

Раздел 6 Квантовые свойства твердых тел и наноструктур

Лекция 23 Основы зонной теории кристаллов

1. Кристаллическая структура; типы связей в кристаллах
2. Колебания решетки. Фононы
3. Основные представления зонной теории; энергия Ферми

Твёрдыми телами называют тела, для которых характерно постоянство формы и объема при неизменных физических условиях. Твёрдое состояние вещества реализуется при настолько сильном взаимодействии между молекулами (атомами, ионами), что энергия связи молекул значительно превышает энергию их теплового движения.

Различают кристаллические и аморфные твердые тела.

Кристаллы (в греческом языке «*krystallos*» означает лёд) – твёрдые тела, обладающие трехмерной периодической атомной структурой и при кристаллизации в равновесных условиях имеющие естественную форму правильных симметричных многогранников.

Кристаллы ограничены плоскими, упорядоченно расположенными друг относительно друга гранями, сходящимися в рёбрах и вершинах. Внешние грани кристалла образуют друг с другом постоянные углы, величина которых зависит от типа симметрии в расположении атомов в кристалле. Как следствие – монокристаллы разных веществ отличаются по внешнему виду, или *габитусу*, и часто кристаллическое вещество можно идентифицировать по внешнему виду его отдельного кристалла.

При температурах ниже точки плавления кристаллическое состояние является устойчивым состоянием всех кристаллических тел. Точки равновесного положения составляющих кристалл атомов, молекул или ионов называют *узлами кристаллической решётки*.

Большинство кристаллических твердых тел является *поликристаллами* – для таких тел характерна мелкокристаллическая структура, они состоят из большого числа сросшихся мелких, хаотически расположенных кристаллов (кристаллических зёрен, кристаллитов).

Для кристаллических веществ характерно большое число вариаций их физических свойств, обусловленных симметрией строения и анизотропией кристаллов. До начала XX века область использования монокристаллов ограничивалась почти исключительно ювелирной промышленностью. С начала 20-х годов XX века возникла потребность в массовом производстве качественных, бездефектных монокристаллов в целях их применения в науке и технике – как отрасль промышленности возникло выращивание кристаллов с заданными свойствами. На использовании своеобразных свойств кристаллов базируются и развиваются такие отрасли науки и техники как электроника, в том числе квантовая, кристаллооптика, нелинейная оптика, лазерная физика и техника и др.

По характеру сил взаимодействия, типу связи и в зависимости от того, какие частицы расположены в узлах кристаллической решётки, различают кристаллы следующих типов:

- металлы;
- ионные кристаллы;
- ковалентные (атомные) кристаллы;
- молекулярные кристаллы;
- кристаллы с водородными связями.

Металлами являются натрий, кальций, алюминий, железо и др. Средняя концентрация атомов в металлах порядка 10^{28} м^{-3} . При сближении атомов, находящихся в начале каждого периода системы элементов Д.И. Менделеева, валентные электроны покидают свои атомы и мигрируют по кристаллу, образуя электронный газ в металле. Эти электроны называют электронами проводимости. Отделение электронов от внешних оболочек атомов, несмотря на необходимость энергетических затрат, влечёт за собой уменьшение полной энергии металла, что подтверждается самим фактом существования электронов проводимости в металле. Концентрация электронов существенно выше среднего её значения вблизи узлов кристаллической решетки – в области, где движутся электроны внутренних оболочек атомов.

Так как взаимодействие коллективизированных электронов преимущественно электростатическое, они удерживают в кристаллической структуре положительно заряженные ионы – силы притяжения при определённом периоде решетки уравнивают силы электростатического отталкивания ионов, и возникает устойчивая металлическая решетка кристалла – структурные элементы металла удерживаются в положениях равновесия (в узлах кристаллической решётки). Возникающую при этом связь между атомами металла называют *металлической связью*. Энергия связи в металлах составляет сотни кДж/моль (например, 110 кДж/моль у натрия и 390 кДж/моль у железа).

Металлы отличаются высокой теплопроводностью и электрической проводимостью, специфическим металлическим блеском, особыми механическими свойствами, в силу которых они поддаются ковке и штамповке.

Ионные кристаллы (хлористый натрий, фторид лития, оксиды металлов, сульфиды, карбиды, селениды и др.) характеризуются *ионной (гетерополярной)* связью между правильно чередующимися в узлах кристаллической решетки положительными и отрицательными ионами. Ионы образуются вследствие перехода электрона от атома, который легко теряет его, превращаясь в положительный ион, к другому атому, который превращается в отрицательный ион. Распределение электронов в окрестности каждого иона близко к сферически симметричному и слабо нарушается в области соприкосновения соседних ионов. Энергия связи составляет ~ 1 МДж/моль (например, у LiF она равна 750 кДж/моль, у NaCl –

764 кДж/моль). Характерными свойствами ионных кристаллов являются: высокая температура плавления, большие значения удельной теплоты сублимации, интенсивные полосы поглощения в инфракрасной области, низкая электрическая проводимость и теплопроводность при низких температурах. При высоких температурах им свойственна значительная ионная проводимость.

