лекции проявления кулоновского взаимодействия в полупроводниках и изоляторах.

15.1 Еще раз об электронах и дырках

При нулевой температуре в изоляторах (и, в частности, в полупроводниках) валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста. Также как и в металлах мы можем назвать это состояние вакуумом. Перенесем теперь электрон из валентной зоны в зону проводимости:

- освободим состояние k_v в валентной зоне,
- займем состояние k_c в зоне проводимости.

Возбужденные состояния кристалла удобно описывать (как и для металла) на языке электрон-дырочных пар, рассматривая пару как элементарное возбуждение.

Уточним определение дырки. Пусть при возбуждении электрон-дырочной пары электрону был передан волновой вектор (импульс) K, т.е.

$$oldsymbol{k}_c = oldsymbol{k}_v + oldsymbol{K}_c$$



Рис. 15.1: (a) Полупроводник при нулевой температуре. (b) Полупроводник с одной возбужденной электрон-дырочной парой.

На языке пар волновой вектор K имеет смысл волнового вектора центра масс электрон-дырочной пары. Так как $K = k_c - k_v$, то волновой вектор дырки есть волновой вектор незанятого состояния, взятый с обратным знаком

$$oldsymbol{k}_h = -oldsymbol{k}_v \quad \Rightarrow \quad oldsymbol{k}_e + oldsymbol{k}_h = oldsymbol{K},$$

а волновой вектор электрона при переходе к электрон-дырочному представлению, очевидно, не меняется $k_e = k_c$ – волновой вектор занятого состояния в зоне проводимости.

Запишем энергию пары, считая дисперсии зон параболическими. Как и на прошлой лекции для начала мы пренебрежем кулоновским взаимодействием. Энергия пары есть энергия, потребовавшаяся для переноса электрона из \mathbf{k}_v в валентной зоне в \mathbf{k}_c в зоне проводимости:

$$E = E_c(\mathbf{k}_c) + E_g - E_v(\mathbf{k}_v) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h},$$
(15.1)

где эффективная масса дырки $m_h = -m_v > 0$, эффективная масса электрона $m_e = m_c$. Введем волновой вектор относительного движения пары

$$oldsymbol{k} = rac{m_h}{M}oldsymbol{k}_e - rac{m_e}{M}oldsymbol{k}_h,$$

где $M = m_e + m_h$ – масса экситона как целого (трансляционная масса

экситона). Обратное преобразование

$$\boldsymbol{k}_e = \frac{m_e}{M} \boldsymbol{K} + \boldsymbol{k} \tag{15.2a}$$

$$\boldsymbol{k}_h = \frac{m_h}{M} \boldsymbol{K} - \boldsymbol{k}. \tag{15.2b}$$

Энергия пары (без учета взаимодействия) есть

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}.$$
 (15.3)

Напомним, что μ – приведенная масса электрон-дырочной пары.

15.2 Экситоны Ванье-Мотта

Процесс возбуждения пары [переход из (a) к (b) на рис. 15.1] приводит к дисбалансу энергий взаимодействия электронов. При этом электрон в валентной зоне может провзаимодействовать с электроном в зоне проводимости и перейти в незанятое состояние, см. схему на рис. 15.2. Этот же процесс можно описать на языке движения незанятого места. А можно сказать, что дырке соответствует положительный заряд, который притягивает электрон.



Рис. 15.2: Взаимодействие электрона и дырки в электрон-электронном представлении.

Отступление для теоретиков. Формально, притяжение электрона и дырки можно получить, рассмотрев вклад в кулоновскую энергию отталкивания электронов в двух зонах (проводимости c и валентной v) в представлении вторичного квантования. Соответствующий вклад в энергию взаимодействия в электронном представлении имеет вид

$$U = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) a_c^{\dagger}(\mathbf{r}_1) a_v^{\dagger}(\mathbf{r}_2) a_c(\mathbf{r}_1) a_v(\mathbf{r}_2), \qquad (15.4)$$

где операторы $a_{c,v}^{\dagger}$ и $a_{c,v}$ описывают рождение и уничтожение электронов в соответствующих зонах в **r**-представлении, например, $a_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{c,\mathbf{k}} \exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия кулоновского отталкивания (выписанное выражение описывает прямое дальнодействующее взаимодействие). Перепишем это выражение на электрон-дырочном языке заменив операторы $a_v(\mathbf{r})$ на $c_v^{\dagger}(\mathbf{r})$, $a_v^{\dagger}(\mathbf{r})$ на $c_v(\mathbf{r})$. В полученном выражении операторы рождения и уничтожения дырки будут стоять в инвертированном порядке ($c_v(\mathbf{r}_2)c_v^{\dagger}(\mathbf{r}_2)$). Выполнив (нормальное) упорядочение операторов

$$\begin{aligned} a_c^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1)a_v^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2)a_c(\boldsymbol{r}_1)a_v(\boldsymbol{r}_2) &\to a_c^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1)c_v(\boldsymbol{r}_2)a_c(\boldsymbol{r}_1)c_v^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2) \to -a_c^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1)c_v(\boldsymbol{r}_2)c_v^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2)a_c(\boldsymbol{r}_1) \\ &\to a_c^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1)c_v^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2)c_v(\boldsymbol{r}_2)a_c(\boldsymbol{r}_1) \to -a_c^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1)c_v^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2)a_c(\boldsymbol{r}_1)c_v(\boldsymbol{r}_2), \end{aligned}$$

имеем

$$U = -\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 V(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) a_c^{\dagger}(\boldsymbol{r}_1) c_v^{\dagger}(\boldsymbol{r}_2) a_c(\boldsymbol{r}_1) c_v(\boldsymbol{r}_2), \qquad (15.5)$$

т.е. знак энергии взаимодействия поменялся – электрон и дырка действительно притягиваются, ср. с (13.15).

Строгий анализ показывает, что в рамках метода эффективной массы в низшем приближении по кулоновскому взаимодействию состояние электрон-дырочной пары описывается эффективным уравнением Шредингера для плавной огибающей функции экситона $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\boldsymbol{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\boldsymbol{r}} - \frac{e^2}{\varkappa r} + E_g\right)\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = \mathcal{E}\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}).$$
(15.6)

Здесь $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h$ – относительная координата электрона и дырки, $\boldsymbol{R} = (m_e \boldsymbol{r}_e + m_h \boldsymbol{r}_h)/M$ – координата центра масс, $\boldsymbol{\varkappa}$ – диэлектрическая проницаемость.

Уравнение (15.6) аналогично уравнению, описывающему состояния атома водорода (с точностью до сдвига начала отсчета энергии, наличия

 $\varkappa \neq 1$ и другого значения приведенной массы), поэтому спектр связанных состояний можно записать в виде

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{E_B}{n^2},$$
 (15.7)

где *п* – главное квантовое число. Энергия связи экситона

$$E_B = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varkappa^2} = \frac{1}{\varkappa^2} \left(\frac{\mu}{m_0}\right) Ry, \qquad (15.8)$$

где Ry = 13.6 эВ. В типичных полупроводниках $\mu/m_0 \sim 0.1$, $\varkappa \sim 10$, поэтому энергия связи $E_B \sim 10$ meV. Боровский радиус экситона

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varkappa}{\mu e^2} = a_B^{(0)} \varkappa \left(\frac{m_0}{\mu}\right), \qquad (15.9)$$

где $a_B^{(0)}$ – боровский радиус атома водорода. Типичные $a_B \sim 50$ Å.

Примеры. В GaAs $E_B \approx 4$ meV и $a_B \approx 120$ Å, в Cu₂O $E_B \approx 90$ meV и $a_B \approx 10$ Å.

Отметим, что $E_B \ll E_g$ и $a_B \gg a_0$ (a_0 – период решетки), поэтому противоречия с использованием метода эффективной массы нет. К формулам (15.6) и (15.8) есть поправки, связанные с непараболичностью зон, дисперсией диэлектрической проницаемости, а также обменным взаимодействием между электроном и дыркой.¹ Также наличие кристаллического окружения снимает вырождение по угловому моменту l (случайное вырождение) и смешивает состояния с разными l (симметрия ниже сферической). Поправки масштабируются $\sim E_B/E_g$ и убывают с номером уровня n (как правило $\propto n^{-3}$).

О. Связанные состояния электрон-дырочной пары, описываемые уравнением (15.6), для которых $E_B \ll E_g$ и $a_B \gg a$, называют экситонами большого радиуса или экситонами Ванье-Мотта.

В ряде органических полупроводников и диэлектриков с большой E_g , но и большими массами носителей заряда, модель (15.6) неприменима, так как она дает $E_B \sim E_g$ и $a_B \sim a$. В таких системах могут быть экситоны малого радиуса или экситоны Френкеля – **О.** – где электрон и дырка локализованы на соседних узлах решетки.

¹Здесь опять же уместна аналогия с квантовой электродинамикой и позитронием – связанным состоянием электрона и позитрона, см. [1] и [20].

Понятие экситона было предложено Я.И. Френкелем (1931 г.), а экситоны большого радиуса были обнаружены в закиси меди Е.Ф. Гроссом и Н.А. Каррыевым (1957 г.).

В полупроводниках и наноструктурах могут быть и другие электрондырочные комплексы: экситонные молекулы – *биэкситоны*, заряженные экситоны – *трионы* (два электроны и дырка или две дырки и электрон).

Часть VI

Транспортные явления

Лекция 16

Рассеяние носителей заряда

Перейдем теперь к изучению широкого круга явлений, называемых кинетическими или транспортными явлениями или явлениями переноса. Транспортные явления охватывают эффекты отклика электронов на внешние поля, сопровождающиеся движением носителей заряда. Этот класс явлений является одним из самых сложных, так как описание таких эффектов требует знание не только спектра электронов и дырок, но и процессов рассеяния – взаимодействия электронов и дырок с дефектами кристаллической решетки.

16.1 Общие соотношения

Итак, приступим к исследованию отклика носителей заряда на внешние поля. Круг транспортных явлений включает в себя такие эффекты как электропроводность, теплопроводность и многие другие. В самом простом случае нас будет интересовать отклик электронов на внешнее статическое (или переменное) электромагнитное поле. Электрон в свободном пространстве разгонялся бы неограниченно (с точностью до релятивистских эффектов), но в кристалле существует вероятность рассеяния электрона на дефектах, фононах, дырках, других электронах.

О. Дефект – отклонение кристаллической решетки от периодичности.

В отличие от физики атомов или квантовой электродинамики, где удобно использовать понятие сечения рассеяния, в физике конденсированных сред обычно применяют понятие времени (или темпа) рассеяния. На этой лекции мы будем рассматривать рассеяние электронов на статических дефектах, а на следующей – электрон-фононное взаимодействие, т.е. рассеяние электронов на колебаниях решетки.

В идеальной решетке состояния электрона описываются функциями Блоха

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}} = \frac{e^{\imath \boldsymbol{k} \boldsymbol{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (16.1)$$

где k – квазиволновой вектор, $u_{n,k}(r)$ – периодическая амплитуда, \mathcal{V} – нормировочный объем. Отклонение решетки от идеальной будем описывать потенциальной энергией

$$U(\boldsymbol{r}) = V_{\text{exact}}(\boldsymbol{r}) - V(\boldsymbol{r}), \qquad (16.2)$$

где $V(\mathbf{r})$ – периодический потенциал, $V_{\text{exact}}(\mathbf{r})$ – точная потенциальная энергия электрона в решетке с дефектом. Как и раньше мы используем одноэлектронное приближение. Мы считаем, что $U(\mathbf{r}) \to 0$ при $r \to \infty$ (это может быть не так для фононов, но о них речь пойдет отдельно). Как правило, $U(\mathbf{r})$ считают слабым и для расчета процессов рассеяния ограничиваются низшим (первым) борновским приближением по $U(\mathbf{r})$. Соответственно, темп перехода из состояния $n\mathbf{k}$ в состояние $n'\mathbf{k}'$ записывают в виде

$$W_{n'\boldsymbol{k}',n\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{n'\boldsymbol{k}',n\boldsymbol{k}}|^2 \delta(E_{n\boldsymbol{k}} - E_{n'\boldsymbol{k}'}).$$
(16.3)

Здесь $V_{n'k',nk}$ – матричный элемент потенциала дефекта, δ -функция описывает закон сохранения энергии. Дефект статический, поэтому энергия сохраняется.

О. Рассеяние, при котором энергия электрона в начальном и конечном состояниях одинакова, называют *упругим*.

Как видно из рис. 16.1 различают три основных типа процессов рассеяния:

I – внутризонное и внутридолинное рассеяние;

II – междузонное рассеяние;

III – внутризонное междолинное рассеяние.

О. Долина – область **k**-пространства вблизи экстремума зоны (минимума зоны проводимости или максимума валентной зоны).



Рис. 16.1: Различные процессы рассеяния носителей заряда.

В рассмотренном на рис. 16.1 процессы II и III запрещены законом сохранения энергии.

Матричный элемент в (16.3) вычисляется на функциях (16.1) стандартным образом

$$V_{n'\boldsymbol{k}',n\boldsymbol{k}} = \int \psi_{n'\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r}) U(\boldsymbol{r}) \psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$
$$= \frac{1}{\mathcal{V}} \int d\boldsymbol{r} e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{r}} u_{n'\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r}) U(\boldsymbol{r}) u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \quad (16.4)$$

Дальнейший расчет требует знания блоховских функций. Однако, результат можно несколько упростить в актуальной ситуации, когда $k, k' \ll a_0^{-1}$ для внутризонных и внутридолинных переходов (считаем, что нас интересуют состояния вблизи центра зоны Бриллюэна – Г-точки, такая ситуация особенно важна для полупроводников). Положим $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{a_n} + \boldsymbol{\rho}$, где $\boldsymbol{a_n}$ – координата элементарной ячейки, $\boldsymbol{\rho}$ – координата внутри элементарной ячейки [$\boldsymbol{n} = (n_1, n_2, n_3), \, \boldsymbol{a_n} = n_1 \boldsymbol{a_1} + n_2 \boldsymbol{n_2} + n_3 \boldsymbol{a_3}, \, \text{см. (1.2)}$]. Тогда

$$V_{n\boldsymbol{k}',n\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}} \int_{v_0} d\boldsymbol{\rho} \, e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{\rho}} u_{n\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{\rho}) U(\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{n}}+\boldsymbol{\rho}) u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\rho}). \quad (16.5)$$

Интегрирование ведется по объему элементарной ячейки v_0 . Экспоненту $\exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\boldsymbol{\rho}]$ можно опустить в силу малости k, k' по сравнению с размером зоны Бриллюэна.

Теперь видно, что есть два предельных случая:

• Плавный (дальнодействующий) потенциал, $U(\mathbf{r})$ отличен от нуля на многих элементарных ячейках и меняется на масштабе ячейки плавно (пример: кулоновский потенциал заряженного донора или акцептора). Тогда мы можем положить $U(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{a_n}) = U(\boldsymbol{a_n})$ и (ср. с (11.11))

$$\int_{v_0} d\boldsymbol{\rho} \, u_{n\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{\rho}) u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\rho}) \approx v_0$$

Поправки к этой формуле имеют порядок $ka_0, k'a_0 \ll 1$. Сумму по \boldsymbol{n} можно преобразовать обратно в интеграл. Окончательно для плавного потенциала получаем

$$V_{n\boldsymbol{k}',n\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int d\boldsymbol{r} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{r}} \ U(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{1}{\mathcal{V}} U_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}.$$
 (16.6)

Таким образом матричный элемент плавного потенциала равен его фурье-образу $U_{k'-k}$ (с точностью до нормировочного объема). Этот результат можно было бы сразу получить в рамках метода эффективной массы, включив плавный потенциал $U(\mathbf{r})$ в уравнение Шредингера с эффективным гамильтонианом (подробности на лекции 12).

• *Короткодействующий потенциал* (например, потенциал вакансии, дефекта замещения – один атом заменен на другой, или междоузлия – примесный атом попал между узлами идеальной решетки) отличен от нуля в пределах одной элементарной ячейки.¹ Запишем

$$U(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{a_n}) = \tilde{U}(\boldsymbol{\rho})\delta_{\boldsymbol{a_n},\boldsymbol{a_n}}$$

где *а* – координата ячейки, содержащей дефект. Тогда

$$V_{n\boldsymbol{k}',n\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\mathcal{V}} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{a}} \tilde{U}_{0}, \quad \tilde{U}_{0} = \int_{v_{0}} d\boldsymbol{\rho} u_{n\boldsymbol{k}'}^{*}(\boldsymbol{\rho}) \tilde{U}(\boldsymbol{\rho}) u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\rho}). \quad (16.7)$$

С точностью до общего фазового множителя $\exp\left[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{a}\right]$, который пропадет после возведения матричного элемента по модулю в

¹На самом деле, потенциал может быть отличен от нуля в пределах нескольких ячеек, это не меняет окончательного ответа.

квадрат, $V_{nk,nk'}$ не зависит от k и k'. В рамках метода эффективной массы короткодействующий потенциал можно записывать в виде

$$U(\boldsymbol{r}) = \tilde{U}_0 \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}), \qquad (16.8)$$

где *а* – положение дефекта. Формально, можно пользоваться выражением (16.6), подставляя туда фурье-образ выражения (16.8).

Реальная ситуация может быть более сложная, потенциал может содержать короткодействующую часть (дефект замещения изовалетным – нейтральным – атомом) и дальнодействующую часть (это дефект создал относительно дальнодействующее поле упругих деформаций).

16.2 Усреднение по случайно расположенным дефектам

Наличие лишь одного дефекта в макроскопическом кристалле не влияет на транспортные свойства электрона сколько-нибудь значимым образом. В реалистичной ситуации в системе задана концентрация дефектов n_d , сами дефекты разбросаны по кристаллу случайным образом. Потенциальная энергия электрона в поле дефектов записывается в виде

$$U_{tot}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} U(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{i}), \qquad (16.9)$$

где r_i – координата *i*-ого дефекта. Квадрат модуля матричного элемента, описывающего процесс рассеяния в выражении (16.3) (как и выше, мы рассматриваем случай внутризонного рассеяния с малыми волновыми векторами, обобщение очевидно), записывается в виде

$$|V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}|^2 = \mathcal{V}^{-2} \left| \sum_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_i} U_{\boldsymbol{q}} \right|^2.$$
(16.10)

О. Волновой вектор рассеяния q = k' - k. Запишем

$$|V_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}|^2 = \mathcal{V}^{-2}|U_{\boldsymbol{q}}|^2 \sum_{ij} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}.$$

В этой сумме есть $N_d = n_d \mathcal{V}$ слагаемых с $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$, в которых фазовый множитель отсутствует. Это слагаемое не зависит от конкретной реализации расположения дефектов. Остальные слагаемые содержат множители exp [i $\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$], которые зануляются "в среднем" (после того, как мы усредним по положениям примесей \mathbf{r}_i – в реальности нас никогда не интересует ответ для конкретно разбросанных примесей, важно что будет "в среднем"²). Поэтому, после "усреднения по беспорядку"

$$|V_{k'k}|^2 = \frac{n_d}{\mathcal{V}} |U_q|^2.$$
(16.11)

16.3 Парциальная скорость рассеяния

Как мы увидим в дальнейшем, важную роль будет играть не сама скорость перехода между квантовомеханическими состояниями n, k и n', k', а ее интегральные характеристики, например, скорость ухода из данного состояния, она же обратное уходное время (всюду рассматриваем внутризонное рассеяние, индексы n и n' = n опускаем):

$$\frac{1}{\tau_{0,k}} = \sum_{k'} W_{k',k},$$
 (16.12a)

или обратное транспортное время (скорость релаксации импульса)³

$$\frac{1}{\tau_{1,k}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} (1 - \cos\vartheta), \qquad (16.12b)$$

где $\vartheta = \angle k, k'$.

