

Глава 9. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ. I

Модель почти свободных электронов	310
Происхождение энергетической щели (311).	
Волновое уравнение для электрона в периодическом потенциальном поле	313
Функции Блоха (320). Импульс электрона в кристалле (321). Схема приведенных зон (322). Периодическая зонная схема (324).	
Приближенное решение вблизи границы зоны Бриллюэна	326
Граница зоны Бриллюэна (326). Вблизи границы зоны Бриллюэна (327).	
Число уровней в зоне	329
Металлы и диэлектрики (330).	
Резюме	332
Задачи	333
Литература	778
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
F. Приближение сильной связи для электронов в металлах	732

Настоящая глава и следующая гл. 10 не относятся к числу наиболее легких в данной книге¹⁾, но, несомненно, они самые важные. Здесь мы найдем все важнейшие новые понятия, относящиеся к квантовой теории твердых тел, а именно зоны разрешенных энергий, запрещенные зоны, поверхности Ферми, эффективные массы и дырки. Изложение базируется на основных экспериментах, используемых для нахождения формы *поверхности Ферми*, которая определяется как поверхность постоянной энергии ϵ_F в k -пространстве.

Модель свободных электронов в металле, изложенная в предыдущих главах, дает нам возможность хорошо объяснить ряд электронных свойств металлов, однако есть и другие электронные свойства твердых тел, для объяснения которых модель свободных электронов оказывается бесполезной. Эта модель не может нам помочь понять, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, другие — изоляторами или полупроводниками, электрические свойства которых резко зависят от температуры. Различие

¹⁾ Обстоятельное на полупопулярном уровне изложение теории энергетических зон см. в книге Макинтоша [1] и в статье Займана [2].

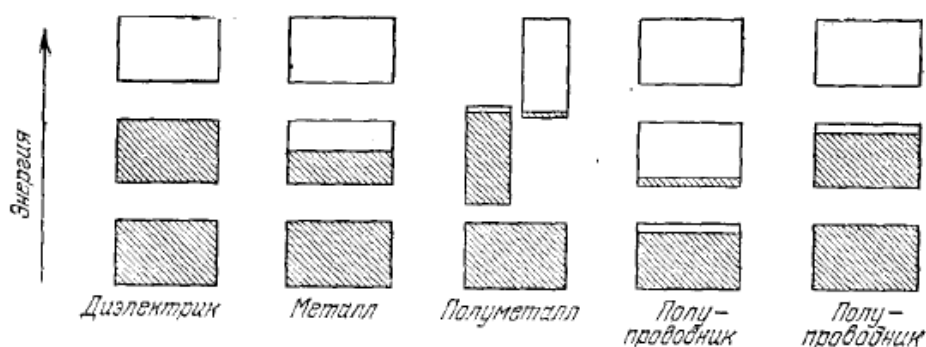


Рис. 9.1. Схема заполнения электронами разрешенных энергетических зон в диэлектрике (изоляторе), металле, полуметалле и двух типах полупроводников. Прямоугольники вдоль вертикали изображают области разрешенных значений энергии. Штриховкой показаны области, заполненные электронами.

в значениях электросопротивления у нормальных металлов, с одной стороны, и у диэлектриков, с другой, — просто поразительно: при низких температурах сопротивление чистого металла может быть порядка 10^{-10} Ом·см, а сопротивление хорошего изолятора может достигать огромной величины порядка 10^{22} Ом·см. Мак-Миллан (E. M. McMillan) отметил, что наблюдаемый интервал значений сопротивления (10^{32}), по-видимому, является самым широким, поскольку ни одна физическая величина, характеризующая свойства твердых тел, такого разброса значений не имеет.

Любое твердое тело содержит электроны; главным вопросом, относящимся к электрической проводимости, является вопрос о том, как электроны реагируют на приложение внешнего электрического поля. Мы узнаем, что электроны в кристалле распределены по энергетическим полосам (зонам) (см. рис. 9.1), разделенным областями значений энергии, в которых ни одно подобное волне электронное энергетическое состояние (орбиталь) не является разрешенным. Такие области «запрещенных» энергий называют *энергетическими щелями* или *запрещенными зонами*, и, как будет показано, они возникают в результате взаимодействия волн электронов проводимости с ионными остовами кристалла. Кристалл ведет себя как диэлектрик (изолятор), если число электронов проводимости в нем таково, что разрешенные энергетические зоны либо целиком заполнены, либо пусты, поскольку в этом случае электроны не могут перемещаться под действием электрического поля. Кристалл ведет себя как металл, если одна или две зоны заполнены частично, скажем, от 10 до 90%. Кристалл является полупроводником или полуметаллом¹⁾, если одна или две зоны лишь в малой сте-

¹⁾ В полуметаллах (таких, как висмут) при абсолютном нуле одна зона почти целиком заполнена, а другая почти пуста, тогда как чистый полупроводник при абсолютном нуле становится изолятором (не проводит тока). См. гл. 11.

