

ской. Переход от энергии к частоте производится уже с помощью квантовых соотношений $\mathcal{E}_{\text{фор}} = \hbar\omega$ и $\mathcal{E}_{\text{зв}} = \hbar\omega_{\text{фон}}$, причем существенно, что в обоих соотношениях постоянная \hbar — одна и та же. В результате при квантовой интерпретации получается такая же формула

$$\omega - \omega' = \pm 2n \frac{v_{\text{зв}}}{c} \omega \sin \frac{\theta}{2}, \quad (57.9)$$

как и в классической теории. Однако окончательный результат совершенно не зависит от численного значения постоянной Планка.

§ 58. Энергетические зоны в твердых телах

1. В § 100 т. III было введено понятие об энергетических зонах в кристаллах. Это понятие существенно опирается на квантовые представления, о которых в т. III могли быть сообщены лишь предварительные сведения. Поэтому здесь мы опять вернемся к вопросу об энергетических зонах. Нас будет интересовать только принципиальная качественная сторона вопроса, а не точные количественные результаты, требующие сложных и громоздких вычислений. К тому же для реальных кристаллов при настоящем состоянии теории провести точные вычисления невозможно. Мы вынуждены довольствоваться простейшими моделями и наглядными соображениями. Содержание этого параграфа полезно сопоставить с содержанием § 100 т. III.

Принционально можно было бы поступить так, как это уже было намечено в т. III, § 100. Возьмем очень большое число тождественных атомов, удаленных друг от друга настолько далеко, что взаимодействие между ними очень мало и практически ни в чем не проявляется. В таком случае каждый из атомов ведет себя как изолированный. Ему свойственны определенные энергетические уровни. Система из N удаленных атомов будет иметь те же уровни энергии, но каждый уровень повторится N раз. Начнем теперь непрерывно сближать атомы. Появится взаимодействие между ними, в результате чего каждый первоначальный энергетический уровень станет как-то непрерывно смещающимся. В конце концов из большого числа N атомов образуется кристалл. Проследив за эволюцией отдельных энергетических уровней, можно определить и энергетические уровни образовавшегося кристалла.

Конечно, при большом числе N атомов провести эту программу практически невозможно. Но это можно сделать для случая двух атомов. Полученные результаты можно будет использовать для выяснения вопроса, как качественно будет вести себя и система из большого числа атомов. Более того, для дальнейшего упрощения можно заменить реальный атом мысленным «одномерным атомом», проще всего — гармоническим осциллятором. Это фактически уже было сделано в § 52 при выяснении природы молекулярных сил (см. также т. III, § 137). Повторим

еще раз полученные там результаты в форме, приспособленной для целей настоящего параграфа.

2. Пока осцилляторы раздвинуты достаточно далеко, гамильтониан системы обоих осцилляторов, если сохранять обозначения § 52, представится в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (58.1)$$

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\mu}{2} \omega_0^2 x_1^2, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\mu}{2} \omega_0^2 x_2^2. \quad (58.2)$$

Осцилляторы ведут себя независимо друг от друга. Энергия каждого из них квантуется и равна $\hbar\omega_0(n + 1/2)$. Энергия системы в целом равна сумме энергий обоих осцилляторов. Ввиду тождественности осцилляторов одна и та же энергия \mathcal{E} системы может быть представлена двумя способами: либо как $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1^I + \mathcal{E}_2^I$, либо как $\mathcal{E} = \mathcal{E}_2^I + \mathcal{E}_1^I$. В первом случае осциллятор I имеет энергию \mathcal{E}_1 , осциллятор II — энергию \mathcal{E}_2 . Во втором случае полная энергия \mathcal{E} та же, но энергией \mathcal{E}_1 обладает осциллятор II, а энергией \mathcal{E}_2 — осциллятор I. Это значит, что энергетический уровень \mathcal{E} системы осцилляторов двукратно вырожден. При сближении осцилляторов в гамильтониане системы

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 - \lambda x_1 x_2 \quad (58.3)$$

появляется член $-\lambda x_1 x_2$, учитывающий взаимодействие между ними. Чтобы выяснить влияние этого члена, проще всего ввести нормальные координаты

$$q_1 = (x_1 + x_2)/\sqrt{2}, \quad q_2 = (x_1 - x_2)/\sqrt{2}. \quad (58.4)$$

Тогда гамильтониан системы преобразуется в

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\mu}{2} \omega_1^2 q_1^2 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{\mu}{2} \omega_2^2 q_2^2 \right), \quad (58.5)$$