Поэтому удобно ввести парциальную или дифференциальную скорость рассеяния частиц в телесный угол $d\Omega_{k'}$: $\gamma(\Omega_{k'})$. Для упругих процессов и изотропного энергетического спектра имеем согласно (16.11)

$$\gamma(\Omega_{\mathbf{k}'}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int dk' k'^2 W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \frac{\mathcal{D}(E_k)}{4\pi} \frac{2\pi}{\hbar} n_d |U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}|^2$$
$$= \frac{n_d \mathcal{D}(E_k)}{2\hbar} |U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}|^2. \quad (16.13)$$

²Есть специальные случаи – мезоскопических систем – где расположение примесей важно, рассмотрение таких систем выходит за рамки данного курса.

³Физический смысл уходного времени очевиден, а смысл транспортного времени будет уяснен на следующих лекциях.

Здесь $\mathcal{D}(E_k)$ плотность состояний (без учета спинового вырождения – мы пренебрегали спин-орбитальным взаимодействием, поэтому спин при столкновении сохраняется), см. лекцию 2 (раздел 2.4). Для параболической дисперсии в трехмерной системе

$$\mathcal{D}(E) = \frac{m^{3/2} E^{1/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3}.$$

Соответствующие скорости рассеяния принимают вид

$$\frac{1}{\tau_{0,k}} = \int d\Omega_{k'} \gamma(\Omega_{k'}), \quad \frac{1}{\tau_{1,k}} = \int d\Omega_{k'} (1 - \cos \vartheta) \gamma(\Omega_{k'}). \tag{16.14}$$

Напомним, что $d\Omega_{\mathbf{k}'} = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ в системе координат с полярной осью $z \parallel \mathbf{k}$, и приведем полезное соотношение для упругих процессов:

$$q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = \sqrt{k^2 + {k'}^2 - 2kk'\cos\vartheta} = 2k \left|\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\right|.$$
 (16.15)

Разберем теперь два важных примера.

16.3.1 Рассеяние на ионизованных примесях

Пусть в системе есть заряженные (ионизованные, отдавшие электроны или дырки) доноры или акцепторы. Потенциальная энергия

$$U(r) = \frac{e^2}{\varkappa r},$$

ее фурье-образ [ср. с (14.12) без экранировки]

$$U_q = \int d\boldsymbol{r} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} U(r) = \frac{4\pi e^2}{\varkappa q^2}.$$
 (16.16)

Заметим, что для такого типа рассеяния уходный темп расходится. Это известно из квантовой механики, где было показано, что полное сечение рассеяния на кулоновском потенциале в борновском приближении бесконечно. Транспортная скорость релаксации тоже расходится, но лишь логарифмически, конечный ответ получится с учетом экранировки кулоновского взаимодействия.⁴

⁴Подробности – в домашнем задании.

16.3.2 Рассеяние на нейтральных примесях

Рассеяние на нейтральном доноре или акцепторе (когда примесь не отдала свой электрон) описывать сложнее. Анализ показывает, что в актуальной области энергий теория возмущений не работает, и нужно "честно" решать задачу, аналогичную задаче о рассеянии электрона на атоме водорода. Ответ оказывается таков

$$\gamma(\Omega_{\mathbf{k}'}) \sim \frac{E_B}{\hbar} a_B^3 n_d \sim \frac{\varkappa \hbar^3}{m^2 e^2} n_d, \qquad (16.17)$$

где E_B и a_B – боровская энергия и боровский радиус электрона на доноре (или дырки на акцепторе), численный коэффициент опущен. Отметим, что для этого механизма рассеяния γ не зависит от энергии электрона.

16.3.3 Рассеяние на короткодействующем дефекте

Для короткодействующего дефекта согласно (16.7) $U_{\bm{q}}=\tilde{U}_0$ и из формулы (16.13) получаем

$$\gamma(\Omega_{\mathbf{k}'}) = \frac{n_d \mathcal{D}(E_k)}{2\hbar} |\tilde{U}_0|^2 \propto \sqrt{E_k}.$$
(16.18)

При этом скорость рассеяния пропорциональна плотности состояний.

Лекция 17

Электрон-фононное рассеяние

Мы обсудили рассеяние электронов на примесях и других статических дефектах. Колебания решетки – фононы – также приводят к отклонению потенциала, испытываемого электроном, от строго периодического. Тем самым возникает электрон-фононное взаимодействие, которое оказывается естественным источником рассеяния носителей заряда, оно было бы даже в идеальном бездефектом кристалле.

Наша цель – исследовать взаимодействие двух фундаментальных квазичастиц в кристаллах: фононов и электронов. На первый взгляд может показаться, что взаимодействие электронов с фононами нельзя описывать по теории возмущений, так как при деформации решетки всегда найдется область в кристалле, где отличие между точной потенциальной энергией электрона $V_{\text{exact}}(\mathbf{r})$ и периодической потенциальной энергией в недеформированном кристалле $V(\mathbf{r})$ не мало, см. рис. 17.1.



Рис. 17.1: Потенциальная энергия электрона в недеформированном кристалле (сплошная линия) и в деформированном (пунктир).

Эта проблема, впрочем, кажущаяся. Нужно просто изменить единицу измерения координат, а именно – использовать в качестве единицы длины постоянную решетки деформированного кристалла, в результате чего расхождение между потенциальными энергиями $V_{\text{exact}}(\boldsymbol{r}) - V(\boldsymbol{r})$ перестанет накапливаться. Ясно, что расчет $V_{\text{exact}}(\mathbf{r})$ сопровождается теми же сложностями, что и расчет одночастичного потенциала $V(\mathbf{r})$, поэтому требуются приближения и упрощения.

17.1 Теория деформационного потенциала

Проанализируем для начала вопрос о том, как изменяется энергия электрона в кристалле при наличии малой однородной статической деформации. Напомним, что в рамках теории упругости (подробности на лекции 7) деформации кристалла описываются тензором деформации (7.4):

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right), \qquad (17.1)$$

где $u = (u_x, u_y, u_z)$ – вектор смещения, α, β – декартовы индексы. Найдем поправки к энергии электрона $\propto u_{\alpha\beta}$. Для простоты рассмотрим кубический полупроводник и простую зону (например, GaAs, где без учета спина зона проводимости преобразуется по тождественному представлению Γ_1). Воспользуемся методом инвариантов (лекция 5): гамильтониан должен быть инвариантен относительно всех преобразований симметрии, а единственным инвариантом тензора деформации является его след

$$\operatorname{Tr}\{u\} = \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha} = u_{\alpha\alpha}.$$

Поэтому при наличии деформации эффективный гамильтониан электрона в деформированном кристалле можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Xi_c u_{\alpha\alpha}.$$
(17.2)

О. Ξ_c – константа деформационного потенциала или, короче говоря, деформационный потенциал.

Физический смысл формулы (17.2) простой – деформация кристалла приводит к изменению энергии.

Если деформация плавная (тензор $u_{\alpha\beta}$ медленно меняется на масштабе постоянной решетки), то эффективный гамильтониан (17.2) попрежнему описывает движение электрона в деформированной решетке с $u_{\alpha\alpha} \equiv u_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$. Потенциальная энергия возмущения $U(\mathbf{r}) = \Xi_c u_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$. Получим выражение для следа тензора деформации, создаваемого акустическими фононами. Напомним, что раз речь идет о деформациях в модели сплошной среды, то нас интересуют длинноволновые акустические колебания, а речь об оптических модах пойдет дальше в разд. 17.3. Согласно (9.20) оператор смещения выражается через операторы рождения и уничтожения фононов следующим образом:

$$\hat{\boldsymbol{u}} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\boldsymbol{q})\mathcal{V}}} \left(\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} + \boldsymbol{e}_i^*(\boldsymbol{q})\hat{b}_{i,\boldsymbol{q}}^{\dagger}e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\omega_i(\boldsymbol{q})t} \right). \quad (17.3)$$

Здесь \mathcal{V} – нормировочный объем, который входит в граничные условия Борна-Кармана, i = 1, 2, 3 нумерует акустические фононы, ρ – плотность массы, $\omega_i(\boldsymbol{q})$ – частота фонона с волновым вектором \boldsymbol{q} , $\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})$ – вектор поляризации.

Вычисляя производные в (17.1) мы получаем следующую форму оператора возмущения:

$$U^{DP} = \Xi_c u_{\alpha\alpha} = \Xi_c \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}}$$
$$= \Xi_c \sum_{\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_{LA}(\boldsymbol{q})\mathcal{V}}} i q \left(\hat{b}_{LA,\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r} - i\omega_{LA}(\boldsymbol{q})t} - \hat{b}^{\dagger}_{LA,\boldsymbol{q}} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r} + i\omega_{LA}(\boldsymbol{q})t} \right). \quad (17.4)$$

Отметим, что при дифференцировании возникает скалярное произведение

$$\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q}),$$

которое не равно нулю только для продольного акустического фонона, поэтому из суммы по i мы оставили лишь i = LA (longitudinal acoustic).¹

Заметим, что при малых q (когда макроскопическая теория упругости применима)

$$\omega_{LA}(\boldsymbol{q}) = s_{LA}q,$$

где s_{LA} скорость (продольного) звука, и $U^{DP} \propto q^{1/2}$.

Грубая оценка для $\Xi_c \sim e^2/a_0 \sim 1...10$ eV. Теория деформационного потенциала была разработана Джоном Бардином и Уильямом Шокли в 1950 г. и обобщена Г.Л. Биром и Г.Е. Пикусом на случай сложной зоны. Этот механизм электрон- (или дырочно-) фононного взаимодействия есть в любых кристаллах.

¹Со всеми оговорками по поводу смешивания фононов разной поляризации в среде с кубической симметрией, см. разд. 8.1.2.

17.2 Пьезоэлектрическое взаимодействие

В кристаллах без центра инверсии есть еще один, как правило, более эффективный механизм электрон-фононного взаимодействия. Введем пару определений:

О. *Пьезоэффект* – диэлектрическая поляризация среды, вызванная упругой деформацией:

$$P_{\alpha} = e_{\alpha\beta\gamma} u_{\beta\gamma}. \tag{17.5}$$

Тензор $e_{\alpha\beta\gamma} = e_{\alpha\gamma\beta}$ – тензор пьезоэлектрических коэффициентов (пьезомодулей). Очень грубая оценка $e_{\alpha\beta\gamma} \sim e/a_0^2$.

О. Пьезоэлектрик – среда, где допустимо соотношение (17.5).

Для того, чтобы допускать пьезоэффект среда не должна обладать центром пространственной инверсии (см. лекции 4 и 5). Обратное не верно, в группах K (вращения трехмерного пространства) и O (группа вращений куба): центра инверсии нет, но пьезоэффект запрещен.

Например, в Si и Ge пьезоэффекта нет (есть центр инверсии). В GaAs (точечная группа T_d) центра инверсии нет, у тензора пьезомодулей только одна независимая компонента, исторически обозначаемая e_{14} :

$$P_x = e_{14}u_{yz}, \quad P_y = e_{14}u_{xz}, \quad P_z = e_{14}u_{xy},$$

оси x, y, z – кубические.

Для того, чтобы понять какое возмущение электронного спектра создается в деформированном пьезоэлектрике (за счет пьезоэффекта) необходимо решить уравнения Максвелла. Мы будем пользоваться квазистатическим приближением ($s \ll c$), поэтому пишем

div
$$\boldsymbol{D} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \operatorname{div}\left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}\right) = 0,$$
 (17.6)

где $\hat{\varepsilon}$ – тензор диэлектрических проницаемостей. Записывая $E = -\nabla \varphi$, где φ – потенциал поля, имеем

$$-\varepsilon_{\alpha\beta}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha\partial x_\beta} + 4\pi e_{\alpha\beta\gamma}\frac{\partial u_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha} = 0.$$

Производные

$$e_{lphaeta\gamma}rac{\partial u_{eta\gamma}}{\partial x_{lpha}} = e_{lphaeta\gamma}rac{\partial^2 u_{eta}}{\partial x_{lpha}\partial x_{\gamma}},$$

т.к. тензор деформации и тензор пьезомодулей симметричный по отношению к перестановке последних индексов. Выразим смещения через операторы рождения и уничтожения фононов согласно (17.3), после чего оператор пьезоэлектрического взаимодействия принимает вид

$$U^{piezo} = e\varphi(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{q},i} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\mathbf{q})\mathcal{V}} \left(\beta_{i,\mathbf{q}}\hat{b}_{i,\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}-i\omega_i(\mathbf{q})t} + \beta^*_{i,\mathbf{q}}\hat{b}^{\dagger}_{i,\mathbf{q}}e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}+i\omega_i(\mathbf{q})t}\right)}.$$
(17.7)

Здесь введена функция направления волнового вектора и моды

$$\beta_{i,\boldsymbol{q}} = 4\pi \frac{e_{\alpha\beta\gamma}q_{\alpha}q_{\gamma}e_{i,\beta}(\boldsymbol{q})}{\varepsilon_{\alpha\beta}q_{\alpha}q_{\beta}}.$$
(17.8)

Таким образом при малых q (а только при таких q имеет смысла макроскопическое рассмотрение) $U^{piezo} \propto q^{-1/2}$ (зависимость от модуля волнового вектора берется из дисперсии фонона). Таким образом, пьезовза-имодействие выигрывает у деформационного потенциала ($U^{DP} \propto q^{1/2}$) при малых q.

17.3 Фрелиховский механизм взаимодействия с оптическими фононами

В ряде кристаллов с s > 1 атомом в элементарной ячейке, например, в GaAs или в NaCl, сдвиг подрешеток приводит к возникновению электрических полей. Мы подробно обсуждали этот эффект на лекции 8 (разд. 8.2). Напомним, что в таких кристаллах поляризация P, связанная с относительным смещением подрешеток (т.е. с оптическим фононом), записывается в виде

$$\boldsymbol{P} = \frac{e^*}{v_0} \boldsymbol{w},\tag{17.9}$$

где v_0 – объем элементарной ячейки, e^* – эффективный заряд. Смещение подрешеток квантуется по известному нам правилу ср. с (17.3) и (9.21). Как и выше получим потенциал возмущений из уравнения Максвелла

$$\operatorname{div} \boldsymbol{D} = \operatorname{div} \left(\varepsilon_{\infty} \boldsymbol{E} + 4\pi \boldsymbol{P} \right) = 0.$$

Несложно убедиться, что вклад в E вносят лишь продольные оптические фононы, причем

$$\varphi(\boldsymbol{r},t) = -\frac{4\pi e^*}{\varepsilon_{\infty} v_0} \times 2 \times \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_{LO}\mathcal{V}}} \sum_{\boldsymbol{q}} \left(\frac{\mathrm{i}}{q} \hat{b}_{LO,\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega_{LO}t} + \mathrm{c.c.}\right). \quad (17.10)$$

Здесь ω_{LO} – частота продольного оптического фонона, ρ – плотность кристалла.

Выражение (17.10) и соответствующую потенциальную энергию электрона $U = e\varphi(\mathbf{r}, t)$ можно выразить через наблюдаемые параметры, связав, как и на лекции 8, эффективный заряд e^* с продольно-поперечным расщеплением фононов. Для этого выразим

$$d^{2} = \frac{(e^{*})^{2}}{v_{0}\mu}, \quad \frac{\varepsilon_{0}}{\varepsilon_{\infty}} = 1 + \frac{4\pi d^{2}}{\varepsilon_{\infty}\omega_{TO}^{2}} \quad \Rightarrow |e^{*}| = \sqrt{\frac{v_{0}\mu\omega_{TO}^{2}}{4\pi}}(\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}).$$

Отсюда с учетом $\rho = M/v_0$ и $\mu = M/4$ ($M = M_1 + M_2$ – масса элементарной ячейки) для префактора имеем

$$-\frac{4\pi e}{\varepsilon_{\infty}v_0}\sqrt{\frac{v_0\mu\omega_{TO}^2}{4\pi}(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\frac{\hbar}{2(\mu/v_0)\omega_{LO}\mathcal{V}}}.$$

Окончательно пользуемся $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty=\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2$ и в результате получаем

$$U^{PO} = -e \left(\frac{2\pi\hbar\omega_{LO}}{\varepsilon^*\mathcal{V}}\right)^{1/2} \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\mathrm{i}}{q} \left(\hat{b}_{LO,\boldsymbol{q}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega_{LO}t} - \hat{b}_{LO,\boldsymbol{q}}^{\dagger} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\omega_{LO}t}\right),\tag{17.11}$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}.$$

О. Возмущение (17.11) называется *гамильтонианом Фрелиха*. Вводят безразмерную константу фрелиховского взаимодействия

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar \varepsilon^*} \sqrt{\frac{m}{2\hbar \omega_{LO}}},\tag{17.12}$$

где *т* – эффективная масса электрона (или дырки).

Заметим, что при малых q фрелиховское взаимодействие $U^{PO} \propto 1/q$, оно выигрывает и у пьезоэлектрического взаимодействия, и у взаимодействия через деформационный потенциал с акустическими фононами. Поэтому, обычно, если рассеяние на оптических фононах по механизму Фрелиха возможно (что бывает не всегда, см. ниже), то оно самое главное.

17.4 Расчет темпа электрон-фононного рассеяния

Для расчета скорости перехода электрона $W_{k'k}$ из состояния с волновым вектором k в состояние с волновым вектором k' при взаимодействии с фононами следует проявить внимательность. Во-первых, гамильтониан взаимодействия явным образом зависит от времени: любое из выражений (17.4), (17.7) и (17.11) можно представить в виде

$$U(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\boldsymbol{q}} g_{\boldsymbol{q}} \hat{b}_{\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}-i\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{q})t} + g_{\boldsymbol{q}}^* \hat{b}_{\boldsymbol{q}}^{\dagger} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}+i\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{q})t}, \qquad (17.13)$$

где g_q – параметр (или, как говорят, константа) взаимодействия, для краткости мы опускаем номер моды. Во-вторых, это выражение содержит операторы рождения и уничтожения фононов, поэтому при расчете $W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ требуется статистическое усреднение по состояниям фононов.



Рис. 17.2: Процесс поглощения фонона.

Удобно проанализировать вклад вкладов с $\hat{b}_{\bm{q}}$ и $\hat{b}_{\bm{q}}^{\dagger}$ независимо.

• Первый из них, $\propto \hat{b}_{q}$, уменьшает число фононов с волновым вектором q на единицу, поэтому темп переходов с поглощением фонона, рис. 17.2, записывается в виде

$$W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}} |g_{\mathbf{q}}|^2 \delta[E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega(\mathbf{q}) - E_{\mathbf{k}'}] n_{\mathbf{q}}.$$
 (17.14)

Электрон-фононное рассеяние



Рис. 17.3: Процесс испускания фонона.