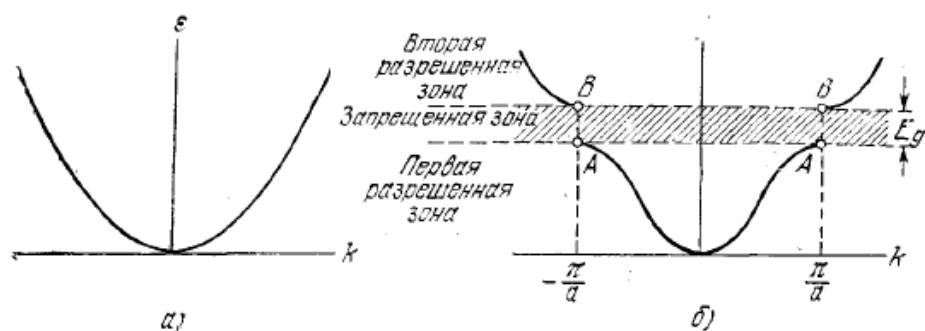


Рис. 9.2. а) График зависимости энергии ϵ от волнового вектора k для свободных электронов. б) График зависимости энергии от волнового вектора электрона в моноатомной линейной цепочке (одномерной решетке) с расстоянием между атомами (постоянной решетки), равным a . Показана энергетическая щель (запрещенная зона) E_g , обусловленная первым брэгговским отражением при $k = \pm\pi/a$. Другие энергетические щели образуются при $k = \pm n\pi/a$ (здесь n — целые числа, $n > 1$). Аналогичная схема для рентгеновских лучей дана в Приложении А (рис. А.1).

пени заняты электронами или, наоборот, заполнены почти целиком.

Чтобы уяснить различие между диэлектриками (изоляторами) и проводниками, необходимо дополнить модель свободных электронов учетом того обстоятельства, что твердые тела обычно обладают периодической атомной структурой (кристаллической решеткой). Наиболее важное обусловленное этим фактом новое свойство твердого тела есть возможность возникновения энергетической щели. Мы встретимся также и с другими весьма замечательными свойствами электронов в кристаллах. При воздействии на электроны внешних электрического или магнитного полей электроны ведут себя так, как если бы они обладали некоторой эффективной массой m^* , которая может оказаться как больше, так и меньше массы свободного электрона и даже быть отрицательной.

Согласно модели свободных электронов разрешенные значения энергии распределены непрерывно от нуля до бесконечности; энергетический спектр (см. гл. 7) описывается формулой

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (9.1)$$

Если наложить периодические граничные условия, считая блок периодичности кубом со стороной L , то, как и в случае (7.12), имеем для компонент волнового вектора k следующий набор значений:

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (9.2)$$

Волновые функции свободных электронов имеют вид плоских волн:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (9.3)$$

Это бегущие волны, несущие импульс $p = \hbar k$.

Мы знаем, что характерной особенностью распространения этих волн в кристалле является брэгговское отражение. Брэгговское отражение имеет место для электронных волн в кристаллах; оно приводит к появлению энергетических щелей¹⁾, т. е. возможно появление определенных областей энергии, для которых не существует решений уравнения Шредингера, имеющих волновой характер (см. рис. 9.2). Эти энергетические щели играют решающую роль в вопросе о том, к какому типу твердых тел относится данный кристалл — к диэлектрикам или к металлам (проводникам).

МОДЕЛЬ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Зонная энергетическая структура кристалла в большинстве случаев может быть описана на основе модели почти свободных электронов, в которой на электроны в разрешенной зоне действует лишь возмущающее слабое поле периодического потенциала ионных остовов. На основе этой модели часто можно объяснить как общие черты зонной структуры, так и тонкие детали формы наблюдаемых поверхностей Ферми. Мы также укажем на те случаи, когда зонная трактовка неприменима. Но она качественно позволяет найти ответ почти на все вопросы, касающиеся поведения электронов в металле.