Ковалентные (атомные) кристаллы (углерод, кремний, германий, теллур и др.) имеют кристаллическую решетку, характерную для полупроводников и многих органических твердых тел. Кристаллы такого типа образуются из лёгких элементов средних столбцов периодической системы и характерны для некоторых металлов и интерметаллических соединений. Химическая связь между нейтральными атомами – *гомеополярная* связь – обусловлена квантово-механическим обменным взаимодействием и возникает в результате обобществления валентных электронов. Для таких кристаллов типично такое строение решётки, при котором число ближайших атомов, окружающих рассматриваемый атом, равно валентности элемента. Плотность электронного облака обобществлённых электронов между атомами очень быстро изменяется при изменении расстояния между ядрами, поэтому силы взаимодействия при ковалентной связи обычно достаточно велики. Энергия связи составляет 700 – 1200 кДж/моль (например, энергия связи у алмаза – типичного ковалентного кристалла – 710 кДж/моль). Основные свойства ковалентных кристаллов – высокая температура плавления и высокая удельная теплота сублимации, высокая твёрдость и механическая прочность, низкая электрическая проводимость чистых образцов при низких температурах, высокие значения показателя преломления.

Молекулярные кристаллы (Ar , CH_4 , парафин, почти все органические кристаллы и многие другие твёрдые органические соединения) представляют слабо связанные агрегаты молекул, локализованных в узлах кристаллической решётки, между которыми связь осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса, в основном дисперсионных. Молекулярная связь – единственно возможный тип связи в кристаллах, образованных из атомов инертных газов. Потенциальная энергия связи составляет ~ 10 кДж/моль (например, у Ar 7,5 кДж/моль, у CH_4 – 10 кДж/моль). Основные свойства молекулярных кристаллов – низкая температура плавления, кипения и возгонки, сильная сжимаемость и плотная упаковка молекул в решётке. Инертные газы, превращаясь в твердое тело, образуют плотноупакованную кубическую структуру.

Примерами кристаллов с водородными связями являются лёд, HF и др. Водородная связь возникает, когда между электроотрицательными

атомами (атомами, обладающими большим сродством к электрону¹, например, *O*, *N*, *F*) находится атом водорода *H*.

Электрон в атоме водорода слабо связан с протоном, поэтому электронная плотность смещается к атому с более высоким сродством к электрону, а степень экранирования протона атома водорода уменьшается, что способствует сближению электроотрицательных атомов соседних молекул. Водородная связь характеризуется энергией ~ 20 кДж/моль. Подобная связь реализуется между молекулами воды. Вместе с притяжением молекул H_2O , обусловленным наличием у них дипольных моментов, водородная связь обеспечивает особые свойства воды и льда при температуре близкой к $4^\circ C$. Водородная связь осуществляется между белковыми молекулами, обеспечивая их специфическую геометрию, и имеет большое значение в процессе полимеризации – в образовании групп однотипных молекул.

В реальных ситуациях чаще всего реализуются одновременно несколько типов связей. Обычно из этих связей удаётся выделить ту, которая доминирует над остальными. В соответствии с тем, какого типа связь между атомами преобладает, образуются ионные (например, *KCl*, *LiF*, *CsI*) или ковалентные (например, *C*, *Si*, *S*) кристаллы. В ряду одинаковых по структуре кристаллов (например, в ряду *SiC*, *AlP*, *ZnS*, *AgI*) наблюдается постепенное и значительное усиление полярности (ионности) связи.

Между кристаллическим строением твердых тел и их химическим составом существуют связи, исследуемые в кристаллохимии. Всякое химически индивидуальное вещество характеризуется определенными элементами симметрии кристаллов. Важнейшими положениями кристаллохимии являются:

– сходство формы кристаллов у веществ с аналогичным химическим строением (изоморфизм);

– возможность существования нескольких кристаллических форм для твёрдых тел одного химического состава, каждая из которых устойчива в различных условиях (полиморфизм).

В развитии кристаллохимии и всего учения о кристаллических твёрдых телах большое значение имеет рентгеноструктурный анализ. На его основе установлено, что каждый структурный элемент кристалла (атом, ион) имеет определенную «сферу действия» и расстояния между атомами в кристаллах являются суммами радиусов их сфер действия. Так, структура ионных кристаллов существенно зависит от соотношения ионных радиусов.

