

3.4. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНО СВЯЗАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Как мы выше упоминали, в методе сильной связи за нулевое приближение берется линейная комбинация атомных функций. Для того чтобы она удовлетворяла теореме Блоха (т. е. ее амплитуда обладала периодичностью решетки), возьмем ее в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{l}), \quad (3.29)$$

где $\varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{l})$ — атомная волновая функция электрона для атома, находящегося в точке \mathbf{l} .

Энергия электрона в этом состоянии в первом приближении

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \psi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{v}}{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{v}}, \quad (3.30)$$

где H — возмущенный гамильтониан (т. е. гамильтониан с учетом периодического потенциала):

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.31)$$

Выражение (3.31) можно также переписать в виде

$$H = H_0 + [U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - U_{\mathbf{a}}(\mathbf{r})] = H_0 + H_1, \quad (3.32)$$

где H_0 — гамильтониан изолированного атома и $H_1 = (U_{\mathbf{k}} - U_{\mathbf{a}})$ — возмущение, т. е. отличие потенциала в кристалле от атомного потенциала.

Если предположить, что в кристалле заметно перекрываются волновые функции электронов, принадлежащих только соседним атомам, то в (3.30) интегрирование даст члены, отличные от нуля, только для ближайших соседей; таким образом, мы получим

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{a}} - \sum \mathcal{E}(\mathbf{l}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}}, \quad (3.33)$$

где

$$\mathcal{E}(\mathbf{l}) = - \int \varphi_{\mathbf{a}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \{U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - U_{\mathbf{a}}(\mathbf{r})\} \varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.34)$$

и $\mathcal{E}_{\mathbf{a}}$ — энергетический уровень, соответствующий $\varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r})$ в изолированном атоме. Это выражение было впервые получено Блохом. Интеграл (3.34) носит название интеграла

перекрытия. Физически он характеризует вероятность перехода электрона от атома к его соседу. Величина k может меняться в пределах от 0 до $1/2 l$, что соответствует сдвигу по фазе между волновыми функциями соседних атомов от 0 до π .

Различным сдвигам по фазе соответствует различное значение ψ в промежутке между атомами, а следовательно, и различные значения интеграла перекрытия, т. е. раз-

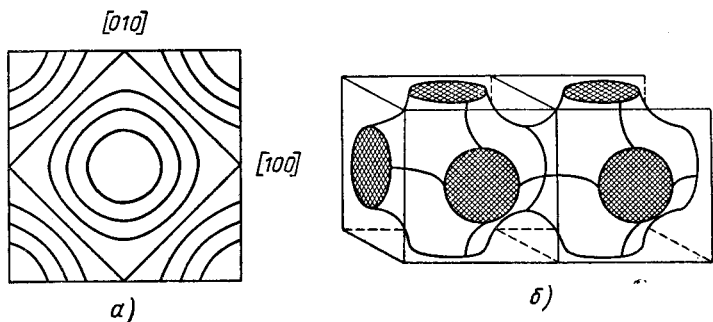


Рис. 3.7. Изоэнергетические поверхности для плоской квадратной (а) и объемной кубической (б) решетки.

личные уровни энергии. Таким образом атомные волновые функции расщепляются в зону *).

Рассмотрим в качестве примера простую кубическую решетку и предположим, что $\varphi_a(\mathbf{r})$ представляет собой s -состояние, т. е. сферически симметрична. Тогда, если ограничиться учетом в (3.30) только ближайших соседей, мы получим шесть одинаковых членов, т. е. \mathcal{E}_k будет иметь вид

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_a - \mathcal{E}(0) + 2\mathcal{E}(100) \{ \cos ak_1 + \cos ak_2 + \cos ak_3 \}. \quad (3.35)$$

На рис. 3.7, а и б представлены изоэнергетические поверхности, построенные согласно (3.35) для плоской квадратной и объемной кубической решеток.

В заключение упомянем два других приближенных метода нахождения волновых функций и энергетического спек-

*) Следует отметить, что из-за условия нормировки изменение значения ψ в промежутке между атомами влечет за собой соответствующее изменение ψ вблизи атома, что в свою очередь вызывает смещение атомных потенциалов \mathcal{E}_a .

тра электронов в кристалле в одноэлектронном приближении:

Метод ячеек. Кристалл разбивается на одинаковые многогранники плоскостями, делящими межатомные расстояния пополам; уравнение Шредингера решается для одного многогранника (ячейки), который заменяется сферой того же объема; полагая $U = -\frac{e^2}{r}$ и накладывая граничное условие, чтобы волновая функция и ее производная менялись непрерывно при переходе из одной ячейки в другую, решается уравнение Шредингера для этой ячейки.

Метод ПГВ — присоединенных плоских волн. Как видно из рис. 3.3, потенциал очень слабо меняется в промежутке между атомами, поэтому здесь можно достаточно точно описать волновую функцию плоской волной, а внутри сферы, окружающей ядро, — атомной волновой функцией и затем «сшить» на границе, т. е. наложить условие непрерывности на функцию и ее первую производную.

Существуют и другие приближенные методы, дающие, как и два предыдущих, достаточно точные результаты. При этом качественно результат для электронов в кристалле получается всегда один и тот же, энергетический спектр электрона состоит из чередующихся полос разрешенных и запрещенных значений энергии. На верхней и нижней границе каждой разрешенной полосы скорость электрона обращается в нуль, а в промежутке достигает максимума; более подробно поведение электрона в кристалле мы рассмотрим в следующем параграфе.

3.5. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ВИДЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Выше уже кратко упоминалось, что непосредственно из трансляционной симметрии кристалла вытекает ряд важных выводов относительно вида волновых функций и энергетического спектра электрона в кристалле. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Энергетический спектр электрона в периодическом поле состоит из серии n квазинепрерывных полос (зон), разделенных запрещенными промежутками.