Причины применимости модели в этом случае обсуждаются в гл. 10 в связи с введением понятия псевдопотенциала. В педагогических целях часто описывают другую модель, это известная весьма изящная модель Кронига — Пенни, но она, увы, далека от реальности. (Она описана в гл. 11 второго издания настоящей книги.)

Попытаемся, например, понять физические причины наличия запрещенных зон, рассматривая для начала простую модель кристалла в виде линейной цепочки атомов (одномерной решетки), расположенных на расстоянии a один от другого (a — постоянная решетки). Участок зонной структуры, относящийся к области низких энергий, показан схематически на рис. 9.2 для полностью свободных электронов (рис. 9.2, а) и почти свободных (слабо связанных) электронов (рис. 9.2, б), для которых имеется энергетическая щель (запрещенная зона) при $k = \pm\pi/a$. Условие Брэгга для электронов имеет вид $(k + G)^2 = k^2$ и описывает дифракцию электронных волн с волновым вектором k ; в одномерном случае условие Брэгга дает следующий набор значений k :

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a, \quad (9.4)$$

¹⁾ Энергетическая щель для электронов является прямым аналогом области запрещенных частот для рентгеновских лучей (см. Приложение А, рис. А.1).

где $G = \pm 2n\pi/a$ — обратная длина (в общем случае — вектор обратной решетки), n — целое число. Первые отражения (и первая энергетическая щель) имеют место при $k = \pm\pi/a$ ($n = 1$); последующие энергетические щели отвечают другим значениям n , соответствующим $n > 1$ в (9.4). Отражение при $k = \pm\pi/a$ получается, когда электронная волна от данного атома линейной цепочки интерферирует с волной от атомов, являющихся его ближайшими соседями. Разность фаз между двумя волнами равна как раз $\pm 2\pi$ для этих двух значений k . Интервал значений k между $-\pi/a$ и π/a называется *первой зоной Бриллюэна* (для одномерной монокристаллической решетки; см. гл. 2).

При $k = \pm\pi/a$ волновые функции электрона уже не являются бегущими волнами вида $e^{i\pi x/a}$ и $e^{-i\pi x/a}$, как это было в модели свободных электронов. Ниже будет показано, что решения при этих частных значениях k представляют собой совокупности *равного* числа волн, распространяющихся вправо и влево, т. е. являются стоячими волнами. А пока приведем лишь некоторые качественные соображения. Когда условия Брэгга удовлетворяются, можно сказать, что волна, бегущая в одном направлении, испытывает брэгговское отражение, распространяется затем в противоположном направлении. Каждое последующее брэгговское отражение вновь обращает направление распространения волны. Единственной независимой от времени картиной, отвечающей такой ситуации, является картина образования стоячих волн. Из бегущих волн $e^{i\pi x/a}$ и $e^{-i\pi x/a}$ мы можем сформировать две различные стоячие волны, а именно:

$$\begin{aligned}\psi(+)&= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos \frac{\pi x}{a}, \\ \psi(-)&= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin \frac{\pi x}{a}.\end{aligned}\tag{9.5}$$

Стоячие волны состоят из бегущих — правых и левых в равных долях. Индексы (+) и (−) у стоячих волн означают соответственно четную (не изменяющую знака) и нечетную (изменяющую знак) функции при замене x на $-x$. Мы не нормировали функции (9.5).

Происхождение энергетической щели. Две стоячие волны $\psi(+)$ и $\psi(-)$ отвечают группировке электронов в различных по отношению к ионам областях пространства, и, следовательно, эти две волны имеют различные значения потенциальной энергии. Это обстоятельство и является причиной существования энергетической щели. Напомним, что в квантовой механике плотность вероятности $\rho(x)$ нахождения частицы в точке x равна $|\psi(x)|^2$. Для чисто бегущих волн функция $\psi \sim e^{ikx}$ и, следовательно, $\rho = e^{ikx} \cdot e^{-ikx} = 1$, т. е. плотность заряда — постоянная величина. Но для линейной комбинации плоских волн плотность заряда уже не будет постоянной. Рассмотрим, например, стоячую

