

1.6. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Цель лекции: ознакомление с понятием электронного газа в периодическом потенциальном поле.

В твердом теле расстояния между атомами настолько малы, что каждый из них оказывается в достаточно сильном поле соседних атомов. На больших расстояниях между атомами взаимодействием между ними можно пренебречь. Пусть атомы находятся на расстоянии $r \gg a$, где a — постоянная решетки (рис. 1.2). Высота барьеров для электронов равна расстоянию от уровня, на котором они находятся, до уровня 0–0. Этот потенциальный барьер препятствует свободному перемещению электронов от атома к атому.

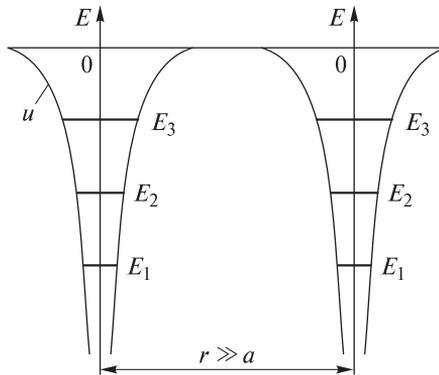


Рис. 1.2. Потенциальные ямы атомов, удаленных на значительное расстояние друг от друга

При сближении атомов взаимодействие между ними растет. Потенциальные кривые, отделяющие соседние атомы (на рис. 1.2 показаны частично), накладываются друг на друга и дают результирующие кривые, проходящие ниже линии 0–0 (рис. 1.3). Таким образом, сближение атомов оказывает двойное действие на потенциальный барьер, оно уменьшает его толщину до значения порядка кристаллической решетки и понижает высоту. Высота потенциального барьера для верхних уровней оказывается ниже их положения в свободном атоме (E_3), и валентные электроны, находящиеся на этом уровне

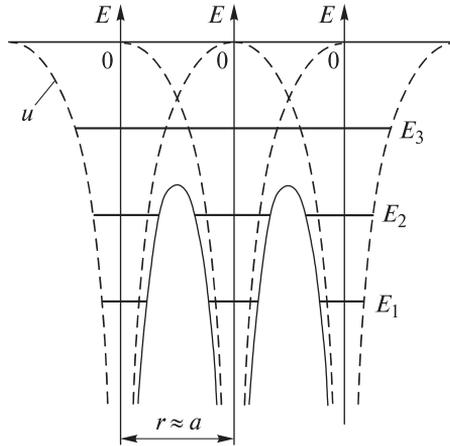


Рис. 1.3. Потенциальные ямы атомов, находящихся на расстоянии, равном постоянной решетки Q

не, получают возможность перемещаться по кристаллу от одного атома к другому. Такие электроны называются свободными, а их совокупность — электронным газом.

При расчете состояний электронного газа используют два крайних случая: приближение сильной и слабой связи.

Приближение сильной связи. Пусть электроны находятся в потенциальных ямах своих атомов. Уменьшение высоты и толщины барьера вследствие сближения атомов может привести к тому, что барьер окажется прозрачным для туннелирования электронов. Туннелируют преимущественно электроны на внешних уровнях, так как частота перехода от одного атома к другому

$$\gamma = \frac{v}{a} D = \frac{v}{a} e^{-\frac{2b}{h} \sqrt{2m(u-E)}},$$

где v — скорость перемещения электрона в потенциальной яме; v/a — число подходов к барьеру в единицу времени; b — толщина барьера.

Тогда время пребывания электрона в атоме

$$\tau = \frac{1}{\gamma}.$$

Расчеты показывают, что при b , равном единицам ангстрем, τ очень мало: ~10–15 с. Тогда из соотношения неопределенностей $dEdt \geq h$ следует, что при уменьшении времени пребывания электрона в заданном состоянии увеличивается интервал энергии этого состояния, чему соответствует образование для электронов разрешенных зон (рис. 1.4). Наименьшее τ будет при этом у внешних электронов, и они становятся обобществленными. Более глубокие электроны имеют большее значение τ и меньшее dE .

Таким образом, каждому энергетическому уровню изолированного атома в кристалле соответствует зона разрешенных энергий. Зоны разрешенных энергий разделены запрещенными зонами. С увеличением энергии электрона в атоме ширина разрешенных зон увеличивается, а ширина запрещенных — уменьшается. В общем случае зоны, образованные отдельными уровнями, могут перекрываться, образуя гибридную зону.

Приближение слабой связи. Энергетический спектр электронов в кристалле, как было показано выше, имеет зонный характер. Определим, как энергия электронов зависит от импульса p . Рассмотрим свободные электроны, движущиеся в периодическом поле кристаллической решетки. В этом случае уравнение Шредингера решают при циклических граничных условиях:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - u) \Psi = 0.$$

Решение этого уравнения по Блоху можно записать в виде

$$\Psi(x) = u_1(x) e^{ikx},$$

где $u_1(x)$ — периодическая функция, период которой совпадает с периодом потенциала $u(x)$, т. е. равен d ($d = a + b$, где a — ширина потенциальной ямы; b — ширина потенциального барьера, согласно модели Кронига — Пенни (рис. 1.5)).

