

# Глава 10

## Электроны в периодической решетке. Электроны как волны

### 10.1 План

- Электроны в периодическом потенциале
- Приближение сильной связи
- Приближение слабой связи
- Волновой пакет
- Кинетическое уравнение
- Проводимость
- Теплопроводность
- Длина свободного пробега
- Рассеяние на примесях
- Электрон-электронное рассеяние
- Рассеяние электронов а фононах

## 10.2 Электроны в периодической кристаллической решетке. Введение

В этой главе я следую учебнику А.А. Абрикосова [1]. Для того, чтобы понять электронные свойства, нужно, в общем случае, решить уравнение Шредингера (SE) для всей системы электронов и атомов включая взаимодействие между ними. Ясно, что для макроскопического тела такая задача не решается в лоб ни аналитически, ни численно. Можно, однако использовать несколько важных упрощений.

- В общем случае, для того, чтобы решить SE нужно использовать сложную технику. Рассмотрим только два самых простых случая, которые, однако, не являются наилучшими с точки зрения получения количественных результатов.

Атомная масса  $M$  гораздо больше электронной  $m$ . Поэтому, для начала, естественно пренебречь кинетической энергией атомов, рассматривая атомы как фиксированные в пространстве и времени. Таким путем мы можем получить SE для многоэлектронной волновой функции,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi = \mathcal{E} \psi \quad (10.1)$$

где атомные координаты рассматриваются как фиксированные внешние параметры  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ,  $\mathcal{E}(\mathbf{R})$ .

- Как мы увидим, поведение взаимодействующих электронов очень похоже на поведение невзаимодействующих частиц (т.е. газа) во внешнем самосогласованном поле полученном от решетки ионов и остальных электронов. Очень

трудно вычислить это поле, но ясно, что оно имеет ту же самую симметрию, что и решетка. Этот факт позволяет изучить общие свойства движения электронов.

### 10.3 Электроны в периодическом потенциале

Забудем для начала о природе потенциала и учтем только условие его периодичности

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = V(\mathbf{r}), \quad (10.2)$$

где  $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n$  – произвольный вектор решетки, который может быть представлен как  $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  с  $n_1, n_2, n_3$  целыми числами. При условии что  $\psi(\mathbf{r})$  является решением одноэлектронного SE,

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.3)$$

волновая функция  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$  также является решением того же уравнения с теми же самыми собственными значениями  $\varepsilon$ . Следовательно, если энергетический уровень  $\varepsilon$  не вырожден, мы получим

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = C\psi(\mathbf{r}), \quad \text{with } C = \text{const} \quad (10.4)$$

Согласно условиям нормировки  $|C|^2 = 1$  можно записать

$$C = e^{i\varphi(\mathbf{a})}, \quad (10.5)$$

где  $\varphi$  есть некоторая действительная функция решеточных векторов. Теперь мы можем применить трансляционную сим-

метрию и сделать последовательные смещения,  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{a}'$ . В первом смещении волновая функция умножается на  $C(\mathbf{a})$ , во втором - на  $C(\mathbf{a}')$ . С другой стороны, два последовательных смещения эквивалентны одному,  $\mathbf{a} + \mathbf{a}'$ . Следовательно,

$$C(\mathbf{a})C(\mathbf{a}') = C(\mathbf{a} + \mathbf{a}') \quad (10.6)$$

что означает, что функция  $\varphi(\mathbf{a})$  должна быть линейной по  $\mathbf{a}$

$$\varphi(\mathbf{a}) = \mathbf{p}\mathbf{a}/\hbar. \quad (10.7)$$

Ясно, что вектор  $\mathbf{p}$  определен с точностью  $\hbar G$ , где  $G$  – вектор обратной решетки.

Окончательно, общая форма для электронной волновой функции в решетке является следующей:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}u(\mathbf{r}), \quad (10.8)$$

где

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u(\mathbf{r}) \quad (10.9)$$

есть периодическая функция. Выражение (10.9) известно как *теорема Блоха*.

Блоховская функция (10.9) очень похожа на плоскую волну, разница заключается в присутствии периодической модуляции  $u$ . Вектор  $\mathbf{p}$  называется *квазиимпульсом* поскольку он определен с точностью до  $\hbar\mathbf{G}$ . Вследствие периодичности, можно рассматривать только одну ячейку в пространстве обратной решетки.

