

Поведінка електрона в періодичному полі.

Від впорядкованого розташування атомів у кристалі залежать багато його властивостей. І це не тільки властивості на мікроскопічному масштабі, але й на масштабах, що значно перевищують міжатомні відстані, де, здавалося б, можна використовувати методи теорії суцільних середовищ. Серед іншого, періодичність кристалічної структури істотно впливає і на енергетичний спектр вільних носіїв заряду. Міграція носіїв заряду під дією зовнішніх полів чи дифузійний процес в просторово неоднорідному розподілі електронів спричинює макроскопічні потоки. Взаємозв'язки між полями та потоками для низки електричних, гальваноманітних та інших явищ істотно залежать від впливу періодичності структури. З'ясування впливу періодичності на електронний спектр є метою нашої лекції.

Якщо вважати, що іони кристала зафіксовані у вузлах решітки, то взаємодію електронів між собою та з позитивно зарядженими іонами можна представити у вигляді суми потенціального періодичного поля $U(\vec{r})$,

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n}), \quad (1)$$

та якоїсь залишкової взаємодії U_r , залежної від координат усіх електронів.

Тут вектор $\vec{n} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ позначає координати вузлів решітки,

n_i, \vec{a}_i - відповідно цілі числа та базисні вектори примітивної комірки. У

багатьох випадках нехтують енергією взаємодії U_r і розглядають рух

електрона лише в періодичному полі $U(\vec{r})$. Тоді стаціонарні одноелектронні стани є розв'язками рівняння Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (2)$$

де m - маса електрона. При такому описі ми нехтуємо як взаємодією з іншими ступенями вільності (зокрема з рухом іонів), так і впливом дефектів кристалічної структури.

Очевидно, що гамільтоніан $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r})$ є трансляційно інваріантним, тобто

$$\hat{T}_{\vec{n}} \hat{H} = \hat{H} \hat{T}_{\vec{n}}, \quad (3)$$

де операція $\hat{T}_{\vec{n}}$ означає зсув усіх вузлів решітки на вектор \vec{n} . Оскільки

оператори $\hat{T}_{\vec{n}}$ і \hat{H} комутують, то вони мають спільну систему власних

функцій. Власні функції оператора трансляцій $\hat{T}_{\vec{n}}$ знаходяться з умови

$$\hat{T}_{\vec{n}} \Psi(\vec{r}) = t_{\vec{n}} \Psi(\vec{r}), \quad (4)$$

де число $t_{\vec{n}}$ - є відповідним власним значенням. Для знаходження величин $t_{\vec{n}}$ використаємо властивості симетрії системи. Зокрема, врахуємо, що після переносу усіх частинок кристала на вектор \vec{n} хвильова функція $\Psi(\vec{r})$ стане рівною $\Psi(\vec{r} - \vec{n})$, тобто матиме значення функції Ψ в точці $\vec{r} - \vec{n}$. Це є наслідком однорідності простору. Тоді рівн. (4) набуває вигляду

$$\Psi(\vec{r} - \vec{n}) = t_{\vec{n}} \Psi(\vec{r}). \quad (5)$$

Його розв'язок можна записати у вигляді:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (6)$$

де амплітудний множник $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ є періодичною функцією

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_i).$$

Після підстановки виразу (6) в рівняння (5) знайдемо власне значення, яке дорівнює:

$$t_{\vec{n}}(\vec{k}) = e^{-i\vec{k}\vec{n}}. \quad (7)$$

Функції (6) називають функціями Блоха. Очевидно, що кожному значенню $t_{\vec{n}}(\vec{k})$ відповідає окрема власна функція. Діючи зліва на обидві частини співвідношення

$$\hat{T}_{\vec{n}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = t_{\vec{n}}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

оператором \hat{H} і враховуючи властивість (3), одержимо

$$\hat{T}_{\vec{n}} \hat{H} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = t_{\vec{n}}(\vec{k}) \hat{H} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (8)$$

Це співвідношення означає, що функція $\hat{H} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ також є власною функцією оператора $\hat{T}_{\vec{n}}$ з тим же самим власним значенням $t_{\vec{n}}(\vec{k})$. Вона може відрізнитися від $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ лише постійним множником, який ми позначимо символом $E_{\vec{k}}$. Отже,

$$\hat{H} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (9)$$

Як бачимо, рівн. (9) збігається з рівнянням Шредінгера (2). Тому, функціям Блоха властива не лише трансляційна симетрія (виражена формулою

$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\vec{n}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$), але вони повинні також задовольняти рівняння Шредінгера (9).

Зазначимо, що використання трансляційної симетрії системи можливе лише у випадку нескінченного середовища. Оскільки реальні кристали обмежені за розмірами, то строгий опис процесів у них повинен базуватись на врахуванні граничних умов. Проте, коли розглядати лише процеси в об'ємі, а розміри системи великі (значно більші розмірів примітивної комірки), то процеси біля поверхні мало впливають на об'ємні явища. Такі

міркування використовують для того, щоб пояснити можливість заміни реальних граничних умов циклічними умовами Борна-Кармана. Останні записуються у вигляді

$$\Psi_{\vec{k}}(N_i \vec{a}_i + \vec{a}_i) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{a}_i), \quad i = 1, 2, 3. \quad (10)$$

Тут вважається, що кристал має форму паралелепіпеда з розмірами $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$ вздовж напрямків $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Умови (10) можна трактувати як такі, що були б у випадку періодичного повторення основного кристала в нескінченному просторі. Умови (10) забезпечують трансляційну інваріантність системи, яку ми використали вище.

