

a_1, a_2, a_3 — базисные векторы решетки и n_1, n_2, n_3 — любые целые числа.

Энергетический спектр электрона всегда состоит из чередующихся полос разрешенных и запрещенных значений энергии; на верхней и нижней границе каждой полосы скорость электрона обращается в нуль, а в промежутке достигает максимального значения.

Эти две особенности волновых функций вытекают из периодичности потенциала (иными словами, трансляционной симметрии кристалла): в идентичных точках прямого и обратного пространства плотность электронного облака и зависимость энергии от волнового вектора должны быть одинаковы.

Но обычно кристаллическая решетка обладает, кроме трансляционной, еще целым рядом элементов симметрии группы вращений. Использование этого обстоятельства позволяет сделать ряд очень важных предсказаний и значительно уменьшить число необходимых вычислений. Поэтому во всех описанных ниже методах применяется теория групп для учета и использования симметрии кристалла.

3.3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В этом методе за исходные (т. е. нулевое приближение) берутся функции свободного электрона, а затем периодический потенциал учитывается как малое возмущение; поэтому мы вначале рассмотрим волновые функции и энергию свободных электронов.

Модель свободных электронов Зоммерфельда. Простейшее приближение состоит в пренебрежении в уравнении (3.5) всеми членами, за исключением кинетической энергии. В этом случае оно принимает вид

$$\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (3.12)$$

и решение его имеет вид

$$\Psi = \prod_i \varphi_i(\mathbf{r}_i). \quad (3.13)$$

Здесь волновые функции отдельных электронов — плоские

ВОЛНЫ:

$$\varphi = V^{-1/2} e^{2\pi i k r}, \quad (3.14) *$$

где V — объем кристалла.

Энергия электрона

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} = \frac{h^2 k_i^2}{2m} \quad (3.15)$$

и энергия всей системы

$$\mathcal{E} = \sum \varepsilon_i. \quad (3.16)$$

Однако волновая функция вида (3.13) не удовлетворяет принципу Паули (она не обращается в нуль), когда два электрона имеют одну и ту же координату. Поэтому для правильного описания системы надо составить линейную комбинацию из таких функций, которые бы удовлетворяли этому принципу и подчинялись статистике Ферми.

Нетрудно убедиться, что этим условиям удовлетворяет волновая функция, изображенная определителем

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

Во многих случаях, однако, можно удовлетвориться мультипликативной функцией вида (3.13), помня при этом, что в ней может быть не более двух электронов с одинаковыми пространственными волновыми функциями, т. е. с одинаковыми волновыми векторами (но отличающимися направлением спина).

Модель свободных электронов была предложена Зоммерфельдом для описания свободных электронов в металлах и дала качественно удовлетворительные результаты для описания теплоемкости и явлений переноса (электропроводности, термо-э. д. с., гальвано- и термомагнитных явлений) в щелочных металлах. В ряде случаев эта модель

*) Множитель $V^{-1/2}$ берется из условия нормировки — вероятность найти электрон во всем объеме кристалла должна быть равна единице: $\int |\psi|^2 dV = 1$.

может дать удовлетворительную картину для описания свободных электронов в полуметаллах, если заменить в ней массу свободного электрона эффективной массой. Однако эта теория не может дать никаких сведений о зонной структуре твердого тела — для этого необходимо учесть периодический потенциал решетки.

Влияние периодического потенциала. Согласно сказанному выше периодический потенциал решетки может быть разложен в ряде Фурье:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.18)$$

где \mathbf{g} — векторы обратной решетки, и коэффициенты $U_{\mathbf{g}}$ определяются по формуле обращения

$$U_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V} \int U(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} dV. \quad (3.19)$$

Вычислим теперь матричные элементы $U(\mathbf{r})$ в системе невозмущенных функций, т. е. плоских волн вида (3.14):

$$U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) dV. \quad (3.20)$$

Подставив в (3.20) разложение $U(\mathbf{r})$ (3.18), нетрудно убедиться, что матричные элементы отличны от нуля только в случае

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{g} \quad (3.21)$$

и при этом $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = U_{\mathbf{g}}$.