Здесь $\delta_{k',k+q}$ описывает закон сохранения импульса, а $\delta[E_k + \hbar\omega(q) - E_{k'}]$ – закон сохранения энергии, n_q – функция распределения фононов (распределение Планка (9.22), подробности были на лекции 9)

$$n_{\boldsymbol{q}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q})}{k_B T}\right) - 1}.$$
(17.15)

• Второй процесс, $\propto \hat{b}_{q}^{\dagger}$, увеличивает число фононов с волновым вектором на единицу. Это соответствует испусканию фонона электроном, рис. 17.3, причем

$$W_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}^{em} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\boldsymbol{q}} \delta_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}} |g_{\boldsymbol{q}}|^2 \delta[E_{\boldsymbol{k}} - \hbar\omega(\boldsymbol{q}) - E_{\boldsymbol{k}'}](1+n_{\boldsymbol{q}}).$$
(17.16)

Законы сохранения энергии и импульса модифицируются должным образом, а множитель с заселенностью фононного состояния принимает вид $1 + n_{g}$.

О. Процессы, в которых энергия электрона не сохраняется, называются *неупругими* процессами.

В нашем случае энергию приносят и уносят фононы. Взаимодействие с оптическими фононами является существенно неупругим (энергия оптического фонона ~ 10 meV, что сопоставимо с температурой даже в нормальных условиях). При этом оказывается, что для рассеяния на акустических фононах ситуация может упрощаться. Обсудим этот момент подробнее.
17.5 Кинематика электрон-фононного рассеяния

Запишем законы сохранения энергии и импульса для процесса с испусканием акустического фонона (анализ для процесса поглощения – аналогичный)

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{q}, \tag{17.17a}$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 {k'}^2}{2m} + \hbar sq,$$
(17.17b)

где *s* – скорость звука в интересующей нас моде.



Рис. 17.4: Дисперсия электрона и акустического фонона.

Характерный переданный волновой вектор $q \sim k$, характерная энергия фонона составляет $\sim \hbar sk$ (и она равна энергии, которую потерял электрон). Оценим

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\hbar sk}{\hbar^2 k^2/(2m)} \sim \sqrt{\frac{ms^2}{\hbar^2 k^2/(2m)}}.$$
(17.18)

Таким образом, если энергия электрона $E \gg ms^2$, то отношение переданной энергии к энергии электрона мало. Это обстоятельство проиллюстрировано на рис. 17.4: при $k > k_s = 2ms/\hbar$ кинетическая энергия электрона превосходит энергию фонона.

О. Процесс рассеяния, в котором изменение энергии электрона мало по сравнению с самой энергией электрона, называется *квазиупругим*.

Итак, процессы испускания и поглощения электроном акустических фоно
нов квазиупругие, если энергия электрона существенно превосходи
т $ms^2.$

Oценка. При $m = 0.1m_0, s = 5 \times 10^5 \text{ сm/s}$ величина

 $ms^2 \sim 0.01 \text{ meV} \sim 0.1 \text{ K}.$

Поэтому, как правило, рассеяние электронов на акустических фононах можно считать квазиупругим и либо полностью пренебрегать передачей энергии, либо учитывать ее по теории возмущений.

Лекция 18

Проводимость электронного газа

На прошлых лекциях мы в общих чертах обсудили основные процессы рассеяния электронов – на примесях и других статических дефектах кристаллической решетки, а также на фононах. Теперь наша задача состоит в том, чтобы рассчитать основные параметры, описывающие электронный транспорт. На данной лекции пойдет речь об электропроводности или, короче говоря, проводимости электронов.

18.1 Кинетическое уравнение

Мы будем описывать транспортные явления в квазиклассическом приближении, считая, что характерная кинетическая энергия электронов¹ \bar{E} (энергия Ферми, отсчитанная от дна зоны для вырожденных электронов, или k_BT для невырожденных) значительно превосходит уширение уровней \hbar/τ за счет столкновений (τ – характерное уходное время рассеяния, мы его ввели в выражении (16.12a) на лекции 16):

$$\frac{E\tau}{\hbar} \gg 1. \tag{18.1}$$

О. Это условие называют условием *хорошей* или *металлической* проводимости.

 $^{^1{\}rm M}{\rm bi}$ говорим для краткости об электронах, все развиваемая теория верна, естественно, и для дырок.

По существу формула (18.1) гласит, что квазичастицы (электроны или дырки) хорошо определены – энергетическая неопределенность мала по сравнению с характерной энергией. С подобным критерием мы уже сталкивались при обсуждении квазичастиц в ферми-жидкости, см. лекцию 14.

При выполнении условия (18.1) и в случае, если внешние поля меняются не слишком быстро во времени (характерные частоты $\omega \ll \bar{E}/\hbar$) и не слишком резко в пространстве (характерный пространственный масштаб изменения много больше длины волны электрона $\sim \hbar/\sqrt{m\bar{E}}$) электронный газ можно описывать квазиклассически на языке функции распределения.²

О. Введем функцию распределения f(t, r, k), которая зависит от времени t, координаты r и квазиволнового вектора k и дает число электронов

$$dN = 2f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})d\Gamma, \quad d\Gamma = \frac{d^3r d^3k}{(2\pi)^3}$$
(18.2)

в элементе фазового объема $d\Gamma$.

Для ясности мы рассматриваем наиболее распространенный трехмерный случай (поэтому в $d\Gamma$ входят d^3rd^3k), множитель 2 учитывает спиновое вырождение. Полное число электронов в нормировочном объеме \mathcal{V} есть

$$N = 2 \int f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) d\Gamma,$$

а если функция распределения от координат не зависит, то $N = 2 \sum_{k} f(t, k)$ в полном соответствии с тем, как мы вводили функцию распределения ранее, см. лекцию 13 и формулу (13.4).

Функция распределения удовлетворяет *кинетическому уравнению (уравнению Больцмана*), которое выражает сохранение числа частиц:

$$\left(\frac{df}{dt}\equiv\right)\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}} = \mathrm{St}\{f\}.$$
(18.3)

Без процессов рассеяния левая часть кинетического уравнения описывает изменение функции распределения в данной точке пространства за

²Если условие (18.1) не выполняется, то потребовалось бы точно решать уравнение Шредингера для волновой функции электронов (или, что несколько удобнее, уравнение для матрицы плотности электронов) во внешнем поле и с учетом всех процессов рассеяния. Строгое обоснование нашего подхода будет дано на лекциях по физической кинетике.

счет движения частиц, член $v_k \partial f / \partial r = v_k \cdot \nabla_r f$, и в данном элементе k-пространства за счет действия внешних полей, характеризуемых силой $F \equiv F(t, r)$, вклад $(F/\hbar)\partial f / \partial k = \hbar^{-1}F \cdot \nabla_k f$. Напомним, что скорость электрона в данном состоянии k согласно теореме о скорости выражается как (лекция 12 уравнение (12.16))

$$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}},\tag{18.4}$$

где $E(\mathbf{k})$ – дисперсия электрона. Вклады с $\nabla_{\mathbf{r}} f$ и с $\nabla_{\mathbf{k}} f$ соответствуют уравнению Лиувилля для функции распределения, которое было получено в классической механике. Иногда вместо \mathbf{k} мы будем писать в качестве аргумента функции распределения квазиимпульс $\mathbf{p} = \hbar k$.

О. Вклад в правой части $St\{f\}$ называют *интегралом столкновений*, он описывает перераспределение частиц в k-пространстве за счет столкновений с дефектами решетки, фононами, другими квазичастицами.

В простейшем виде интеграл столкновений описывает баланс процессов прихода электронов из всевозможных состояний k' в состояние k и процессов ухода из состояния k в состояния k'. Через вероятность рассеяния в единицу времени $W_{k',k}$, введенную на лекциях 16 и 17, его можно записать как (аргументы r и t у функции распределения опущены):

St{f} =
$$\sum_{\mathbf{k}'} \{ W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] \}.$$
 (18.5)

Интеграл столкновений обладает рядом важных свойств. Например,

$$\sum_{k} \operatorname{St}\{f\} \equiv 0$$

(закон сохранения числа частиц). Также интеграл столкновений обращается в нуль на равновесной функции распределения (13.3). По существу, интеграл столкновений описывает процессы релаксации функции распределения к равновесному, т.е. установление термодинамического равновесия в системе.

В общем случае вывод и решение кинетического уравнения – сложная и нетривиальная задача.

18.2 Отклик электронов на внешнее электрическое поле

Нас интересует основная характеристика проводников – тензор проводимости (электропроводности), связывающий внешнее однородное электрическое поле E и плотность электрического тока в системе

$$\boldsymbol{j} = \frac{2e}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} f(t, \boldsymbol{k}).$$
(18.6)

Здесь e < 0 – заряд электрона.

Поставим формальную задачу следующим образом: пусть к кристаллу приложено внешнее электромагнитное поле, которое зависит от времени по гармоническому закону

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_{\omega} e^{-i\omega t} + \boldsymbol{E}_{\omega}^* e^{i\omega t}.$$
 (18.7)

Зависимость поля от координат не учитывается. В кристалле наводится электрический ток с плотностью

$$\boldsymbol{j}(t) = \boldsymbol{j}_{\omega} e^{-\mathrm{i}\omega t} + \boldsymbol{j}_{\omega}^* e^{\mathrm{i}\omega t}, \qquad (18.8)$$

причем

$$j_{\alpha,\omega} = \sigma_{\alpha\beta}(\omega)E_{\beta,\omega}, \quad j^*_{\alpha,\omega} = \sigma_{\alpha\beta}(-\omega)E^*_{\beta,\omega},$$
 (18.9)

где α, β – декартовы индексы. Наша цель – вычислить компоненты тензора $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$.

Строго говоря, для расчета $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ следует найти функцию распределения электронов $f(t, \mathbf{k})$ в электрическом поле (от координат функция распределения уже не зависит, мы взяли поле однородным), а затем подставить ее в общее выражение для плотности электрического тока (18.6). Мы, однако, поступим проще. Во-первых, будем считать, что для рассматриваемой системы приближение эффективной массы выполнено, и запишем

$$\boldsymbol{v_k} = \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{m} = \frac{\boldsymbol{p}}{m},\tag{18.10}$$

и, во-вторых, введем средний импульс $\langle p \rangle$ ансамбля электронов:

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \frac{2}{n\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar \boldsymbol{k} f(t, \boldsymbol{k}).$$
 (18.11)

Уравнение на $\langle \boldsymbol{p} \rangle$ можно получить из кинетического уравнения (18.3) (умножив на $\hbar \boldsymbol{k}$ и просуммировав по \boldsymbol{k})

$$\frac{d\langle \boldsymbol{p}(t)\rangle}{dt} + \frac{\langle \boldsymbol{p}(t)\rangle}{\tau_1} = e\boldsymbol{E}(t).$$
(18.12)

Здесь τ_1 – время релаксации импульса, оно выражается (для упругого рассеяния) через некоторое среднее по распределению электронов время $\tau_{1,k}$, введенное в выражениях (16.12b) и (16.14):

$$\frac{1}{\tau_{1,k}} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} (1 - \cos \vartheta) \quad \text{или} \quad \frac{1}{\tau_{1,k}} = \int d\Omega_{\mathbf{k}'} (1 - \cos \vartheta) \gamma(\Omega_{\mathbf{k}'}).$$
(18.13)

Строгий вывод будет дан на лекциях по физической кинетике, сейчас мы лишь проиллюстрируем появление множителя $1 - \cos \vartheta$, где ϑ – угол рассеяния.



Рис. 18.1: Процессы ухода электрона и прихода электрона в данное квантовомеханическое состояние.

Технически в появлении "транспортного" множителя можно убедиться для случая упругого рассеяния, когда интеграл столкновений (18.5) упрощается и принимает вид

St{f} =
$$\sum_{\mathbf{k}'} \{ W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}f(\mathbf{k}') - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}f(\mathbf{k}) \}$$
. (18.14)

Умножая это выражение на $p = \hbar k$ и суммируя по k, а также воспользовавшись свойством $W_{kk'} = W_{k'k}$ и переставив в приходном члене k и k' получаем

$$\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) \hbar(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{k}'} W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{p}(\cos\vartheta-1).$$

Здесь мы воспользовались тем, что $W_{kk'}$ четная функция угла рассеяния,³ поэтому сумма может быть направлена лишь вдоль k. По физике дела множитель $1 - \cos \vartheta$ исключает рассеяние вперед. Иными словами, при упругом рассеянии изменение компоненты импульса вдоль его начального направления после столкновения есть $p(1 - \cos \vartheta)$, рис. 18.1.

Вернемся к уравнению (18.12). Это уравнение можно рассматривать как закон Ньютона для "среднего" электрона, в котором помимо внешнего поля учитываются процессы рассеяния в виде эффективной силы трения $-\langle \boldsymbol{p} \rangle / \tau_1$. Для гармонического поля (18.7) ищем решение в виде

$$\langle \boldsymbol{p}(t) \rangle = \langle \boldsymbol{p}_{\omega} \rangle e^{-i\omega t} + \text{c.c.},$$
 (18.15)

причем

$$-\mathrm{i}\omega\langleoldsymbol{p}_\omega
angle+rac{\langleoldsymbol{p}_\omega
angle}{ au_1}=eoldsymbol{E}_\omega.$$

Решение этого уравнения очевидно

$$\langle \boldsymbol{p}_{\omega} \rangle = \frac{e \boldsymbol{E}_{\omega} \tau_1}{1 - \mathrm{i} \omega \tau_1},$$

откуда, воспользовавшись определениями (18.6) и (18.11), получаем

$$\boldsymbol{j}_{\omega} = en \frac{\langle \boldsymbol{p}_{\omega} \rangle}{m} = \frac{e^2 \tau_1 n}{m(1 - i\omega \tau_1)} \boldsymbol{E}_{\omega}.$$
(18.16)

О. Таким образом мы получили *закон Ома* (линейную связь тока и поля), и явный вид тензора проводимостей – *формулу Друде*

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} \frac{e^2 \tau_1 n}{m(1 - i\omega\tau_1)}.$$
(18.17)

Тензор проводимостей оказался диагональным, причем все его диагональные компоненты равными друг другу. Это – следствие упрощенной модели (изотропный параболический спектр электронов, простая модель рассеяния).

О. Изложенная выше модель – модель Друде.

³В ряде случаев, это свойство и равенство $W_{kk'} = W_{k'k}$ (иногда называемое принципом детального равновесия) может быть не выполнено, но это очень специальные ситуации. Для скоростей перехода, рассчитанных в борновском приближении используемые нами свойства выполняются автоматически.

В статическом пределе $\omega \to 0$ проводимость

$$\sigma \equiv \sigma_0 = \frac{e^2 \tau_1 n}{m}.$$
(18.18)

О. Подвижность носителей заряда μ – коэффициент пропорциональности между средней (дрейфовой) скоростью электронов и полем

$$\mu = \frac{e\tau_1}{m} \quad \text{при } \omega = 0. \tag{18.19}$$

Оценки. Характерное τ_1 в объемных полупроводниках при комнатной температуре $\tau_1 \sim 10^{-13}$ s= 0.1 ps. Пусть эффективная масса $m = 0.1m_0$, тепловая скорость при T = 300 К

$$v_T \sim \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \sim 10^7 \ {\rm cm/s}.$$

О. Длина свободного пробега $l = v_T \tau_1$. В нашем случае $l \sim 100$ Å, значительно превосходит постоянную решетки. Отметим, что в этих условиях $\hbar/\tau_1 \sim k_B T$ (а не много меньше). Ситуация может быть лучше при более низких температурах.

Обсудим еще раз критерии применимости использованной модели:

• Кинетическое уравнение применимо при выполнении условия (18.1) которое можно переписать в эквивалентном виде

$$\frac{\bar{E}\tau_1}{\hbar} \gg 1 \quad \Leftrightarrow \quad l \gg \lambda,$$

где l – длина свободного пробега, λ – длина волны де Бройля электрона. Естественно, считается, что $\lambda \gg a_0$ (a_0 – постоянная решетки).

• Частота внешнего поля должна быть малой по сравнению с \bar{E}/\hbar , иначе поле нельзя учитывать как силу, действующую на электрон, а требуется включать его в интеграл столкновений:

$$\hbar\omega \ll E.$$

 Мы вычисляли ток, линейный по внешнему полю *E*. Это означает, что работа поля за период колебаний или за время рассеяния τ₁ должна быть мала по сравнению со средней энергией электрона. Грубая оценка (более строгое рассмотрение дано ниже):

$$|eEl| \ll \bar{E}.$$

18.3 Джоулево тепло

Вычислим энергию, передаваемую от электрического поля электронам в единицу времени и в единице объема. Для этого запишем

$$P = \overline{\boldsymbol{j}} \overline{\boldsymbol{E}} = \boldsymbol{j}_{\omega} \boldsymbol{E}_{-\omega} + \text{c.c.} = 2 \operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} |\boldsymbol{E}_{\omega}|^{2} = \operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} |\boldsymbol{E}|^{2}, \quad (18.20)$$

где черта сверху обозначает усреднение по времени.

О. Выражение (18.20) – закон Джоуля.

Под действием электрического поля электроны разогреваются, излишняя энергия за счет испускания фононов передается решетке. Процесс отдачи энергии электронов решетке – энергетическая релаксация – контролируется временем энергетической релаксации τ_{ε} , которое, как правило, много длиннее τ_1 .



Рис. 18.2: Частотная зависимость вещественной части проводимости.

Выражение (18.20) для поглощаемой мощности является общим и не привязано к какой-либо модели транспорта электронов, оно применимо при наличии линейной связи между плотностью тока и полем (18.9). В модели Друде для вещественной части проводимости имеем

$$\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} \propto \frac{\tau_1}{1+(\omega\tau_1)^2}.$$
 (18.21)

С ростом частоты диссипация становится менее эффективной, так как работа поля над электронами за период колебаний поля уменьшается. Зависимость $\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\}$ схематично показана на рис. 18.2.

Процесс поглощения энергии от электромагнитного поля можно интерпретировать иначе, а именно, как внутризонное поглощение света (или поглощение света на свободных носителях заряда или друдевское поглощение). Под действием света электрон переходит из состояния \boldsymbol{k} в состояние \boldsymbol{k}' , но так как импульс фотона чрезвычайно мал (мы это обсудим дальше подробно и с количественным критерием), то для перехода требуется рассеяние электрона на примеси или фононе.

Лекция 19

Транспортные эффекты в магнитном поле

На предыдущей лекции мы изложили теорию Друде. Очень мощным инструментом при изучении транспортных эффектов является приложение к системе электронов магнитного поля. Перейдем к магнитотранспортным явлениям.

