

Глава 9

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Модель свободных электронов в металлах позволяет объяснить ряд электронных свойств металлов, однако многие свойства твердых тел в рамках этой модели не находят объяснения. Действительно, в этой модели нет какого-либо механизма взаимодействия электронов с решеткой. Так, эта модель не объясняет, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии являются хорошими проводниками, другие — диэлектриками или полупроводниками.

Чтобы выяснить различие между проводниками и диэлектриками, необходимо усложнить модель свободных электронов наличием периодической атомной структуры и, как следствие, модификацией вида волновой функции электрона в твердом теле. Непосредственным следствием этого является возникновение энергетической *зонной структуры твердого тела* — разрешенных и запрещенных энергетических интервалов (зон) для электронных состояний.

9.1. Волновая функция электрона, находящегося в периодическом потенциале кристалла. Теорема Блоха

Для анализа примем определенные упрощающие предположения:

1) при движении электронов атомные ядра (ионные остовы) рассматриваются как неподвижные источники поля, действующего на электроны;

2) ионы расположены точно в узлах идеальной кристаллической решетки (отсутствуют тепловые колебания);

3) взаимодействие электронов между собой и с полями атомных ядер заменяется эффективным полем: считается, что существует система независимых электронов, движущихся в некотором заданном поле (*одноэлектронная задача*).

Обозначим через $U(\mathbf{r})$ потенциальную энергию электрона, находящегося в кристаллическом поле. Эта величина должна быть периодической функцией расстояния:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n), \quad (9.1)$$

где \mathbf{r} — произвольный радиус-вектор, \mathbf{a}_n — любой вектор трансляции. Как и ранее (гл. 8), волновая функция и энергетические уровни электрона могут быть получены из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi, \quad (9.2)$$

где, однако, оператор энергии (гамильтониан) содержит члены, связанные с кинетической и потенциальной энергией:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + U(\mathbf{r}). \quad (9.3)$$

Здесь m_0 — масса свободного электрона, а дифференциальный оператор импульса в трехмерном случае имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, & \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, & \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \\ \hat{\mathbf{p}} &= -i\hbar \nabla. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Подстановка (9.4) в (9.2) позволяет получить в явном виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi = \varepsilon\psi(\mathbf{r}). \quad (9.5)$$

В этом уравнении не учтено, что должна существовать зависимость волновой функции электрона от спина. Физический смысл волновой функции может быть определен так: $|\psi(\mathbf{r})|^2 dV$ — это вероятность обнаружить электрон в объеме пространства $dV = dx dy dz$. Если взять интеграл по всему пространству, то выполняется

$$\frac{1}{V} \int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1. \quad (9.6)$$

Это условие нормировки для волновой функции. Сделаем в уравнении (9.5) замену аргумента волновой функции $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_n$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \varepsilon\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (9.7)$$

Функция $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ будет удовлетворять уравнению Шредингера (9.7) с тем же значением энергии ε , что и для функции $\psi(\mathbf{r})$, если эти функции отличаются на некоторое число

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = C_n \psi(\mathbf{r}). \quad (9.8)$$

Так как ψ -функции должны быть нормированы, то из условия (9.6) и из (9.8) следует

$$|C_n|^2 = 1 \quad (9.9)$$

и

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (9.10)$$

Очевидно, что условие (9.10) означает, что электрон с одинаковой вероятностью может быть обнаружен как в объеме dV около точки с радиус-вектором \mathbf{r} , так и в аналогичном объеме около эквивалентной точки с радиус-вектором $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n$. Иначе говоря, распределение электронов обладает пространственной периодичностью.

Добавляя к вектору \mathbf{a}_n некоторый вектор $\mathbf{a}_{n'} = n'_1 \mathbf{a}_1 + n'_2 \mathbf{a}_2 + n'_3 \mathbf{a}_3$, с помощью (9.8) можем получить:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'}) = C_{n'} C_n \psi(\mathbf{r}). \quad (9.11)$$

Легко показать, что

$$\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'} = \mathbf{a}_{n'+n}, \quad (9.12)$$

где n и n' — целые числа. Следовательно, выполняется

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_{n'}) \equiv \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{n'+n}) = C_{n'+n} \psi(\mathbf{r}). \quad (9.13)$$

Сравнивая (9.13) и (9.11), имеем

$$C_{n'} C_n = C_{n'+n}. \quad (9.14)$$

Соотношению (9.14) удовлетворяют величины вида

$$C_n = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n). \quad (9.15)$$

Поэтому с помощью (9.8) и (9.15) получим:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_n) \psi(\mathbf{r}). \quad (9.16)$$

Умножая на $\exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n))$ обе части соотношения (9.16), получим:

$$\exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)) \cdot \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (9.17)$$

Введем обозначение

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)) \cdot \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (9.18)$$

Подставляя (9.18) в (9.17), получим важное соотношение — *теорему Блоха*:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.19)$$

согласно которой волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле внутрикристаллического потенциала, представляет собой модулированную плоскую волну — произведение волновой функции свободного электрона на амплитуду, периодически меняющуюся в кристалле. Величина \mathbf{k} в (9.19) называется *квазиволновым вектором*.

Если электрон свободен, то $U(\mathbf{r}) = 0$, и уравнение Шредингера будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad (9.20)$$

и его решения для электрона — волны де Бройля — известны:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (9.21)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор волны де Бройля, который связан с импульсом электрона соотношением

$$\mathbf{p} = m_0\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}. \quad (9.22)$$

Энергия свободного электрона выражается через импульс известным выражением

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (9.23)$$

Импульс волны де Бройля характеризует движение свободного электрона, когда система электронов в пространстве обладает инвариантностью относительно сдвига на любой вектор (все точки пространства эквивалентны). Квазиволновой вектор (и соответствующий ему квазиимпульс) характеризуют движение электрона в периодическом поле, когда система электронов в пространстве кристалла инвариантна относительно сдвига на векторы решетки \mathbf{a}_n (эквивалентны только точки, удаленные друг от друга на вектор \mathbf{a}_n).

Анализируя (9.16), можно сделать вывод о том, что волновая функция электрона в твердом теле должна быть инвариантной относительно замены квазиволнового вектора $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}$, где \mathbf{b} — произвольный вектор обратной решетки (1.35).