**Относительно собственных значений энергии.** Когда накладываться граничные условия,  $p$  становится дискретной переменной, и мы получаем набор состояний.  $N$  возможных значений существуют для  $\mathbf{p}$ , где  $N$  – число примитивных ячеек в

образце.  $2N$  состояний получается если принять во внимание спин. Следовательно, полное число состояний для квантового числа  $l$  равно  $2N$ .

Энергетические уровни являются функцией от  $p$ :  $\varepsilon_l(\mathbf{p})$  где  $\mathbf{p}$  принимает  $N$  значений.

Функции  $\varepsilon_l(\mathbf{p})$  периодичны в обратном пространстве, так что они имеют максимальные и минимальные значения и образуют зоны. Эти зоны могут перекрываться или возникают энергетические щели.

Рассмотрим некоторые общие свойства волновых функций. Нестационарное SE имеет вид

$$i\hbar\partial\psi/\partial t = H\psi \quad (10.10)$$

Если записать комплексно сопряженное SE и затем заменить  $t \rightarrow -t$ , мы получим то же самое уравнение с Гамильтонианом  $\mathcal{H}^*$ . Но известно что Гамильтониан является эрмитовским оператором и  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^*$ , поэтому собственные состояния и собственные значения одинаковы для обоих. Это означает, что если

$$\psi_{l\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \exp[-i\varepsilon(\mathbf{p})t/\hbar]\psi_{l\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (10.11)$$

является собственной функцией от  $\mathcal{H}$ , то функция  $\psi_{l\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, -t)$  также является собственной функцией. В то же самое время, после сдвига  $\mathbf{r}$  на период  $\mathbf{a}$ , эти функции приобретают дополнительные множители,  $\exp(\pm i\mathbf{p}\mathbf{a}/\hbar)$  соответственно. Это означает, что

$$\varepsilon_l(\mathbf{p}) = \varepsilon_l(-\mathbf{p}). \quad (10.12)$$

## 10.4 Приближение сильной связи

В качестве простого примера рассмотрим т.н. приближение сильной связи. Начнем с 1D случая и предположим, что перекрытие электронных оболочек очень мало, так что каждый электрон принадлежит только своему атому. В результате, the overlap перекрытие оболочек можно рассматривать как возмущение. Начнем с потенциальной энергии электронов в поле ионов

$$V(x) = \sum_n U(x - na), \quad (10.13)$$

Тогда уравнение SE

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \sum_n U(x - na)\psi(x) = \varepsilon\psi(x). \quad (10.14)$$

Пусть искомые точные волновые функции является Блоховскими функциями

$$\psi_p(x) = e^{ipx/\hbar} u_p(x) \quad (10.15)$$

с собственными значениями  $\varepsilon(p)$ . Сконструируем т.н. функции Ванье:

$$w_m(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{-ipna/\hbar} \psi_p(x), \quad (10.16)$$

где  $N$  - полное число атомов в цепочке тогда как  $p$  принадлежит 1й BZ,  $-\pi\hbar/a \leq p \leq \pi\hbar/a$ .

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{ipna/\hbar} w_p(x). \quad (10.17)$$

$$\begin{aligned}
\int w_n^*(x)w_m(x)dx &= \frac{1}{N} \sum_{pp'} e^{ip(n-m)a/\hbar} dp \int \psi_p^*(x)\psi_p'(x) \\
&= \frac{1}{N} \sum_p e^{ip(n-m)a/\hbar} = \frac{a}{2\pi\hbar} \int_{-\pi\hbar/a}^{+\pi\hbar/a} e^{ip(n-m)a/\hbar} = \\
&= \begin{cases} 0, & n \neq m \\ 1, & n = m \end{cases} = \delta_{n,m}.
\end{aligned}$$

Функции Ванье являются ортогональными и нормализованными.