В физическом эксперименте всегда важно иметь какой-то параметр, который можно было бы изменять, чтобы воздействовать на эффект. При изучении транспортных явлений таким параметром оказывается внешнее (как правило статическое) магнитное поле \boldsymbol{B} . Учтем силу Лоренца в уравнении движения "среднего" электрона (18.12):

$$\frac{d\langle \boldsymbol{p}(t)\rangle}{dt} + \frac{\langle \boldsymbol{p}(t)\rangle}{\tau_1} = e\boldsymbol{E}(t) + \frac{e}{c}[\langle \boldsymbol{v}\rangle \times \boldsymbol{B}].$$
(19.1)

Введем вектор циклотронной частоты

$$\boldsymbol{\omega}_c = \frac{e\boldsymbol{B}}{mc},\tag{19.2}$$

тогда выражение (18.12) записывается в следующем виде

$$\frac{d\langle \boldsymbol{p}(t)\rangle}{dt} + \frac{\langle \boldsymbol{p}(t)\rangle}{\tau_1} + [\boldsymbol{\omega}_c \times \langle \boldsymbol{p}(t)\rangle] = e\boldsymbol{E}(t).$$
(19.3)

Учитывать магнитное поле классически в рамках силы Лоренца можно при выполнении условия

$$\hbar|\boldsymbol{\omega}_c| \ll k_B T,\tag{19.4}$$

иначе важны квантовые эффекты, о которых речь пойдет в дальнейшем на лекции (20).

Рассмотрим наиболее распространенную геометрию опыта, в которой электрическое поле E лежит в плоскости (xy), а магнитное поле $B \parallel z$, т.е. перпендикулярно этой плоскости. В декартовых компонентах уравнения движения записываются как ($\omega_c \equiv \omega_{c,z}$ с учетом знака!)

$$\left(-\mathrm{i}\omega+1/\tau_{1}\right)\left\langle p_{x,\omega}\right\rangle-\omega_{c}\left\langle p_{y,\omega}\right\rangle=eE_{x,\omega},\qquad(19.5\mathrm{a})$$

$$\left(-\mathrm{i}\omega+1/\tau_{1}\right)\left\langle p_{y,\omega}\right\rangle+\omega_{c}\left\langle p_{x,\omega}\right\rangle=eE_{y,\omega},\qquad(19.5\mathrm{b})$$

$$(-\mathrm{i}\omega + 1/\tau_1) \langle p_{z,\omega} \rangle = e E_{z,\omega}. \tag{19.5c}$$

На движение по оси z (вдоль B) магнитное поле не влияет, см. (19.5c), а уравнения (19.5a) и (19.5b) удобно записать в новых обозначениях, введя

$$\langle p_{\pm,\omega} \rangle = \langle p_{x,\omega} \rangle \pm i \langle p_{y,\omega} \rangle, \quad E_{\pm,\omega} = E_{x,\omega} \pm i E_{y,\omega}.$$
 (19.6)

В этих обозначениях уравнения расцепляются:

$$\left(-\mathrm{i}\omega + 1/\tau_{1}\right)\left\langle p_{\pm,\omega}\right\rangle \pm \mathrm{i}\omega_{c}\left\langle p_{\pm,\omega}\right\rangle = eE_{\pm,\omega},\tag{19.7}$$

а их решение записывается в виде

$$\langle p_{\pm,\omega} \rangle = \frac{eE_{\pm}\tau_1}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau_1}.$$
(19.8)

Перейдем к анализу ответа в важных частных случаях.

19.1 Магнитосопротивление. Эффект Холла

Рассмотрим статический предел: $\omega = 0$. Направим поле E по оси x. Тогда

$$\langle p_{x,\omega} \rangle + i \langle p_{y,\omega} \rangle = e E_x \tau_1 \left(\frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau_1^2} - \frac{i \omega_c \tau_1}{1 + \omega_c^2 \tau_1^2} \right)$$

Переходя к тензору проводимостей получаем $\sigma_{zz} = e^2 n \tau_1 / m \equiv \sigma_0$ [ср. с (18.18)], и

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau_1^2}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \sigma_0 \frac{\omega_c \tau_1}{1 + \omega_c^2 \tau_1^2}.$$
 (19.9)

Магнитное поле "разворачивает" ток, см. рис. 19.1

Транспортные эффекты в магнитном поле



Рис. 19.1: Действие силы Лоренца на дрейфующие в электрическом поле электроны.

О. Появление недиагональных компонент проводимости $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} \propto B_z$ называют эффектом Холла.

Удобно ввести тензор удельных сопротивлений $\rho_{\alpha\beta}$, обратный к тензору проводимостей. Пользуясь общими формулами линейной алгебры получаем

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{1}{\sigma_0}.$$
(19.10)

В простейшей модели Друде диагонального магнитосопротивления нет **О.** *Магнитосопротивление* – зависимость сопротивления от магнитного поля.¹

Для недиагональных компонент получаем

$$\rho_{yx} = -\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{\omega_c \tau_1}{\sigma_0} = \frac{B_z}{nec} = R_H B_z.$$
(19.11)

О. Постоянная Холла $R_H = (nec)^{-1}$.

Обратим внимание на очень важное обстоятельство. Измерение постоянной Холла (иногда говорят, измерение эффекта Холла) позволяет определить как концентрацию носителей заряда, так и их знак (электроны или дырки). Это составляет основу стандартного метода характеризации структур.

Отметим, что универсальность зависимостей (19.10) и (19.11) связана с модельными упрощениями. В частности, важные отклонения от этих

¹Это не закон природы, есть исключения, например, если в транспорте участвуют и электроны, и дырки.

простых формул возникают за счет квантовых эффектов, о которых мы будем говорить потом на лекции 20. А пока давайте проанализируем поглощение света в магнитном поле.

19.2 Циклотронный резонанс

Перейдем теперь к описанию динамической ситуации, когда $\omega \neq 0$. Вернемся к выражениям (19.8)

$$\langle p_{\pm,\omega} \rangle = \frac{eE_{\pm,\omega}\tau_1}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau_1},\tag{19.12}$$

где, согласно (19.6)

$$\langle p_{\pm,\omega} \rangle = \langle p_{x,\omega} \rangle \pm i \langle p_{y,\omega} \rangle, \quad E_{\pm,\omega} = E_{x,\omega} \pm i E_{y,\omega}$$

О. Компоненты поля E_{\pm} называются *циклическими* или циркулярно поляризованными.

Из курса электродинамики известно, что если $E_+ \neq 0$, а $E_- = 0$, то вектор *E* вращается по часовой стрелке если смотреть навстречу направлению распространения поля (вдоль +z), см. рис. 19.2. Если же $E_+ = 0$, а $E_- \neq 0$, то вектор *E* вращается в противоположную сторону.



Рис. 19.2: Вращение вектора *E* в циркулярно поляризованной волне.

О. Строгие определения таковы: волна с $E_+ \neq 0$, $E_- = 0$ называется *лево циркулярно поляризованной* или поляризованной *по левому кругу*, в ней поле вращается против часовой стрелки, если смотреть в направлении распространения волны (и по часовой, если навстречу волне как на рис. 19.2. Волна с $E_{-} \neq 0$, $E_{+} = 0$ называется *право циркулярно поляризованной* или поляризованной *по правому кругу*, в ней поле вращается в противоположную сторону.

Поглощаемая в единицу времени энергия [ср. с (18.20)]

$$\mathcal{P} \propto \operatorname{Re}\{\langle p_{x,\omega} \rangle E_{x,\omega}^* + \langle p_{y,\omega} \rangle E_{y,\omega}^*\} \propto \operatorname{Re}\{\langle p_{+,\omega} \rangle E_{+,\omega}^* + \langle p_{-,\omega} \rangle E_{-,\omega}^*\} \quad (19.13)$$
$$\propto \frac{|E_{+,\omega}|^2}{1 + (\omega - \omega_c)^2 \tau_1^2} + \frac{|E_{-,\omega}|^2}{1 + (\omega + \omega_c)^2 \tau_1^2}.$$

Видно, что в зависимости от знака ω_c и от поляризации света при $\omega = \pm \omega_c$ поглощаемая мощность имеет пик, см. рис. 19.3. О. Этот эффект называют *циклотронным резонансом* (иногда используется термин *диа-магнитный резонанс*).



Рис. 19.3: Циклотронный резонанс.

Циклотронный резонанс наблюдается (пик разрешен в спектре) при выполнении условия

$$|\omega_c|\tau_1 \gg 1.$$

Это условие показывает, что за период циклотронного вращения вероятность столкновения электрона с примесью или фононом мала.

Физически циклотронный резонанс возникает при синхронности циклотронного вращения электрона в магнитном поле (рис. 19.4) и вращения вектора $\boldsymbol{E}(t)$ в циркулярно поляризованной волне. При достижении

условия синхронизма поглощение максимально (как если бы магнитного поля не было, а электрическое поле было бы статическим).





Циклотронный резонанс имеет широкие применения в физике конденсированных сред. По нему можно определить массу носителей заряда (и знак заряда), а в общем случае – для непараболического спектра – закон дисперсии электронов или дырок. Это основной метод измерения дисперсии и проверки микроскопических моделей зонной структуры.

19.3 Квантовая теория циклотронного резонанса

До сих пор мы обсуждали движение электронов классически. Из курса квантовой механики известно, что в магнитном поле движение электронов в плоскости, перпендикулярной **B**, квантуется, и спектр в приближении эффективной массы состоит из серии эквидистантных уровней Ландау, см. рис. 19.5:

$$E_{n,k_z} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + |\hbar\omega_c| (n+1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$
(19.14)

Циклотронный резонанс соответствует поглощению света с частотой, равной энергетическому расстоянию между соседними уровнями Ландау. Действительно, согласно правилам отбора в геометрии $E_{\omega} \perp B$ переходы возможны с сохранением k_z и изменением квантового числа n на ± 1 (в Транспортные эффекты в магнитном поле



Рис. 19.5: Уровни Ландау в магнитном поле.

этом несложно убедиться сделав простой квантовомеханический расчет). Ширина пика в поглощении порядка ~ \hbar/τ_1 . Корректный расчет в методе матрицы плотности показывает, что результаты квантовомеханического и классического подхода (изложенного выше) действительно совпадают при выполнении условия (19.4).

19.4 Электронный спиновый резонанс

Выше мы отвлекались от наличия у электронов внутренней степени свободы – спина. Наличие спина приводит к спиновому (или зеемановскому) вкладу в гамильтониан

$$\mathcal{H}_z = \frac{1}{2} g \mu_B(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}). \tag{19.15}$$

О. Здесь

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_0c}$$

– магнетон Бора, g - g-фактор электрона (или фактор Ланде), $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ – вектор, составленный из матриц Паули.

Для свободного электрона в вакууме $g \approx 2$ (если пренебречь электродинамическими поправками $\propto \alpha$, где α – постоянная тонкой структуры). В кристаллах спин-орбитальное взаимодействие приводит к существенному отличию g от 2. Например, в GaAs g = -0.44, в InSb $g \approx -50$.

О. Зеемановское расщепление удобно характеризовать ларморовской частотой

$$\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$$

Как правило, $|\omega_L/\omega_c| \lesssim 1$. С учетом зеемановского эффекта уровни Ландау расщепляются по спину, см. рис. 19.6.



Рис. 19.6: Уровни Ландау в магнитном поле с учетом спина.

О. Резонансные $\omega = |\omega_L|$ переходы под действием электромагнитного поля между спиновыми подуровнями называют электронным спиновым резонансом или электронным парамагнитным резонансом.

Спиновые резонансы очень важны для разного рода исследований, не только в физике, но и в биологии и медицине.

19.5 Многочастичные эффекты: теоремы Кона и Лармора

При изучении электронного транспорта и, главным образом, циклотронного и спинового резонансов, возникает важный вопрос – какова роль

многочастичных эффектов. Проще говоря, необходимо ответить на следующие основные вопросы:

- 1. Нужно ли учитывать взаимодействие электронов проводимости между собой при расчете циклотронной частоты?
- 2. Нужно ли учитывать аналогичные перенормировки при расчете *g*фактора?

Отказывается, что для многих важных случаев ответ отрицательный. Проиллюстрируем это на примере **теоремы** Кона (Walter Kohn, 1961 [23]). Утверждение этой теоремы состоит в том, что межэлектронное взаимодействие для тождественных частиц с параболической дисперсией и эффективной массой m ($m \neq m_0$ за счет наличия периодического потенциала, т.е. ионов и других электронов в других зонах) не влияет на циклотронную частоту. Аналогичное утверждение, но для спинового резонанса носит имя **теоремы** Лармора (J. Larmor, 1900).

Докажем эту теорему исходя из классических уравнений движения для электронов (процессами рассеяния на примесях или фононах пренебрегаем для простоты)

$$\frac{d\boldsymbol{p}_{i}(t)}{dt} + [\boldsymbol{\omega}_{c} \times \boldsymbol{p}_{i}(t)] = \sum_{i} \boldsymbol{F}_{ij}, \qquad (19.16)$$

где индексы *i* и *j* нумеруют электроны, $F_{ij} \equiv F(r_i - r_j)$ – сила Кулона, действующая со стороны *j*-ого электрона и *i*-ий. Введем полный импульс электронов $P = \sum_i p_i$ и просуммируем выражение (19.16) по *i*. Согласно третьему закону Ньютона

$$F_{ij} = -F_{ji},$$

поэтому

$$\frac{d\boldsymbol{P}(t)}{dt} + [\boldsymbol{\omega}_c \times \boldsymbol{P}(t)] = 0.$$
(19.17)

Видно, что суммарный P вращается с той же циклотронной частотой ω_c (19.2), что и для одного электрона.

Отметим, что это утверждение непосредственно использует факт простой связи скорости и импульса $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$, что верно лишь для параболического спектра. Столкновения между электронами также сохраняют полный импульс пары, поэтому не вносят вклад в релаксацию импульса, т.е. непосредственно не вносят вклад в τ_1 .

Лекция 20

Квантовый магнитотранспорт

Обсудим теперь квантовые эффекты в электронном транспорте. На этой лекции мы будем рассматривать двумерные (или квазидвумерные) системы, где движение электронов возможно только в одной плоскости, а вдоль оси, перпендикулярной плоскости, движение квантуется. Именно в таких системах квантовые эффекты проявляются наиболее ярко.

20.1 Осцилляции Шубникова – де Гааза и квантовый эффект Холла

Здесь и далее мы будем рассматривать вырожденный электронный газ при малых температурах, когда, во-первых,

$$E_F \gg k_B T$$
,

и, во-вторых,

$$\hbar\omega_c \gg k_B T_s$$

На этой лекции для простоты $\omega_c > 0$. Второе условие требует учитывать квантовые эффекты в магнитном поле.

В двумерных системах спектр энергий в магнитном поле строго дискретный – состоит из δ -функционных пиков при $E = \hbar \omega_c (n + 1/2)$. Наличие процессов рассеяния (пусть, для простоты $\tau_1 = \tau_0 \equiv \tau$) уширяет уровни Ландау. Схематически плотность состояний при разной интенсивности рассеяния показана на рис. 20.1.



Рис. 20.1: Плотность состояний в магнитном поле: левая панель соответствует сильному уширению уровней Ландау ($\omega_c \tau \approx 1$), правая панель – слабому уширению ($\omega_c \tau \approx 5$).

Поскольку диагональная часть тензора проводимости пропорциональна плотности состояний $\sigma_{xx} \propto \mathcal{D}(E_F)$, то в зависимости от поля или от энергии Ферми проводимость будет осциллировать. Осцилляции определяются числом заполненных уровней Ландау, т.е. отношением $E_F/\hbar\omega_c$. Любую периодическую функцию можно разложить в ряд, поэтому

$$\sigma_{xx} = \sum_{m=0}^{\infty} \sigma_m(B,T) e^{-m\pi/\omega_c \tau} \cos\left(2\pi m \frac{E_F}{\hbar\omega_c} + \phi_m\right).$$
(20.1)

Здесь $\sigma_m(B,T)$ – плавные функции магнитного поля и температуры, ϕ_m – фаза (m – целое число, не путать с массой).

О. Соответствующие осцилляции проводимости или сопротивления называют осцилляциями Шубникова – де Гааза (1930 г.).

Схематически осцилляции удельного сопротивления ρ_{xx} представлены на рис. 20.2 (область умеренных полей, $B \leq 10$ kG).

Аналогичный эффект имеет место для намагниченности (или спиновой восприимчивости) называют эффектом де Гааза – ван Альфена. Осцилляции Шубникова – де Гааза и осцилляции де Гааза – ван Альфена имеют место и в объемных образцах.

Ситуация становится особенно интересной в сильных магнитных полях (когда заполнено лишь несколько уровней Ландау) в *двумерных* образцах высокого качества. Схематическая зависимость компонент ρ_{xy} и ρ_{xx} показана на рис. 20.2.



Рис. 20.2: Квантовый эффект Холла: зависимость ρ_{xy} (верхняя панель) и ρ_{xx} (нижняя панель) от магнитного поля. Из [24].

Значения холловского сопротивления квантуются

$$R_{xy} = \frac{1}{N} \frac{2\pi\hbar}{e^2}, \quad N = 1, 2, 3, \dots$$
 (20.2)

Точность квантования огромная (выше, чем 10⁻⁸). Эффект был обнаружен К. фон Клитцингом (Klaus von Klitzing) в 1980 г. Сейчас используется как стандарт для сопротивления в частности, и для единиц измерения в системе СИ. Квантование сопротивления тесно связано с топологическими свойствами электронного газа в магнитном поле, развитие теории квантового эффекта Холла выходит за рамки данного курса.

О. Квант проводимости – $e^2/(2\pi\hbar)$, квант сопротивления – $2\pi\hbar/e^2 \approx 25$ КОм.

Величина N – номер последнего заполняемого электронами уровня Ландау (N = 1 – заполняется основной уровень, N = 2 – второй, и

т.п.). Оказывается, что и при дробных N возможно квантование ρ_{xy} , см. рис. 20.3. О. Этот эффект называют *дробным квантовым эффектом* Холла. Дробный квантовый эффект Холла связан с межэлектронным взаимодействием.



Рис. 20.3: Компоненты тензора проводимосте
й $\rho_{xx}, \, \rho_{xy}$ в широком диа-пазоне магнитных полей. Из [25].

20.2 Слабая локализация электронов

В малых магнитных полях, когда

$$\omega_c \tau \ll 1$$

ожидать квантовых эффектов в чистых системах, где

$$\frac{E_F \tau}{\hbar} \gg 1$$

сложно. Действительно, согласно правилам квантовой механики вероятность электрону придти из точки A в точку B (из одного контакта в другой) может быть записана в виде

$$P(A \to B) = \left| \sum_{i} \mathcal{A}_{i} \right|^{2} = \sum_{i} |\mathcal{A}_{i}|^{2} + \sum_{ij} \mathcal{A}_{i} \mathcal{A}_{j}^{*}.$$
 (20.3)

Здесь \mathcal{A}_i амплитуда вероятности пройти по классической траектории (см. рис. (20.4)).



Рис. 20.4: Классические траектории электрона из точки А в точку В.

Поскольку фаза амплитуды \mathcal{A}_i есть

$$arphi_i = \int_A^B oldsymbol{k} \cdot doldsymbol{l},$$

где k – волновой вектор электрона, то фазы различных траекторий различаются по крайней мере на $k_F l$ (l – длина свободного пробега), эта разность фаз большая и случайная. Поэтому интерференционное слагаемое в (20.3) обращается в нуль.