Вследствие закономерности и симметрии структуры кристаллов они однородны и анизотропны. Причиной анизотропии является то, что расстояния и силы связи между частицами в различных направлениях в кристалле неодинаковы. Частным проявлением анизотропии является

¹ **Сродство к электрону** – энергия, которая выделяется в процессе присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии, т.е. в процессе превращения атома в отрицательный ион.

наличие у кристаллов плоскостей спайности². Анизотропия свойств проявляется и при росте кристаллов – в различных направлениях скорость роста кристалла неодинакова; это проявляется во внешней форме кристалла. Подробное описание свойств кристаллов с учётом их симметрии можно найти в учебных пособиях и научной литературе по кристаллофизике и кристаллохимии, а описание свойств симметрии и классификацию кристаллов на основе элементов симметрии – в курсах кристаллографии.

Один из основных видов внутренних движений твёрдого тела – колебания его кристаллической решётки. Составляющие твёрдое тело частицы (атомы, ионы, молекулы) совершают колебания около положения равновесия – узлов кристаллической решётки. Амплитуда колебаний тем больше, чем выше температура, но всегда существенно меньше постоянной решётки. Если амплитуда колебаний превышает некоторое критическое значение, кристаллическая структура разрушается – начинается плавление кристаллического твёрдого тела. Понижение температуры, наоборот, сопровождается уменьшением амплитуды колебаний, но полного прекращения колебаний не происходит даже при абсолютном нуле температуры. Полное прекращение колебаний при $T = 0 \text{ K}$ запрещено законами квантовой механики (это противоречило бы соотношениям неопределённости – одновременно точно были бы известны координаты и импульс частиц). При $T = 0 \text{ K}$ атомы совершают так называемые нулевые колебания, характеризующиеся малой энергией. Поэтому при понижении температуры все жидкости затвердевают. Исключением из них является жидкий гелий, который при $T = 0 \text{ K}$ затвердевает только при повышенном давлении.

На колебания кристаллической решётки могут налагаться звуковые колебания, обусловленные распространением в кристалле упругих волн, возникающих вследствие внешнего воздействия (однократного удара или воздействия периодической внешней силы).

Под колебаниями атомов и ионов понимают колебания массивных по сравнению с электронами атомных ядер. В таком приближении, называемом *адиабатическим*, можно считать, что энергия кристалла зависит только от координат ядер.

В результате совместного действия сил притяжения и отталкивания между частицами, а также вследствие отсутствия полной периодичности в расположении частиц в реальном кристалле колебания не являются гармоническими. В условиях, когда амплитуды колебаний малы, их можно описывать как гармонические.

Гармоническим (квазиупругим) колебаниям соответствует квадратичная зависимость энергии взаимодействия частиц $U(x)$ от величины смещения x от положения равновесия. Агармоничность колебаний

² Спайностью называют способность кристаллов раскалываться по плоскостям, параллельным действительным или возможным граням, под действием механических сил. Некоторые кристаллы – в соответствии с их симметрией – могут раскалываться в одном направлении (слюда, гипс), в двух (ортоклаз, пироксены), трёх (галит, кальцит) и более чем в трёх (флюорит) направлениях.

учитывается посредством введения в выражение для энергии взаимодействия следующих после квадратичного членов разложения в ряд функции $U(x)$ по степеням x :

$$U(x) = U_0 + \beta_0 \frac{x^2}{2} - b \frac{x^3}{3},$$

где U_0 – значение U при $x = 0$, β_0 – коэффициент квазиупругой силы, b – коэффициент ангармоничности.

Одним из макроскопических проявлений ангармоничности тепловых колебаний частиц кристаллической решетки является тепловое расширение твёрдого тела. Коэффициент линейного расширения связан с коэффициентом ангармоничности b соотношением $\alpha_l = \frac{x}{r_0 T} = \frac{bk}{\beta_0^2} \cdot \frac{1}{r_0}$, где k – постоянная

Больцмана, r_0 – равновесное расстояние между соседними частицами твёрдого тела.

Передача энергии связанных колебаний ядер в кристаллических диэлектриках имеет основное значение в механизме теплопроводности. В первом приближении этот процесс можно представить в виде распространения в кристалле набора гармонических упругих волн, имеющих различные частоты ν_i . В квантовой теории этим волнам сопоставляются квазичастицы – *фононы* – с энергиями $\varepsilon = h\nu_i = \hbar\omega(\vec{k})$ и квазиимпульсами $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, модуль которых $p = \frac{h\nu_i}{v}$, где v – скорость упругих волн (скорость звука) в кристалле, ω – циклическая частота колебаний атомов, \vec{k} – квазиволновой вектор.