Можно показать, что с учетом граничных условий, подставив решение по Блоху в уравнение Шредингера, получим уравнение

$$\frac{mab}{\hbar^2} u \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka), \tag{1.12}$$

где

$$\alpha = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1.13}$$

Если барьеры весьма высокие и тонкие, то можно принять $a \approx d$. Обозначим левую часть уравнения (1.12) через $y(\alpha a)$:

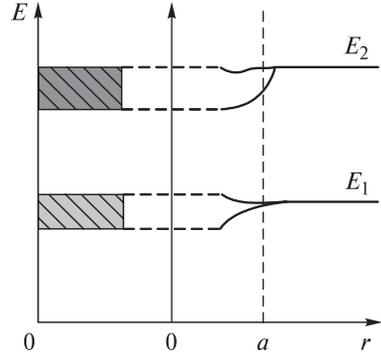


Рис. 1.4. Образование разрешенных энергетических зон при сближении атомов

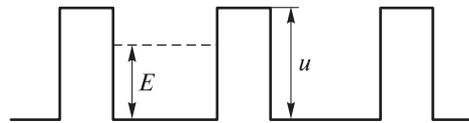


Рис. 1.5. Модель Кронига — Пенни

$$y(\alpha a) = \frac{mab}{\hbar^2} u \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a). \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) решаем графическим способом (по оси абсцисс откладываем αa , по оси ординат — $y(\alpha a)$). Качественно получаем зависимость, приведенную на рис. 1.6, где штриховые линии — часть кривой $y(\alpha a)$, выходящая за значения ± 1 . Эта часть кривой не может удовлетворять уравнению (1.12), поскольку $\cos(ka)$ не может быть по абсолютному значению больше единицы. Сплошной линией обозначена часть кривой $y(\alpha a)$, лежащая в пре-

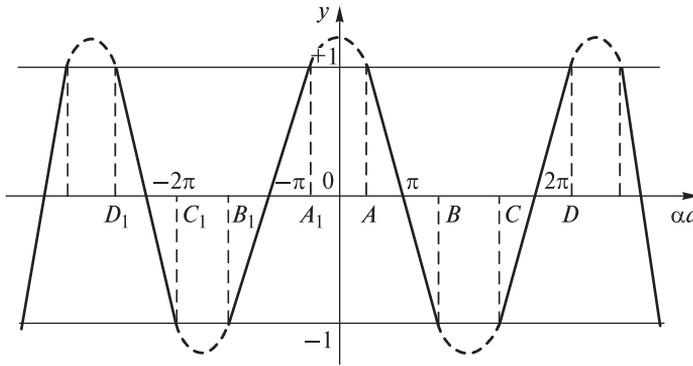


Рис. 1.6. Зависимость $y(\alpha a)$

делах значений ± 1 и удовлетворяющая уравнению (1.14). Участки на оси абсцисс AB, CD, A_1B_1 и C_1D_1 , на которых кривая не выходит за пределы значений ± 1 , соответствуют разрешенным зонам энергии, поскольку α и E связаны соотношением (1.13). При $\alpha a \rightarrow 0$ имеем $\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \rightarrow 1$, $y(\alpha a) > 1$, точка A опреде-

ляется таким углом αa , при котором $y(\alpha a) = 1$. В точке B $y(\alpha a)$ достигает значения -1 , следовательно, $\alpha a = \pi$. От точки B до точки C наблюдается запрещенная зона, затем разрешенная зона CD . В точке D $\alpha a = 2\pi$. Кривая $y(\alpha a)$ симметрична относительно нуля, следовательно, при отрицательном значении αa имеем аналогичные отрицательные углы. Ширина разрешенных зон увеличивается по мере роста αa . Из (1.12) следует, что в точке B $\cos(ka) = -1$, следовательно, $ka = \pi$. В точке D имеем $ka = 2\pi$ и т. д. Потолки разрешенных зон наблюдаются при условии

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad (1.15)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$.

На рис. 1.7 приведена кривая $E(k)$, соответствующая рассматриваемому случаю. Вблизи дна первой разрешенной зоны кривая $E(k)$ представляет со-

бой параболу. Однако к потолку зоны кривая $E(k)$ отклоняется от параболы.

При $k = \pm \frac{\pi}{a}$ имеем потолок первой зоны и разрыв кривой, соответствующий запрещенной зоне. Далее имеются отрезки кривых, обусловленные более высокими разрешенными энергетическими зонами.

Таким образом, волновые законы движения электронов в периодическом потенциальном поле приводят к возникновению разрешенных и запрещенных зон энергии.

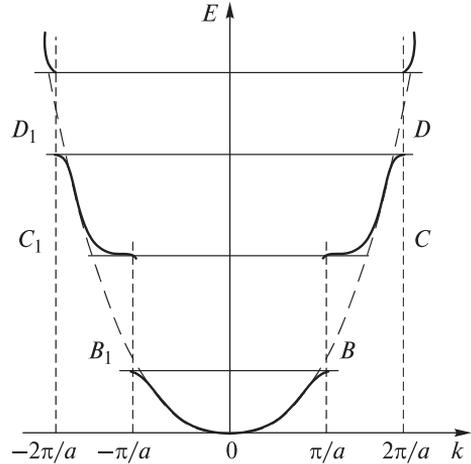


Рис. 1.7. Зависимость энергии электрона от волнового вектора k

Тесты к лекции 1.6

1. Какие существуют виды приближений?

- приближение сильной связи и приближение слабой связи;
- приближение электронов к ядру атома при потере энергии;
- приближение симметрии структуры кристалла.

2. К чему может привести уменьшение высоты и толщины энергетического барьера в кристаллической решетке вследствие сближения атомов?

- барьер окажется прозрачным для туннелирования электронов;
- к объединению атомов;
- к отталкиванию атомов.

3. Чем разделены зоны разрешенных энергий в твердом теле?

- запрещенными зонами;
- магнитным полем;
- электромагнитным полем.

4. Что такое гибридная зона?

а) зона, образованная отдельными перекрывающимися энергетическими уровнями;

б) зона, образованная гибридными атомами;

в) зона, образованная гибридными молекулами.