

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Ярославский государственный  
педагогический университет им. К.Д. Ушинского»

Кафедра физики и информационных технологий

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**  
**для самостоятельной подготовки студентов**  
**к курсовым, выпускным квалификационным работам и**  
**семинарам по темам Общей физики и Основам теоретической**  
**физики**

Рекомендации разработали

Ю.Б. Кузьмичев, В.П. Глушаков, А.В. Лукьянова

Ярославль 2017 г.

# **Электронная теория вещества**

## **Часть 1**

### **Содержание**

1. План изучения темы «Колебания решетки и тепловые свойства кристалла».
2. Колебания одномерной решетки.
3. Тепловое расширение кристалла.
4. Энергия колебаний одномерной решетки.
5. Квантование колебаний решетки.
6. Фононная теплоемкость кристалла.

# КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА

## План изучения

1. Классическая теория колебаний решетки:
  - гармоническое приближение для одномерной решетки, дисперсионная зависимость, энергия колебаний;
  - одномерная решетка с базисом, оптическая и акустическая ветви дисперсионной кривой;
  - обобщение результатов на трехмерную решетку (без вывода);
  - тепловое расширение кристалла;
  - классическое приближение решеточной теплоемкости, ограниченность классического описания решетки.
2. Квантование колебаний кристаллической решетки, фононы, функция распределения фононного газа.
3. Фотонная теплоемкость кристалла;
  - приближение Эйнштейна (основы приближения, характеристический параметр, температурная зависимость в области высоких и низких температур);
4. приближение Дебая (исходные предпосылки, температура Дебая, предельные зависимости).

Первая из перечисленных тем семинара не рассматривается в лекционном курсе и предлагается студентам для самостоятельного изучения. В связи с этим данные рекомендации содержат достаточно простое изложение основ классической теории колебаний решетки на примере одномерной модели кристалла. Для более углубленного и расширенного ознакомления с этой темой приведен список литературы с указанием соответствующих разделов, включен ряд задач, решение которых целесообразно при подготовке к семинару.

Пример I. КОЛЕБАНИЯ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ. Тепловое движение атомов в кристаллах имеет весьма сложный характер. При изучении основных закономерностей этого движения обычно оперируют с различного рода упрощенными представлениями (моделями) кристалла, простейшим вариантом которых является одномерная решетка Браве (линейная цепочка атомов).

Пусть имеется бесконечная линейная цепочка одинаковых атомов, расположенных на расстоянии  $a$  друг от друга, рис.1.



Рис.1

Мгновенное положение  $n$ -го атома этой цепочки можно охарактеризовать координатой

$$x_n = R_n + U_n = a \cdot n + U_n, \quad (1)$$

где  $R_n$  - модуль вектора трансляции,  $n$  - целое число (начало координат связано с одним из узлов решетки),  $U_n$  - смещение атома относительно соответствующего узла.

Возбуждение колебания одного из атомов вызывает коллективное колебание всех атомов цепочки, что обусловлено существованием межатомной связи. Потенциальная энергия взаимодействия атомов зависит от расстояния между ними, рис.2, причем интенсивность этого взаимодействия достаточно резко спадает с увеличением

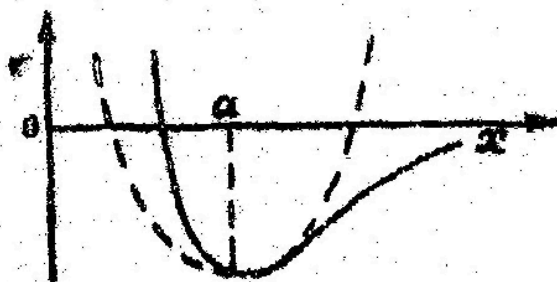


Рис.2

расстояния ( $x > a$ ). Поэтому можно в первом приближении ограничиться учетом взаимодействия только соседних атомов.