Следовательно, квазиволновой вектор \mathbf{k} электрона, как и фона, определен с точностью до произвольного вектора обратной решетки. Это обстоятельство позволяет ограничить изменение компонент квазиволнового вектора конечной областью, исчерпывающей все физически неэквивалентные значения:

$$\begin{aligned} -\pi &\leq \mathbf{k}_1\mathbf{a}_1 \leq \pi, \\ -\pi &\leq \mathbf{k}_2\mathbf{a}_2 \leq \pi, \\ -\pi &\leq \mathbf{k}_3\mathbf{a}_3 \leq \pi. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Как показано в главе 4, неравенства (9.24) определяют объем в k -пространстве, называемый *первой зоной Бриллюэна*.

Для кристалла конечных размеров, содержащего определенное число электронов, должны выполняться периодические граничные условия Борна–Кармана для волновой функции, аналогичные (5.28), в результате чего значения квазиволнового вектора электрона принимают дискретный набор значений, аналогичный (5.32).

9.2. Модель Кронинга–Пенни

Сначала рассмотрим одномерную модель с кристаллическим потенциалом, показанным на рис. 9.1. В этом случае период ре-

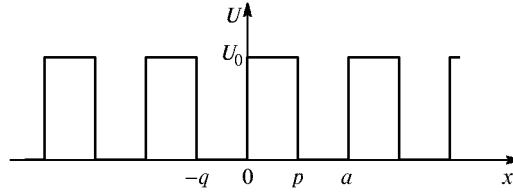


Рис. 9.1. Периодический потенциал кристаллической решетки в модели Кронинга–Пенни

шетки равен $a = p + q$, и потенциал $U(x)$ определяется так:

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{при } 0 \leq x \leq p, \\ 0 & \text{при } -q \leq x \leq 0. \end{cases} \quad (9.25)$$

Уравнение Шредингера в области $-q \leq x \leq 0$ имеет вид (9.20), а для области $0 \leq x \leq p$ получим:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U_0 \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \quad (9.26)$$

Введем обозначения

$$\alpha^2 = \frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2}, \quad \beta^2 = \frac{2m_0(U_0 - \varepsilon)}{\hbar^2}. \quad (9.27)$$

Тогда вместо (9.26) можно написать уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) &= -\alpha^2 \psi(x) & \text{в области } -q \leq x \leq 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) &= \beta^2 \psi(x) & \text{в области } 0 \leq x \leq p. \end{aligned} \quad (9.28)$$

Нас будут интересовать решения с энергиями $\varepsilon < U_0$. В области $-q \leq x \leq 0$ (и всех аналогичных) общее решение имеет вид

$$\psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad (9.29a)$$

в области $0 \leq x \leq p$ (и всех аналогичных)

$$\psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}. \quad (9.29b)$$

Решетка имеет трансляционную инвариантность относительно векторов трансляций $R = na = n(p + q)$, где n — любое целое число. Следовательно, должно выполняться равенство (9.10)

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + na)|^2, \quad (9.30)$$

откуда

$$\psi(p < x < a) = \psi(-q < x < 0)e^{ika}, \quad (9.31)$$

где k — однокомпонентный волновой вектор.

Волновые функции $\psi(x)$ и их первые производные $d\psi(x)/dx$ должны быть непрерывны на границах областей $x = 0$ и $x = p$. Это дает при $x = 0$ условия для коэффициентов:

$$\begin{aligned} A + B &= C + D, \\ i\alpha(A - B) &= \beta(C - D). \end{aligned} \quad (9.32)$$

При $x = p$, с учетом (9.31), имеем:

$$\begin{aligned} Ae^{i\alpha p} + Be^{-i\alpha p} &= (Ce^{-\beta q} + De^{\beta q})e^{ika}, \\ i\alpha(Ae^{i\alpha p} - Be^{-i\alpha p}) &= \beta(Ce^{-\beta q} - De^{\beta q})e^{ika}. \end{aligned} \quad (9.33)$$

Система (9.33) имеет решение при равенстве нулю определителя, составленного из коэффициентов при A, B, C, D :

$$\frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta q) \sin(\alpha p) + \operatorname{ch}(\beta q) \cos(\alpha p) = \cos(ka). \quad (9.34)$$

Если подставить обозначения (9.27), получим дисперсионное уравнение зависимости энергии от волнового вектора $\varepsilon(k)$.

Уравнение (9.34) можно несколько упростить, представив потенциал в виде δ -функции в узлах цепочки. Для этого положим $U_0 \rightarrow \infty, q \rightarrow 0$ при $U_0 q = \text{const}$. В этом случае из (9.27) получаем, что $\beta \gg \alpha, \beta q \ll 1$, и уравнение (9.34) принимает вид

$$f(\alpha p) = \frac{F}{\alpha p} \sin(\alpha p) + \cos(\alpha p) = \cos(kp), \quad (9.35)$$

где $F = \beta^2 pq/2$.

Уравнение (9.35) остается трансцендентным, но можно увидеть, что оно имеет решение не при всех значениях α (т. е. энергии, согласно (9.27)). Области значений αp при $F = 3\pi/2$, для которых нет решений (9.35), показаны штриховой на рис. 9.2.

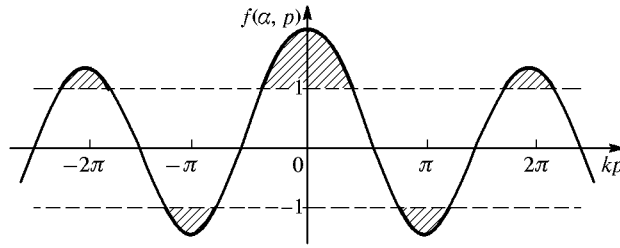


Рис. 9.2. Области решений для энергии электрона в модели Кронинга–Пенни

Отсюда следует, что энергетический спектр электрона в периодическом потенциале представляет собой области разрешенных и запрещенных значений. Заштрихованы «запрещенные» энергетические состояния.

