

экспериментальных методов исследования поверхности Ферми. Эти методы используют такие явления, как аномальный скин-эффект, циклотронный резонанс, эффект де Гааза-ван Альфена, распространение в металле ультразвуковой волны при наличии магнитного поля и др.

7.7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ. МОДЕЛЬ КРОНИГА—ПЕННИ

Для нахождения энергетического спектра электронов в кристалле необходимо решить одноэлектронное уравнение Шредингера (7.21) с периодическим потенциалом решетки $V(\vec{r})$. Собственные функции $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ и собственные значения $E_{\vec{k}}(\vec{r})$ этого уравнения в значительной мере зависят от вида периодического потенциала. В то же время, как отмечалось выше, точный вид $V(\vec{r})$ определить практически невозможно. В этих условиях для нахождения решения уравнения Шредингера приходится применять различные приближенные методы, делая определенные предположения относительно вида функции $V(\vec{r})$.

По способу определения потенциала $V(\vec{r})$, лежащего в основе всех методов расчета энергетического спектра, эти методы можно разделить на три группы:

1) самосогласованные расчеты, в которых в качестве параметров используются только атомные константы. Одним из таких методов является *метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ)*;

2) эмпирические методы, в которых для наилучшего согласования теории и эксперимента при расчете используются экспериментальные данные. К этим методам относятся *различные интерполяционные схемы и метод псевдопотенциала*;

3) методы, в основе которых лежит выбор потенциала некоторого специального вида. Сюда относятся *методы функций Грина и присоединенных плоских волн (ППВ)*, а также *метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО)*.

Отметим, что с помощью указанных методов не удастся провести весь расчет аналитиче-

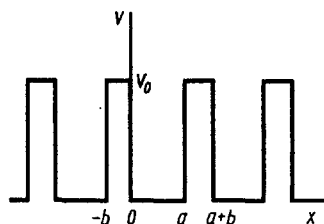


Рис. 7.7. Зависимость потенциальной энергии электрона от межатомиого расстояния в модели Кронига—Пенни

ски. Для получения зависимостей $E(\vec{k})$ приходится использовать быстродействующие ЭВМ.

Некоторые характерные особенности энергетического спектра можно узнать, рассматривая простую одномерную модель периодического потенциала, предложенную Кронигом и Пенни. Зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния для одномерной решетки в модели Кронига—Пенни показана на рис. 7.7. Здесь прямоугольные потенциальные ямы шириной a чередуются с прямоугольными барьерами шириной b . Период такой решетки равен $c=a+b$. Таким образом, потенциальная энергия представляет собой функцию

$$V(x)=0; \quad nc < x < nc+a; \quad (7.61)$$

$$V(x)=V_0; \quad nc+a < x < (n+1)c.$$

Здесь n — любое число $(0, \pm 1, \pm 2, \dots)$.

Запишем одноэлектронное уравнение Шредингера для одномерного случая:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi. \quad (7.62)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде функции Блоха:

$$\psi(x) = U(x)e^{ikx}, \quad (7.63)$$

где $U(x)$ — периодическая функция с периодом решетки, т. е.

$$U(x) = U(x+c) = U(x+2c) = \dots$$

Найдем уравнение, которому должна удовлетворять функция $U(x)$. Подставляя (7.63) в (7.62), получим для области $0 \leq x \leq a$ (а также для любой ямы):

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + 2i\kappa \frac{dU}{dx} + (\alpha^2 - \kappa^2)U = 0 \quad (7.64)$$

и для области $a \leq x \leq a+b$ (или любого другого потенциально-го барьера):

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + 2i\kappa \frac{dU}{dx} - (\beta^2 + \kappa^2)U = 0. \quad (7.65)$$

Здесь через α и β обозначено

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}; \quad (7.66)$$

$$\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}. \quad (7.67)$$

Решения уравнений (7.64) и (7.65) имеют вид

$$U_1 = A e^{i(\alpha - \kappa)x} + B e^{-i(\alpha + \kappa)x}, \quad 0 \leq x \leq a; \quad (7.68)$$

$$U_2 = C e^{i(\beta - \kappa)x} + D e^{-(\beta + \kappa)x}, \quad a \leq x \leq a+b. \quad (7.69)$$