При температуре кристалла ниже температуры плавления относительное смещение атомов мало ( $|U_{n+1} - U_n| \ll a$ ) поэтому потенциальную энергию взаимодействия пары соседних атомов можно разложить в ряд Тейлора вблизи точки  $x=a$  и

ограничить ряд квадратичным по смещению членом (гармоническое приближение):

$$\begin{aligned} V_{n,n+1}(x) &= V(x_{n+1} - x_n) = V[a + (U_{n+1} - U_n)] \\ &= V(a) + \frac{dV(a)}{dx} (U_{n+1} - U_n) + \frac{1}{2} \frac{d^2V(a)}{dx^2} (U_{n+1} - U_n)^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Эта зависимость на рис.2 обозначена пунктиром. В точке  $x=a$  потенциальная энергия  $V(a)$  минимальна, поэтому  $\frac{dV(a)}{dx} = 0$  и  $\frac{d^2V(a)}{dx^2} > 0$ .

Для упрощения формы этого выражения положим  $V(a)=0$  (смещение начала отсчета на энергетической шкале) и обозначим  $\gamma = \frac{d^2V(a)}{dx^2}$ . Тогда полная

потенциальная энергия взаимодействия всех атомов цепочки может быть представлена суммой

$$V = \frac{\gamma}{2} \sum_n (U_{n+1} - U_n)^2, \quad (3)$$

Кинетическая энергия колебаний атомов определяется как

$$T = \sum_n \frac{P_n^2}{2M}, \quad (4)$$

где  $N$  - масса и  $P_n = M(dU_n/dt)$  - импульс  $n$ -го атома.

Канонические уравнения движения Гамильтона для атомов цепочки имеют вид

$$\frac{dP_n}{dt} = - \frac{\partial V}{\partial U_n} \quad (n=1, 2, \dots)$$

Подставляя в правую часть этого выражения формулу (3), получаем:

$$M\ddot{U}_n = \gamma(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (5)$$

Ясно, что величина  $\gamma$  имеет смысл коэффициента квазиупругой силы, т.е. в рассматриваемом приближении кристаллическую решетку можно представить себе как совокупность атомов (шариков), связанных упругими пружинками. Вследствие взаимодействия частиц друг с другом колебания передаются от частицы к частице и распространяются по кристаллу в виде волн (волны смещений атомов). Как и любая волна, волна смещений характеризуется длиной волны  $\lambda$  или волновым числом  $q = 2\pi/\lambda$  и частотой  $\omega$ , зависящей в общем случае от волнового числа.

В силу трансляционной симметрии решетки временная зависимость  $U(t)$  смещений атомов цепочки должна быть одинаковой для всех атомов. Иными словами, смещение двух произвольных атомов могут отличаться лишь фазовым множителем, не зависящим от времени. Это означает, что решение уравнения (5) можно искать в виде

$$U_n(q, t) = U_q(t) e^{iqR_n} \quad (6)$$

Подстановка этого выражения в уравнение (5) приводит к соотношению

$$M\ddot{U}_n = U_q = \gamma(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)U_q,$$

которое легко преобразуется в уравнение гармонического осциллятора,

$$\ddot{U}_q + \omega_q^2 U_q = 0, \quad (7)$$

где частота

$$\omega_q = 2\sqrt{\gamma/M} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (8)$$

Знак модуля в этом выражении учитывает неотрицательность значений частоты.

Решение уравнения гармонического осциллятора определяет временную составляющую смещения

$$U_q(t) = C_q e^{-i(\omega_q t + \delta_q)}, \quad (9)$$

где  $C_q$  - амплитуда,  $\delta_q$  - начальная фаза, которую, не нарушая общности решения, можно принять равной нулю. Выражение (6) с учетом этой составляющей представляет зависимость смещения в форме плоской бегущей волны:

$$U_n(q, t) = C_q e^{-i(\omega_q t - q a n)}. \quad (10)$$

Отметим некоторые характерные особенности полученных решений. Как следует из соотношения (8), все возможные значения частоты колебаний атомов определяются диапазоном волновых чисел  $0 \leq q \leq \pi/a$ . Однако, указанный диапазон не определяет всех возможных значений смещения (10) и с этой целью должен быть расширен на равный интервал в область отрицательных значений волнового числа (два направления распространения волны в одномерной решетке):

$$-\pi/a \leq q \leq \pi/a. \quad (11)$$

Волновое число  $q$  имеет размерность обратной длины, т.е. волновой вектор  $\vec{q}$  определен в пространстве обратной решетки. Как следует из (11), область определения волнового вектора совпадает с первой зоной Бриллюэна. Нетрудно показать, что зависимости (8) и (10) не изменяются при переходе от вектора  $q$  к вектору

$$\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G},$$

где  $\vec{G}$  - вектор обратной решетки. Это означает, что волновой вектор  $\vec{q}$  определен лишь с точностью до вектора  $\vec{G}$  (следствие периодичности решетки).