Этих результатов нам достаточно, чтобы построить волновые функции в первом и энергию во втором приближении согласно (2.58) и (2.60):

$$\psi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g}} \frac{U_{\mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}}{\hbar^2 [k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2] / 2m} \quad (3.22)$$

и

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 + \sum_{\mathbf{g}} \frac{U_{\mathbf{g}}^2}{\hbar^2 [k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2] / 2m}; \quad (3.23)$$

член

$$U_0 = \int U(\mathbf{r}) |\psi_{\mathbf{k}}|^2 dV$$

есть средняя потенциальная энергия электрона в решетке.

Приближение свободных электронов по своему смыслу применимо тогда, когда периодический потенциал мал по сравнению с кинетической энергией электрона. Это значит, что в каждом члене суммы (3.23) числитель должен быть намного меньше знаменателя, т. е. амплитуда периодического потенциала V_g должна быть мала по сравнению со знаменателем — кинетической энергией электрона. Очевидно, что при этих условиях ψ_k будет мало отличаться от волновой функции свободного электрона, а \mathcal{E}_k — от энергии свободного электрона. Исключением будут те случаи, когда знаменатель в выражениях (3.22) и (3.23) обращается в нуль (или близок к нулю):

$$(\mathbf{k})^2 = (\mathbf{k}' + \mathbf{g})^2. \quad (3.24)$$

При этом мы имеем два вырожденных состояния с одинаковой энергией. В этом случае формулы (3.22) и (3.23) неприменимы и мы должны воспользоваться выражением (2.68). Тогда для определения поправки к энергии нулевого порядка мы должны сначала решить вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \mathcal{E}, & U_g \\ U_g & \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}{2m} - \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.25)$$

и только после этого учитывать возмущения более высоких порядков; из (3.25) получим

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}{2m} \pm \left[\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}{2m} \right)^2 + 4 |U_g|^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (3.26)$$

Два корня уравнения (3.26) возникают из двух невозмущенных вырожденных уровней энергии; влияние возмущения в данном случае проявляется в снятии вырождения — расщеплении уровней. Величина расщепления, как видно из (3.26), составляет приблизительно $2U_g$. На рис. 3.2 для одномерного случая представлен энергетический спектр свободного электрона и электрона в твердом теле согласно (3.15). Разрывы в энергетическом спектре появляются всякий раз, когда $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \equiv n/a$ и $|k| = |k'|$, т. е. при $k = n/2a$. Расщепления уровней, удовлетворяю-

щих условиях (3.24), на два и образование запрещенных зон качественно интерпретируется следующим образом. Суть дела состоит в том, что состояния A и A' на рис. 3.2 удовлетворяют условию Брегга (для линейного случая $\lambda = 2a$), поэтому они в результате отражения от решетки смешиваются, образуя две стоячие волны.

На рис. 3.3 представлено расположение этих волн и электронной плотности относительно узлов решетки; ясно, что

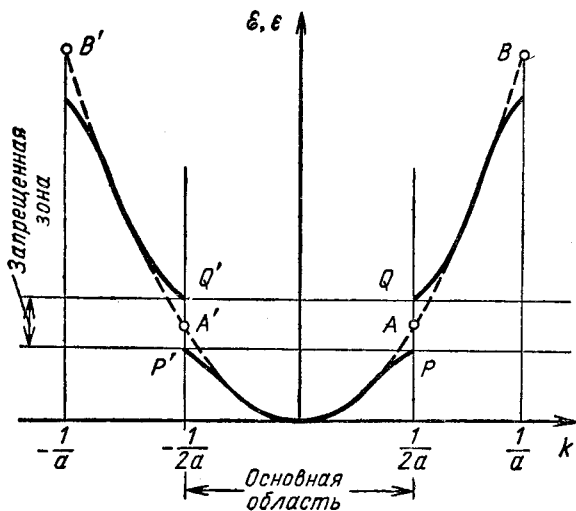


Рис. 3.2. Зависимость энергии от волнового вектора: — — — свободного электрона и — — — электрона в кристалле.

волна P дает энергетически более выгодное состояние, чем волна Q (так как в первом случае максимум электронной плотности соответствует минимуму электростатического потенциала). Таким образом, из двух вырожденных состояний A и A' (рис. 3.2) образуются два невырожденных P и Q . Точка P' (также на рис. 3.2) описывает то же состояние, что и точка P , так как в этой точке та же групповая скорость электрона $v = \partial v / \partial k = -1/h \partial \epsilon / \partial k = 0$ и она описывает такую же стоячую волну с той же энергией и тем же волновым вектором (в случае стоячей волны знак волнового вектора не играет роли). То же самое относится и к точкам Q и Q' .