Последние выражения содержат четыре неизвестных: A , B , C и D . Их можно исключить, пользуясь условиями непрерывности функции $\psi(x)$, и ее первой производной $\frac{d\psi}{dx}$ (или U и $\frac{dU}{dx}$). Требование непрерывности означает, что

$$\frac{dU_1}{dx} = \frac{dU_2}{dx} \quad \text{при } x = \begin{cases} U_1 = U_2, \\ n(a+b) \\ a+n(a+b). \end{cases} \quad (7.70)$$

Записывая (7.70) с учетом (7.68) и (7.69), получим систему четырех линейных однородных уравнений с четырьмя неизвестными A , B , C и D . Условием существования нетривиального решения системы является равенство нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных. Это приводит к уравнению

$$\cos \kappa(a+b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta b) \sin(\alpha a) - \operatorname{ch}(\beta b) \cos(\alpha a) = 0, \quad (7.71)$$

связывающему величины α и β , содержащие собственные значения энергии электрона E с волновым вектором \vec{k} . Таким образом, равенство (7.71) можно рассматривать как соотношение между E и \vec{k} .

Решить уравнение (7.71) очень сложно. Поэтому вводят дополнительные упрощающие предположения. Следуя Кронигу и Пенни, рассмотрим высокие тонкие барьеры. Пусть $b \rightarrow 0$, а $V_0 \rightarrow \infty$, но так, чтобы произведение ширины барьера на высоту $b \cdot V_0$ оставалось конечным. Это означает, что $\beta^2 b$ конечно, но $\beta b \rightarrow 0$. При $b \rightarrow 0$ $\operatorname{ch} \beta b \rightarrow 1$, $\operatorname{sh} \beta b \rightarrow \beta b$. Таким образом, вместо (7.71) запишем

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \beta b \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos \kappa a \quad (7.72)$$

или

$$\frac{\beta^2 a b}{2} \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos \kappa a. \quad (7.73)$$

Обозначим

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 a b}{2} = P. \quad (7.74)$$

Заметим, что P в (7.74) — это не квазиимпульс. Параметр P представляет собой меру эффективной площади каждого барьера. Он характеризует степень прозрачности барьера для элект-

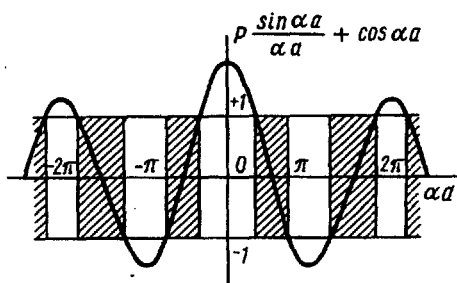


Рис. 7.8. Зависимость левой части уравнения (7.75) от αa . Интервалы допустимых значений αa заштрихованы

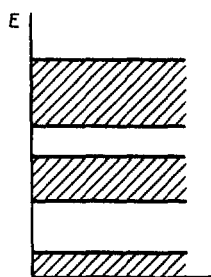


Рис. 7.9. Энергетический спектр электрона в кристалле. Разрешенные зоны заштрихованы, запрещенные — не заштрихованы

рона, или, другими словами, степень связанности электрона в потенциальной яме. С учетом этого

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos \kappa a. \quad (7.75)$$

Прежде чем находить решение уравнения (7.75), обратим внимание на следующее обстоятельство. Поскольку $\cos \alpha a$ — функция четная, замена κ на $-\kappa$ не меняет уравнения (7.75). Это означает, что энергия электрона также является четной функцией κ , т. е.

$$E(-\kappa) = E(\kappa). \quad (7.76)$$

На рис. 7.8 изображена зависимость левой части уравнения (7.75) от параметра αa . Поскольку $\cos \alpha a$, стоящий в правой части уравнения (7.75), может принимать значения только в интервале от $+1$ до -1 , то допустимыми значениями αa будут такие, для которых левая часть уравнения не выходит из указанных пределов. На рис. 7.8 интервалы разрешенных значений αa заштрихованы. Ширина этих интервалов зависит от параметра P . Чем меньше P , тем они шире. Кроме того, их ширина зависит и от αa . При любом фиксированном значении P эти интервалы расширяются с увеличением αa . В силу соотношения (7.66) между α и энергией электрона E сказанное относится и к энергии. Таким образом, энергия электрона в кристалле не может принимать любого значения. Есть зоны разрешенных энергий и зоны запрещенных энергий. Чередование разрешенных и запрещенных зон иллюстрируется рис. 7.9.