Периодическая структура кристалла приводит также к периодической зависимости частоты  $\omega$  от волнового числа  $q$ .

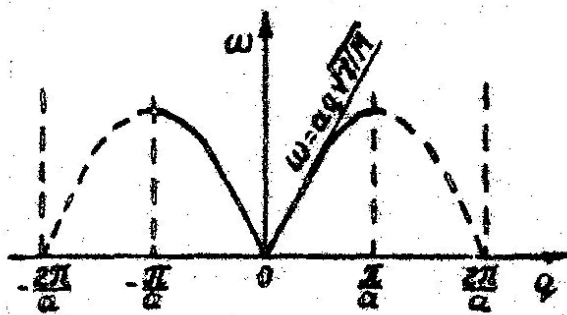


Рис.3

На рис.3 эта зависимость в интервале значений волнового числа (11) показана сплошной линией. Ясно, что фазовая скорость волны смещений  $v = \frac{\omega(q)}{q} = V(q)$  зависит от волнового

числа, т.е. имеет место дисперсия волн смещения в кристалле. В области малых значений хорошим приближением выражения (8) является пропорциональная зависимость

$$\omega = cq, \quad (12)$$

где величина  $c = a\sqrt{\gamma/M}$  имеет смысл предельной фазовой скорости. Такое соотношение характерно для сплошной среды, что позволяет отождествить

предельную фазовую скорость волны смещений со скоростью звука в кристалле. Поэтому длинноволновые колебания решетки обычно называют акустическими.

Решения исходного уравнения (5) были получены в предположении бесконечной цепочки атомов. Такая идеализация определила возможность использования свойства трансляционной симметрии решетки. Учет конечности числа атомов кристалла осуществляется с помощью условия Борна-Кармана\*, сущность которого заключается в следующем. Физически очевидно, что движение системы, состоящей из большого числа частиц, не должно зависеть от краевых эффектов. Иными словами, такую цепочку из  $N$  атомов можно считать замкнутой в кольцо через  $N$ -й и I-й атомы, что приводит к условию:

$$U_n(q, t) = U_{n+N}(q, t). \quad (13)$$

Подставляя в это равенство выражение (10), получаем соотношение  $e^{iqaN} = 1$ , которое справедливо для следующих значений волнового числа:

$$q = \frac{2\pi}{aN} m. \quad (14)$$

Совокупность возможных значений  $m$  определяется с учетом (11):

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(N/2 - 1), N/2, \quad (15)$$

где число атомов цепочки предполагается четным и значение  $-N/2$  опущено, поскольку приводит к тем же величинам  $\omega_q$  и  $U_n$ , что и значение  $m = N/2$ .

Таким образом, конечность числа атомов решетки является причиной дискретности значений волнового числа. Количество разрешенных значений  $q$  совпадает с числом  $N$  степеней свободы одномерной решетки, состоящей из  $N$  атомов.

Реальное смещение атома (как измеряемая физическая величина) должно описываться вещественной зависимостью, а полученное решение (10) является комплексным. Поэтому в качестве физически осмысленного решения можно рассматривать действительную (или мнимую) часть этого выражения

$$U_n(q, t) = C_q \cos(\omega_q t - qan),$$

которую для упрощения возможных преобразований обычно представляют в виде:

$$U_n(q, t) = \frac{C_q}{2} [e^{i(\omega_q t - qan)} + e^{-i(\omega_q t - qan)}]. \quad (16)$$

\*Задача о колебаниях дискретной решетки была впервые сформулирована и решена М. Борном и Т. Карманом (1912).