Следует отметить, что модель Кронинга–Пенни качественно правильно описывает предельные случаи свободного электрона и электрона, локализованного на атоме. В случае свободного электрона следует положить $U_0 = 0$. Тогда из (9.35) имеем:

$$\cos(\alpha p) = \cos(kp), \quad (9.36)$$

и из (9.27) следует закон дисперсии свободных электронов

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (9.37)$$

В случае электрона, локализованного на атоме, положим $U \rightarrow \infty$, $q \neq 0$. Тогда из (9.35) следует

$$\sin(\alpha p) = 0, \quad (9.38)$$

$$\alpha p = (-1)^n \pi(n+1), \quad (9.39)$$

т. е., как и в изолированном атоме, получаем дискретные уровни энергии.

9.3. Электроны в слабом периодическом потенциале

Теперь рассмотрим движение электрона в периодическом потенциале решетки, не задавая явный вид потенциала, а используя только свойства его периодичности в кристалле. Так как решение уравнения Шредингера в нулевом потенциале представляет собой

плоские волны, то и в случае слабого кристаллического потенциала можно искать решение волновой функции электрона в кристалле в виде разложения по плоским волнам. Для простоты вычислений рассмотрим случай одномерного кристалла. Потенциал решетки инвариантен по отношению к трансляциям:

$$U(x) = U(x + a). \quad (9.40)$$

Как любую периодическую функцию, его можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки:

$$U(x) = \sum_b U_b \exp(ibx), \quad b = \frac{2\pi}{a}n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.41)$$

Фурье-компоненты U_b в реальных кристаллах уменьшаются с увеличением b , например, для кулоновского потенциала $U_b \sim 1/b^2$. Поскольку $U(x)$ вещественно, то выполняется: $U_b^* = U_{-b}$, и мы можем представить (9.41) в виде

$$U(x) = 2 \sum_{b>0} U_b \cos(bx). \quad (9.42)$$

Используя результат (9.41), запишем уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \psi(x) = \\ = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_b U_b \exp(ibx) \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \end{aligned} \quad (9.43)$$

Решение будем искать в виде разложения $\psi(x)$ в ряд по плоским волнам:

$$\psi(x) = \sum_k C(k) \exp(ikx), \quad (9.44)$$

где, согласно (5.31), $k = 2\pi n/L$, n — целые числа. Если в разложении (9.44) есть какой-либо вектор k_0 , то все векторы вида $k_0 + b$ тоже содержатся в этом разложении. Это — следствие теоремы Блоха. Доказательство этого утверждения будет приведено ниже.

Подставим (9.44) в уравнение (9.43):

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2 C(k) \exp(ikx) + \sum_b \sum_k U_b C(k) \exp(i(k+b)x) = \\ = \varepsilon \sum_k C(k) \exp(ikx). \end{aligned} \quad (9.45)$$

Умножим обе части уравнения на $\exp(-ik'x)$ и проинтегрируем по x . Используя свойство ортогональности плоских волн, получим:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}(k')^2 C(k') + \sum_b U_b C(k' - b) = \varepsilon C(k') \quad (9.46)$$

или, введя обозначение $\lambda_k = \hbar^2 k^2 / (2m_0)$,

$$(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + \sum_b U_b C(k - b) = 0. \quad (9.47)$$

Поэтому мы можем принять

$$\psi_k(x) = \sum_b C(k - b) \exp(i(k - b)x), \quad (9.48)$$

откуда следует *теорема Блоха* для волновой функции электрона в кристалле:

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \left(\sum_b C(k - b) \exp(-ibx) \right) \exp(ikx) = \\ &= \exp(ikx) U_k(x), \end{aligned} \quad (9.49)$$

где $U_k(x) = U_k(x + R)$, R — вектор трансляции.

Вместо дифференциального уравнения Шредингера (9.43) получена система алгебраических уравнений, связывающая коэффициенты $C(k_0)$ компонент плоской волны какого-либо состояния электрона со всеми $C(k_0 - b)$, входящими в фурье-разложение этого состояния. Решая эту систему линейных уравнений, можно найти волновую функцию, удовлетворяющую уравнению Шредингера. Но эта система состоит из бесконечного числа уравнений, так как векторы принимают все возможные значения в обратной решетке. Это можно увидеть, выписывая явным образом эту систему уравнений.

Пусть у нас имеется только одна фурье-компонента потенциала $U_{b_0} = U_{-b_0} = U$, где b_0 — наименьший вектор обратной решетки. Тогда система (9.47) состоит из трех уравнений:

$$(\lambda_{k_0} - \varepsilon)C(k_0) + U(C(k_0 + b_0) + C(k_0 - b_0)) = 0, \quad (9.50a)$$

$$(\lambda_{k_0+b_0} - \varepsilon)C(k_0 + b_0) + U(C(k_0 + 2b_0) + C(k_0)) = 0, \quad (9.50б)$$

$$(\lambda_{k_0-b_0} - \varepsilon)C(k_0 - b_0) + U(C(k_0) + C(k_0 - 2b_0)) = 0. \quad (9.50в)$$

Видно, что, кроме $C(k_0)$, есть связанные между собой коэффициенты $C(k_0 + 2b_0)$ и $C(k_0 - 2b_0)$, для которых тоже нужно выписать уравнения из (9.47):

$$(\lambda_{k_0+2b_0} - \varepsilon)C(k_0 + 2b_0) + U(C(k_0 + 3b_0) + C(k_0 + b_0)) = 0, \quad (9.51a)$$

$$(\lambda_{k_0-2b_0} - \varepsilon)C(k_0 - 2b_0) + U(C(k_0 - b_0) + C(k_0 - 3b_0)) = 0, \quad (9.51b)$$

где, в свою очередь, появились коэффициенты $C(k_0 + 3b_0)$ и $C(k_0 - 3b_0)$. Этот процесс можно продолжить.