Колебательная энергия кристалла приблизительно равна сумме энергий фононов. В колебательную энергию кристалла не принято включать энергию нулевых колебаний решётки. Число тепловых фононов тем больше, чем выше температура кристалла T . Среднее число фононов данного типа, имеющих энергию ε , определяется по формуле Планка:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1},$$

которая совпадает с функцией распределения по энергиям частиц газа, подчиняющихся статистике Бозе – Эйнштейна при химическом потенциале ³ $\mu = 0$. Это – одно из подтверждений того, что фононы являются бозонами.

³ Химический потенциал μ — один из термодинамических параметров системы, а именно энергия добавления одной частицы в систему без совершения работы.

На основе представлений о фононах как квантах энергии, соответствующих квазиупругим колебаниям узлов кристаллической решетки, удалось определить многие важные физические параметры кристаллов и объяснить механизм физических явлений, в частности, эти представления оказались плодотворными при объяснении теплового расширения твердых тел, их теплопроводности и теплоёмкости.

В соответствии с так называемым *приближением сильной связи*, из соотношения неопределённостей для энергии и времени следует образование зонного энергетического спектра для кристалла. В изолированном атоме, вследствие конечности времени жизни электрона в возбужденном состоянии ($\tau \sim 10^{-8}$ с), естественная ширина энергетического уровня $\Delta E \sim \frac{\hbar}{2\tau} \approx 10^{-7}$ эВ.

В кристалле валентные электроны атомов, слабее связанные с ядром, чем внутренние электроны, могут покидать сферу действия одного атома и переходить к другому вследствие туннельного эффекта. При этом τ существенно уменьшается, и энергетические уровни таких *коллективизированных электронов* расширяются в зоны (полосы) разрешенных значений энергии.

При увеличении энергии электрона ширина разрешенных зон увеличивается. Это связано с тем, что с увеличением энергии электронам легче проникать через потенциальные барьеры, и наличие потенциальных барьеров всё меньше сказывается на движении электронов. При $ka \rightarrow \infty$ электрон ведет себя как свободный.

Доля ν электронов, в единицу времени преодолевающих потенциальный барьер прямоугольной формы, равна

$$\nu = \frac{\nu}{d} D,$$

где ν – скорость электрона в атоме, d – линейный размер атома, D – прозрачность барьера. Принимая в соотношении неопределённостей среднее время жизни электрона у данного атома $\tau \approx 10^{-15}$ с, получим оценочное значение неопределённости энергии $\Delta E \approx 1$ эВ. Таким образом, в кристалле вместо узкого энергетического уровня $E(n,l)$ валентного электрона изолированного атома образуется зона разрешенных значений энергии шириной ≈ 1 эВ.

Вероятности туннельных переходов в кристалле для электронов внутренних оболочек атомов ничтожно малы. Эти электроны остаются в кристалле прочно связанными со своими атомами, и их энергетические уровни – столь же узкими, как и в изолированном атоме.

Физически происхождение зонной структуры энергетического спектра электронов в кристалле связано с образованием кристалла из многих атомов, каждый из которых в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром. При объединении атомов в кристалл последний можно трактовать как гигантскую молекулу, в которой электроны всех атомов обобществлены и которую следует рассматривать как единую

$$\varepsilon_F = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \cdot \left[\frac{3N}{(2S+1)4\pi} \right]^{2/3}, \quad (23.1)$$

где m и S – масса и спиновое квантовое число частицы соответственно. Величина

$$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F} = 2\pi\hbar \cdot \left[\frac{3N}{(2S+1)4\pi} \right]^{1/3} \quad (23.2)$$

называется ферми-импульсом. При $T = 0$ К все состояния с импульсами $p < p_F$ заняты, а состояния с $p > p_F$ свободны. Величина $v_F = p_F/m$ называется ферми-скоростью, или граничной скоростью и определяет верхнюю границу скорости фермионов при $T = 0$ К.

Изоэнергетическая поверхность, соответствующая энергии Ферми: $\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_F$, называется *поверхностью Ферми*.

Понятие об энергии Ферми используется в физике твердого тела, в ядерной физике, в астрофизике и т.д. Величина энергии Ферми существенно зависит от физических свойств системы. В металлах обычно $\varepsilon_F/k \sim 10^5$ К, в полупроводниках $\sim 10^2$ К, в ${}^3\text{He}$ – около 1 К, а в звёздной материи величина ε_F/k может достигать миллионов кельвин.

Рассмотрим квантово-механическое описание состояний электронов в кристалле. Электроны взаимодействуют между собой и движутся в трёхмерном периодическом поле, создаваемом кристаллической решёткой кристалла, в узлах которой находятся неподвижные ядра атомов. Точное решение такой задачи невозможно. Его заменяют решением приближённой задачи (*приближение Хартри – Фока*) о движении одного электрона в стационарном потенциальном поле $U(\vec{r})$ атомных ядер и всех остальных электронов. Это поле называют *самосогласованным полем*.