Однако, если на траектории есть петля, как показано на рис. 20.5, то электрон может пройти петлю как по, так и против частовой стрелке. Соответствующие фазы будут равны

$$\varphi_{\circlearrowright} = \oint \boldsymbol{k} \cdot d\boldsymbol{l} = \oint (-\boldsymbol{k}) \cdot d(-\boldsymbol{l}) = \varphi_{\circlearrowright}.$$
(20.4)

На таких траекториях будет конструктивная интерференция, электрон будет на них задерживаться, проводимость будет уменьшаться. **О.** Описанное выше явление – *слабая локализация*.



Рис. 20.5: Классические траектория с петлей.

Соответствующая квантовая поправка к проводимости примет вид

$$\delta\sigma \sim \frac{e^2}{2\pi\hbar} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_{\phi}}\right) < 0.$$
 (20.5)

Множитель $e^2/(2\pi\hbar)$ – квант сопротивления (поправка квантовая!), а логарифм берется от интегрирования по всевозможным петлям, т.е. интегрирования вероятности возврата к исходной точки.¹

О. Время сбоя фазы τ_{ϕ} – время, за которое за счет неупругих процессов (рассеяния на фононе или на другом электроне) интерференция станет невозможной.

В магнитном поле разность фаз $\varphi_{\circlearrowright} - \varphi_{\circlearrowright} \neq 0$ за счет того, что через петлю есть поток магнитного поля. Поэтому $\delta\sigma$ чувствительна к слабым магнитным полям и к изменению температуры.

Эффект слабой локализации предвестник эффекта сильной или андерсоновской локализации электронов в двумерных системах. Сформулируем без доказательства **теорему:** в двумерной системе все электронные состояния локализованы при наличии сколь угодно слабого случайного потенциала, связанного с дефектами или примесями. При высоких температурах эффект локализации не важен, а при низких очень существеннен.

 $^{^1{\}rm B}$ двумерии вероятность оказаться в начальной точке через время tпропорциональна 1/t.

Лекция 21

Теплопроводность и диффузия

Итак, мы детально обсудили проводимость электронов и сопутствующие ей явления, эффект Холла, циклотронный резонанс, осцилляции Шубникова – де Гааза, квантовый эффект Холла, а также слабую локализацию. На лекции, завершающей обзор транспортных явлений, мы остановимся еще на двух важных эффектах – диффузии электронов и теплопроводности.

21.1 Общая постановка задачи

Выше мы изучали отклик электронов на внешнее электрическое поле. Теперь мы обратимся к ситуациям, когда внешних полей может и не быть, но в системе задан градиент температуры или концентрации электронов. Например, электроны можно локально разогреть светом (за счет внутризонного или друде-поглощения, см. лекцию 18, разд. 18.3) или можно за счет междузонных оптических электронов изменить концентрацию носителей заряда.

Для простоты будем считать, что функция распределения электронов близка к функции Ферми-Дирака (13.3) (подробности в лекции 13):

$$f_0(E, \mathbf{r}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu(\mathbf{r})}{k_B T(\mathbf{r})}\right) + 1},$$
(21.1)

однако предполагаем, что химический потенциал (который при постоянной температуре связан с числом частиц) μ и температура T могут плавно зависеть от координат. Плавность, как и раньше, предполагает, что характерный масштаб пространственного изменения μ и *T* заведомо значительно превосходит постоянную решетки и длину волны электрона.

На самом деле, ограничение более жесткое: когда функция распределения берется в равновесном виде (21.1), то μ (иными словами, концентрация) и T должны пренебрежимо мало меняться на масштабах порядка длины свободного пробега l [иначе неясно, как вообще их можно задать и насколько применим вид функции распределения (21.1)].

Для определения динамики ансамбля электронов нам необходимо решить кинетическое уравнение (18.3)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}} = \mathrm{St}\{f\}.$$
(21.2)

Для простоты рассмотрим стационарную ситуацию:

$$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}} = \mathrm{St}\{f\}.$$
 (21.3)

Будем считать градиенты малыми, поэтому положим

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = f_0(E,\boldsymbol{r}) + \delta f_{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) + \delta f_{\mu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) + \delta f_T(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}), \qquad (21.4)$$

где малые поправки $|\delta f_{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})| \ll f_0, |\delta f_{\mu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})| \ll f_0, |\delta f_T(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})| \ll f_0$ пропорциональны внешнему электрическому полю, градиентам химического потенциала и температуры, соответственно.

Напомним, что при наличии электрического поля F = eE в "полевое" слагаемое можно подставить равновесную функцию распределения f_0 , а интеграл столкновений действует на неравновесную поправку δf_E :

$$e(\boldsymbol{E}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}})f_{0}' = -\frac{\delta f_{\boldsymbol{E}}}{\tau_{1,k}} \quad \Rightarrow \quad \delta f_{\boldsymbol{E}} = -e(\boldsymbol{E}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}})\tau_{1,k}f_{0}' \quad \Rightarrow \qquad (21.5)$$
$$\boldsymbol{j} = e\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}} \delta f_{\boldsymbol{E}}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} = e^{2}\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{E}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}})\tau_{1,k}(-f_{0}')$$
$$\Rightarrow \quad \sigma = e^{2}\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}} (-f_{0}')\tau_{1,k}\frac{v_{k}^{2}}{d}.$$

Здесь и далее используется удобное обозначение

$$f_0' = \frac{\partial f_0(E, \boldsymbol{r})}{\partial E}$$

– производная функции распределения по энергии, d = 2 или 3 – размерность системы. Для полноты картины во времени импульсной релаксации τ_1 мы восстановили зависимость от k [ср. с (16.12b)], а систему считаем аксиально симметричной (d = 2) или изотропной (d = 3), поэтому среднее от v(vE) равно v^2E/d .

Аналогично найдем δf_{μ} . В низшем порядке по $\partial \mu(\boldsymbol{r}) / \partial \boldsymbol{r}$ имеем с учетом

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mu} = -f'_0$$

$$-\left(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial \mu}{\partial \boldsymbol{r}}\right)f'_0 = -\frac{\delta f_{\mu}}{\tau_{1,\boldsymbol{k}}} \quad \Rightarrow \quad \delta f_{\mu} = \left(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial \mu}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\tau_{1,\boldsymbol{k}}f'_0 \quad \Rightarrow \qquad (21.6)$$

$$\boldsymbol{j} = e\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\delta f_{\mu}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} = e\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial \mu}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\tau_{1,\boldsymbol{k}}f'_0.$$

Видно, что ток, вызванный градиентом химического потенциала имеет тот же вид, что и ток, вызванный электрическим полем $E_{\text{eff}} = -(1/e) \nabla \mu$. Поэтому часто при описании транспортных явлений вводят эффективное поле¹

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \boldsymbol{E} - \frac{1}{e} \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{\mu}. \tag{21.7}$$

Отклик на градиент температуры ищем аналогично, при этом пользуемся соотношением

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{E_k - \mu}{T} f_0'$$

Из кинетического уравнения получаем

$$-\left(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\frac{E_{\boldsymbol{k}}-\mu}{T}f_{0}^{\prime}=-\frac{\delta f_{T}}{\tau_{1,\boldsymbol{k}}} \quad \Rightarrow \quad \delta f_{T}=\left(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{\nabla}T\right)\tau_{1,\boldsymbol{k}}\frac{E_{\boldsymbol{k}}-\mu}{T}f_{0}^{\prime} \quad (21.8)$$
$$\Rightarrow \quad \boldsymbol{j}=e\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\delta f_{T}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}=e\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{\nabla}T\right)\tau_{1,\boldsymbol{k}}\frac{E_{\boldsymbol{k}}-\mu}{T}f_{0}^{\prime}.$$

Окончательно представим феноменологическую связь тока и градиентов в виде

$$\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{\mathcal{E}} - L_{12} \boldsymbol{\nabla} T. \tag{21.9}$$

О. Эффект Зеебека – генерация электрического тока под действием градиента температуры. Коэффициент Зеебека $s = -L_{12}/\sigma$.

¹В термодинамике это поле связано с градиентом электрохимического потенциала.

Иногда вводят термоэлектрическое поле $\mathcal{E}_T = s \nabla T$, так что $j = \sigma \mathcal{E}_T$. Из (21.8) видно, что

$$L_{12} = \frac{e}{T} \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{k} (-f_0') \tau_{1,k} \frac{v_k^2}{d} (E_k - \mu).$$
(21.10)

21.2 Диффузия



Рис. 21.1: Диффузионное расплывание неоднородной концентрации электронов.

Итак, мы подготовились и рассчитали электрический ток при наличии градиента химического потенциала. Получим уравнение, описывающее плавное и медленное изменение концентрации электронов (рис. 21.1):

$$n \equiv n(\boldsymbol{r}, t) = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}).$$
(21.11)

Просуммируем общее кинетическое уравнение (21.2) по k и умножим на $2/\mathcal{V}$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(\boldsymbol{j}/e) = 0.$$
(21.12)

Здесь

$$\boldsymbol{i} = \frac{\boldsymbol{j}}{e} = \frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$$

– плотность потока электронов.

О. Уравнение (21.12) – уравнение неразрывности.

Оно гласит, что электроны не исчезают и не рождаются сами по себе, а изменения их числа в данном объеме связано с потоками электронов, которые туда втекают и оттуда вытекают, как это показано на рис. 21.2.



Рис. 21.2: Иллюстрация уравнения неразрывности.

Осталось связать ток \boldsymbol{j} или поток \boldsymbol{i} с градиентом концентрации. Для этого пользуемся соотношениями, которые мы уже получили (21.7): $\boldsymbol{\mathcal{E}} = -e^{-1}\boldsymbol{\nabla}\mu$ (внешних полей нет), (21.9) $\boldsymbol{j} = -e^{-1}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nabla}\mu$ (нет градиента температуры) и определением сжимаемости электронов (14.11) [см. подробности на лекции 14]

$$C = \partial n / \partial \mu. \tag{21.13}$$

Получаем

$$(\mathbf{j}/e) = -\frac{1}{e^2}\sigma C^{-1}\boldsymbol{\nabla}n \equiv -D\boldsymbol{\nabla}n.$$
(21.14)

О. Здесь *D* – коэффициент диффузии.

О. Соотношение Эйнштейна

$$\sigma = e^2 DC. \tag{21.15}$$

Для невырожденных электронов $C = n/k_B T$ и соотношение Эйнштейна записывают в виде

$$\frac{\sigma}{e^2 n} k_B T = D$$
 или $\mu k_B T = eD.$

В этой формуле μ – подвижность [см. (18.19)], а не химический потенциал!

Комбинируя уравнение неразрывности (21.12) и выражение для плотности диффузионного тока (21.14) получаем *уравнение диффузии*:

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = D\Delta n(\boldsymbol{r},t).$$
(21.16)

Критерии применимости более жесткие, чем у кинетического уравнения – плавность изменения концентрации в пространстве и во времени:

$$\left|\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{r}}\right| \ll l^{-1} \ll \lambda^{-1} \ll a_0^{-1}; \quad \left|\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial t}\right| \ll \tau_1^{-1} \ll \frac{\bar{E}}{\hbar}.$$

Мы получили уравнение диффузии из кинетического уравнения, но оно может работать и в других режимах электронного транспорта, в частности, при прыжковом транспорте.

Важно помнить, что электроны заряжены, дисбаланс кулоновского взаимодействия будет вызывать электрические поля, которые будут приводить к токам, чтобы нейтральность соблюдалась.

21.3 Теплопроводность

Помимо потоков электронов в конденсированных средах могут возникать потоки тепла. Тепло, т.е. внутреннюю энергию, могут переносить как электроны, так и фононы. Здесь мы сосредоточимся лишь на электронном вкладе в теплопроводность и на родственных явлениях.²

Введем внутреннюю энергию единицы объема

$$\varepsilon(t, \boldsymbol{r}) = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) (E_k - \mu).$$
(21.17)

Строгий вывод этой формулы будет дан на лекциях по статфизике. Исключение вклада $\propto \mu$ позволяет исключить вклад в ε , связанный с изменением химического потенциала при изменении концентрации.

 $^{^{2}}$ Для фононов можно аналогично развивать теорию, выписывая и решая соответствующие кинетические уравнения.

Умножая кинетическое уравнение (21.2) на $2(E_k - \mu)/\mathcal{V}$ и суммируя по k получаем уравнение неразрывности для энергии (закон сохранения энергии):

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{q} = 0, \qquad (21.18)$$

где поток тепла (переносимый электронами)

$$\boldsymbol{q} = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}(E_{\boldsymbol{k}} - \mu) f(t, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}).$$
(21.19)

Здесь для простоты мы исключаем неупругость электронного рассеяния и разогрев системы. Разогрев, т.е. джоулево тепло можно включить в правую часть формулы (21.18) как $j \cdot E$.

Как и электрический ток, тепловой поток может быть вызван эффективным электрическим полем \mathcal{E} (21.7) и градиентом температуры:

$$\boldsymbol{q} = L_{21}\boldsymbol{\mathcal{E}} - \kappa\boldsymbol{\nabla}T. \tag{21.20}$$

О. Здесь к – коэффициент теплопроводности.

Выражения для параметров L_{21} и κ можно получить аналогично выражениям для проводимости (21.5) и для эффекта Зеебека (21.10). Поправки к функции распределения у нас уже приведены, остается лишь усреднить согласно (21.19). В результате

$$L_{21} = e \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} (-f_0') \tau_{1,k} \frac{v_k^2}{d} (E_k - \mu) = T L_{12}, \qquad (21.21)$$

$$\kappa = \frac{2}{\mathcal{V}T} \sum_{k} (-f_0') \tau_{1,k} \frac{v_k^2}{d} (E_k - \mu)^2.$$
 (21.22)

О. Эффект Пельтье – поток тепла, вызванный электрическим током:

$$\boldsymbol{q} = \Pi \boldsymbol{j}, \quad \Pi = rac{L_{21}}{\sigma}$$

– коэффициент Пельтье.

Электрическая проводимость и электронная теплопроводность связаны, так как и тот, и другой поток переносятся одними и теми же электронами. В частности, для вырожденного газа в d = 3 имеем закон Видемана-Франца:

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} T\sigma. \tag{21.23}$$

Под действием силы $e \mathcal{E}$ электрон переносит заряд e, а под действием "тепловой" силы $\nabla k_B T$ – тепловую энергию $k_B T$.

О. Число Лоренца

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T}.$$

Для вырожденных электронов $L = (\pi k_B)^2 / (3e^2) \approx 2.44 \times 10^{-8} \text{ Вт-Om/K}^2.^3$

21.4 Влияние магнитного поля

При наличии магнитного поля помимо эффекта Холла $j \propto B \times E$ возникают аналогичные вклады:

- $\boldsymbol{j} \propto \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{\nabla} T$ эффект Нернста;
- $q \propto B \times E$ эффект Эттингсгаузена;
- $\boldsymbol{q} \propto \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{\nabla} T$ эффект Ледюка-Риги.

21.5 (*) Соотношения Онзагера

Связь (21.21) между L_{12} и L_{21} не случайна. Она обусловлена симметрией системы к обращению хода времени. Подобные соотношения называются соотношениями Онзагера, а соответствующий принцип – принципом симметрии кинетических коэффициентов Онзагера.

Сформулируем эти соотношения в общем виде. Пусть к системе приложены некоторые обобщенные силы $F_1, F_2, \ldots, F_k, \ldots, F_n$, под действием которых возникают обобщенные токи $j_1, j_2, \ldots, j_i, \ldots, j_n$, связанные кинетическими коэффициентами γ_{ik} с силами

$$j_i = -\sum_k \gamma_{ik} F_k. \tag{21.24}$$

Считается, что силы являются "термодинамически сопряженными" к токам, а именно: вводим параметры тела $\{q_i\}$ такие, что

$$j_i = \frac{\partial q_i}{\partial t},\tag{21.25}$$

³Интересно отметить, что у Друде получился такой же ответ, но он допустил две ошибки: ошибся в 2 раза и считал электроны в металле невырожденными. Его результат подтолкнул исследователей к использованию модели Друде.

и представляем силы как

$$F_i = -\frac{\partial S}{\partial q_i},\tag{21.26}$$

где S – энтропия единицы объема системы. Тогда, если выполнено (21.24), (21.25) и (21.26), то можно утверждать, что⁴

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}.\tag{21.27}$$

Обычно определение сил по токам (или наоборот) не представляет сложности. Для этого темп производства полной энтропии среды $S = \int S dV$ пишем как

$$\frac{dS}{dt} = -\int \sum_{i} F_{i} j_{i} dV = -\int \sum_{i} F_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial t} dV.$$
(21.28)

В нашем случае тепло- и электропроводности

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} dV = \int dV \left(-\frac{\nabla \cdot \boldsymbol{q}}{T} + \frac{\boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{E}}{T} \right) = \int dV \left(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{\nabla} \frac{1}{T} + \frac{\boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{E}}{T} \right).$$

Здесь мы учли, что согласно (21.18) $\partial \varepsilon / \partial t = -\operatorname{div} \boldsymbol{q} + \boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{E}$. Поэтому согласно общей теории $\boldsymbol{q}, \boldsymbol{j}$ – обобщенные токи (поток тепла и электрический ток, соответственно), $-\nabla \frac{1}{T}, -\boldsymbol{E}/T$ – обобщенные силы. Отсюда $L_{21} = TL_{12}$ или, разделив на $\sigma, \Pi = Ts$.

Отметим, что из требования $\partial S/\partial t > 0$ имеем $\sigma > 0$ и $\tilde{\kappa} = \kappa - L_{12}L_{21}/\sigma > 0$.

⁴При наличии магнитного поля $\gamma_{ik}(B) = \gamma_{ki}(-B)$. Строго говоря, величины q_i предполагаются преобразующимися одинаково при инверсии времени.

Часть VII

Дополнительные главы физики конденсированных сред
Лекция 22

Оптика полупроводников

Мы завершили анализ транспортных эффектов в кристаллах. Обсудим теперь оптические эффекты, главным из которых является поглощение света.

В главе, посвященной транспортным явлениям мы изучали высокочастотную проводимость в модели Друде и изучали связанный с этим эффект: свободные электроны поглощают свет, рассеиваясь на дефектах или фононах. Такое внутризонное поглощение света эффективно при частотах $\omega \lesssim \tau_1^{-1}$, где τ_1 – время импульсной релаксации, см. рис. 22.1 и подробности в лекции 18. Этот механизм важен для металлов и для легированных полупроводников.



Рис. 22.1: Вещественная часть проводимости в модели Друде.

Однако свет может поглощаться, вызывая переходы электрона между различными зонами, в первую очередь, между валентной зоной и зоной проводимости. Этот эффект особенно важен в полупроводниках и диэлектриках при $\hbar \omega > E_g$. Отметим, что интересные эффекты в поглощении света могут быть и при $\hbar \omega < E_g$ за счет формирования экситонов (см. лекцию 15), но сейчас мы пренебрежем кулоновским взаимодействием.



Рис. 22.2: Схема прямого междузонного перехода, *q* – волновой вектор фотона, им, как правило, пренебрегают.

22.1 Прямые междузонные переходы

Рассмотрим для начала кристаллы, где экстремумы интересующих нас зон (далее речь пойдет о ближайших валентной зоне и зоне проводимости, но теория применима в общем случае) находятся в одной точке kпространства, например, в Г-точке зоны Бриллюэна (GaAs, InAs, CdTe, ...), т.е. при k = 0.