При практических вычислениях в методе разложения волновой функции кристалла в ряд по плоским волнам система уравнений решается приближенно. В самом простом случае вместо бесконечной системы уравнений приближенно берется система из двух уравнений. Перепишем (9.47) в виде

$$C(k) = \frac{\sum_n U_b C(k - b)}{\varepsilon - \hbar^2 k^2 / (2m_0)}, \quad (9.52)$$

откуда видно, что, если кинетическая энергия плоской волны близка к энергии состояния, описываемого функцией $\psi_k(x)$, то коэффициент $C(k)$ оказывается большим. Это случай малых значений k , т.е. центра первой зоны Бриллюэна. Если вектор k лежит вблизи границы первой зоны Бриллюэна, т.е. вблизи середины вектора обратной решетки, то коэффициент при функции $\psi_{k-b'}(x)$ также оказывается столь же большим, что и коэффициент при функции $\psi_k(x)$. Тогда имеем условие:

$$\frac{\hbar^2(k - b')^2}{2m_0} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \varepsilon, \quad (9.53)$$

благодаря чему:

$$C(k - b') = \frac{\sum_b U_b C(k - b' - b)}{\varepsilon - \hbar^2(k - b')^2 / (2m_0)}. \quad (9.54)$$

Условие (9.53) при строгом выполнении первого из равенств эквивалентно соотношению:

$$|k| = |k - b|. \quad (9.55)$$

Геометрически это означает, что конец вектора k лежит на перпендикуляре к вектору b , проходящем через его середину, т.е. соответствует границе зоны Бриллюэна. На рис. 9.3 изображено не что иное, как построение Эвальда для дифракции рентгеновских лучей (см. гл. 2), которое оказывается справедливым и для электронов с длинами волны де Бройля, соответствующими границе первой

зоны Бриллюэна. Тем самым условие (9.55) означает брэгговскую дифракцию электронов на кристаллической решетке.

Таким образом, валентные электроны в кристалле испытывают дифракцию на кристаллической решетке, как электроны и рентгеновские кванты, падающие на кристалл извне. Следовательно, для состояний с волновым вектором вблизи границы зоны Бриллюэна при вычислении волновой функции и энергии электрона в кристалле мы можем оставить только два больших коэффициента, соответствующих особенностям (обращению в бесконечность) соотношений (9.52) и (9.54), полагая остальные равными нулю.

Сначала рассмотрим случай, когда конец вектора k лежит точно на границе зоны Бриллюэна, т.е. пусть выполняется

$$k^2 = \left(\frac{1}{2}b_0\right)^2; \quad (k - b_0)^2 = \left(\frac{1}{2}b_0 - b_0\right)^2 = \left(\frac{1}{2}b_0\right)^2. \quad (9.56)$$

Кинетические энергии компонент волн с множителями $\exp(ikx)$ и $\exp(i(k - b_0)x)$ одинаковы:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0}(k - b_0)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{1}{2}b_0\right)^2. \quad (9.57)$$

В результате из бесконечной системы уравнений (9.47) остаются два уравнения для коэффициентов $C((1/2)b_0)$ и $C((-1/2)b_0)$:

$$\begin{cases} (\lambda_1 - \varepsilon)C\left(\frac{1}{2}b_0\right) - U_1C\left(-\frac{1}{2}b_0\right) = 0, \\ (\lambda_{-1} - \varepsilon)C\left(-\frac{1}{2}b_0\right) - U_1C\left(\frac{1}{2}b_0\right) = 0, \end{cases} \quad (9.58)$$

где $\lambda_1 = \lambda_{-1} = (\hbar^2/2m_0)(b_0/2)^2$; $U_1 = U_{b_0} = U_{-b_0}$.

Система (9.58) имеет нетривиальное решение, когда энергия ε удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.59)$$

Из (9.59) имеем:

$$\varepsilon_{1,2} = \lambda_1 \pm U_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{1}{2}b_0\right)^2 \pm U_1. \quad (9.60)$$

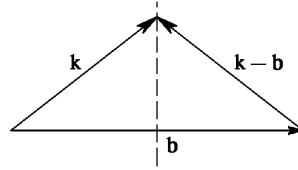


Рис. 9.3. Построение Эвальда для валентных электронов

Итак, видно, что на границе зоны Бриллюэна для энергии электрона имеется два решения:

1) значение энергии ниже, чем значение энергии свободного электрона:

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2}b_0 \right)^2 - U_1 = \varepsilon_{\text{св}} - U_1; \quad (9.61)$$

2) значение энергии, которое выше энергии свободного электрона:

$$\varepsilon_2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2}b_0 \right)^2 + U_1 = \varepsilon_{\text{св}} + U_1. \quad (9.62)$$

В промежутке от ε_1 до ε_2 существует область запрещенных значений.

Найдем волновые функции в точке $k = (1/2)b_0$. Из (9.44), (9.58) и (9.9) при $U_1 < 0$ получаем:

$$C \left(\frac{1}{2}b_0 \right) = C \left(-\frac{1}{2}b_0 \right) = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\psi^- = \frac{\exp((1/2)ib_0x) + \exp((-1/2)ib_0x)}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \cos \left(\frac{1}{2}b_0x \right), \quad (9.63)$$

$$\psi^+ = i\sqrt{2} \sin \left(\frac{1}{2}b_0x \right). \quad (9.64)$$

Отсюда видно, что $|\psi^-|^2$ максимальна вблизи $x = 0$ и всюду вблизи узлов решетки. Отрицательность U_1 соответствует потенциалу притяжения для электрона, и волновая функция ψ^- описывает состояние, в котором электроны сконцентрированы вблизи узла, причем их энергия ниже, чем энергия свободного электрона. Напротив, для состояния с волновой функцией ψ^+ энергия увеличена по сравнению с энергией свободного электрона, так как в этом случае плотность электронов больше в межузельных областях.

