

Э. И. АДИРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НАРУШЕННОЙ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 18 IX 1948)

1. Рассмотрим ионную решетку, в которой отсутствует один анионный узел. Заменяем ближайшие к этому узлу положительные и отрицательные ионы сферическим электрическим двойным слоем, способным осциллировать вблизи равновесного радиуса  $x=x_0$  (рис. 1). Заряд всех остальных ионов представим равномерно распределенным в пространстве с нулевой плотностью, а кристалл в целом будем рассматривать как термостат, в котором находится подсистема слой — электрон (дефект структуры). Такова модель, положенная в основу расчета.

В условиях внешней адиабатичности, т. е. при отсутствии обмена энергией с решеткой, уравнение Шредингера для системы слой — электрон выглядит так:

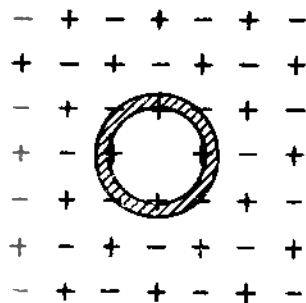


Рис. 1. К построению модели пустого анионного узла

$$-\nabla_{\mathbf{r}}^2 \Phi(\mathbf{r}, x) - \frac{m}{\mu} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r}, x)}{\partial x^2} + V(\mathbf{r}, x) \Phi(\mathbf{r}, x) + v_0(x) \Phi(\mathbf{r}, x) = E \Phi(\mathbf{r}, x), \quad (1)$$

где

$$V(\mathbf{r}, x) = 0 \quad \text{при } z > x, \quad V(\mathbf{r}, x) = -1 \quad \text{при } z < x, \quad (2)$$

$z = |\mathbf{r}|$ ,  $\mu$  — масса слоя,  $v_0(x)$  — потенциальная энергия деформированного дефекта в решетке,  $V(\mathbf{r}, x)$  — потенциальная энергия электрона в поле слоя. Уравнение записано в безразмерных величинах, что достигается изменением масштабов основных единиц. За единицу массы принята масса электрона  $m$ , за единицу длины  $\hbar / \sqrt{2mU}$ , за единицу времени  $\hbar / \sqrt{2}U$ , где  $U$  — скачок энергии электрона при прохождении двойного слоя.

Нулевое приближение, соответствующее пренебрежению вторым членом слева в (1), т. е. физическому предположению о неподвижном слое, не представляет интереса, так как в рамках его исключена возможность обмена энергией между электроном и слоем. Следующее приближение достигается с помощью так называемого адиабатического рассмотрения задачи (1):

$$\Phi(\mathbf{r}, x) = \varphi(\mathbf{r}, x) \xi(x), \quad (3)$$

приводящего к двум уравнениям:

$$-\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r}, x) + V(\mathbf{r}, x) \varphi(\mathbf{r}, x) = W(x) \varphi(\mathbf{r}, x), \quad (4)$$

$$-\frac{m}{\mu} \frac{d^2 \xi(x)}{dx^2} + v(x) \xi(x) = E \xi(x) \quad (5)$$

при пренебрежении членами

$$\mathcal{L} \Phi(\mathbf{r}, x) = -\frac{m}{\mu} \xi(x) \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{r}, x)}{\partial x^2} - 2 \frac{m}{\mu} \frac{d\xi(x)}{dx} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, x)}{\partial x}, \quad (6)$$

причем

$$v(x) = v_0(x) + W(x). \quad (7)$$

Первое из этих уравнений описывает движение электрона в поле слоя при любом фиксированном значении его радиуса. Второе уравнение определяет движение слоя в поле заряда электрона, усредненного по электронному состоянию  $\varphi(\mathbf{r}, x)$ .