При оптическом переходе должен быть выполнен закон сохранения энергии (мы это уже коротко обсуждали на лекции 15), откуда немедленно следует (см. рис. 22.2), что (подчеркнем, что кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой пренебрегается)

$$\begin{cases} \hbar\omega < E_g \quad \Rightarrow \quad \text{поглощения нет} \\ \hbar\omega \ge E_g \quad \Rightarrow \quad \text{поглощение возможно.} \end{cases}$$
(22.1)

Из рисунка 22.2 видно, что должен быть выполнен и закон сохранения импульса

$$\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{k}_i + \boldsymbol{q},$$

где q – волновой вектор света ($q = \omega n/c$, где n – показатель преломления), однако $q \ll a_0^{-1}$ (a_0 – параметр решетки), поэтому в первом приближении волновым вектором света пренебрегаем и считаем, что

$$\boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{k}_i.$$

О. Переходы с сохранением волнового вектора электрона называют *прямыми (direct)* или *вертикальными*.

Рассчитаем темп междузонных переходов, считая что падающее поле слабое. Самый мягкий критерий $|E_0| \ll e/a_0^2$, где E_0 – амплитуда поля, т.е. поле слабее атомного, но в реальности есть критерии более жесткие. Запишем гамильтониан электрона в кристалле в одноэлектронном приближении в виде (см. лекцию 11, уравнение (11.6)):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V(\boldsymbol{r}), \qquad (22.2)$$

где $V(\mathbf{r})$ – периодический потенциал. Собственными функциями этого гамильтониана являются блоховские функции (11.7)

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^{\mathbf{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (22.3)$$

индекс *п* нумерует зоны.

При наличии электромагнитного поля оператор импульса p заменяем по обычному правилу

$$\boldsymbol{p}
ightarrow \boldsymbol{p} - rac{e}{c} \boldsymbol{A},$$

где A – векторный потенциал электромагнитного поля. Выберем калибровку, где div A = 0, тогда оператор возмущения можно записать в виде

$$\hat{V} = -\frac{e}{m_0 c} \boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} = i \frac{e\hbar}{m_0 c} \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{\nabla}.$$
(22.4)

Вклад, квадратичный по **A**, мы опустили, считая что падающее поле слабое. Подчеркнем, что необходимость использовать исходный гамильтониан с периодическим потенциалом, а не гамильтониан эффективной массы связана с тем, что нас интересуют именно переходы между зонами.

Матричный элемент возмущения представим в виде

$$M_{cv}(\boldsymbol{k}) = -\frac{e}{m_0 c} \boldsymbol{A} \langle \psi_{c,\boldsymbol{k}} | \hat{\boldsymbol{p}} | \psi_{v,\boldsymbol{k}} \rangle = -\frac{e}{m_0 c} \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p}_{cv}(\boldsymbol{k}).$$
(22.5)

Здесь мы ввели вектор, составленный из междузонных матричных элементов оператора импульса (ср. с лекцией 12, где мы изучали $k \cdot p$ метод теории возмущений):

$$\boldsymbol{p}_{cv}(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar}{\mathcal{V}} \int d\boldsymbol{r} e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} u_{c,\boldsymbol{k}}^{*}(\boldsymbol{r})(-i\boldsymbol{\nabla}) e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} u_{v,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$
$$= \frac{\hbar}{v_{0}} \int_{v_{0}} u_{c,\boldsymbol{k}}^{*}(\boldsymbol{r})(-i\boldsymbol{\nabla}) u_{v,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}. \quad (22.6)$$

Мы воспользовались тем, что блоховские функции разных зон ортогональны, поэтому вклад с производной экспоненты пропадает.

Для расчета темпа переходов пользуемся золотым правилом Ферми

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} |M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \propto \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega),$$
(22.7)

где e – единичный вектор поляризации света, $E_{c,k}$ и $E_{v,k}$ – дисперсия электрона в соответствующей зоне. Поглощение объемных кристаллов обычно характеризуется коэффициентом поглощения $\mathcal{A}(\omega)$. О. По определению, коэффициент поглощения есть декремент затухания интенсивности света I в среде, а именно, если свет распространяется вдоль оси z, то $I(z) \propto \exp[-\mathcal{A}(\omega)z]$. О. Экспоненциальный закон затухания интенсивности называют законом Бугера. Несложно проверить, что

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{W}{\mathcal{N}\mathcal{V}c/n} = \frac{e^2}{\pi m_0^2 c n \omega} \int d\mathbf{k} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (22.8)$$

где \mathcal{N} – концентрация фотонов, n – показатель преломления кристалла, m_0 - масса свободного электрона.

В зависимости от поведения $p_{cv}(k)$ при $k \to 0^1$ различают два принципиально разных случая, которые мы разберем ниже.

22.1.1 Разрешенный переход

О. *Разрешенным оптическим переходом* (в данной поляризации) называют переход, где

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}=0) \equiv p_{cv} \neq 0,$$

т.е. ситуацию, когда на краю поглощения ($\hbar \omega = E_g$ соответствует $\mathbf{k} = 0$) междузонный матричный элемент импульса не обращается в нуль.

Вблизи края поглощения произведение $|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}_{cv}(\boldsymbol{k})| = p_{cv}$ можно считать не зависящим от \boldsymbol{k} и

$$W^{(allowed)} \propto \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega)$$

= $\sum_{\mathbf{k}} \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} + E_g - \hbar\omega\right) \propto \begin{cases} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_g)}\Theta(\hbar\omega - E_g), & 3D, \\ \mu\Theta(\hbar\omega - E_g), & 2D. \end{cases}$ (22.9)

В последних равенствах мы воспользовались приближением эффективной массы (которое хорошо работает при малых k) и тем, что масса дырки $m_h = -m_v$ (лекция 15), а также ввели приведенную массу пары $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h), \Theta(\hbar \omega - E_g)$ – функция Хевисайда. Темп прямых разрешенных переходов определяется плотностью состояний электрондырочной пары, возбуждаемой светом.

В объемных полупроводниках темп переходов и, соответственно, коэффициент поглощения света возрастают вблизи порога по корневому закону, см. рис. 22.3, левая панель. Такая ситуация реализуется, например, в GaAs. В двумерных системах темп перехода в зависимости от частоты света – ступенчатая функция. *Bonpoc: а что будет в одномерной системе?*

 $^{^{1}}$ В общем случае, при волновом векторе $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_{0}$ соответствующему общему экстремуму зон.



Рис. 22.3: Схематическая частотная зависимость темпа прямых разрешенных (левая панель) и запрещенных (правая панель) междузонных переходов в объемном кристалле.

22.1.2 Запрещенный переход

О. Запрещенным оптическим переходом (в данной поляризации) называют переход, где

$$\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}_{cv}(\boldsymbol{k}=0)=0,$$

т.е. ситуацию, когда на краю поглощения ($\hbar \omega = E_g$ соответствует $\mathbf{k} = 0$) междузонный матричный элемент импульса обращается в нуль. Для запрещенных переходов, как правило, выполнено разложение

$$\boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{p}_{cv}(\boldsymbol{k}) = Q_{\alpha\beta} e_{\alpha} k_{\beta} + \dots,$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$ – декартовы индексы (по ним предполагается суммирование), $Q_{\alpha\beta}$ – некоторый тензор второго ранга. Членами более высокого порядка по k для описания переходов вблизи края поглощения можно пренебречь.²

Расчет, аналогичный приведенному в выражении (22.9), дает для трех-

 $^{^2 {\}rm B}$ озможны ситуации, где $Q_{\alpha\beta} \equiv 0,$ тогда требуется отдельное рассмотрение.

мерной системы

$$W^{(forbidden)} \propto \sum_{\mathbf{k}} k^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega)$$

= $\sum_{\mathbf{k}} k^2 \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} + E_g - \hbar\omega\right) \propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ при $\hbar\omega \ge E_g.$
(22.10)

Эта зависимость представлена на рис. 22.3 (правая панель) и должна быть, например, в закиси меди Cu_2O , где зона проводимости и валентная зона имеют одну и ту же четность. Зависимости, показанные на рис. 22.3 идеализированы и в эксперименте, как правило, не наблюдаются: см. обсуждение в конце этой лекции.

22.2 Непрямые оптические переходы



Рис. 22.4: Схема непрямого междузонного перехода.

Перейдем теперь к анализу общего случая, когда вершина валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна, как это проиллюстрировано на рис. 22.4. Такая ситуация типична для классических полупроводников Si и Ge. Переходы на краю поглощения при $\hbar\omega \approx E_g$ возможны лишь с участием третьего тела: примеси или фонона, которое позволяет выполнить закон сохранения импульса.

О. Оптические переходы, в которых $k_i \neq k_f$, называют *непрямыми* (*indirect*).

Обычно (в не очень "грязных" полупроводниках) непрямые переходы идут с участием фононов. Непрямые переходы описываются в рамках второго порядка теории возмущений. Пусть температура равна нулю, тогда возможны лишь процессы с испусканием фононов. Край поглощения соответствует выполнению условия

$$\hbar\omega = E_q + \hbar\Omega_q, \qquad (22.11)$$

где $\hbar\Omega_q$ – энергия фонона, который связывает соответствующие точки **k**-пространства, рис. 22.4. Уравнение (22.11) можно интерпретировать следующим образом:

 ϕ отон \rightarrow электрон-дырочная пара + ϕ онон.

Представим составной матричный элемент, описывающий непрямой оптический переход, в виде

$$M_{cv}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{\alpha, s} \frac{M^{(2)} M^{(1)}}{E_{v, \mathbf{k}_i} - E_s}.$$
 (22.12)

Суммирование идет по всем промежуточным состояниям системы s и всем фононным модам α , волновой вектор фонона $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}_i, M^{(1)}$ и $M^{(2)}$ – матричные элементы электрон-фотонного и электрон-фононного взаимодействия.

Как правило, при непрямых переходах в качестве промежуточных состояний учитывают состояния в тех же зонах, иначе энергетический знаменатель быстро возрастает и уменьшает величину матричного элемента.³ Тогда, как видно из рис. 22.4 возможны два пути, обозначенные I и II. В общем случае требуется учитывать их интерференцию.

 $^{^{3}} Легко придумать исключения, например, когда вертикальные переходы между <math display="inline">v$ и c запрещены, и требуется учесть ближайшую зону, переходы через которую возможны.

Для получения зависимости темпа переходов от частоты света рассмотрим лишь один процесс (II), где сначала происходит прямой переход из валентной зоны в зону проводимости под действием света, а потом – испускание фонона и переход в минимум дисперсии. Для разрешенного перехода можно вообще пренебречь зависимостью матричного элемента от волновых векторов, пренебречь дисперсией фонона и записать скорость перехода в виде (для определенности рассматриваем трехмерный кристалл)

$$W^{(indirect)} \propto \sum_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_f} \delta(E_{c,\mathbf{k}_f} + \hbar\Omega - E_{v,\mathbf{k}_i} - \hbar\omega)$$
$$\propto \int dE_e dE_h \sqrt{E_e E_h} \delta(E_e + E_h + \hbar\Omega + E_g - \hbar\omega). \quad (22.13)$$

Интегрирование по энергии дырки E_h снимает δ -функцию, после чего остается интеграл по энергии электрона

$$W^{(indirect)} \propto \int_0^{\hbar\omega - \hbar\Omega - E_g} dE_e \sqrt{E_e(\hbar\omega - E_g - \hbar\Omega - E_e)} = \Delta^2 \int_0^1 d\epsilon \sqrt{\epsilon(1 - \epsilon)} = \frac{\pi}{8} \Delta^2, \quad (22.14)$$

где отстройка от края поглощения

$$\Delta = \hbar \omega - E_q - \hbar \Omega.$$

На рис. 22.5 представлена частотная зависимость темпа непрямых переходов. С ростом частоты ожидаются ступеньки при подключении более высокоэнергетических фононов, но такие ступеньки плохоразличимы.

Сделаем несколько общих замечаний. Во-первых, картина междузонных переходов, представленная выше, неполна. Кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой приводит к формированию экситонов, которые проявляются в виде пиков поглощения при $\hbar \omega < E_g$. Более того, притяжение электрона и дырки модифицирует и функции сплошного спектра. Это приводит к возрастанию поглощения при $\hbar \omega > E_g$ по сравнению с выведенными выше формулами. Идеальные зависимости (22.9), (22.10) и (22.14) в эксперименте не наблюдаются.

Кроме того, наличие примесей может приводить к поглощению за счет переходов между примесными уровнями или между состояниями, локализованными на примесях и в зонах. Оптика полупроводников



Рис. 22.5: Схематическая частотная зависимость темпа непрямых разрешенных переходов в объемном полупроводнике.

Наконец, фононы в кристаллах могут непосредственно поглощать свет. Проще всего это понять на примере оптических фононов, которые вносят вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла. Вещественную часть $\varepsilon(\omega)$ мы рассчитали на лекции 8, формула (8.23), мнимую часть (ответственную за поглощение) легко определить по соотношению Крамерса-Кронига.

Лекция 23

Фазовые переходы второго рода

На предыдущих лекциях мы исследовали свойства и физические эффекты в кристаллах – средах, характеризуемых периодическим расположением атомов (со всеми оговорками, которые мы делали ранее, и которые естественным образом возникали по ходу курса). Пора взглянуть на конденсированные среды с более общей точки зрения. Материал этой лекции соответствует двум занятиям.

23.1 Фазовые переходы

Состояние вещества характеризуется каким-то (большим и сложно описываемым) набором свойств (включая расположение атомов, электронные, оптические и транспортные свойства).

О. *Фаза* – равновесное (или неравновесное, но метастабильное – соответствующее локальному минимуму энергии) состояние вещества, свойства которого плавно меняются при изменении температуры.

О. Фазовый nepexod – переход из одной фазы в другую, сопровождающийся скачкообразным изменением каких-либо свойств (неупорядоченно расположенные атомы в жидкости или газе \leftrightarrow кристалл, ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик, обычный металл \leftrightarrow сверхпроводник, обычная жидкость \leftrightarrow сверхтекучая жидкость).

О. Фазовый переход *I-ого рода* – переход, при котором поглощается или выделяется энергия, называемая скрытой теплотой фазового перехода.

Пример: плавление – затвердевание.

О. Фазовый переход *II-ого рода* сопровождается скачком производных термодинамических функций состояния, например, теплоемкости $C = \partial \mathcal{E}/\partial T$, коэффициента теплового расширения $\partial V/\partial T$, ...), при этом сами функции состояния (энергия и объем) скачков не испытывают.

Дополнение: иногда переходом рода ν называют переход, где испытывает скачок производная термодинамической функции порядка $\nu - 1$, например, $\partial^{\nu-1} \mathcal{E} / \partial T^{\nu-1}$.

23.1.1 Примеры фазовых переходов второго рода

• Структурный фазовый переход

Рассмотрим, например, ВаТіО₃. При температуре $T > T_c = 120^{\circ}$ С точечная симметрия O_h : в среднем (с учетом теплового движения) атом Ті в центре куба, слева на рис. 23.1. При $T < T_c$ атом титана сдвигается к одному из кислородов, это же происходит и в других ячейках. Точечная симметрия получающейся структуры C_{4v} .



Рис. 23.1: Слева: элементарная ячейка BaTiO₃ в высокотемпературной фазе. Справа: в низкотемпературной фазе.

На самом деле именно в BaTiO₃ происходит переход первого рода, но можно рассматривать такую ситуация как модельную: сколь угодно малое смещение Ti приводит к плавному изменению энергии, а симметрия изменилась скачком.

Такой переход сопровождается появлением дипольного момента единицы объема – поляризации **P** – **O**. – сегнетоэлектрический переход. **О.** *T_c* – *температура Кюри* или *критическая температура* перехода.

• Ферромагнитный фазовый переход

Железо (Fe) при $T > T_c = 1043$ К – нет средней намагниченности. При $T < T_c$ появляется магнитный момент единицы объема M. Отметим, что при таком фазовом переходе нарушается симметрия к обращению хода времени $(t \to -t \Rightarrow M \to -M)$.

• Антиферромагнитный фазовый переход

Системы с двумя подрешетками: $M = M_1 + M_2 \equiv 0$, но при $T < T_N$ (О. T_N – температура Нееля) $M_1 = -M_2 \neq 0$, а при $T > T_N$ $M_1 = M_2 = 0$.

Примеры: MgO $T_N = 120$ K, FeO $T_N = 190$ K.

• Переход в сверхтекучее состояние

Жидкость ⁴Не при $T_c = 2.17$ К "разделяется" на две компоненты: ее плотность $\rho = \rho_n + \rho_s$, одна из которых нормальная (вязкая, ρ_n), а другая – сверхтекучая – обтекает препятствия без трения (без диссипации энергии). При $T > T_c$ сверхтекучая плотность $\rho_s = 0$.

• Переход в сверхпроводящее состояние

Ртуть Hg: при $T_c = 4.15$ К электронная ферми-жидкость становится сверхтекучей (не ферми-жидкостью). Концентрацию электронов и плотность тока представляем в виде суммы нормальной и сверхтекучей (сверхпроводящей): $n = n_n + n_s$, $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_n + \boldsymbol{j}_s$. При $T > T_c$ сверхпроводящая компонента пропадает.

В двух последних случаях также происходит спонтанное нарушение симметрии: нарушается калибровочная инвариантность, т.е. свобода выбора фаз волновых функций.

Итак, фазовые переходы второго рода сопровождаются изменением симметрии системы. Можно показать, что при фазовом переходе второго рода симметрия понижается, причем группа G симметрии системы при температуре ниже, чем температура фазового перехода $T < T_c$, является подгруппой группы G_0 симметрии системы в точке фазового перехода и при более высоких температурах $T \ge T_c$: $G \subset G_0$ [12].

23.2 Теория Ландау фазовых переходов II рода

Перейдем теперь к изложению основных понятий теории фазовых переходов второго рода – теории Ландау.

О. Для характеризации изменения симметрии при фазовом переходе вводят величину η , называемую *параметром порядка* (иногда требуется несколько величин η_i – параметров порядка). В более симметричной фазе $\eta = 0$, а в менее симметричной $\eta \neq 0$.

В общем случае параметр порядка η может быть комплексным. Примеры.

- 1. Для сегнетоэлектрического перехода $\boldsymbol{\eta} = (\eta_x, \eta_y, \eta_z) = \boldsymbol{P}$ диэлектрическая поляризация.
- 2. Для магнитных фазовых переходов $\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{M}$ (ферромагнитный переход) и $\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{M}_1 \boldsymbol{M}_2$ (антиферромагнитный переход).
- 3. Для переходов в сверхтекучее или сверхпроводящее состояние η – волновая функция конденсата, т.е. коллективного состояния частиц, $\eta = \Xi e^{i\chi}$. Такие ситуации мы обсудим отдельно.