Предложенное выше качественное объяснение относится и к плоской и объемной решетке с той лишь разницей, что в последнем случае векторы \mathbf{k} и \mathbf{k}' не обязательно совпадают по направлению. Однако и в этом случае разрыв в энергии

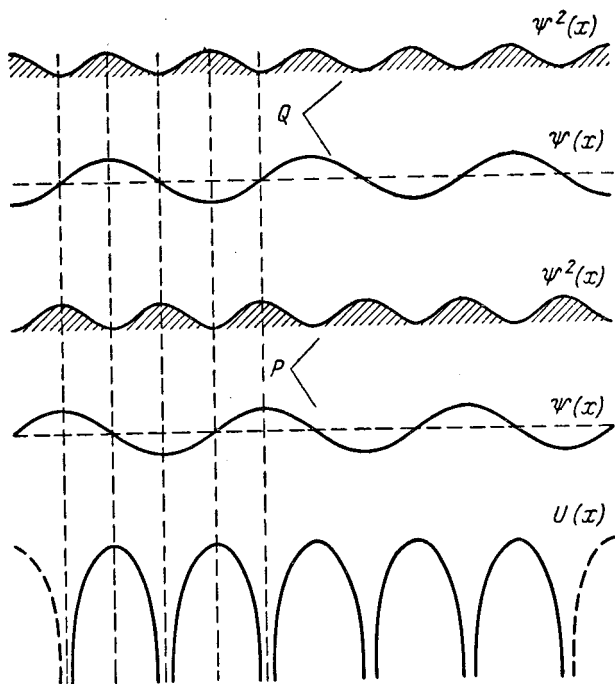


Рис. 3.3. Схема расположения волн электронной плотности, соответствующих верхнему краю валентной зоны (P) и нижнему краю свободной зоны (Q).

электрона наступает тогда, когда выполняются одновременно два условия:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{g} \quad \text{и} \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|,$$

где \mathbf{g} — любой вектор обратной решетки.

На рис. 3.4 представлена обратная решетка и показан вектор \mathbf{k} , удовлетворяющий условию (3.24). Из рисунка видно, что если за начало вектора \mathbf{k}' мы возьмем один из узлов обратной решетки O , то конец его должен лежать на прямой AB , а в пространстве — на плоскости, перпен-

дикулярной одному из векторов (OC) обратной решетки и делящей его в точке B пополам. Таким образом, все пространство обратной решетки делится этими прямыми (а в объеме — плоскостями) на области, внутри которых энергия меняется непрерывно, а на границах терпит разрыв. Эти области носят название зон Бриллюэна.

На рис. 3.5, *a* и *б* представлены первые зоны Бриллюэна для некоторых плоских и объемных решеток. В теории полупроводников часто пользуются схемой приведенных зон

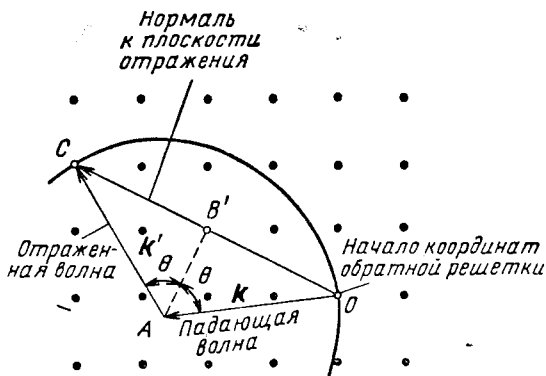


Рис. 3.4. Схема условий интерференции электронных волн.

Бриллюэна; на рис. 3.6 для линейной цепочки построена пунктиром вторая приведенная зона. Такое преобразование энергетического спектра электрона можно обосновать следующим образом: как мы уже упоминали, волновая функция электрона в периодическом поле представляет собой модулированную плоскую волну

$$\psi = u(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.27) *$$

где $u(\mathbf{r})$ удовлетворяет единственному условию:

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{g}) = u(\mathbf{r}).$$

Пусть волновая функция (3.27) соответствует состоянию d на рис. 3.6. Введем обозначение $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \frac{1}{a}$ (где a —

*) Временной множитель $e^{2\pi i \nu t}$ там, где он не нужен, будем опускать.