где

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \lambda/\mu, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \lambda/\mu. \quad (58.6)$$

Вид гамильтониана (58.5) показывает, что в нормальных координатах q_1 и q_2 система совершает два независимых колективных колебания с частотами ω_1 и ω_2 . Можно сказать и иначе. Введение нормальных координат формально соответствует переходу к описанию движения системы осцилляторов посредством двух квазичастиц, гармонически колеблющихся с частотами ω_1 и ω_2 . Движение каждой квазичастицы описывает не движение отдельного осциллятора, а обоих осцилляторов вместе. Общее движение всей системы складывается из наложения движений обеих квазичастиц. Энергия первой квазичастицы представляется выражением $\hbar\omega_1(n_1 + 1/2)$, второй $\hbar\omega_2(n_2 + 1/2)$.

причем оба эти уровня не вырождены. Таким образом, в результате взаимодействия происходит расщепление двукратно вырожденного энергетического уровня на два уровня с частотами ω_1 и ω_2 . Общее число уровней остается неизменным.

Все это можно было бы повторить без существенных затруднений для системы какого угодно числа тождественных гармонических осцилляторов. Задача сводится к введению нормальных координат, в которых кинетическая и потенциальная энергии системы одновременно приводятся к суммам квадратов. Такая процедура давно разработана в линейной алгебре и широко применяется, например, в теории малых колебаний колебательных систем со многими степенями свободы. Вся система по-прежнему формально сводится к совокупности независимых квазичастиц (гармонических осцилляторов) с различными собственными частотами. Первоначально вырожденный уровень энергии расщепляется на несколько уровней, причем общее количество уровней при сближении удаленных осцилляторов остается неизменным.

3. Теперь можно вернуться к вопросу, поставленному в начале этого параграфа: что следует ожидать при сближении тождественных бесконечно удаленных атомов, если число их N невообразимо велико? В исходном положении взаимодействия между атомами нет. Поэтому кратность вырождения каждого энергетического уровня системы громадного числа атомов чудовищно велика. Сближение атомов включает взаимодействие между ними, и вырождение снимается. По аналогии с системой осцилляторов следует ожидать, что энергетические уровни системы атомов начинают расщепляться. В конечном положении, когда из атомов образуется кристалл, первоначально вырожденный энергетический уровень расщепляется на громадное число уровней. Вместо одного вырожденного уровня возникает громадное количество их, образующих *полосу* или *энергетическую зону*.

Изложенное наглядно поясняет, как из отдельных уровней изолированных атомов возникает зонная структура энергии кристалла. Все сказанное без существенных изменений может быть распространено и на кристаллы, состоящие не из одинаковых, а из различных атомов (например, NaCl).

4. Взаимодействие атомов при их сближении проявляется прежде всего на *электронах наружных оболочек*, волновые функции которых сильно перекрываются. На внутренних электронах, волновые функции которых перекрываются незначительно, это взаимодействие оказывается гораздо слабее. Поэтому глубоко расположенные атомные уровни переходят в твердом теле в очень узкие полосы, а высоко расположенные уровни порождают значительно более широкие энергетические зоны. Самыми широкими оказываются зоны, соответствующие уровням

валентных электронов. По этой причине при нагревании твердых тел испускаются не линейчатые, а непрерывные оптические спектры. Действительно, испускание линий оптического спектра ввиду их длинноволновости происходит при переходах между энергетическими уровнями крайней зоны, расстояния между которыми невелики, а сами уровни расположены непрерывно. В то же время в рентгеновских трубках с анодами из тяжелых металлов при достаточно высоких напряжениях наряду со сплошным излучением возбуждаются тонкие линии характеристического излучения, соответствующие переходам между узкими внутренними энергетическими зонами.