Введение новых, зависящих от времени, переменных (нормальные координаты)

$$Qq = \frac{\sqrt{N}}{2} Cq e^{-i\omega_q t} \quad (17)$$

приводит к следующему выражению смещения:

$$U_n(q, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} (Q_q e^{iqan} + Q_q^n e^{-iqan}), \quad (18)$$

Целесообразность нормировочного множителя  $1/\sqrt{N}$  станет очевидна в дальнейшем.

В конечном итоге, зависимость смещения  $n$ -го атома необходимо представить линейной комбинацией решений (18) с учетом набора возможных значений волнового числа:

$$U_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q (Q_q e^{iqan} + Q_q^n e^{-iqan}). \quad (19)$$

Здесь необходимо подчеркнуть, что закон движения (19), хотя и записан для отдельного атома, отнюдь не свидетельствует о независимом характере колебаний атомов кристалла. Эти колебания имеют коллективный характер, следствием которого является зависимость волновых характеристик от параметров решетки.

**ЗАДАЧА 1.** Оцените диапазон частот тепловых колебаний кристалла, считая предельную скорость распространения волн смещений, совпадающей со скоростью звука  $C \sim 10^5$  см/с.

**ЗАДАЧА 2.** Получите решения уравнений движения

$$\begin{aligned} M\ddot{U}_{2n} &= \gamma(U'_{2n-1} + U'_{2n+1} - 2U_{2n}), \\ m\ddot{U}'_{2n+1} &= \gamma(U_{2n} + U_{2n+1} - 2U'_{2n+1}) \end{aligned}$$

для одномерной решетки с базисом (см. рис.4). Здесь  $M$  и  $U$ ,  $m$  и  $U'$  - массы и смещения соответственно четных и нечетных атомов. Покажите, что в данном случае кроме акустической имеется еще одна ветвь (оптическая) дисперсионной кривой  $\omega(q)$ . Исследуйте характер акустических и оптических колебаний в длинноволновом пределе.

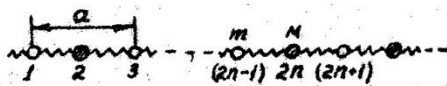


Рис.4

**Пример 2. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛА.** Гармоническое приближение в теории тепловых колебаний атомов кристалла оказывается несостоятельным при объяснении некоторых явлений, в частности, теплового расширения твердых тел. Причины этого явления нетрудно понять, если обратить внимание на следующее. При увеличении температуры среды увеличивается кинетическая энергия колебаний атомов и, следовательно, расстояние между ними, см. рис. 2. Совершенно очевидно, что это обусловлено асимметрией потенциальной кривой (сила отталкивания между



атомами при их сближении возрастает быстрее, нежели сила притяжения при их удалении друг от друга). Если бы эта кривая имела форму параболы (гармоническое приближение), то среднее расстояние между атомами не изменялось бы с ростом температуры.

Асимметрию потенциальной кривой можно учесть, если выражение (2) дополнить следующим членом ряда  $\frac{1}{\delta} \frac{d^2 V(a)}{dx^2} (U_{n+1} - U_n)^3$ , однако решения исходного уравнения уже не будут обладать завидной простотой гармонического приближения.

**ЗАДАЧА 3.** Покажите на примере линейной цепочки атомов, что ангармоническое приближение потенциальной энергии, которое без учета двух первых членов ряда (2) можно представить в виде

$$V(x) = \kappa x^2 - \delta x^3$$

Приводит к отличному от нуля коэффициенту теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{d\bar{x}}{dT} \neq 0$$

Здесь:  $x = U_{n+1} - U_n$  - относительное смещение атомов,  $a$  - постоянная решетки,  $T$  - температура. Объясните возможность отрицательного температурного эффекта.