постоянная линейной решетки) и перепишем (3.27) в виде

$$\psi = u'(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.28)$$

где $u'(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{2\pi i \frac{\mathbf{r}}{a}}$ — также периодическая функция с периодом решетки, но $|\mathbf{k}'| < a/2$; таким образом, точка d' , описывающая электрон в состоянии (3.27), попала в первую зону Бриллюэна. Так как на $u(\mathbf{r})$ мы не накладывали ника-

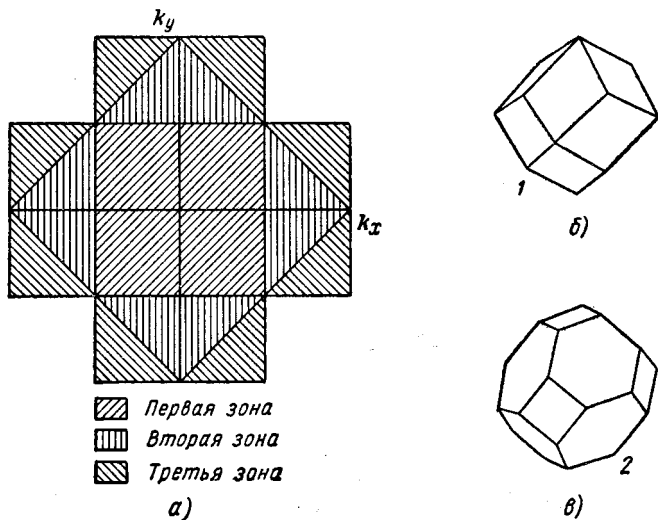


Рис. 3.5. Три первые зоны Бриллюэна для плоской квадратной решетки (а) и первые зоны Бриллюэна для кубической объемноцентрированной (б) и кубической гранецентрированной решеток (в).

ких ограничений, кроме сохраненной в $u'(\mathbf{r})$ периодичности, то оба описания электрона вполне адекватны. Очевидно, что аналогичную процедуру можно провести для любого состояния электрона и в плоском и в объемном случаях.

Как было видно из хода рассуждений, структура зон Бриллюэна ни в какой мере не связана с выбранным нами приближением, а целиком определяется геометрией обратной (а следовательно, и прямой) решетки; что касается ширины разрывов в энергетическом спектре и ширины и формы разрешенных полос, то они связаны с выбранным приближением, и поэтому применимость сделанных в этой области количественных выводов весьма ограничена; так

как в этом методе за нулевое приближение принимается волновая функция свободного электрона, а периодический потенциал учитывается затем как малое возмущение, то отсюда следует, что метод должен давать хорошие результаты в тех случаях, когда полная энергия электрона велика по сравнению с энергией связи с решеткой, т. е. он хорошо применим для электронов, энергия которых намного выше горбов U на рис. 3.1. Поэтому это приближение дает удовлетворительные результаты для возбужденных состояний

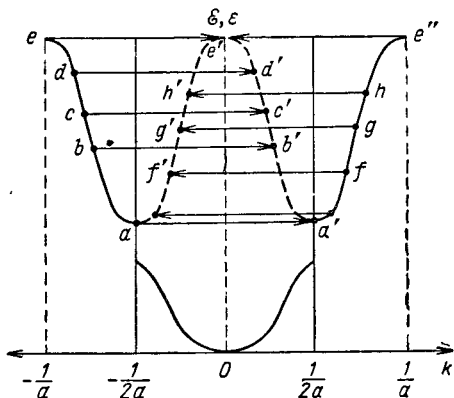


Рис. 3.6. Схема построения приведенных зон Бриллюэна.

(электронов в свободной и более высоких зонах) и в первую очередь для электронных пучков, падающих на кристалл. Для валентных электронов он может дать лишь качественно правильную картину. К этому надо добавить, что для вычисления волновых функций и энергетического спектра здесь необходимо знать Фурье-компоненты периодического потенциала. Практически это чрезвычайно сложная задача, так как вблизи ядер возмущающий потенциал очень велик и очень быстро меняется. Поэтому более удобным для вычислений является метод сильно связанных электронов, в котором за нулевое приближение принимается линейная комбинация волновых функций изолированных атомов (и тем самым автоматически учитывается вид потенциала вблизи ядра), а затем наличие других атомов учитывается как малое возмущение. К рассмотрению этого метода мы и перейдем в следующем параграфе.