Таким образом, энергетический спектр кристалла состоит из нескольких полос, называемых **энергетическими зонами**, каждая из которых возникает в результате расщепления энергетических уровней отдельных атомов из-за их взаимодействия. В этом процессе расщепления участвуют главным образом валентные электроны, т. е. электроны наружных оболочек атомов. Из-за необычайно большого числа уровней, на которые расщепляются энергетические уровни изолированных атомов, энергия кристалла в пределах каждой зоны фактически меняется непрерывно. Соседние энергетические зоны могут быть разделены промежутками конечной ширины. Энергия кристалла не может принимать значения, лежащие в этих промежутках. Они образуют «щели» в энергетическом спектре кристалла и называются **запрещенными зонами**. Все остальные зоны называются **разрешенными**. Но могут быть и такие случаи, когда соседние зоны вплотную примыкают или перекрываются друг с другом. Крайняя зона, которой соответствуют наивысшие уровни энергии, называется **зоной проводимости**. Более глубоко лежащие зоны, получающиеся из-за расщепления уровней валентных электронов, называются **валентными зонами**.

5. Напомним и расширим теперь то, что было сказано в § 100 т. III относительно механизма прохождения электрического тока через кристалл. Все кристаллы разделяются на **металлы, диэлектрики и полупроводники**. Чтобы исключить влияние теплового движения, будем сначала предполагать, что температура кристалла равна абсолютному нулю. По принципу Паули на каждом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. В равновесном состоянии будут заполнены электронами самые низкие энергетические уровни, а все выше лежащие уровни окажутся свободными.

В диэлектрике валентная зона целиком заполнена электронами, а лежащая выше зона проводимости, отделенная от нее энергетической щелью значительной ширины, совсем не содержит электронов. Поэтому в электрических полях (слабее пробойного) диэлектрик не проводит электрического тока. В самом

деле, при наложении постоянного внешнего электрического поля к гамильтониану кристалла добавляется малая поправка, соответствующая энергии кристалла во внешнем электрическом поле. Уравнение Шредингера всего кристалла слегка изменяется. Но так как число энергетических уровней зоны остается прежним, это приводит только к незначительному смещению энергетических уровней, что проявляется в *поляризации кристалла*. Существенно, однако, что и после наложения электрического поля зона остается по-прежнему *полностью заполненной электронами*. Никакие изменения состояния валентной зоны происходить не могут, поскольку с квантовой точки зрения все они сводятся к переходам электронов с одних энергетических уровней на другие. А это невозможно, если все уровни в валентной зоне заняты электронами. Электрический ток есть движение электронов, при котором они непрерывно переходят из одного состояния в другое. Следовательно, электроны, пока они находятся в *целиком заполненной валентной зоне*, *не могут участвовать в создании тока*. Для этого в валентной зоне необходимо создать незаполненные уровни энергии, т. е. перебросить некоторые электроны из валентной зоны в зону проводимости. Электрическое поле слабее пробойного этого сделать не может (если отвлечься от туннельных переходов из валентной зоны в зону проводимости). В более сильных полях возникает *электрический пробой* диэлектриков.

6. В металлах валентная зона заполнена электронами *целиком*, а зона проводимости лишь *частично*. Не имеет значения, существует ли щель между валентной зоной и зоной проводимости. Они могут вплотную примыкать и даже перекрываться между собой. Существенно только, чтобы в зоне проводимости были состояния, *не занятые электронами*. При наложении внешнего электрического поля E квантовые состояния внутри зоны проводимости слегка изменяются, однако состояния, не занятые электронами, в ней остаются. У электронов имеется возможность переходить в такие незанятые состояния. Переход, связанный с движением электрона в направлении поля E , т. е. против действующей на него силы, сопровождается увеличением энергии кристалла. Переход, связанный с обратным направлением движения электрона, наоборот, уменьшает эту энергию. Поэтому переходы электронов против поля E более вероятны и будут преобладать над переходами в обратном направлении. Через кристалл потечет электрический ток в направлении поля E , в соответствии с соглашением, принятым для определения направления тока.

Переносимые заряды, если бы они не убирались от границ кристалла, создали бы электрическое поле, противоположное по направлению приложенному полю E . В результате ток в конце концов прекратился бы. Чтобы этого не было, надо указанные

заряды убирать и тем самым поддерживать приложенное поле E . Можно было бы также в кристалле создать вихревое электрическое поле, например, помещением его в переменное магнитное поле. В таком случае равновесие невозможно, и внутри кристалла все время будет циркулировать индукционный электрический ток.