Рассмотрим теперь случай, когда волновой вектор близок к границе зоны Бриллюэна. Опять ограничимся двухкомпонентным приближением, в котором волновая функция имеет вид

$$\psi(x) = C(k) \exp(ikx) + C \left(k - \frac{1}{2}b_0 \right) \exp \left(i \left(k - \frac{1}{2}b_0 \right) x \right). \quad (9.65)$$

Для отыскания энергии нужно решить систему уравнений

$$\begin{cases} (\lambda_k - \varepsilon)C(k) - U_1C\left(k - \frac{1}{2}b_0\right) = 0, \\ (\lambda_{k-b_0/2} - \varepsilon)C\left(k - \frac{1}{2}b_0\right) + U_1C(k) = 0. \end{cases} \quad (9.66)$$

Система уравнений относительно $C(k)$ и $C(k - b_0/2)$ имеет нетривиальное решение при условии

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-b_0/2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.67)$$

Корни квадратного уравнения (9.67) имеют значения

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}(\lambda_{k-b_0/2} + \lambda_k) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\lambda_{k-b_0/2} + \lambda_k)^2 + U_1^2}. \quad (9.68)$$

Каждый из корней описывает зону энергий. Качественная зависимость $\varepsilon(k)$ показана на рис. 9.4. При k , очень близких к гра-

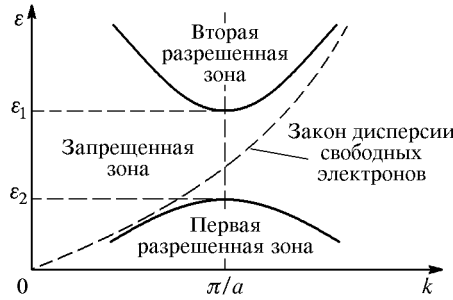


Рис. 9.4. Зависимость энергии электрона от волнового вектора в слабом периодическом потенциале

нице зоны Бриллюэна, выполняется: $k \approx b_0/2$. Тогда для упрощения вида решения (9.68) можно использовать разложение по малому параметру

$$\delta = \frac{1}{2}b_0 - k. \quad (9.69)$$

В области значений энергий $\hbar^2\delta^2/(2m_0) \ll U_1$ имеем для ветвей дисперсионных зависимостей во второй и в первой разрешен-

ной энергетических зонах, соответственно:

$$\varepsilon_1(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2} b_0 \right) + U_1 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(1 + \frac{2\lambda_1}{U_1} \right) \left(\frac{b_0}{2} - k \right)^2, \quad (9.70a)$$

$$\varepsilon_2(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{2} b_0 \right) - U_1 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(1 - \frac{2\lambda_1}{U_1} \right) \left(\frac{b_0}{2} - k \right)^2, \quad (9.70б)$$

где $\lambda_1 = (\hbar^2/2m_0)(b_0/2)^2$.

9.4. Модель сильно связанных электронов

Рассмотрим модель сильно связанных с ионами электронов (валентных электронов), применимую для случая, когда расстояния между соседними атомами велики по сравнению с их размерами. Пусть «кристалл» представляет собой бесконечную цепочку одинаковых, одновалентных, периодически расположенных атомов. Обозначим через $\varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g)$ волновую функцию валентного электрона, где g — номер атома в цепочке, \mathbf{r} и \mathbf{R}_g — радиус-векторы электрона и g -го атомного остова. Подставляя эту волновую функцию в уравнение Шредингера (9.7), получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \varphi_g + U_g(\mathbf{r}) \varphi_g = \varepsilon_a \varphi_g, \quad (9.71)$$

где $U_g(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия взаимодействия электрона с g -м атомом, ε_a — собственное значение энергии, соответствующее функции φ_g , т. е. это дискретный энергетический уровень валентного электрона в данном атоме. Пусть φ_g описывает s -состояние. Тогда уровень ε_a вырожден двукратно только по спину.

В силу предположения об идентичности атомов цепочки функции φ_g с различными номерами отличаются друг от друга только тем, что они центрированы относительно различных атомов, однако уровни энергии, которые им соответствуют, должны быть одинаковыми.

Вблизи g -го атомного остова валентный электрон движется в основном так же, как и в изолированном атоме. При постепенном сближении атомов валентный электрон начинает взаимодействовать с другими ионными остовами, в результате чего модифицируется его волновая функция. Поэтому будем искать решения уравнения Шредингера для электрона в кристалле в виде линейной комбинации атомных волновых функций валентных электронов:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_g a_g \varphi_g. \quad (9.72)$$

Подставляя решение (9.72) в уравнение (9.5), получим:

$$\sum_{g=-\infty}^{\infty} a_g \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \varphi_g + (U - U_g) \varphi_g + U_g \varphi_g - \varepsilon \varphi_g \right) = 0. \quad (9.73)$$

Используя уравнение (9.71), выражение (9.73) представим так:

$$\sum_{g=-\infty}^{\infty} a_g ((\varepsilon_a - \varepsilon) \varphi_g + (U - U_g) \varphi_g) = 0. \quad (9.74)$$

Помножим (9.74) на комплексно сопряженную волновую функцию электрона в изолированном атоме g' и проинтегрируем по координатам электрона \mathbf{r} . Обозначим возникающие интегралы так:

$$\int \varphi_{g'}^* \varphi_g d\mathbf{r} = S_{g'g} \quad (9.75)$$

— *интеграл перекрытия*, который является мерой перекрытия волновых функций различных атомов по мере их сближения;

$$\int \varphi_{g'}^* (U - U_g) \varphi_g d\mathbf{r} = U_{g'g} \quad (9.76)$$

— *интеграл переноса*, который показывает степень опосредованного взаимодействия электронных волновых функций, центрированных на различных атомах, и возникающего вследствие взаимодействия электронов с кристаллической решеткой.

Волновые функции электронов в атоме ортонормированы:

$$S_{gg} = \int \varphi_g^* \varphi_g d\mathbf{r} = 1. \quad (9.77)$$

При $g' \neq g$ $S_{g'g} \neq 0$, но малы по сравнению с единицей, поскольку мы предполагали, что атомы в цепочке находятся на сравнительно больших расстояниях, и степень перекрытия волновых функций невелика.

Так как все атомы в цепочке одинаковы, интегралы $S_{g'g}$ и $U_{g'g}$ не могут зависеть от того, где именно расположены атомы g' и g , существенно только расстояние между ними. Следовательно, можно записать:

$$S_{g'g} = S(|g' - g|), \quad U_{g'g} = U(|g' - g|). \quad (9.78)$$

Равенства (9.78) представляют собой выражение идентичности всех атомов в решетке и постоянства расстояний между ними и являются следствием трансляционной инвариантности рассматриваемой задачи.