Рассмотрим, как изменяется энергетический спектр в двух предельных случаях $P \rightarrow 0$ и $P \rightarrow \infty$. Случай $P \rightarrow 0$ соответ-

вует условию $V_0 \rightarrow 0$, т. е. почти свободному электрону (*приближение слабой связи*). Из (7.75) получаем $\alpha a = \kappa a$, т. е. $\alpha = \kappa$, и на основании (7.66)

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}.$$

Как и следовало ожидать, последнее выражение совпадает с зависимостью $E(\kappa)$ для свободного электрона (7.36). Поскольку на κ в этом случае никаких ограничений не накладывается, кривая $E(\kappa)$ представляет собой непрерывную параболу.

В другом предельном случае $P \rightarrow \infty$ в силу того, что $V_0 \rightarrow \infty$. Это означает, что электрон локализован в бесконечно глубокой яме, т. е. сильно связан (*приближение сильной связи*). При $P \rightarrow \infty$ из уравнения (7.75) находим, что

$$\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} = 0, \quad \text{т. е. } \alpha a = \pi M, \quad (7.77)$$

где $M = \pm 1, \pm 2, \dots$, а из (7.65)

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} M^2. \quad (7.78)$$

Таким образом, при $P \rightarrow \infty$ система энергетических зон вырождается в дискретные уровни.

Попытаемся теперь найти явный вид закона дисперсии $E(\kappa)$ для электрона, движущегося в периодическом поле решетки. Для этого надо решить относительно E уравнение (7.75). Это можно сделать только приближенно. Допустим, что $P \gg 1$. Это соответствует приближению сильной связи. Для больших P , согласно (7.77), можно записать

$$\alpha a = \pi M + \Delta(\alpha a), \quad (7.79)$$

где

$$\Delta(\alpha a) \ll \alpha a.$$

Разлагая левую часть уравнения (7.75) в ряд и ограничиваясь линейными относительно $\Delta(\alpha a)$ членами, получим

$$(-1)^M \left[1 + \Delta(\alpha a) \frac{P}{\pi M} \right] = \cos \kappa a$$

или

$$\Delta(\alpha a) = \frac{\pi M}{P} [(-1)^M \cos \kappa a - 1]. \quad (7.80)$$

Подставляя (7.80) в (7.79), находим

$$\alpha a = \pi M \left[1 - \frac{1}{P} + (-1)^M \frac{\cos \kappa a}{P} \right]. \quad (7.81)$$

Учитывая связь между α и энергией электрона E (7.66) и ограничиваясь линейными относительно $\frac{1}{P}$ членами при возведении (7.81) в квадрат, получим выражение, связывающее E и κ :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2 m a^2} \left[1 - \frac{2}{P} + (-1)^M \frac{2 \cos \kappa a}{P} \right] \quad (7.82)$$

или

$$E = E_{0M} - C_M + (-1)^M A_M \cos \kappa a. \quad (7.83)$$

Здесь обозначено

$$E_{0M} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2 m a^2}; \quad C_M = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{m a^2 P};$$

A_M — коэффициент перед $(-1)^M \cos \kappa a$, в общем случае не равный C_M .

Первый член в (7.83) представляет собой энергию M -го энергетического уровня электрона в изолированной бесконечно глубокой потенциальной яме, определяемую формулой (7.78). Второй и третий члены связаны с действием периодического поля решетки.