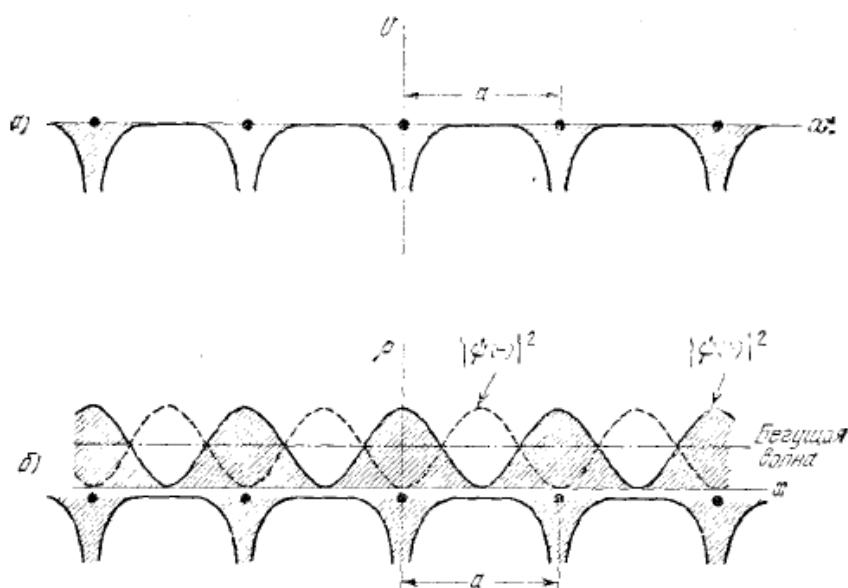


Рис. 9.3. а) Изменение потенциальной энергии электрона проводимости в поле ионных остовов в линейной цепочке. б) Распределение плотности вероятности $\rho \sim |\psi|^2$ для волновых функций $\psi(-)$ и $\psi(+)$ электрона в линейной цепочке; $|\psi(-)|^2 \sim \sin^2(\pi x/a)$, $|\psi(+)|^2 \sim \cos^2(\pi x/a)$. Штрих-пунктирной горизонтальной прямой показана (постоянная) плотность вероятности, соответствующая бегущей волне ($|\psi|^2 \sim \text{const}$). Волновая функция $\psi(+)$ дает пучности плотности электрического заряда в точках, соответствующих центрам (положительных) ионов, понижая тем самым потенциальную энергию относительно уровня ее среднего значения, отвечающего бегущей волне. Волновая функция $\psi(-)$ дает пучности плотности заряда в областях между ионами, сдвигая их от центров ионов и повышая тем самым потенциальную энергию относительно уровня для бегущей волны. Описанная схема — ключ к пониманию происхождения энергетической щели.

волну $\psi(+)$ в (9.5); для плотности ρ в этом случае получим:

$$\rho(+)=|\psi(+)|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта функция описывает скопление отрицательного заряда на положительных ионах или вблизи них¹⁾, т. е. в областях $x=0, a, 2a, \dots$, где потенциальная энергия — наименьшая. На рис. 9.3, а схематически изображен ход изменения электростатической потенциальной энергии электрона проводимости в периодическом поле положительных ионных остовов в монокристаллической линейной цепочке. Ионные остовы несут положительный заряд, поскольку цепочка состоит из атомов металла, каждый из которых потерял один или более валентных электронов, которые занимают уровни зоны проводимости. Потенциальная энергия любого электрона в поле положительного иона отрицательна, т. е. соответствует притяжению. На рис. 9.3, б схематически

¹⁾ Начало координат для оси x считаем совпадающим с центром одного из ионов.

изображено распределение электронной плотности в стоячих волнах $\psi(+)$ и $\psi(-)$; для сравнения штрих-пунктирной горизонтальной линией показана электронная плотность для бегущей волны. В стоячей волне $\psi(-)$ для плотности вероятности имеем:

$$\rho(-) = |\psi(-)|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта функция описывает такое распределение электронов, при котором они располагаются преимущественно в областях, соответствующих серединам расстояний между ионами, т. е. вне ионных остовов. При расчете средней потенциальной энергии для каждого из описанных трех случаев распределения электронной плотности следует ожидать, что в случае $\rho(+)$ средняя потенциальная энергия будет меньше, чем для бегущих волн, в то время как для $\rho(-)$ она соответственно больше. Если средние значения потенциальной энергии для $\rho(+)$ и $\rho(-)$ различаются на величину E_g , то существует энергетическая щель шириной E_g (см. рис. 9.2). Волновая функция $\psi(+)$ (ниже энергетической щели) отвечает на рис. 9.2 точкам A , а волновая функция $\psi(-)$ (выше энергетической щели) — точкам B .