Рассмотрим систему при заданной температуре T и давлении p и будем описывать ее термодинамическим потенциалом

$$\Phi \equiv \Phi(\eta, T, p).$$

Будем рассматривать систему при температурах, близких к критической $|T - T_c| \ll T_c$. Считаем, что в таком случае термодинамический потенциал можно разложить в ряд по степеням параметра порядка (в известном смысле параметр η мал, например, при $T_c - T \ll T_c$ поляризация мала, она возрастает с понижением температуры):

$$\Phi(\eta, T, p) = \Phi_0 + \alpha \eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots$$
(23.1)

Вид зависимости $\Phi(\eta, T, p)$ от η (т.е. те параметры разложения, которые не обращаются в нуль) можно установить из соображений симметрии. В общем случае Φ должен быть инвариантом (в том числе в высокосимметричной фазе), а величина η преобразуется по нетождественному представлению группы симметрии системы. Поэтому $\alpha \equiv 0$. Будем также считать, что $C \equiv 0.1$ Члены более высокого порядка, как правило, не важны. Параметры A и B можно определять из микроскопических расчетов (обычно, впрочем, это очень трудоемко), они, вообще говоря, зависят от внешних условий: температуры и давления.

Таким образом мы будем пользоваться упрощенным разложением

$$\Phi(\eta, T, p) = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4.$$
(23.2)



Рис. 23.2: Зависимость термодинамического потенциала от параметра порядка при $T > T_c$ (левая панель) и $T < T_c$ (правая панель).

Определим параметр порядка пользуясь условиями устойчивого равновесия, а именно – минимума термодинамического потенциала $\Phi(\eta)$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0. \tag{23.3}$$

Вид термодинамического потенциала в зависимости от η при $T > T_c$ и $T < T_c$ показаны на рис. 23.2 слева и справа, соответственно. Из рисунка видно, что при $T > T_c$ минимум потенциала соответствует $\eta \equiv 0$ (высокосимметричной фазе), а при $T < T_c$ имеются минимумы при $\eta \neq 0$.

Формально получаем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2\eta (A + 2B\eta^2) = 0 \quad \Rightarrow \quad \eta = \begin{cases} \eta = 0, \\ \eta = \pm \sqrt{-\frac{A}{2B}}. \end{cases}$$
(23.4a)

¹Для магнитных переходов это очевидно из симметрии к обращению хода времени. Общий случай несколько более сложный, см. V том курса Ландау и Лифшица [12].

Устойчивость:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = 2(A + 6B\eta^2) = \begin{cases} 2A, & \eta = 0, \\ -4A, & \eta^2 = -\frac{A}{2B}. \end{cases}$$
(23.4b)

Отметим, что выполнено еще одно естественное условие устойчивости

иначе минимум Φ обеспечивали бы угодно большие значения $|\eta|$.

Таким образом при $T = T_c$ коэффициент A в разложении (23.2) должен менять знак. Поэтому положим

$$A = a(T - T_c), \quad |T - T_c| \ll T_c, \quad a > 0.$$
(23.5)

Из уравнения (23.4а) получаем, что

$$\eta = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{a}{2B}(T_c - T)}. \end{cases}$$
(23.6)



Рис. 23.3: Температурная зависимость параметра порядка.

Таким образом параметр порядка возникает корневым образом $\propto \pm \sqrt{T_c - T}$, рис. 23.3. Знак η не определен (его предсказать нельзя – спонтанное нарушение симметрии). Например, образец может разбиваться на домены с разным знаком (или направлением для сегнетоэлектриков или магнетиков) параметра порядка, рис. 23.4.



Рис. 23.4: Домены намагниченности.

23.3 Термодинамические характеристики

Вычислим энтропию системы

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{p,\eta} - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)\frac{\partial\eta}{\partial T}.$$
 (23.7)

В равновесии $\partial \Phi / \partial \eta = 0$ (мы пользовались этим условием для определения параметра порядка), поэтому в низшем приближении по η (положим $S_0 = -(\partial \Phi_0 / \partial T)_p$)

$$S = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2 = S_0 + \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ \frac{a^2}{2B}(T - T_c), & T < T_c \end{cases}$$

Таким образом при $T = T_c$ (в точке фазового перехода второго рода) энтропия непрерывна, как и должно быть из общих соображений.

Вычислим теперь теплоемкость (при постоянном давлении)

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \begin{cases} c_p^0, \quad T > T_c, \\ c_p^0 + \frac{a^2}{2B}T, \quad T < T_c, \end{cases}$$
(23.8)

где $c_p^0 = T \partial S_0 / \partial T$. Таким образом в точке фазового перехода имеется скачок теплоемкости, равный $a^2 / (2B) T_c$ (как мы и ожидали), рис. 23.5.



Рис. 23.5: Температурная зависимость теплоемкости при $T \approx T_c$.

23.4 Восприимчивость по отношению ко внешним полям

В экспериментах важно иметь возможность влиять на фазовый переход. Это проще всего делать прикладывая внешнее поле. Пусть вклад в энергию системы (т.е. в ее гамильтониан), связанный с наличием внешнего поля *H* имеет вид

$$-\eta H \mathcal{V},$$

где \mathcal{V} – объем системы. Например, в магнетиках энергия взаимодействия магнитного момента с полем записывается в виде – $M \cdot B$ (B – магнитное поле), а в сегнетоэлектриках как – $P \cdot E$ (E – электрическое поле). Иногда поле H не имеет явного физического смысла, но его вводят для удобства. Есть ситуации, когда линейная связь ηH запрещена, например, в антиферромагнетиках. Такие специальные случаи мы рассматривать не будем.

Итак, термодинамический потенциал системы во внешнем поле представим согласно (23.2) и (23.5) в виде

$$\Phi(T, p, \eta | H) = \Phi_0(T, p) + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 - \eta H\mathcal{V}.$$
 (23.9)

Нас будет интересовать линейный отклик на поле Н:

$$\eta = \eta_0 + \chi H, \quad \eta_0^2 = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ \frac{a}{2B}(T_c - T), & T < T_c. \end{cases}$$
(23.10)

О. Величина $\chi \equiv \chi(T, p)$ в (23.10) – линейная восприимчивость по отношению к полю H.



Рис. 23.6: Термодинамический потенциал во внешнем поле.

Для определения восприимчивости минимизируем Φ : наличие внешнего поля приводит к смещению минимума (минимумов) $\Phi(\eta)$, см. рис. 23.6. В высокотемпературной фазе $T > T_c$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2a(T - T_c)\eta - H\mathcal{V} \equiv 0, \quad \eta = \frac{H\mathcal{V}}{2a(T - T_c)},$$

откуда

$$\chi = \frac{\mathcal{V}}{2a(T - T_c)}, \quad T > T_c.$$
(23.11a)

В низкотемпературной фазе

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2a(T - T_c)(\eta_0 + \chi H) + 4B(\eta_0 + \chi H)^3 - H\mathcal{V} \equiv 0,$$

отсюда

$$\chi = \frac{\mathcal{V}}{4a(T_c - T)}, \quad T < T_c.$$
(23.11b)

Для получения выражений (23.11) можно воспользоваться и общей формулой

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \bigg|_{\eta = \eta_0} \right)^{-1} \mathcal{V}.$$



Рис. 23.7: Восприимчивость вблизи $T \approx T_c$.

Из формул (23.11) следует, что в точке фазового перехода восприимчивость имеет асимметричную особенность (рис. 23.7).

Интересно также отметить, что в сильном поле, когда

$$\chi H \gg \sqrt{\frac{|a(T-T_c)|}{2B}}$$

(но в рамках применимости разложения (23.9)) имеем для параметра порядка

$$\eta = \left(\frac{H\mathcal{V}}{4B}\right)^{1/3}.\tag{23.12}$$

23.5 Флуктуации параметра порядка и критерии применимости теории Ландау

Из статистической физики известно, что вероятность флуктуации, сопровождающейся изменением термодинамического потенциала $\delta \Phi$ имеет вид

$$w \propto \exp\left(-\frac{\delta\Phi}{k_BT}\right).$$
 (23.13)

Пусть параметр порядка изменился на

$$\delta\eta = \eta - \eta_0.$$

Это сопровождается изменением термодинамического потенциала

$$\delta \Phi = \frac{1}{2} \delta \eta^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = \frac{\delta \eta^2 \mathcal{V}}{2\chi}.$$
(23.14)

Вблизи $T \approx T_c$ можно записать (основная зависимость от температуры в восприимчивости):

$$w \propto \exp\left(-\frac{\delta\eta^2 \mathcal{V}}{2\chi k_B T_c}\right).$$
 (23.15)

Таким образом флуктуации параметра порядка описываются гауссовым распределением, причем средний квадрат флуктуации можно представить в виде

$$\overline{\delta\eta^2} = \frac{k_B T_c \chi}{\mathcal{V}} \propto \frac{1}{|T - T_c|}.$$
(23.16)

Мы приходим к противоречию: при $T \approx T_c$ (когда разложение Φ по степеням параметра порядка заведомо применимо) среднеквадратичная флуктуация параметра порядка может стать сколь угодно большой, и в частности, много больше, чем равновесное значение η_0 .² Это означает, что есть противоречие в самой теории Ландау. Иными словами, теория Ландау вблизи точки перехода не применима: есть некоторый диапазон температур $\Delta T_f \ll T_c$, такая что при $|T - T_c| \ll \Delta T_f$ важны флуктуации (флуктуационная область). Во флуктуационной области работают некоторые скейлинговые закономерности, например,

$$c_p \propto |T - T_c|^{-\alpha}, \quad \eta \propto |T - T_c|^{\beta}, \quad \chi \propto |T - T_c|^{-\gamma},$$

где показатели степеней (называемые критическими индексами) отличаются от того, что дает теория Ландау. В общем случае их расчет требует микроскопической модели и методов теоретической физики, выходящих за рамки данного курса.

²Строгий анализ требует еще учет пространственного масштаба флуктуаций (см., например, том 5 курса Ландау и Лифшица [12]), но качественно результат не меняется. Учет пространственных степеней свободы позволяет получить соответствующий количественный критерий.

Лекция 24

Квантовые жидкости

Мы ознакомились с основными положениями теории фазовых переходов второго рода. Среди систем, претерпевающих такие фазовые переходы, есть сверхпроводящие и сверхтекучие системы. Поговорим о них подробнее.

24.1 Конденсация Бозе-Эйнштейна

Как хорошо известно, спин частиц определяет их статистику. Частицы с полуцелым спином – фермионы (например, электроны) – подчиняются статистике Ферми-Дирака, их волновая функция антисимметрична по отношению к перестановкам. Поэтому два фермиона не могут занимать одно и то же квантовое состояние.

Частицы с целым спином подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, их волновая функция симметрична по отношению к перестановкам. Поэтому статистика бозонов не накладывает ограничения на заполнения состояний. Примеры бозонов: фотоны, фононы. Также статистикой Бозе-Эйнштейна (с некоторыми ограничениями) обладают составные – композитные – частицы, например, атомы, суммарный спин электронов, протонов и нейтронов в которых целый, или экситоны. Например, атомы ⁴He – бозоны (два протона, два нейтрона, два электрона), а атомы ³He – фермионы (два протона, один нейтрон, два электрона).

Функция распределения невзаимодействующих бозонов в условиях

термодинамического равновесия имеет вид

$$n(E_{\boldsymbol{k}}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\boldsymbol{k}}-\mu}{k_BT}\right) - 1}.$$
(24.1)

Здесь E_k – дисперсия частицы, μ – химический потенциал, T – температура. О. Распределение (24.1) называют *распределением Бозе-Эйнштейна*.

От распределения Ферми-Дирака (13.3) функция Бозе-Эйнштейна отличается отличается знаком минус в знаменателе. С частным случаем распределения Бозе-Эйнштейна при $\mu = 0$ – формулой Планка (9.22), мы уже сталкивались раньше, изучая статистику фононов в кристаллах.

Проанализируем зависимость μ от температуры и концентрации бозечастиц. Будем считать, что $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, где m – масса частицы. Из формулы (24.1) видно, что химический потенциал не может быть положительным:

 $\mu \leqslant 0$,

иначе при $E_k = \mu$ у функции распределения будет особенность, а при $E_k < \mu$ – числа заполнения квантовомеханических состояний станут отрицательными. Напомним, что для фермионов дело обстоит иначе, см. лекцию 13.

Будем рассматривать трехмерный случай (это важно!). Зафиксируем концентрацию бозонов N и будем понижать температуру. Поскольку (спиновое вырождение не учитываем, пусть для простоты спин бозона равен нулю, \mathcal{V} – нормировочный объем)

$$N\mathcal{V} = \sum_{k} n(E_{k}) = \frac{4\pi\mathcal{V}}{(2\pi)^{3}} \int_{0}^{\infty} \frac{k^{2}dk}{\exp\left(\frac{\hbar^{2}k^{2}/2m-\mu}{k_{B}T}\right) - 1},$$
 (24.2)

то с понижением температуры химический потенциал будет увеличиваться, приближаясь со стороны отрицательных значений к нулю. Однако даже при $\mu = 0$ интеграл (24.2) сходится:

$$\frac{k^2 dk}{\exp\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) - 1} \approx \frac{k^2 k_B T}{\hbar^2 k^2 / 2m} \quad \text{при} \quad k \to 0.$$

Возникает вопрос: если концентрация частиц N больше, чем

$$N_c(T) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\exp\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) - 1},$$
 (24.3)

т.е. больше, чем вмещают в себя возбужденные состояния системы, то куда куда делись оставшиеся частицы, которых $(N - N_c)\mathcal{V}$? Ясно, что при достаточно низких температурах, каковой бы не была концентрация частиц, она окажется больше, чем $N_c(T)$.¹

Ответ на данный вопрос сформулировали Ш. Бозе и А. Эйнштейн. Оставшиеся частицы должны занять состояние с минимальной энергией, т.е. с $\mathbf{k} = 0$. При этом, формально говоря, функция распределения примет вид

$$n(E_{\boldsymbol{k}}) = (N - N_c) \mathcal{V} \delta_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{0}} + \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\boldsymbol{k}}}{k_B T}\right) - 1}.$$
(24.4)

Вклад с δ -символом и описывает оставшиеся частицы.

О. Говорят, что состояние k = 0 оказывается макроскопически заполненным, а частицы в этом состоянии образуют конденсат Бозе-Эйнштейна (или, короче говоря, бозе-конденсат).

Подчеркнем, что мы имеем дело с конденсатом в обратном (импульсном) пространстве, в отличие, например, от пара на запотевшем стекле.

Уравнение (24.3) определяет связь критической температуры конденсации и концентрации частиц:

$$k_B T_c(N) \approx 3.31 \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{m}.$$
 (24.5)

По порядку величины T_c – температура вырождения бозе-газа, т.е. температура, при которой длина волны де Бройля частиц оказывается порядка расстояния между ними.

Отметим, что в двумерных и одномерных системах, интеграл, аналогичный (24.3) – расходится. Конденсации в двумерии и одномерии нет. Это соответствует общей теореме об отсутствии фазовых переходов в системах размерности 2 и меньше.

24.2 Волновая функция конденсата. Сверхтекучесть

Итак, конденсат Бозе-Эйнштейна соответствует тому, что в основном состоянии системы имеется множество тождественных частиц. Это со-

¹Для фононов или фотонов ситуация проще, их концентрация определяется температурой из условия $\mu = 0$, и противоречия не возникает.

стояние системы можно описывать единой *макроскопической* волновой функцией

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \Xi \exp{(\mathrm{i}\chi)}.$$

Именно эта волновая функция играет роль параметра порядка в теории фазовых переходов Ландау. Квадрат абсолютной величины Ψ – плотность частиц в конденсате

$$|\Psi|^2 = \Xi^2 \equiv N - N_c.$$

В реальных системах существенно взаимодействие между частицами. Если бозоны притягиваются, то ситуация оказывается сложной – могут формироваться молекулы из бозонов или капли. Важным с точки зрения экспериментов случаем является ситуация, когда бозоны отталкиваются друг от друга. Если отталкивание не слишком велико, то волновая функция конденсата удовлетворяет нелинейному уравнению Шредингера или уравнению Гросса-Питаевского

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\boldsymbol{r}) + U_0|\Psi(\boldsymbol{r})|^2\Psi(\boldsymbol{r}) = \mathcal{E}\Psi(\boldsymbol{r}).$$
(24.6)

Здесь $U_0 > 0$ – параметр взаимодействия, нелинейный член описывает отталкивание бозонов. В основном состоянии (без внешних полей) $\Psi(\mathbf{r}) = \Xi$ (общая фаза не существенна) и $\mathcal{E} = U_0 \Xi^2$. В общем случае, если ситуация нестационарная, то зависимость от времени волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$ учитывается стандартным образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\boldsymbol{r},t) + U_0|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\Psi(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}.$$
 (24.7)

Пользуясь уравнением (24.7) можно найти спектр элементарных возбуждений системы:

$$\varepsilon(k) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m} U_0 \Xi^2} \approx u\hbar k, \quad u = \sqrt{\frac{U_0 \Xi^2}{m}}.$$
 (24.8)

При малых k спектр имеет "звуковой" вид, также как для акустических фононов, см. лекцию 8.

Отступление для теоретиков. Получим спектр возбуждений, записав волновую функцию бозе-системы в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = \Xi e^{-\mathrm{i}U_0 \Xi^2 t/\hbar} + U e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega t - \mathrm{i}U_0 \Xi^2 t/\hbar} + V^* e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} + \mathrm{i}\omega t - \mathrm{i}U_0 \Xi^2 t/\hbar},$$

где U и V – комплексные параметры, и считая $|U|, |V| \ll \Xi$ (мы рассматриваем малые возмущения основного состояния) линеаризуем (24.7) по U и V. Для производной по времени имеем

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = U_0\Xi^3 + (\hbar\omega + U_0\Xi^2)Ue^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \mathrm{i}\omega t} - (\hbar\omega - U_0\Xi^2)V^*e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} + \mathrm{i}\omega t}.$$

Тогда с учетом того, что

$$|\Psi|^{2}\Psi \approx \Xi^{3} + \Xi^{2} \left(U e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}-i\omega t} + V^{*}e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}+i\omega t} + U e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}-i\omega t} + U^{*}e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}+i\omega t} + V^{*}e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}+i\omega t} + V e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}-i\omega t} \right),$$

собираем члены с одинаковой пространственной и временной зависимостью:

$$\hbar\omega U = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} U + U_0 \Xi^2 (U + V), \qquad (24.9a)$$

$$-\hbar\omega V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} V + U_0 \Xi^2 (U+V).$$
 (24.9b)

Эта система имеет нетривиальные решения при $\hbar\omega = \varepsilon(k)$ в (24.8).

Можно показать, что система обладающая спектром возбуждений вида (24.8) обладает сверхтекучестью, см. том IX курса Ландау и Лифшица [13]. Для этого достаточно вычислить энергию, требуемую для появления элементарного возбуждения (с дисперсией (24.8)) в случае, когда конденсат движется как целое со скоростью \boldsymbol{v} . В системе отсчета конденсат эта энергия есть $\varepsilon(k)$, а в лабораторной (неподвижной) системе отсчета $\Delta E(\boldsymbol{k}) = \varepsilon(k) + \boldsymbol{v} \cdot \hbar \boldsymbol{k}$. Если v < u, то $\Delta E(\boldsymbol{k}) > 0$ при любом \boldsymbol{k} . Поэтому испускать кванты возбуждений за счет рассеяния невыгодно, конденсат течет не испытывая сопротивления. Указанные рассуждения принадлежат Л.Д. Ландау, они позволили феноменологически объяснить сверхтекучесть жидкого гелия ⁴He.