Підставляючи (6) в (10) і враховуючи періодичність функції $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, одержимо

$$e^{i\vec{k}N_i\vec{a}_i} = 1 \quad \text{і} \quad \vec{k}N_i\vec{a}_i = 2\pi \mathbf{g}_i, \quad (11)$$

де \mathbf{g}_i - ціле число. Співвідношення (11) (тобто умови періодичності) завжди виконуються, якщо задати \vec{k} у вигляді суперпозиції основних векторів оберненої решітки \vec{b}_i , а саме:

$$\vec{k} = \frac{\mathbf{g}_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{\mathbf{g}_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{\mathbf{g}_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad (12)$$

де

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2, \quad (13)$$

v - об'єм примітивної комірки: $v = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$. Дійсно, у цьому випадку

$$\vec{k}N_1\vec{a}_1 = N_1 \frac{\mathbf{g}_1}{N_1} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \mathbf{g}_1 \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{v} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \mathbf{g}_1$$

і в загальному випадку

$$\vec{k}N_i\vec{a}_i = 2\pi \mathbf{g}_i. \quad (14)$$

Як видно з (12), функції Блоха характеризуються дискретним набором різних значень хвильового вектора \vec{k} . Лише обмежена кількість таких векторів характеризує різні стани електрона. У цьому можна легко

переконатись, замінивши в (7) \vec{k} на $\vec{k} + \vec{G}$, де $\vec{G} = \sum_{l=1}^3 m_l \vec{b}_l$ - вектор

оберненої решітки, оскільки m_l вважаються цілими числами. Тоді

$$t_{\vec{n}}(\vec{k} + \vec{G}) = e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{n}} = t_{\vec{n}}(\vec{k}), \quad (14)$$

оскільки $\vec{G} \cdot \vec{n} = 2\pi \times (m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3) = 2\pi \times (\text{ціле число})$.

Отже стани, в яких хвильові вектори відрізняються на якийсь вектор оберненої решітки, характеризуються одним і тим же власним значенням $t_n(\vec{k})$. Якщо ж \vec{k} змінюється лише в межах примітивної комірки оберненої решітки, то різним значенням \vec{k} відповідають різні значення $t_n(\vec{k})$ та різні функції Блоха. Коли ж \vec{k} виходить за межі згаданої області, то відповідні хвильові функції будуть повторювати усі ті, що входять у перший набір. Тому можна обмежитись лише хвильовими векторами, що знаходяться в межах примітивної комірки оберненої решітки, або ж в рівній їй за об'ємом комірниці Вігнера-Зейтца, тобто в першій зоні Бріллюена. Для хвильових векторів, що знаходяться в першій зоні Бріллюена, виконуються нерівності

$$-\pi < \vec{k}\vec{a}_i \leq \pi. \quad (15)$$

З виразів (11) та (15) видно, що повна кількість нееквівалентних одно-електронних станів дорівнює $N = N_1 N_2 N_3$. З (12) також видно, що інтервали дискретності різних компонент \vec{k} є такими:

$$\Delta \vec{k}_i = \frac{\vec{b}_i}{N_i}. \quad (16)$$

Трійка векторів $\Delta \vec{k}_{1,2,3}$ визначає елементарний “об’єм” дискретності у просторі хвильових векторів:

$$\Delta V_k = \Delta \vec{k}_1 \cdot (\Delta \vec{k}_2 \times \Delta \vec{k}_3) = \frac{1}{N} \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{Nv} = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (17)$$

де $V = Nv$. При одержанні виразу (17) використано співвідношення (13).

Значимо, що вираз (17) справедливий не лише для кубічної решітки, але і для довільної форми примітивної комірки. У випадку двовимірної решітки

елементарний “об’єм” $\Delta S_k = \frac{(2\pi)^2}{S}$, де S - площа поверхні, а для

одновимірної решітки довжиною L елемент “об’єму” дорівнює $\Delta L_k = \frac{2\pi}{L}$.

При знаходженні сум по різних значеннях \vec{k} у випадку макроскопічних кристалів можна перейти від дискретних величин до інтегралів, оскільки інтервали дискретності хвильового вектора прямують до нуля, коли $N_i \rightarrow \infty$. Використовуючи стандартну процедуру переходу, одержимо такий вираз для тривимірного випадку:

$$\sum_{\vec{k}} = \frac{1}{\Delta V_k} \sum_{\vec{k}} \Delta V_k \rightarrow \frac{1}{\Delta V_k} \int dV_k = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk_x dk_y dk_z, \quad (18)$$

де диференціали dk_x, dk_y, dk_z записані в прямокутній системі координат, а величина ΔV_k задана виразом (17). Сама формула (18) найчастіше використовується для практичних розрахунків, оскільки вона не залежить ні від симетрії кристалічної решітки, ні від форми зразка.

Література.

А.С. Давыдов, Теория твердого тела, “Наука”, Москва, 1976 г.

А.А. Абрикосов, Введение в теорию нормальных металлов, “Наука”, Москва, 1972 г.

И.М. Лифшиц, М.Я. Азбель, М.И. Каганов, Электронная теория металлов, “Наука”, Москва, 1971 г.