Указание. В классическом приближении вероятность отклонения от равновесного смещения  $a$  можно учесть больцмановским фактором  $e^{-V(x)/k_B T}$ , так что

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-V(x)/K_B T} dx / \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-V(x)/K_B T} dx.$$

Предполагая малость смещения, воспользуйтесь следующим разложением экспоненты:

$$e^{-V(x)/K_B T} = e^{-\eta x^2/K_B T} e^{\delta x^3/K_B T} \approx e^{-\eta x^2/K_B T} \left(1 + \frac{\delta x^3}{K_B T}\right).$$

**Пример 3. ЭНЕРГИЯ КОЛЕБАНИЙ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ.** Прежде чем записать выражение полной энергии колебаний атомов цепочки как сумму кинетической (4) и потенциальной (3) энергии, выполним некоторые преобразования. В формуле (19) от времени зависят только переменные  $Q_q$  и  $Q_q''$ , поэтому

$$\dot{U}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q (\dot{Q}_q e^{iqan} + \dot{Q}_q^* e^{-iqan}).$$

Квадрат этой величины определяется как

$$\begin{aligned} \dot{U}_n^2 = & \frac{1}{n} \sum_q \sum_{q'} (\dot{Q}_q e^{iqan} + \dot{Q}_q^* e^{-iqan}) (\dot{Q}_{q'} e^{iq'an} + \\ & \dot{Q}_{q'}^* e^{-iq'an}) = \frac{1}{n} \sum_q \sum_{q'} (\dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} e^{i(q+q')an} + \dot{Q}_q^* \dot{Q}_{q'} e^{-i(q+q')an} + \\ & \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'}^* e^{i(q-q')an} + \dot{Q}_q^* \dot{Q}_{q'} e^{-i(q-q')an}). \end{aligned}$$

Подставляя полученное выражение в (4) и изменяя порядок суммирования, получаем:

$$T = \frac{M}{2N} \sum_q \sum_{q'} \left( \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'} \sum_{n=1}^N e^{i(q+q')an} + \dot{Q}_q^* \dot{Q}_{q'} \sum_{n=1}^N e^{-i(q-q')an} + \right. \\ \left. \dot{Q}_q \dot{Q}_{q'}^* \sum_{n=1}^N e^{i(q-q')an} + \dot{Q}_q^* \dot{Q}_{q'}^* \sum_{n=1}^N e^{-i(q+q')an} \right).$$

Применим формулу суммы геометрической прогрессии

$$\sum_{n=1}^N e^{\pm i(q+q')an} = e^{\pm i(q+q')a} \left( \frac{e^{\pm i(q+q')aN} - 1}{e^{\pm i(q+q')a} - 1} \right),$$

Где, согласно (14):

$$e^{\pm i(q+q')aN} = e^{\pm i2\pi(m+m')N} = 1,$$

поскольку  $(m + m')$  - целое число. Следовательно, сумма прогрессии обращается в нуль, если  $q' \neq -q$ . Если имеет место равенство этих величин, то

$$\sum_{n=1}^N e^{\pm i(q+q')an} = N.$$

Полученный результаты можно объединить в одном выражении:

$$\sum_{n=1}^N e^{\pm i(q+q')an} = N \delta_{q', -q}. \quad (21)$$

Где символ Кронекера

$$\delta_{q', -q} = \begin{cases} 0, & \text{если } q' \neq -q, \\ 1, & \text{если } q' = -q. \end{cases} \quad (22)$$

Аналогичным способом можно показать, что

$$\sum_{n=1}^N e^{\pm i(q-q')an} = N \delta_{q', q}. \quad (23)$$

Применяя эти соотношения в (20), получаем:

$$T = \frac{M}{2} \sum_q \dot{Q}_q \dot{Q}_{-q} + 2 \dot{Q}_q^* \dot{Q}_q + \dot{Q}_q^* \dot{Q}_{-q}^* \quad (24)$$

Для определения зависимости потенциальной энергии выполним преобразования:

$$U_{n+1} + U_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q [Q_q (e^{iqa(n+1)} - e^{iqa n}) + Q_q^* (e^{-iqa(n+1)} - e^{-iqa n})] = \\ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q [Q_q (e^{iqa} - 1) e^{iqa n} + Q_q^* (e^{-iqa} - 1) e^{-iqa n}],$$