Важно, что функции Ванье  $w_n$  являются большими только вблизи  $n$ й позиции иона. Мы теперь можем подставить функции Ванье 10.17 в точное SE воспользоваться вспомогательным преобразованием

$$\mathcal{H} = \sum_n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x - na) + h_n(x) \right], \quad (10.18)$$

где  $h_n(x)$  - есть разность между точным потенциалом  $V(x)$  и атомным потенциалом ближайшего иона. Получим

$$\begin{aligned}
\sum_n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x - na) \right] e^{ikan} w_n(x) + \sum_n h_n(x) e^{ikan} w_n(x) = \\
= \varepsilon(k) \sum_n e^{ikan} w_n(x). \quad (10.19)
\end{aligned}$$

$$h_n(x) e^{ikan} w_n(x) \quad (10.20)$$

$$w^{(0)} = \psi_0(x), \quad (10.21)$$

где  $\psi_0(x)$  есть волновая функция свободного атома. Соответственно, собственное значение энергии электрона в изолированном атоме

$$\varepsilon^{(0)}(p) = \varepsilon_0. \quad (10.22)$$

В следующем приближении, положим  $w = w^{(0)} + w^{(1)}$  и найдем

$$\begin{aligned} & \sum_n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x - na) - \varepsilon_0 \right] e^{ikan} w_n^{(1)}(x) = \\ & = - \sum_n h_n e^{ikan} w_n^{(0)}(x) + (\varepsilon(p) - \varepsilon_0) \sum_n e^{ikan} w_n^{(0)}(x) \end{aligned} \quad (10.23)$$

Из стандартного анализа этого уравнения, и используя свойства Эрмитовского Гамильтониана, следует

$$\varepsilon(p) - \varepsilon_0 = \frac{\sum_n h(n) e^{ikan}}{\sum_n I(n) e^{ikan}} \quad (10.24)$$

где

$$\begin{aligned} h(n) &= \int dx \psi_0^*(x) h_n(x) \psi_0(x - na), \\ I(n) &= \int dx \psi_0^*(x) \psi_0(x - na). \end{aligned} \quad (10.25)$$

Обе функции быстро убывают с увеличением  $n$  (малое перекрытие!). Окончательно получаем

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = h(0) + 2[h(1) - h(0)I(1)] \cos(ka). \quad (10.26)$$

Здесь  $h(0)$  имеет порядок  $U(a)$ ,  $h(1) \sim U(a)\phi(a)/\phi(0)$ ,  $I(0) = 1$ , и  $I(1) \sim \phi(a)/\phi(0)$ . Напомним, что  $\phi(x)$  является волновой функцией электрона в изолированном атоме  $w^{(0)} = \phi(x)$ . Поэтому,  $\varepsilon$  является периодической функцией от  $k$  с периодом  $2\pi/a$ .

Физический смысл этих результатов состоит в разрывании атомных уровней в зоны, как это показано на Рис.10.1. Величина  $2W$  определяет ширину зоны. Ширина зоны зависит от интеграла перекрытия, который является матричным элементом для электронных переходов между соседними атомами.

Рис. 10.1: Размытие атомных уровней в зоны

## 10.5 Приближение почти свободных электронов

Рассмотрим предельный случай где электроны являются почти свободными. Начнем с 1D модели для слабого периодического потенциала. Начальное приближение является плоской волной (помним периодические граничные условия) в 1D цепочке длиной  $L$ :

$$\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad k = p/\hbar, \quad (10.27)$$

с энергией

$$\varepsilon^{(0)}(k) = \hbar^2 k^2 / 2m. \quad (10.28)$$

Потенциал, действующий на электрон является периодическим, и поэтому может быть разложен в ряд Фурье

$$V(x) = \sum_n V_n e^{2\pi i n x / a}. \quad (10.29)$$

Здесь  $2\pi n/a$  являются периодами в обратной решетке для 1D случая.

Матричные элементы  $U(x)$  по отношению к волновым функциям плоских волн 10.27 равны

$$U(p, p') = L^{-1} \int U(x) e^{-i(p-p')x/\hbar} dx. \quad (10.30)$$

Очевидно, что они отличны от нуля только когда  $p - p' = 2\pi n \hbar / a$ .

$$U(p, p') = V_n \delta \left( k - k' - \frac{2\pi n}{a} \right) \quad (10.31)$$

Поправка первого порядка  $\varepsilon^{(1)} = V_0$  к энергии  $\varepsilon_0$  является просто сдвигом энергии и не важна. Поправка второго порядка