7. В полупроводниках, как и в диэлектриках, валентная зона *полностью заполнена* электронами, а зона проводимости *полностью свободна*. Обе зоны отделены одна от другой щелью конечной ширины. Однако в полупроводниках эта щель значительно уже, чем в диэлектриках. При абсолютном нуле температуры это обстоятельство не играет роли, так как в этом случае переход электрона из валентной зоны в зону проводимости невозможен (если не учитывать туннельные переходы). Но если температура кристалла отлична от абсолютного нуля, то электрон в валентной зоне может получить от иона кристаллической решетки энергии порядка kT и перейти в зону проводимости. (Именно порядка kT , так как из-за малой концентрации электронов в зоне проводимости они практически подчиняются классической статистике Больцмана.) Такой переход может быть осуществлен и другим способом, например освещением кристалла. Независимо от способа перехода электронов в зону проводимости кристалл приобретает способность проводить электрический ток.

Как и в металлах, в полупроводниках проводимость создается электронами, перешедшими в зону проводимости. Но существует и другой механизм проводимости. Электрон, ушедший из валентной зоны, оставляет в ней незаполненное состояние, называемое *дыркой*. Другой электрон в валентной зоне получает возможность перейти в это незаполненное состояние. При этом в валентной зоне создается новая дырка, в которую может перейти третий электрон, и т. д. Разумеется, при наличии электрического поля E переходы, связанные с движением электронов против E , более вероятны, чем переходы, связанные с обратным движением. Это и создает ток в направлении E . Вместе с движением электрона происходит движение и соответствующей дырки, но в обратном направлении. Явление происходит так, как если бы ток вызывался не движением отрицательных электронов, а противоположно направленным движением положительно заряженных дырок.

Примеси, даже в ничтожных количествах, сильно повышают электрическую проводимость полупроводника. В запрещенной зоне (щели между валентной зоной и зоной проводимости) они создают добавочные энергетические уровни. Допустим, что такие уровни расположены вблизи края зоны проводимости. Тогда создается возможность для перехода электронов с таких уровней в зону проводимости. В результате проводимость полупро-

водника возрастает. Соответствующие примеси называются *допорами*. Они поставляют электроны в зону проводимости и увеличивают проводимость полупроводника. Если же добавочные уровни находятся вблизи края валентной зоны, то электроны из валентной зоны получают возможность переходить на эти уровни. В валентной зоне образуются дырки. Проводимость полупроводника также увеличивается. Она называется *дырочной проводимостью*, а соответствующая примесь — *акцептором*.

8. Проводимость полупроводников сильно увеличивается с повышением температуры. В чистых полупроводниках увеличение интенсивности теплового движения электронов облегчает вероятность перехода их через энергетическую щель из валентной зоны в зону проводимости. При наличии примесей также возрастает вероятность переходов электронов с примесных уровней в зону проводимости или переходов электронов из валентной зоны на те же примесные уровни. Все эти процессы ведут к повышению в полупроводнике концентрации носителей тока: электронов и дырок. С этим и связано увеличение проводимости полупроводников с повышением температуры.

Иначе ведут себя металлы. Концентрация электронов в них почти не зависит от температуры. Проводимость определяется главным образом *длиной свободного пробега* электрона. Длина свободного пробега от части ограничивается примесями решетки. Соответствующая часть проводимости не зависит от температуры. В бесконечной идеальной кристаллической решетке, лишенной всяких примесей и дефектов, плоская волна де Броиля, соответствующая движению электрона, распространялась бы *без затухания и рассеяния*. Проводимость такого кристалла была бы *бесконечно велика*. В действительности свободный пробег электрона ограничен размерами кристалла (ср. с § 57, пункт 4), а также тепловыми флуктуациями и дефектами кристаллической решетки. Они возрастают с температурой, уменьшая длину свободного пробега электрона. В результате *проводимость чистых металлов уменьшается с повышением температуры*. (Здесь мы исключили из рассмотрения сверхпроводники.)

§ 59. Зонная структура и волны Блоха

1. Зонную структуру энергетического спектра кристалла можно получить также из уравнения Шредингера для стационарных состояний. Однако точное уравнение Шредингера для кристалла в целом решить и исследовать невозможно из-за громадного числа частиц (электронов и атомных ядер) в кристалле. Это уравнение необходимо предварительно упростить. При таком упрощении считается, что состояние кристалла можно приближенно описать не полной волновой функцией, зависящей от координат всех электронов и атомных ядер, а *одночастичными*