В силу того, что вид волновой функции (9.72) должен соответствовать теореме Блоха (9.19), предположим, что коэффициенты a_g имеют вид

$$a_g = \exp(i\xi g), \quad (9.79)$$

где параметр ξ будет определен ниже. Подставляя (9.79) в уравнение (9.74) и принимая во внимание (9.78), получим

$$\sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i\xi g) ((\varepsilon_a - \varepsilon)S(|g' - g|) + U(|g' - g|)) = 0. \quad (9.80)$$

Сделаем в (9.80) замену переменной $g' - g = g''$. Сокращая на величину $\exp(i\xi g')$, имеем

$$\sum_{g''=-\infty}^{\infty} \exp(-i\xi g'') ((\varepsilon_a - \varepsilon)S(|g''|) + U(|g''|)) = 0. \quad (9.81)$$

Выражение (9.81) — это условие для определения собственных значений энергии. Заменяя в (9.81) индекс суммирования g'' на g , получим

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \frac{\sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(-i\xi g)U(|g|)}{\sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(-i\xi g)S(|g|)}. \quad (9.82)$$

Выделим из сумм в (9.82) члены с $g = 0$:

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2 \sum_{g=1}^{\infty} U(g) \cos \xi g}{1 + 2 \sum_{g=1}^{\infty} S(g) \cos \xi g}. \quad (9.83)$$

Параметр ξ представляет собой одномерный аналог квазиволнового вектора. Действительно, из соотношений (9.72) и (9.79) следует

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i\xi g) \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g). \quad (9.84)$$

Введем векторы $\mathbf{k} = (\xi/d, 0, 0)$ и $\mathbf{R}_g = (dg, 0, 0)$. Тогда (9.84) можно переписать так:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{R}_g)) \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.85)$$

где введено обозначение для функции с периодом d :

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{R}_g - \mathbf{r})) \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g). \quad (9.86)$$

Выражение (9.85) для волновой функции имеет вид функции Блоха.

Распространение данного подхода на случай трехмерного кристалла возможно, если провести замену: $g \rightarrow \mathbf{g}$ (вектор, компоненты которого — целые числа), $\xi \rightarrow \boldsymbol{\xi}$. Последний из вновь введенных векторов связан с квазиволновым вектором соотношениями

$$\xi_1 = a_1 k_1, \quad \xi_2 = a_2 k_2, \quad \xi_3 = a_3 k_3. \quad (9.87)$$

Тогда выражение (9.83) для трехмерного случая будет иметь вид

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} U(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}}{1 + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} S(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}}. \quad (9.88)$$

Интегралы $U(\mathbf{g})$ и $S(\mathbf{g})$ быстро убывают с расстоянием \mathbf{g} между взаимодействующими атомами. Поэтому в суммах в (9.88) можно оставить только первые члены рядов:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} U(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}}{1 + 2 \sum_{\mathbf{g}=1}^{\infty} S(\mathbf{g}) \cos \boldsymbol{\xi} \mathbf{g}} \approx \varepsilon_a + \frac{U(0) + 2U(1) \cos \xi}{1 + 2S(1) \cos \xi} \approx \\ &\approx \varepsilon_a + (U(0) + 2U(1) \cos \xi) (1 - 2S(1) \cos \xi) = \\ &= \varepsilon_a + U(0) + 2U(1) \cos \xi - 2U(0)S(1) \cos \xi - 4U(1)S(1) \cos^2 \xi \approx \\ &\approx \varepsilon_a + U(0) + 2(U(1) - U(0)S(1)) \cos \xi. \quad (9.89) \end{aligned}$$

Интегралы $U(\mathbf{g})$ и $S(\mathbf{g})$ в (9.89) можно вычислить, зная явный вид волновых функций изолированных атомов. Другой путь — рассматривать их как параметры задачи, подлежащие определению из эксперимента. При этом недостатки расчета исчезают, но теряется возможность непосредственного определения структуры энергетических зон исходя из химических свойств атомов.

Соотношение (9.89) показывает, как влияет поле кристаллической решетки на энергетический спектр электронов.

1. Атомный энергетический уровень ε_a сдвигается на постоянную, не зависящую от ξ , величину

$$U(0) = \int_V \varphi_g^*(\mathbf{r})(U - U_g)\varphi_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9.90)$$

равную средней энергии электрона, локализованного на каком-либо g -м атоме, в поле остальных атомов.

2. Дискретный атомный уровень ε_a «размывается» в энергетическую зону: при изменении параметра $-\pi \leq \xi \leq \pi$ последнее слагаемое в правой части (9.89) непрерывно изменяется от $-2|U(1) - U(0)S(1)|$ до $+2|U(1) - U(0)S(1)|$. Все значения энергии в этом интервале могут быть заняты электронами. Ширина этого интервала (ширина *разрешенной зоны*) составляет величину

$$\Delta\varepsilon = 4|U(1) - U(0)S(1)| \quad (9.91)$$

и определяется степенью перекрытия волновых функций атомов φ_g и $\varphi_{g\pm 1}$. С уменьшением перекрытия (с увеличением межатомного расстояния) ширина зоны быстро стремится к нулю — зона «стягивается» в дискретный уровень.

Рассмотрим важный случай значений квазиволнового вектора, лежащих вблизи центра зоны Бриллюэна: $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow 0$). Для анализа используем разложение в ряд: $\cos \xi \approx 1 - \xi^2/2$. Подстановка этого выражения в (9.89) приводит к соотношению для энергии

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + |U(1) - U(0)S(1)|k^2d^2, \quad (9.92)$$

где ε_0 — минимальное значение энергии:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_a + U(0) + 2(U(1) - U(0)S(1)). \quad (9.93)$$

В (9.92) значения квазиволнового вектора отсчитываются от минимального значения энергии (9.93). Соотношение (9.92) также может быть записано в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (9.94)$$

где введено обозначение

$$m = \frac{\hbar^2}{2d^2|U(1) - U(0)S(1)|} \quad (9.95)$$

— *эффективная масса* электрона в кристалле. Следует отметить, что она уменьшается при увеличении ширины разрешенной зоны. Знак разности $U(1) - U(0)S(1)$ определяет, лежит ли минимум энергии (дно зоны) в точке $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow 0$) в центре зоны Бриллюэна, или на границе зоны Бриллюэна при $\xi = \pi$.