Основы теории движения электрона в самосогласованном поле кристалла созданы немецким физиком Ф. Блохом (1928 г.) и французским физиком Л. Бриллюэном (1930 г.).

Так как в результате решения соответствующей квантовомеханической задачи оказалось, что спектр энергий электрона состоит из чередующихся зон (полос) разрешённых и запрещённых энергий, то описание движения электрона в стационарном потенциальном поле атомных ядер и всех остальных электронов получило название зонной теории твёрдых тел.

В основе зонной теории лежит так называемое *одноэлектронное приближение*, которое базируется на следующих упрощениях:

1) атомные ядра в узлах идеальной кристаллической решётки неподвижны (их масса велика по сравнению с массой электронов);

2) электрон движется в поле периодического потенциала $U(\vec{r})$, которое является суперпозицией полей, создаваемых ядрами и остальными

электронами, и зависит от пространственных координат точки (от радиус-вектора \vec{r});

3) это периодическое поле обладает трансляционной инвариантностью:

$$U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r}), \quad (23.3)$$

где \vec{R}_n – вектор, определяющий положение n -го узла кристаллической решетки.

В такой модели для волновой функции электрона в решётке выполняется *теорема Блоха*:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (23.4)$$

где $u_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = u_k(\vec{r})$, \vec{k} – волновой вектор электрона. Это означает, что $\psi_k(\vec{r})$ имеет вид волновой функции свободного электрона, амплитуда которой модулирована в пространстве и период модуляции равен постоянной решётки. Волновая функция в соседних ячейках отличается фазовым множителем $\exp(i\vec{k}\vec{r})$. Поэтому после нахождения $u_k(\vec{r})$ в пределах одной ячейки можно определить волновую функцию для всего кристалла.

Спектр энергии электронов можно определить, подставляя волновую функцию в виде (23.4) в стационарное уравнение Шрёдингера

$$\Delta\psi_k(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E_k - U(\vec{r})] \psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (23.5)$$

и учитывая те или иные граничные условия.

Основные свойства решений уравнения Шрёдингера (23.5) при условии (23.4) легко выяснить, рассматривая одномерную модель кристалла Кронига – Пенни (рисунок 23.2) – одномерную последовательность прямоугольных потенциальных барьеров и ям.

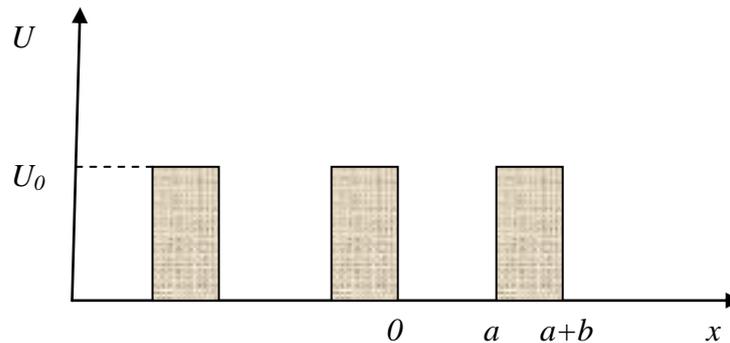


Рисунок 23.2 – Потенциальные ямы и барьеры в одномерной модели кристалла Кронига – Пенни

Для одномерного периодического потенциала Кронига – Пенни уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U] \psi = 0, \quad (23.6)$$

где $U = 0$ в каждой потенциальной яме и $U = U_0$ – в каждом потенциальном барьере.

Будем искать решение уравнения (23.6) в виде

$$\psi_k = \varphi_k(x) \exp(ikx), \quad (23.7)$$

где $\varphi_k(x)$ – функция, удовлетворяющая условию

$$\varphi_k(x) = \varphi_k(x + a + b). \quad (23.8)$$

Подставляя (23.7) в (23.6), получим

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + 2ik \frac{d\varphi}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_k - U) \varphi = 0, \quad (23.9)$$

где

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (23.10)$$

В потенциальной яме, где $U = 0$ (например, при $0 < x < a$) решение уравнения (23.9) имеет вид:

$$\varphi_k(x) = A \exp[i(\kappa - k)x] + B \exp[-i(\kappa + k)x], \quad (23.11)$$

где введено обозначение

$$\kappa^2 = 2mE/\hbar^2. \quad (23.12)$$

В области потенциального барьера (например, в интервале значений $a < x < a + b$) решение может быть записано в следующем виде:

$$\varphi_k(x) = C \exp(\beta - ik)x + D \exp(\beta + ik)x, \quad (23.13)$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U - E)}. \quad (23.14)$$