2. Решение уравнения (4) для  $s$ -состояний электрона имеет вид:

$$\varphi(z, x) = \frac{u(z, x)}{2\sqrt{\pi}z}, \quad (8)$$

где

$$u_W(z, x) = \frac{\sqrt[4]{W} \sin \sqrt{1+W}z}{\sqrt{\pi} \sqrt{W + \cos^2 \sqrt{1+W}x}} \quad \text{при } z < x, \quad (9)$$

$$u_W(z, x) =$$

$$= \frac{\sqrt[4]{W} \left[ \sin \sqrt{1+W}x \cos \sqrt{W}(z-x) \sqrt{\frac{1+W}{W}} \cos \sqrt{1+W}x \sin \sqrt{W}(z-x) \right]}{\sqrt{\pi} \sqrt{W + \cos^2 \sqrt{1+W}x}} \quad \text{при } z > x$$

при любом положительном значении  $W$ , не зависящем от  $x$  (энергетическая зона), и

$$u_n(z, x) = \frac{\sqrt{2} \sqrt[4]{-W_n} \sin \sqrt{1+W_n}z}{\sqrt{1+x\sqrt{-W_n}}} \quad \text{при } z < x, \quad (10)$$

$$u_n(z, x) = \frac{\sqrt{2} \sqrt[4]{-W_n} \sin \sqrt{1+W_n}x e^{-\sqrt{-W_n}(z-x)}}{\sqrt{1+x\sqrt{-W_n}}} \quad \text{при } z > x$$

при  $W < 0$ . В последнем случае существуют лишь дискретные электронные состояния  $ns$  со значениями энергии  $W_n(x)$ , определяемыми уравнением

$$x = \frac{n\pi - \arccos \sqrt{-W_n}}{\sqrt{1+W_n}}, \quad (11)$$

где  $\arccos \sqrt{-W_n}$  лежит в первом квадранте.

Функции  $u_n(z, x)$  нормированы к единице; функции  $u_W(z, x)$  — к  $\delta(W - W')$ .

Как показывает рис. 2,  $n$ -й локальный уровень отщепляется от дна зоны при

$$x = (2n - 1) \frac{\pi}{2}. \quad (12)$$

Глубина его зависит от радиуса слоя и изменяется при деформации дефекта.

Состояние с энергией  $W = 0$  („дно зоны“) требует особого рассмотрения. Решение (9) перестает быть сферическим при  $W = 0$  и заменяется

$$u_0(z, x) = B \sin z \quad \text{при } z < x, \quad u_0(z, x) = C_1 + C_2 z \quad \text{при } z > x. \quad (13)$$

Требование конечности  $u_0(z, x)$  при  $z \rightarrow \infty$  приводит к  $C_2 = 0$ ; из условия непрерывности и непрерывной дифференцируемости волновой функции при  $z = x$  получаем

$$\begin{aligned} C_1 - B \sin x &= 0, \\ B \cos x &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Эта система имеет только тривиальное решение всюду, за исключением дискретной совокупности значений радиуса слоя, удовлетворяющих  $\cos x = 0$ . В силу требования непрерывности

$$u_0(z, x) \equiv 0 \quad (15)$$

при всех значениях аргументов.

Значения  $x$ , обращающие в нуль детерминант системы (14), не что иное, как характеристические радиусы слоя (12), при которых дискретные электронные уровни совпадают с дном зоны. Обращаясь к (10), мы видим, что

$$\lim_{x \rightarrow x_n} u_n(z, x) = 0. \quad (16)$$

(15) является непрерывным продолжением в область  $x < x_n$  решения (10), описывающего  $n$ -состояние электрона при  $x \geq x_n$ . При уменьшении радиуса слоя  $n$ -й дискретный уровень приближается к зоне; при  $x = x_n$  он совпадает с дном ее ( $W_n \rightarrow 0$ , когда  $x \rightarrow x_n$ ). При дальнейшем изменении радиуса слоя энергия электрона более не изменяется. Электрон остается на дне зоны и описывается равномерным распределением в пространстве с бесконечно малой плотностью вероятности.

3. Результаты расчета электронных состояний приобретают физическую отчетливость и наглядность, если представить электрон в виде облака со сферической плотностью заряда в точке  $z$ , равной

$$\rho(z, x) = 4 \pi z^2 \psi^*(z, x) \psi(z, x) = u^2(z, x). \quad (17)$$

Здесь  $\rho(z, x)$  — безразмерная величина, выраженная в долях заряда электрона.