24.3 Сверхтекучий ферми-газ. Сверхпроводимость

Мы уже обсуждали свойства взаимодействующих фермионов на лекции 14. В теории ферми-жидкости, разработанной Л.Д. Ландау, предполагалось отталкивание между электронами. Это естественно для кулоновского взаимодействия. При этом имеются хорошо определенные квазичастицы (квазиэлектроны над энергией Ферми и дырки под энергией Ферми), которые ведут себя подобно настоящим электронам. В ряде кристаллов, однако, существенный вклад во взаимодействие между электронами вносит обмен фононами: один электрон испускает фонон, а другой его поглощает, см. рис. 24.1. Это приводит к тому, что электроны начинают эффективно притягиваться друг к другу (эффект или феномен Купера).



Рис. 24.1: Диаграмма, описывающая взаимодействие квазичастиц. Волнистая зеленая линия обозначает распространение (виртуального) фонона.

Отступление для теоретиков. Оценим эффект притяжения электронов друг к другу за счет обмена оптическими фононами, взаимодействие с которыми может быть особенно сильным, см. лекцию 17. Путь температура равна нулю (или столь низкая, что заселенность фононных состояний пренебрежима мала, $k_BT \ll \hbar\omega_{LO}$, где ω_{LO} – частота оптического фонона, тогда во втором порядке теории возмущений получаем составной матричный элемент, описывающий процесс, в котором один электрон рассеивается из k в p, а второй из k' в p' обмениваясь фононом с волновым вектором $q = \pm (k - p)$:

$$V_{\boldsymbol{p}\boldsymbol{k}} = \delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}',\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}'} \frac{|g_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p}}|^2}{\mathcal{E}(\boldsymbol{k}) - \mathcal{E}(\boldsymbol{p}) - \hbar\omega_{LO}} + \delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}',\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}'} \frac{|g_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p}}|^2}{\mathcal{E}(\boldsymbol{k}') - \mathcal{E}(\boldsymbol{p}') - \hbar\omega_{LO}}$$
$$= \delta_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}',\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}'} \frac{2\hbar\omega_{LO}|g_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p}}|^2}{[\mathcal{E}(\boldsymbol{k}) - \mathcal{E}(\boldsymbol{p})]^2 - (\hbar\omega_{LO})^2} \quad (24.10)$$

Здесь g_q – параметр электрон-фононного взаимодействия, ср. с (17.11) и (17.13), и при переходе к последнему равенству мы воспользовались явно выписан-

ным законом сохранения импульса и подразумеваемым законом сохранения энергии $\mathcal{E}(\mathbf{k}) + \mathcal{E}(\mathbf{k}') = \mathcal{E}(\mathbf{p}) + \mathcal{E}(\mathbf{p}')$. При вычислении составного матричного элемента мы учли оба процесса на рис. 24.1: в первом процессе фонон испускает электрон с начальным волновым вектором \mathbf{k} , а во втором – с \mathbf{k}' . Из формулы (24.10) видно, что при $|\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}(\mathbf{p})| \leq \hbar \omega_{LO}$ взаимодействие между электронами носит характер притяжения, V < 0. Можно показать, что в металлах это взаимодействие относительно сильное и может быть сравнимо с кулоновским отталкиванием, которое ослабевает за счет экранировки, см. лекцию 14.

В случае притяжения между электронами аргументы теории фермижидкости Ландау не работают, а спектр электронов и их свойства претерпевают существенные изменения. Введем (ср. с (14.3))

$$\xi_e(\boldsymbol{k}) = \hbar v_F(k - k_F), \qquad (24.11)$$

где k_F – волновой вектор Ферми, v_F – скорость Ферми. Оказывается, что если электроны притягиваются, то вблизи уровня Ферми в спектре открывается щель, а возбуждения обладают спином 1/2 и описываются дисперсией

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sqrt{\Delta^2 + \xi_e^2(\mathbf{k})}.$$
(24.12)

Параметр Δ – параметр спаривания – эффективная щель в спектре.

О. Такие квазичастицы при конечной температуре появляются парами (с полным спином 0 и противоположными импульсами), они называются *куперовскими парами*.

Отступление для теоретиков. Куперовская пара как и любая квазичастица является многоэлектронным возбуждением системы. Тем не менее, появление спаривания можно проиллюстрировать следующим модельным расчетом. Рассмотрим два электрона с противоположными спинами² и предположим, что взаимодействие между ними описывается матричными элементами $V_{kk'}$. Для относительного движения двух электронов уравнение Шредингера может быть записано в k-представлении следующим образом

$$2\mathcal{E}(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\psi_{\mathbf{k}'} = E\psi_{\mathbf{k}}, \qquad (24.13)$$

где $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_F + \xi_e(\mathbf{k})$ – дисперсия электрона. Сделаем ключевое упрощающее приближение: положим (ср. с)

$$V_{kk'} = \begin{cases} -2g, & 0 < \xi_e(k), \xi_e(k') < \xi_0, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases}$$
(24.14)

²Bonpoc: почему?

Квантовые жидкости

Здесь ξ_0 – ширина энергетической полоски вблизи энергии Ферми, при которой возможно притяжение между электронами, g > 0 – константа, описывающая притяжение. Состояния электронов берем незанятыми (над поверхностью Ферми). Введем обозначение $\Lambda = 2g \sum'_{k'} \psi_{k'}$, знак штрих у суммы подчеркивает то, что суммируется только по состояниям, где $V_{k,k'}$ не нулевое. Тогда из (24.13) следует, что

$$\psi_{\boldsymbol{k}} = \frac{\Lambda}{2\mathcal{E}(\boldsymbol{k}) - E},$$

откуда получаем условие самосогласования:

$$2g \sum_{k}^{\prime} \frac{\Lambda}{2\mathcal{E}(k) - E} = \Lambda.$$
(24.15)

Далее, положим плотность состояний постоянной $\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \mathcal{D}(E_F)$, тогда

$$g\mathcal{D}(E_F)\ln\left(\frac{\xi_0}{2\Delta}\right) = 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta = \frac{\xi_0}{2}\exp\left(-\frac{1}{g\mathcal{D}(E_F)}\right),$$
 (24.16)

где $\Delta = 2E_F - E > 0$ – энергия связи пары, причем считается, что $\Delta \ll \xi_0$. При выводе этих формул мы, конечно, не следили за множителями ~ 2.

Куперовская пара несет заряд 2*e* (где *e* – заряд электрона). Щель (в рамках теории Бардина-Купера-Шриффера или БКШ) по порядку величины равна энергии связи пары:

$$\Delta \sim k_B T_D \exp\left(-\frac{1}{g\mathcal{D}(E_F)}\right). \tag{24.17}$$

Здесь T_D – температура Дебая (см. (9.29) – эффективная предельная энергия фононов, $\xi_0 \sim k_B T_D$), g – константа притяжения электронов друг к другу.

Спектр (24.12) удовлетворяет критерию сверхтекучести Ландау, т.е. электроны оказываются сверхтекучими. Как говорят, в системе возникает сверхпроводимость. Температура перехода электронов в сверхпроводящее состояние $T_c \sim \Delta/k_B$.

В рамках теории Гинзбурга-Ландау свободная энергия записывается в виде

$$\mathcal{F} = \int dV \left\{ \frac{B^2}{8\pi} + \frac{\hbar^2}{4m} \left| \left(\boldsymbol{\nabla} - \frac{2ie}{\hbar c} \boldsymbol{A} \right) \psi \right|^2 + \alpha (T - T_c) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 \right\}.$$
(24.18)

Уравнения Гинзбурга-Ландау получаются вариацией \mathcal{F} по ψ и A:

$$\frac{\hbar^2}{4m} \left(-i\boldsymbol{\nabla} - \frac{2ie}{\hbar c} \boldsymbol{A} \right)^2 \psi + \alpha (T - T_c)\psi + b|\psi|^2 \psi = 0, \qquad (24.19a)$$

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{B} = \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{j},\tag{24.19b}$$

$$\boldsymbol{j} = -\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2m} \left(\psi^* \boldsymbol{\nabla} \psi - \psi \boldsymbol{\nabla} \psi^*\right) - \frac{2e^2}{mc} |\psi|^2 \boldsymbol{A}.$$
(24.19c)

Феноменологическая теория Гинзбурга-Ландау обладает большой предсказательной силой и позволяет описывать широкий круг экспериментов.

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

К лекции 1

1. Получите формулу (**1**.**3**).

К лекции 2

- 1. Как изменится выражение (2.12), если функция $\mathcal{E}(k)$ имеет несколько ветвей, т.е. заданному \mathcal{E} отвечают несколько значений k?
- 2. Проанализируйте, к чему приводит учет членов со вторыми производными $\partial^2 \omega / \partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}$ в (2.15). Для простоты рассмотреть одномерную геометрию, пакет выбрать в гауссовом виде, $u_k = \exp \left[-(k-k_0)^2 a^2\right]$, где a параметр.

К лекции 3

- 1. Получите выражение (3.4) квантовомеханически, вычислив добавку к скорости электронов из уравнения Шредингера. Считать, что электромагнитное поле описывается векторным потенциалом $\boldsymbol{A}(r,t) = A_0 \exp(\mathrm{i} \boldsymbol{k} \boldsymbol{r} - \mathrm{i} \omega t), \ \boldsymbol{E} = -c^{-1} \partial \boldsymbol{A} / \partial t.$
- 2. Определите базисные векторы прямой решетки по базисным векторам обратной решетки, т.е. обратите соотношение (3.15).

К лекции 4

1. Докажите, что с трансляционной инвариантностью совместимы лишь оси вращения 1, 2, 3, 4 и 6 порядков.

2. Пользуясь формулой (4.10) и свойствами базиса докажите соотношения (4.11).

К лекции 5

- 1. В теории представлений вводят понятие характера матрицы представления. А именно, всякому $g \in G$ и данному представлению \mathscr{D} сопоставляют число $\chi^{\mathscr{D}}(g) = \operatorname{Sp}\{\hat{\mathcal{D}}(g)\}$ (Sp – след матрицы). Докажите, что если $\mathscr{D} = \mathscr{D}_1 \oplus \mathscr{D}_2$, то $\chi^{\mathscr{D}}(g) = \chi^{\mathscr{D}_1}(g) + \chi^{\mathscr{D}_2}(g)$.
- 2. Докажите, что если $\mathscr{D} = \mathscr{D}_1 \otimes \mathscr{D}_2$, то $\chi^{\mathscr{D}}(g) = \chi^{\mathscr{D}_1}(g)\chi^{\mathscr{D}_2}(g).$
- 3. По каким представлениям группы C_s преобразуются следующие величины: $U_xV_y+U_yV_x, U_xV_z+U_zV_x, U_yV_z+U_zV_x, U_xV_x-U_yV_y, U_xV_x+U_yV_y-2U_zV_z$, где U_α, V_α компоненты векторов.
- 4. По каким представлениям группы S_2 преобразуются следующие величины: $U_xV_y + U_yV_x$, $U_xV_z + U_zV_x$, $U_yV_z + U_zV_x$, $U_xV_x U_yV_y$, $U_xV_x + U_yV_y 2U_zV_z$, где U_α , V_α компоненты векторов.
- 5. Проанализируйте связь между намагниченностью среды M и статическим электрическим полем E в точечных группа K_h , K, C_s , S_2 .

К лекции 6

- 1. Докажите формулу (6.5).
- 2. Что будет, если при каком-то *q* частота одной или нескольких колебательных мод окажется равной нулю?
- К лекции 7
- 1. Докажите, что модуль всестороннего сжатия $K = \lambda + (2/3)\mu$.

К лекции 8

- 1. При каком соотношении между ω и q решение (8.20) для электрического поля совместимо с уравнениями Максвелла.
- К лекции 9
- 1. Получите явный вид $P_{i,q}(N)$ и докажите формулу (9.22).

2. Определите коэффициент в (9.31), найдя численно интеграл в D(θ) при $\theta \to \infty$.

К лекции 10

- 1. Определите вклад нулевых колебаний решетки (связанных с акустическими фононами) в среднеквадратичное смещение атомов (10.6) в кристаллах размерности d = 1, 2 и 3.
- К лекции 11
- 1. Получите формулу (11.15).
- К лекции 12
- 1. Как связан оператор скорости \hat{v} и эффективный гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}(k)$ (получите выражения для матричных элементов $\langle \psi_{n'k'} | \hat{v} | \psi_{nk} \rangle$)?
- 2. Получите частоту блоховских осцилляций (12.22) квантовомеханически.
- К лекции 13
- 1. Найдите зависимость $\mu(T)$ и n(T), p(T) в собственном полупроводнике с шириной запрещенной зоны E_g .
- 2. Найдите зависимость $\mu(T)$ и n(T) в полупроводнике, легированном донорами, концентрация доноров n_d , энергия связи донора E_d .

К лекции 14

- 1. Вычислить сжимаемость и радиус экранирования (14.13) для (а) вырожденного и (б) невырожденного трехмерного газа электронов.
- 2. Как изменится выражение (14.12), если электроны могут двигаться лишь в плоскости (xy), а электромагнитное поле проникает, естественно, во все пространство.

К лекции 15

1. Чему равна энергия связи и боровский радиус двумерного экситона, где электрон и дырка могут двигаться лишь в плоскости. К лекции 16

1. Определите $\tau_{1,k}$ для рассеяния электронов на заряженных примесях.

К лекции 17

- 1. Определите $\tau_{0,k}$ и $\tau_{1,k}$ для квазиупругого рассеяния электронов на акустических фононах по механизму деформационного потенциала.
- 2. Определите $\tau_{0,k}$ и $\tau_{1,k}$ для квазиупругого рассеяния электронов на акустических фононах по пьезомеханизму, считая, что для всех фононных веток $\beta_{i,q} \equiv \beta$ (одна и та же константа).

К лекции 18

- 1. Получите из кинетического уравнения (18.3) уравнение на средний импульс (18.12). Вероятность $W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ считать зависящей только от угла между \boldsymbol{k} и \boldsymbol{k}' , рассеяние предполагается упругим.
- 2. Почему для плоской монохроматической волны можно пренебречь координатной зависимостью поля при расчете проводимости? Дать буквенную оценку.

К лекции 19

- 1. Докажите, что под действием электрического поля возможны переходы лишь между соседними уровнями Ландау n и $n' = n \pm 1$.
- 2. Как выглядит гамильтониан (19.15) в общем случае анизотропной среды?
- К лекции 20
- 1. Выразите $\varphi_{\circlearrowright} \varphi_{\circlearrowright}$ через поток магнитного поля через замкнутую петлю. Указание: при наличии магнитного поля k следует заменить на $k (e/c\hbar)A$ и выразить интеграл по контуру от A через магнитное поле.

К лекции 21

- 1. Выразите через \varkappa истинный коэффициент теплопроводности, который измеряется в разомкнутой цепи. Указание: в такой цепи тока j нет, поэтому в ней возникает поле \mathcal{E} такое, что $\sigma \mathcal{E} = L_{12} \nabla T$.
- 2. Докажите соотношение Видемана-Франца (21.23) для вырожденных трехмерных электронов $\mu \gg k_B T$.

К лекции 22

- 1. Как зависит темп поглощения *W* вблизи края в двумерной системе для прямых запрещенных переходов.
- 2. Как зависит темп поглощения *W* вблизи края в одномерной системе для прямых разрешенных и для прямых запрещенных переходов.
- 3. Для объемного полупроводника получите явное выражение для коэффициента поглощения света, обусловленного прямыми междузонными переходами, формула (22.8).

К лекции 24

- 1. Выведите формулу (24.5) для критической температуры конденсации Бозе-Эйнштейна.
- 2. Получите зависимость $\mu(T)$ для двумерных бозонов с параболической дисперсией $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.
- 3. Получите формулу (24.8) для спектра элементарных возбуждений используя гамильтониан разреженного бозе-газа в представлении вторичного квантования

$$\mathcal{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}} + \frac{U_0}{2\mathcal{V}} \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}}^{\dagger} a_{\boldsymbol{k}'} a_{\boldsymbol{k}},$$

 \mathcal{V} – нормировочный объем, заменяя операторы, относящиеся к конденсату: a_0, a_0^{\dagger} на $\Xi \sqrt{\mathcal{V}}$ и сведя полученный гамильтониан к квадратичному.

Литература

- [1] *Бир Г., Пикус Г.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — М. Наука, 1972.
- [2] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М. Наука, 1988.
- [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М. Наука, 1982.
- [4] *Петрашень М. И., Трифонов Е. Д.* Применение теории групп в квантовой механике. — М. УРСС, 2002.
- [5] Properties of the thirty-two point groups / G. F. Koster, R. G. Wheeler, J. O. Dimmock, H. Statz. — MIT Press, 1963.
- [6] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
- [7] Evarestov R. A., Smirnov V. P. Site Symmetry in Crystals. Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [8] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. — М. Иностранная литература, 1958.
- [9] Strauch D., Dorner B. Phonon dispersion in GaAs // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1990. - Vol. 2, no. 6. - Pp. 1457-1474.
- [10] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М. Наука, 1987.
- [11] Гупалов С. В. Классические задачи теории упругости и квантовая теория углового момента // Усп. физ. наук. — 2020. — Vol. 190, no. 1. — Pp. 63–72.
- [12] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. Москва. Наука, 1976.
- [13] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. Часть 2. — Москва. Физматлит, 2001.
- [14] Mermin N. D., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models // Phys. Rev. Lett. - 1966. - Vol. 17. - Pp. 1133-1136.
- [15] Hohenberg P. C. Existence of long-range order in one and two dimensions // Phys. Rev. - 1967. - Vol. 158. - Pp. 383-386.
- [16] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964. – Vol. 136. – Pp. B864–B871.
- [17] Ivchenko E. L., Pikus G. E. Superlattices and other heterostructures. Springer, 1997.
- [18] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М. Наука, 1988.
- [19] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: нерелятивистская теория. — М. Наука, 1974.
- [20] Берестетский В. Б., Питаевский Л. П., Лифшиц Е. М. Квантовая электродинамика. Москва. Наука, 1989.
- [21] Зегря Г. Г., Перель В. И. Основы физики полупроводников. Физматлит, 2009.
- [22] Luttinger J. M. Fermi surface and some simple equilibrium properties of a system of interacting fermions // Phys. Rev. - 1960. - Vol. 119. -Pp. 1153-1163.
- [23] Kohn W. Cyclotron resonance and de haas-van alphen oscillations of an interacting electron gas // Phys. Rev. - 1961. - Vol. 123. - Pp. 1242-1244.
- [24] Paalanen M. A., Tsui D. C., Gossard A. C. Quantized hall effect at low temperatures // Phys. Rev. B. - 1982. - Vol. 25. - Pp. 5566-5569.

[25] Observation of an even-denominator quantum number in the fractional quantum hall effect / R. Willett, J. P. Eisenstein, H. L. Störmer et al. // *Phys. Rev. Lett.* - 1987. - Vol. 59. - Pp. 1776–1779.