Аналогичное выражению (9.94) соотношение может быть получено на границе зоны Бриллюэна при $\xi = \pi$, однако эффективная масса в этом случае отрицательна:

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m'}, \quad m' < 0. \quad (9.96)$$

В (9.96) значения квазиволнового вектора отсчитываются от максимального значения энергии (потолка зоны). Разность постоянных уровней энергии между (9.96) и (9.94) равна ширине разрешенной зоны. Энергетические состояния частиц с отрицательной эффективной массой оказываются сконцентрированными в окрестности границы зоны Бриллюэна. Такие частицы получили название *дырок*.

Выражения (9.94) и (9.96) по форме совпадают с формулой для энергии свободных электронов. Это важное обстоятельство указывает на то, что *поведение зонных электронов с малыми значениями квазиволновых векторов (дырок с квазиволновыми векторами, соответствующими границе зоны Бриллюэна) должно быть подобным поведению свободных электронов*. Значения эффективной массы для электронов и дырок, как правило, различны, хотя из приведенной упрощенной теории этого и не следует.

Зависимость энергии зонного электрона от квазиволнового вектора (закон дисперсии электронов в твердом теле), соответствующая соотношению (9.89), показана на рис. 9.5.

Из рис. 9.5 следует, что, в отличие от свободных электронов, энергия зонных электронов в твердом теле может меняться только

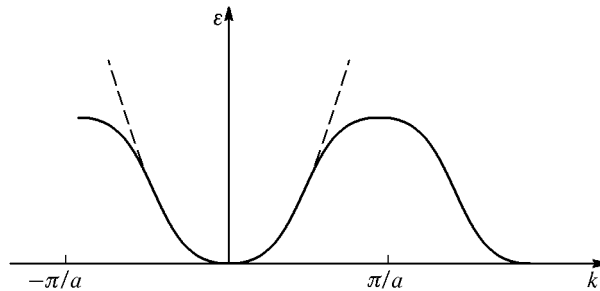


Рис. 9.5. Разрешенная энергетическая зона в модели сильно связанных электронов. Штриховой линией показан закон дисперсии свободных электронов

в ограниченном интервале ширины разрешенной зоны при любых значениях квазиволнового вектора. Вследствие периодичности картины достаточно рассматривать изменения энергии в пределах первой зоны Бриллюэна.

Энергетические зоны в кристаллах возникают в результате «размытия» дискретных уровней энергии электронов в атомах, обусловленного взаимодействием электронов с соседними (и более дале-

кими) атомами решетки за счет перекрытия волновых функций. Согласно принципу Паули, два электрона не могут находиться в одинаковых квантовых состояниях, в результате чего при объединении атомов в кристалле и при их сближении должно произойти снятие вырождения по энергиям — электроны, первоначально занимавшие в одинаковых атомах одинаковые квантовые состояния, обязаны занять новые энергетические уровни. Поскольку в кристалле содержится большое количество электронов, возникает энергетический спектр разрешенных электронных состояний — *разрешенная зона*. Вспоминая, что мы имели дело с валентными электронами атомов в цепочке в s -состоянии, получим одну энергетическую зону ($1S$ -зона), в которой расположены все электронные состояния. Если в атомах существуют электроны в других электронных состояниях, можно ожидать появления, помимо $1S$ -зоны, еще одной $2S$ -зоны, трех $2P$ -зон, одной $3S$ -зоны, трех $3P$ -зон, пяти $3D$ -зон и т. д. Ширина энергетических зон, произошедших из различных энергетических уровней, также различна: наименее уширены энергетические зоны глубоко лежащих уровней, соответствующих внутренним электронным оболочкам атомов, поскольку внутрикристаллический потенциал действует на них относительно слабо (рис. 9.6). Поскольку энергетические s , p , d , ... уровни в

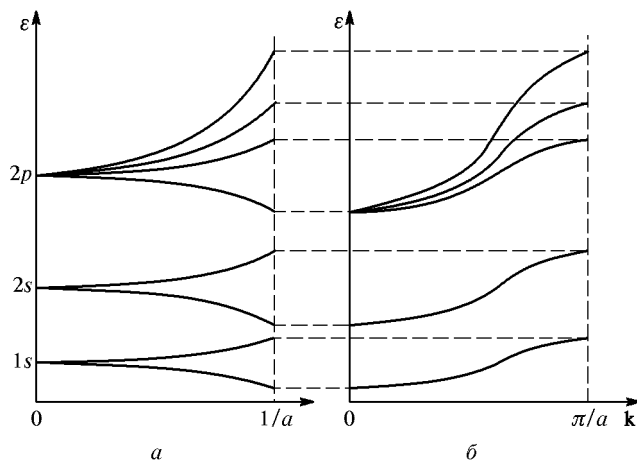


Рис. 9.6. Образование энергетических зон при сближении атомов

атоме разделены, между соответствующими энергетическими зонами в кристалле могут возникать промежутки, в которых нет разрешенных энергетических состояний для электронов (*запрещенные зоны*). В кристаллах, состоящих из многоэлектронных атомов и содержащих различные с химической точки зрения атомы, зоны могут также смыкаться и перекрываться, что обуславливает особенности электронных свойств таких веществ.

Если твердое тело состоит из N одновалентных атомов с электронами в s -состоянии, то в результате образуется одна энергетическая S -зона, в которой являются разрешенными $2N$ состояний. Действительно, благодаря спиновому вырождению одну и ту же энергию могут иметь два электрона с противоположно ориентированными спинами. Следовательно, в этом случае разрешенные состояния в энергетической зоне оказываются заполненными только наполовину.

Рассматривая как пример твердое тело из N атомов с электронами в $1s^2 2s^2 2p^6$ -состояниях, можно сделать заключение о том, что в результате образуются одна $1S$ -зона, одна $2S$ -зона, три $2P$ -зоны, в каждой из которых являются разрешенными по $2N$ электронных состояний. В данном случае все электронные состояния во всех зонах оказываются занятыми.

Рассмотрим, например, электронное строение металлического натрия, электронный терм атома которого имеет вид: $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s$. Десять внутренних электронов создают в атоме Na замкнутую оболочку, в твердом теле эти электроны полностью заполняют первые 5 очень узких энергетических зон. Единственный внешний электрон, приходящийся на атом, обеспечивает заполнение следующей зоны только наполовину.