Видно, что в периодическом поле решетки энергетические уровни опускаются на величину C_M (перед C_M стоит знак «—»). Это свидетельствует о том, что объединение атомов в цепочку энергетически выгодно. Третий член в (7.83) определяет зонный характер энергетического спектра, поскольку $\cos \kappa a$ ограничивает пределы его изменения. На рис. 7.10 показана зависимость $E(\kappa)$ для электрона, находящегося в одномерной решетке. Здесь наглядно видно, что для всех κ , отличающихся на $\frac{2\pi}{a}n$, энергия одна и та же. Интервал значений

κ от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$ представляет собой первую зону Бриллюэна,

два отрезка от $-\frac{2\pi}{a}$ до $-\frac{\pi}{a}$ и от $\frac{\pi}{a}$ до $\frac{2\pi}{a}$ — вторую зону

Бриллюэна и т. д. Все возможные значения энергии в каждой энергетической зоне можно получить путем изменения κ в пределах первой зоны Бриллюэна. Поэтому зависимость $E(\kappa)$ часто строят только для первой зоны Бриллюэна. Все остальные значения E могут быть приведены в эту зону. Такой способ изображения $E(\kappa)$, иллюстрируемый рисунком 7.11, получил название *схемы приведенных зон*. В отличие от него зависимость, показанная на рис. 7.10, называется *периодической зонной схемой*. Кроме этих двух способов изображения энергетических зон используется еще один способ, получивший название

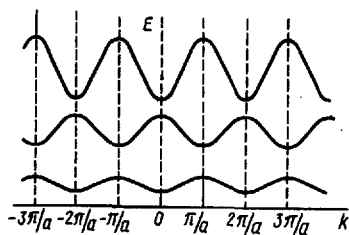


Рис. 7.10. Зависимость $E(k)$ для электрона в одномерной решетке. Показаны три первые энергетические зоны

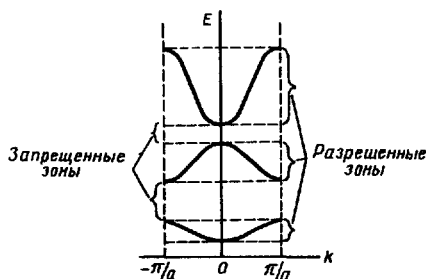


Рис. 7.11. Зависимость $E(k)$ в представлении приведенных зон

расширенной зонной схемы. Здесь различные энергетические зоны размещаются в k -пространстве в различных зонах Бриллюэна (рис. 7.12). На рис. 7.12 показана также параболическая зависимость $E(k)$ для свободного электрона. Начало отсчета энергии обеих зависимостей совмещено.

Из рис. 7.10 хорошо видно, что в каждой нечетной энергетической зоне, т. е. в каждой зоне, определяемой числами $M = 1, 3, 5, \dots$, имеется один минимум энергии в центре зоны Бриллюэна и два эквивалентных максимума на краях зоны Бриллюэна. В четных энергетических зонах в центре каждой зоны Бриллюэна, наоборот, имеется максимум энергии, а на границах — минимумы.

Разрывы в энергетическом спектре электрона, как мы видим, появляются при достижении волновым вектором k значений $\frac{n\pi}{a}$, т. е. на границах зон Бриллюэна. Какова физическая природа этих разрывов? Выразим волновой вектор через длину

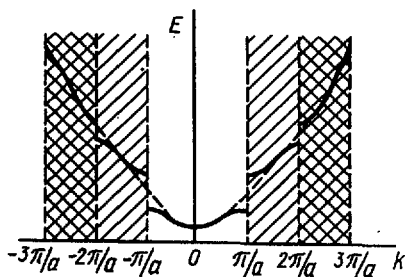


Рис. 7.12. Изображение энергетических зон линейной цепочки атомов в расширенной зонной схеме

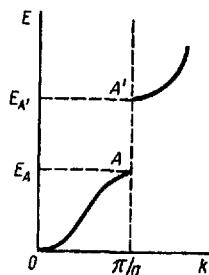


Рис. 7.13. Разрыв энергии электрона при $k = \pi/a$

волны электрона $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ и запишем условие, при котором функция $E(\kappa)$ терпит разрыв:

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{a} \quad \text{или} \quad n\lambda = 2a. \quad (7.84)$$