более интересна

$$\varepsilon^{(2)}(k) = \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}(k - 2\pi n/a)} \quad (10.32)$$

Это выражение расходится когда  $p$  приближается к значениям  $\pi n\hbar/a$ . Тогда, формально, существуют два предельных решения для  $p \rightarrow \pi n\hbar/a$  с левой и правой сторон. В этом случае нужно применить подход по теории возмущений для вырожденных состояний.

$$\psi = A_1\psi_1 + A_2\psi_2 \quad (10.33)$$

Подставляя эту функцию в SE мы получим уравнение для  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , и, окончательно получаем два решения

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{4} + |V_n|^2}. \quad (10.34)$$

Знак выбран так, чтобы вдали от “опасной точки”  $\varepsilon$  была бы близка к  $\varepsilon_0$ . В результате, энергия претерпевает скачок  $2|V_n|$  вблизи точек  $k = \pm\pi n/a$ . эта ситуация изображена на Рис. 10.2.

Поскольку энергетический спектр периодичен в  $k$ -пространстве, то удобно использовать периодичность  $\varepsilon$  в  $k$ -пространстве и вычесть из каждого значения  $k$  вектор обратной решетки для того, чтобы остаться в пределах BZ. Таким образом мы приходим от левой панели к правой. Снова получается картина зон похожая на свободные электроны, но со щелью между зонами. Поскольку мы предположили периодический потенциал слабым, то щели малы по сравнению шириной разрешенных зон.

Рис. 10.2: Энергетический спектр электрона в 1D решетке со слабым периодическим потенциалом

## 10.6 Применение полученных результатов. Эффективная масса

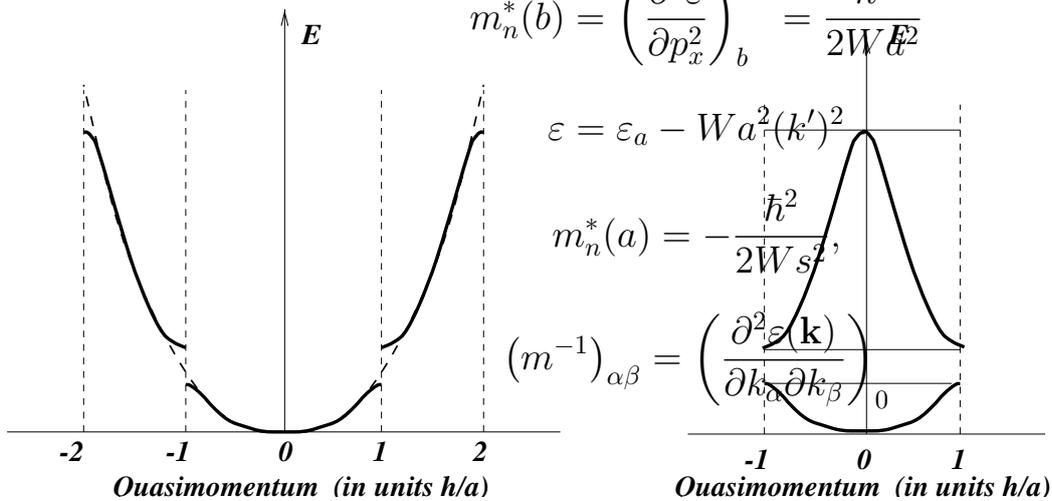
$$\varepsilon = \varepsilon_b + Wk^2a^2, \quad k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}, \quad (10.35)$$

$$m_n^*(b) = \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_x^2} \right)_b^{-1} = \frac{\hbar^2}{2W a^2} \quad (10.36)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_a - W a^2 (k')^2 \quad (10.37)$$

$$m_n^*(a) = -\frac{\hbar^2}{2W s^2} \quad (10.38)$$

$$(m^{-1})_{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right)_0 \quad (10.39)$$



## 10.7 Сасостоятельно изучить по литературе

[1, 2, 3]

- Скорость электронов
- Заполнение зон и классификация материалов
- Динамика электронов в Е- и В-полях



# Литература

- [1] А. А. Абрикосов, Основы теории металлов, М. Наука, 1987
- [2] Ашкрофт, Мермин Физика твердого тела
- [3] Киттель, Квантовая теория твердых тел