Постоянные A , B , C и D выберем так, чтобы функция φ и её производные $\frac{d\varphi}{dx}$ были непрерывны на границах областей с различной потенциальной энергией. С учётом этих граничных условий и условия периодичности функции φ получим систему уравнений

$$\begin{aligned} A + B &= C + D; \\ i(\kappa - k)A - i(\kappa + k)B &= (\beta - ik)C - (\beta + ik)D; \end{aligned}$$

$$A \exp[i(\kappa - k)a] + B \exp[-i(\kappa + k)a] = C \exp[-(\beta - ik)b] + D \exp[(\beta + ik)b];$$

$$\begin{aligned} i(\kappa - k)A \exp[i(\kappa - k)a] - i(\kappa + k)B \exp[-i(\kappa + k)a] &= \\ = (\beta - ik)C \exp[-(\beta - ik)b] - (\beta + ik)D \exp[(\beta + ik)b] \end{aligned} \quad (23.15)$$

Чтобы существовали нетривиальные решения системы уравнений (23.15) относительно коэффициентов A , B , C , D , её главный детерминант должен быть равен нулю. Если это условие выполнено, то имеет место соотношение

$$\frac{\beta^2 - \kappa^2}{2\kappa\beta} sh\beta b \sin \kappa a + ch\beta b \cos \kappa a = \cos \kappa(a+b), \quad (23.16)$$

в котором связаны между собой энергия E и значение волнового числа k . Из выражения (23.16) принципиально возможно определить энергию как функцию от k , то есть найти $E = E(k)$ или, наоборот, рассчитать k , соответствующее определённому значению энергии, то есть получить функцию $k = k(E)$.

Наиболее характерной особенностью соотношения (23.16) является то, что энергия – неоднозначная функция волнового числа k . Для анализа этого обстоятельства целесообразно рассмотреть предельный случай, когда ширина потенциального барьера стремится к нулю ($b \rightarrow 0$), а высота его стремится к бесконечности ($U_0 \rightarrow \infty$) – так, чтобы площадь $U_0 b$ (см. рисунок 23.2) оставалась постоянной. Полагая, что при $b \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$

$$\lim\left(\frac{\beta \kappa b}{2}\right) = P, \quad (23.17)$$

и учитывая, что при указанных условиях $ch\beta b \rightarrow 1, sh\beta b \rightarrow \beta b$, вместо (23.16) получим уравнение

$$\frac{P}{\kappa a} \sin \kappa a + \cos \kappa a = \cos \kappa a. \quad (23.18)$$

Правая часть выражения (23.18) при вещественных значениях k должна удовлетворять условиям $-1 \leq \cos \kappa a \leq +1$. Следовательно, величина κa может принимать только такие значения, при которых значения величины $\frac{P}{\kappa a} \sin \kappa a + \cos \kappa a$ не выходят за эти пределы. Это означает, что волновое уравнение имеет решение в виде незатухающих волн только в определенных (разрешённых) энергетических зонах (рисунок 23.3).

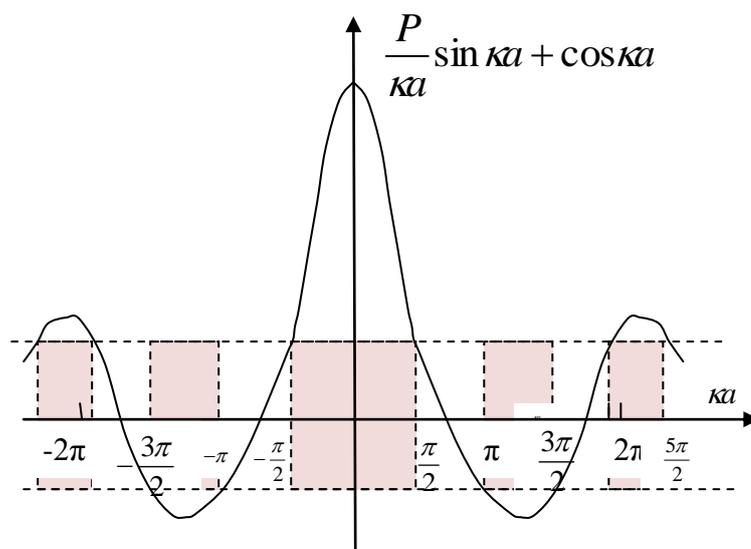


Рисунок 23.3 – Графическое решение уравнения (23.13)