Последнее выражение представляет собой условие Вульфа—Брэгга (1.22) для электронной волны, падающей на решетку перпендикулярно атомным плоскостям. При выполнении этого условия функция Блоха представляет уже не бегущую, а стоячую волну, т. к. электрон с таким волновым вектором при его движении (в реальном пространстве) испытывает брэгговское отражение. Падающая и отраженная волна может складываться двумя способами, образуя симметричную и антисимметричную комбинации:

$$\psi_1(x) = U(x) \left[e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \right] = 2U(x) \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right). \quad (7.85)$$

$$\psi_2(x) = U(x) \left[e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \right] = 2iU(x) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right). \quad (7.86)$$

Выражения (7.85) и (7.86) записаны для $\kappa = \pm \frac{\pi}{a}$. Волновая

функция ψ_1 не изменяется при замене x на $-x$, а ψ_2 меняет знак. Функция ψ_2 является мнимой. Однако в этом нет ничего страшного, т. к. плотность электрического заряда, связанная с волновой функцией соотношением $-e|\psi|^2$, в этом случае, так же как и для ψ_1 , представляет собой вещественную отрицательную величину.

Волновым функциям ψ_1 и ψ_2 соответствуют разные энергии. Решению ψ_1 отвечает меньшая энергия, которая соответствует верхней границе первой зоны (точка A на рис. 7.13), а решению ψ_2 — энергия, соответствующая нижней границе второй зоны (т. A'). При $\kappa < \frac{\pi}{a}$ электрон обладает энергиями меньше,

чем E_A , а при $\kappa > \frac{\pi}{a}$ энергиями больше, чем $E_{A'}$. В интервале

от E_A до $E_{A'}$ нет ни одного собственно значения энергии электрона, т. е. эта область представляет собой запрещенную зону.

Напомним, что рассматривая колебания цепочки атомов (гл. 5), мы пришли также к выводу, что при достижении волновым вектором границы зоны Бриллюэна, т. е. $\kappa = \pm \frac{\pi}{a}$, на-

блюдается отражение упругих волн и образование стоячих

волн. Эти стоячие волны являются результатом сложения двух бегущих волн, распространяющихся в противоположных направлениях.

В заключение отметим некоторые особенности энергетического спектра электронов в трехмерном случае. Зонная структура здесь может быть значительно сложнее, чем в рассмотренной выше одномерной модели. Зависимость $E(\vec{k})$ в трехмерном кристалле может быть различна для различных направлений в зоне Бриллюэна. Это связано с тем, что трехмерный потенциал $V(\vec{r})$, зависящий от структуры кристалла, в различных направлениях не одинаков. Следствием этого может быть перекрытие разрешенных зон. Так, например, запрещенная зона в одном направлении может совпадать с разрешенной зоной в другом направлении. Перекрытие разрешенных зон нельзя получить в одномерном случае.

7.8. ЗАПОЛНЕНИЕ ЗОН ЭЛЕКТРОНАМИ. МЕТАЛЛЫ, ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ

Выше было показано, что каждая разрешенная зона содержит конечное число (N)-энергетических уровней. В соответствии с принципом Паули, на каждом уровне может находиться лишь два электрона с противоположно направленными спинами. При ограниченном числе электронов, содержащихся в кристалле, заполненными окажутся лишь несколько наиболее низких энергетических зон. Все остальные зоны будут пусты.

Рассмотрим различные варианты заполнения зон электронами.

1. Предположим, что последняя зона, в которой есть электроны, заполнена частично. Поскольку эта зона заполняется валентными электронами атомов, она называется *валентной зоной*. Под действием внешнего электрического поля электроны, занимающие уровни вблизи границы заполнения, будут ускользать и переходить на более высокие свободные уровни той же зоны. В кристалле потечет ток. Таким образом, кристаллы с частично заполненной валентной зоной хорошо проводят электрический ток, т. е. являются металлами.

Рассмотрим в качестве примера натрий. Каждый атом натрия содержит 11 электронов, распределенных по состояниям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При объединении атомов в кристалл энергетические уровни атомов превращаются в зоны. Электроны внутренних оболочек атома полностью заполняют зоны, образованные из уровней $1s$, $2s$ и $2p$, т. к. в них на $2N$, $2N$ и $6N$ состояний приходится соответственно $2N$, $2N$ и $6N$ электронов. Валентная зона образована из $3s$ состояний. В ней имеется всего $2N$ состояний, на которые приходится N элект-