Интересен случай образования энергетической зонной картины в кристаллах алмаза, кремния и германия, обладающих сходным строением валентной оболочки (пример по образованию зонной структуры кристалла алмаза показан на рис. 9.7). Валентные

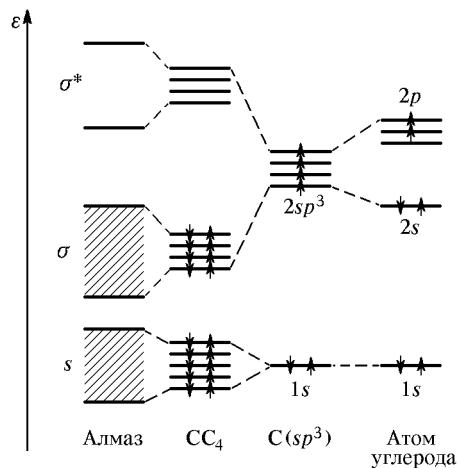


Рис. 9.7. Образование зонной структуры алмаза

оболочки свободных атомов этих элементов обладают электронной конфигурацией $s^2 p^2$ (есть 4 валентных электрона — по два в s - и

p -состояниях). Разности энергий s - и p -уровней невелики, поэтому при образовании кристалла происходит их гибридизация, и атомы вступают в ковалентную связь, находясь не в основном, а в возбужденном состоянии, в котором один из s -электронов переходит в группу p . Например, для углерода промежуточное возбужденное состояние может быть описано электронным термом: $[\text{He}]2s^12p^3$. Поэтому указанные четыре s - и p -электрона оказываются на незаполненных уровнях и являются валентными электронами, способными образовывать «гибридную sp^3 -связь». В силу анизотропии направленности волновых функций электронов sp^3 -связь способствует образованию тетраэдрической атомной структуры, в частности, из углерода образуется тетраэдр CC_4 и затем — монокристалл алмаза, представляющий собой гигантскую ковалентную молекулу. Обращая внимание на характер заполнения зон, мы видим, что одна из верхних полностью заполненных зон отделена от пустой зоны значительным энергетическим интервалом, который является запрещенной зоной. Следует отметить, что указанная на рис. 9.7 картина заполнения зон действительна только при температуре абсолютного нуля.

С точки зрения зонной теории отсутствие металлической проводимости означает лишь, что нет частично заполненных зон, т. е. в диэлектриках или полупроводниках (при $T = 0$) каждая зона либо полностью заполнена, либо полностью пуста. Действительно, рассматривая твердое тело с нечетным числом валентных электронов в атоме (например, металлический натрий), мы ви-

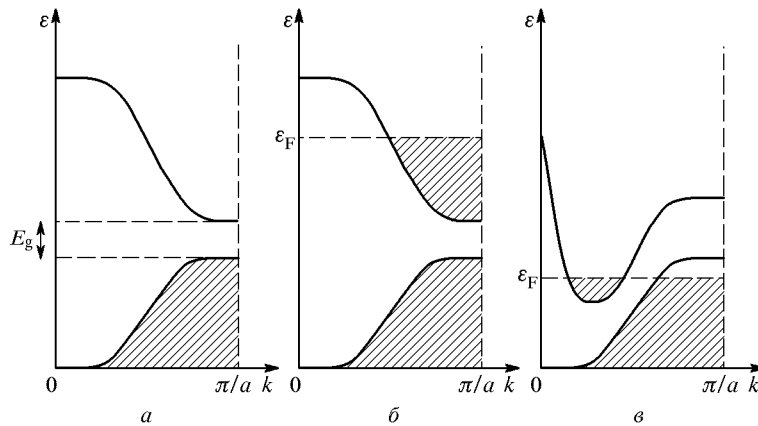


Рис. 9.8. Зонная структура для: a — диэлектрика или полупроводника; b — металла; c — металла с перекрытием зон, полуметалла. Заштрихованы области занятых электронных состояний

дим (рис. 9.8), что даже малое внешнее воздействие на электрон может перевести его в новое квантовое состояние. Такие элек-

троны легко подвижны и составляют электронный газ, перемещение которого под действием электрического поля приводит к возникновению электрического тока. Следовательно, нечетное число валентных электронов в атоме должно приводить к образованию веществ с металлической проводимостью. Напротив, четное число валентных электронов должно обуславливать в таких веществах свойства диэлектриков или полупроводников. Этому правилу хорошо подчиняются элементы I, III, V и VII групп Периодической системы: они, как правило, проводники в твердом состоянии при нормальных условиях. Неметаллами (диэлектриками или полупроводниками) являются элементы IVa-подгруппы (за исключением свинца), VIa-подгруппы и VIII группы.

В двухвалентных металлах (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), принадлежащих II группе, картина более сложная. В простой модели эти вещества должны быть диэлектриками, однако они проводят ток, хотя их сопротивление значительно больше, чем у одновалентных металлов. Расчеты зонной структуры для этих металлов показали, что в них существует перекрытие различных энергетических зон, схематически показанное на рис. 9.86. При этом оказывается не полностью заполненной нижняя зона и частично заполняется следующая за ней по энергии зона. Если перекрытие зон мало, говорят о случае полуметалла.

Задачи

9.1. Определить значения волнового вектора \mathbf{k} для гранецентрированной кубической решетки, полагая, что волновая функция имеет вид $u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$.

9.2. Для случая двумерной квадратной решетки построить поверхность Ферми для атомов с одним, двумя, тремя и четырьмя валентными электронами. Изобразить данные поверхности в первой зоне Бриллюэна.

9.3. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брэгговского отражения электронных волн, а волновые функции свободного электрона вырождены.

9.4. Полагая потенциал одномерной решетки эквивалентным изображенному на рис. 9.1, определить значения энергии для верхнего края первой зоны и нижнего края второй зоны на границе зон, если $U_0 = 0,5$; $q = 3$; $a = 5$.

9.5. Показать, что в случае, когда движение электрона в кристалле можно рассматривать как распространение плоской волны, квант $\hbar\mathbf{k}$ соответствует импульсу. Определить выражение для эффективной массы электрона.

9.6. Для приближения сильной связи найти собственные значения энергии нижнего края зоны для случая одномерной решетки с периодом π , потенциал которой имеет вид $U(x) = -2 - \cos x$.