При  $W > 0$   $\rho(z, x)$  остается конечной при сколь угодно больших  $z$  (см. (9)). Следовательно, заряд, находящийся внутри слоя, исчезающе мал. Электрон находится вне слоя, а не взаимодействует с ним. Ясно, что в этом случае его энергия не зависит от радиуса слоя.

При  $W < 0$   $\rho_n(z, x)$ , согласно (10), монотонно убывает снаружи слоя. Из (10) и (11) следует, что

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial x} \Big|_{z=x=0} \sim 2 \sqrt{1+W_n} \sin \sqrt{1+W_n} x \cos \sqrt{1+W_n} x < 0, \quad (18)$$

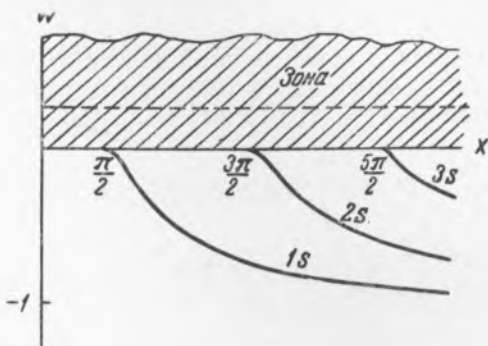


Рис. 2. Энергетический спектр электрона в функции радиуса слоя. Пунктирная линия — одно из состояний зоны; кривые 1s, 2s и 3s — три первых локальных состояния

Электрон

2 ДАН, ТРИД  
МИСТАШЕНО  
МПСГ ССРС  
БИБЛИОТЕКА

так как, согласно (11),

$$\cos \sqrt{1 + W_n} x = (-1)^n \sqrt{-W_n}, \quad \sin \sqrt{1 + W_n} x = (-1)^{n+1} \sqrt{1 + W_n} \quad (19)$$

Но  $\rho_n(0, x) \equiv 0$ . Следовательно, в состояниях (10) плотность электронного облака обладает по крайней мере одним максимумом при  $z < x$ , т. е. электрон „локализован“ в потенциальной яме внутри слоя.

Особые значения радиуса слоя (12), при которых от дна зоны отщепляются локальные уровни, соответствуют появлению первого максимума электронной плотности на границе слоя, т. е. началу локализации электрона.

Сила, с которой слой действует на электрон, обусловлена той частью заряда, которая находится в самом слое, предполагаемом бесконечно тонким. При этом сила конечна:

$$F = e \int_0^{\infty} E(z, x) \rho_n(z, x) dz = \frac{2 \sqrt{-W_n}}{1 + x \sqrt{-W_n}} \sin^2 \sqrt{1 + W_n} x \quad (20)$$

(см. (17) и (10)), так как поле слоя  $E(z, x) = \delta(z-x)/e$ . Это выражение для  $E$  находим из условия для скачка потенциала на слое

$$\int_0^{\infty} E(z, x) dz = \frac{1}{e},$$

записанного в системе единиц  $m, \hbar / \sqrt{2mU}, \hbar / \sqrt{2mU}$ .

Под действием силы  $F$  электронное облако втягивается внутрь слоя. Соответствующее изменение энергии взаимодействия слоя и электрона определяется уравнением

$$-dW_n(x)/dx = F \quad (21)$$

(см. (5) и (7)). Подставляя  $F$  из (20), приходим к дифференциальному уравнению для  $W_n$ :

$$-\frac{dW_n}{dx} = \frac{2 \sqrt{-W_n}}{1 + x \sqrt{-W_n}} \sin^2 \sqrt{1 + W_n} x. \quad (22)$$

Если наша интерпретация результатов верна, то (11) должно быть решением этого дифференциального уравнения, в виде которого предстает задача при таком полуклассическом рассмотрении ее. Подстановка (11) в (22) подтверждает это. Тем самым доказывается, что уменьшение энергии электрона при локализации его равно работе электростатического притяжения электрона слоем.

В силу внешней адиабатичности системы слой — электрон втягивание электрона в слой должно сопровождаться эквивалентным увеличением кинетической энергии слоя. Это обеспечивается силой, с которой электрон, втягиваемый внутрь слоя, действует на слой в направлении увеличения его радиуса.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
18 IX 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. Seitz, The Modern Theory of Solids, 1940, p. 470.