Таким образом, при наличии в кристалле N атомов формируется N потенциальных ям, и при конечном значении величины P каждое квантовое состояние выделенного атома (без учёта спина) расщепляется на N квантовых состояний. Иначе говоря, каждый энергетический уровень электрона расщепляется на N подуровней – энергетический уровень отдельного электрона превращается в зону энергетических уровней кристалла (рисунок 23.1). На рисунке 23.3 видно, что при заданном значении P ширина разрешённых энергетических зон увеличивается при возрастании ka , то есть при возрастании энергии. С ростом P увеличивается ширина любой зоны. Это объясняется тем, что параметр P определяет эффективность потенциальных барьеров, разделяющих области с нулевым потенциалом. При увеличении P «проницаемость» потенциальных барьеров для электронов уменьшается, и при $P \rightarrow \infty$ электроны оказываются полностью запертыми в потенциальных ямах. При этом ширина энергетических зон стремится к нулю, и разрешёнными оказываются только те решения, для которых значения ka кратны π , то есть электрон движется в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме и спектр его энергий определяется в соответствии с формулой (7.9):

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2,$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$.

При увеличении энергии электрона параметр $P/(ka)$ в уравнении (23.17) уменьшается, а ширина разрешённых зон энергии увеличивается. Это связано с тем, что электронам с большей энергией легче просочиться через потенциальные барьеры и наличие барьеров по мере увеличения энергии электронов всё меньше влияет на движение электронов. При $ka \rightarrow \infty$ электрон ведёт себя как свободный.

Определяемый на основе информации, представленной на рисунке 23.3, спектр разрешённых энергий $E = E(ka)$ может быть пересчитан и представлен в виде зависимости $E(k)$.

Разрешенные энергетические зоны определены в одинаковых по протяженности интервалах $\Delta k = \pi/a$. Соответствующий зоне интервал энергий уменьшается с увеличением энергии электронов. Ширина запрещённых зон, наоборот, растёт с увеличением энергии электронов. В области очень больших энергий зависимость $E(k)$ приближается к

зависимости $E(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ для свободных электронов. Однако и при конечных

значениях энергии энергетический спектр похож на спектр энергий свободного электрона. В пределах каждой энергетической зоны энергия изменяется непрерывно, что обусловлено предположением о бесконечности цепочки атомов. Вблизи границ зон отличие от спектра свободного электрона становится существенным. Если число атомов в цепочке конечное, то после учёта граничных условий на её концах окажется, что спектр энергий в

пределах зоны дискретен. Наличие запрещённых энергетических зон имеет большое значение также в явлениях электропроводности. При рассмотрении вопросов электропроводности твёрдых тел наиболее важны именно энергетические уровни вблизи границ зон, и указанными отличиями нельзя пренебрегать.

Таким образом, уровни энергии электрона в периодическом поле образуют отдельные полосы – *зоны разрешенных значений энергии (разрешенные зоны)*, в каждой из которых энергия зависит от волнового числа k (квазинепрерывный энергетический спектр в зоне: $E = E_n(k)$, где $n = 1, 2, \dots$ – номер зоны). Разрешенные зоны отделены друг от друга *запрещенными зонами* – интервалами запрещенных значений энергии электрона. В пределах каждой разрешенной зоны энергия электрона является чётной периодической функцией волнового числа:

$$E_n\left(k_n \pm \frac{2\pi}{a}\right) = E_n(k_n) = E_{nk}.$$

Собственная волновая функция оператора энергии электрона, соответствующая собственному значению E_{nk} энергии электрона, имеет вид модулированной плоской волны:

$$\Psi_{nk}(x) = u_{nk}(x) \exp(ikx),$$

где $u_{nk}(x)$ – периодическая функция x с периодом a , конкретное выражение которой зависит от вида функции $U(x)$, характеризующей периодическое поле.

На рисунке 23.4 представлена зависимость E_n от волнового числа для первых трёх разрешённых зон. При этом в силу периодичности функции $E_n(k)$ область изменения k ограничена пределами от $-\frac{\pi}{a}$ до $+\frac{\pi}{a}$.

На границах разрешенных зон энергии (то есть при $k=0$ и $k=\pm\frac{\pi}{a}$) $\frac{dE_n}{dk} = 0$. Соответственно, вблизи этих значений k зависимость $E_n(k)$ можно представить в форме:

$$E_n = b_{1n} + \frac{k^2}{2} \cdot \left. \frac{d^2 E_n}{dk^2} \right|_{k=0} \quad (\text{вблизи } k=0),$$

$$E_n = b_{2n} + \frac{\xi^2}{2} \cdot \left. \frac{d^2 E_n}{dk^2} \right|_{k=\pm\frac{\pi}{a}} \quad (\text{вблизи } k=\pm\frac{\pi}{a}),$$

где b_{1n} и b_{2n} – постоянные, а $\xi = \frac{\pi}{2} - |k|$.

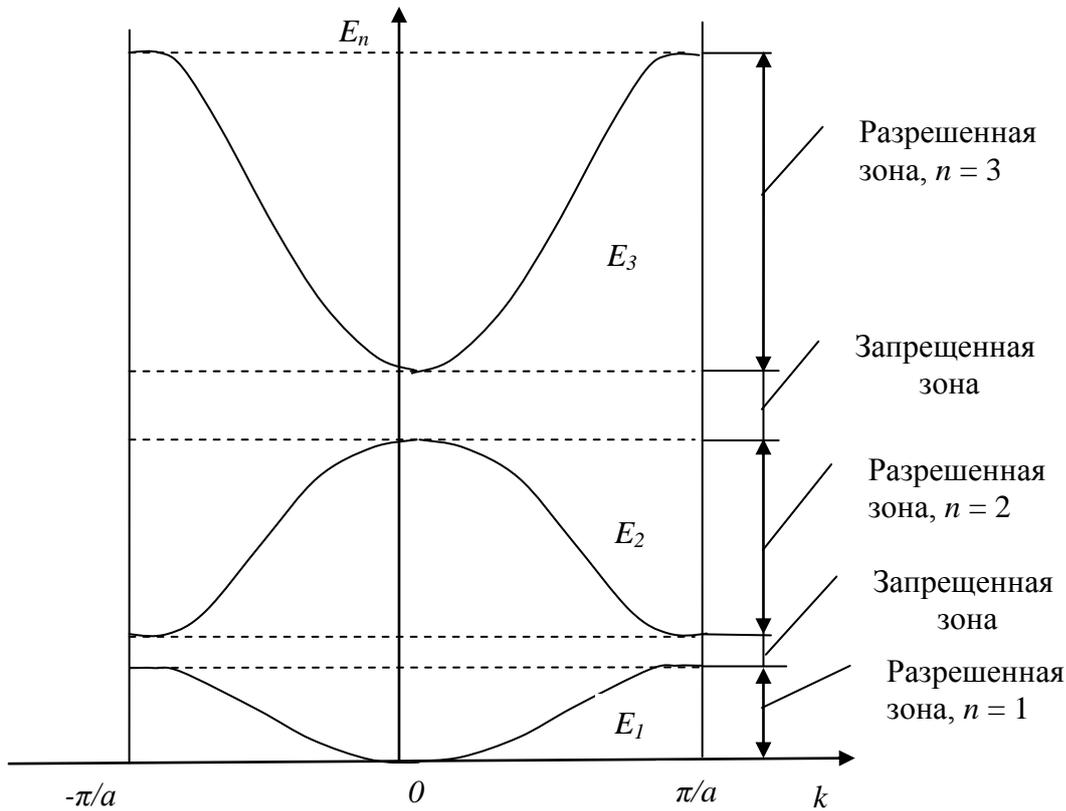


Рисунок 23.4 – Зависимость $E_n(k)$ для первых трёх разрешённых зон

Сравнивая эти выражения с энергией электрона, движущегося в изолированной потенциальной яме $E = const + \frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} = const + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$, видим, что отличие движения электрона в периодическом поле от его свободного движения можно учесть, заменяя обычную массу m эффективной массой m^* :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (23.19)$$

На рисунке 23.4 видно, что у «дна» разрешенной зоны эффективная масса электрона $m^* > 0$, а у «потолка» той же зоны $m^* < 0$. Поэтому электрон, находящийся вблизи «потолка» разрешенной зоны, движется под действием приложенного к кристаллу электрического поля так, как если бы он имел положительную массу m и положительный эффективный заряд $q = -e \frac{m}{m^*} > 0$.

В соответствии с зонной теорией, движение электрона в решетке сходно с движением электрона в свободном пространстве, однако фактически носит туннельный характер. Квазиимпульс электрона в решетке $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ отличен от импульса свободного электрона. Для него выполняются

законы сохранения, а также уравнение движения $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$, где \vec{F} – внешняя сила. Электрон в кристалле оказывается квазичастицей с эффективной массой m^* , отличной от массы свободного электрона m , что обусловлено взаимодействием частиц вещества.

Эффективная масса не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств электрона, ни его энергии. Она является только коэффициентом пропорциональности между ускорением электрона, находящегося вблизи границы энергетической зоны, и действующей на него силой. Введение понятия эффективной массы при определённых условиях удобно для описания процессов, происходящих в системе электронов, находящихся в кристаллическом теле, так как при этом удаётся описывать их с применением законов движения свободных электронов. Отличие эффективной массы электрона от массы свободного электрона обусловлено действием на него периодического поля решетки кристалла.

Эффективная масса не только отличается от массы свободной частицы, но и не является постоянной величиной – эффективные массы электронов, находящихся на разных уровнях внутри энергетических зон, в общем случае неодинаковы; с изменением состояния электрона может изменяться и его эффективная масса.