И, следовательно,

$$(U_{n+1} + U_n)^2 = \frac{1}{N} \sum_q \sum_{q'} [Q_q Q_{q'} (e^{iqa} - 1) (e^{iq'a} - 1) e^{i(q+q')an} + \\ + Q_q Q_{q'}^* (e^{iqa} - 1) (e^{-iq'a} - 1) e^{i(q-q')an} + \\ + Q_q^* Q_{q'} (e^{-iqa} - 1) (e^{iq'a} - 1) e^{-i(q-q')an} + \\ + Q_q^* Q_{q'}^* (e^{-iqa} - 1) (e^{-iq'a} - 1) e^{-i(q+q')an}].$$

Подставляя полученное выражение в (3) и учитывая условия (22) и (23), получаем зависимость

$$V = \frac{Y}{2} \sum_q (Q_q Q_{-q} + 2Q_q^* Q_q + Q_q^* Q_{-q}^*) (e^{iqa} - 1)(e^{-iqa} - 1) \\ = \frac{1}{2} \sum_q 4Y \left( \sin \frac{qa}{2} \right)^2 (Q_q Q_{-q} + 2Q_q^* Q_q + Q_q^* Q_{-q}^*),$$

Которую с помощью (8) можно записать следующим образом:

$$V = \frac{M}{2} \sum_q \omega_q^2 (Q_q Q_{-q} + 2Q_q^* Q_q + Q_q^* Q_{-q}^*). \quad (25)$$

Существенной особенностью выражений (24) и (25), представляющих квадратичные формы  $Q_q$  и  $\dot{Q}_q$ , является то, что указанные величины не входят в них в виде смешанных произведений. Такие обобщенные координаты называют нормальными.

С помощью соотношения (17) нетрудно показать, что

$$\dot{Q}_q \dot{Q}_{-q} = -\omega_q^2 Q_q Q_{-q}, \\ \dot{Q}_q^* \dot{Q}_q = \omega_q^2 Q_q^* Q_q, \\ \dot{Q}_q^* \dot{Q}_{-q}^* = -\omega_q^2 Q_q^* Q_{-q}^*,$$

Поэтому при сложении  $T$  и  $V$  исчезнут члены, содержащие комбинации  $(q, -q)$ , и полная энергия колебаний оказывается равной

$$E = T + V = 2M \sum_q \omega_q^2 Q_q^* Q_q. \quad (26)$$

Выполним еще один переход от комплексных нормальных координат к некоторым действительным переменным  $\chi_q$  и  $P_q$ , определив их связь с нормальными координатами посредством выражения:

$$a_b = \frac{1}{2} \left( \chi_q + \frac{i}{M\omega_q} P_q \right). \quad (27)$$

Из соотношений (17) и (27) следует зависимость новых переменных:

$$\chi_q = \sqrt{N} C_q \cos \omega_q t, \quad P_q = -\sqrt{N} C_q M \omega_q \sin \omega_q t.$$

С другой стороны, подстановка выражения (27) в (26) позволяет представить энергию колебаний решетки как суммарную энергию системы линейных гармонических осцилляторов:

$$E = \sum_q \left( \frac{P_q^2}{2M} + \frac{M\omega_q^2}{2} \chi_q^2 \right), \quad (28)$$

Где  $q$  принимает  $N$  разрешенных значений, определяемых условиями (14) и (15).

Таким образом, системе атомов, совершающих тепловые колебания, можно сопоставить совокупность гармонических осцилляторов с собственными частотами  $\omega_q$ . В случае одномерной решетки число  $N$  осцилляторов равно числу атомов (число степеней свободы). В случае трехмерного кристалла, состоящего из  $N$  атомов, очевидно, число таких осцилляторов равно  $3N$ . Следует отметить, что это сопоставление является условным, поскольку гармонические осцилляторы в данном случае не имеют с реальными атомами ничего общего кроме массы. Каждый из осцилляторов рассматривается просто как одно из нормальных колебаний всей цепочки как целого. Более того, как отмечалось ранее, гармонический характер колебаний является следствием принятого ограничения при разложении потенциальной

энергии в ряд (2). Учет более высоких степеней относительного смещения приводит к ангармоничности колебаний и иному выражению полной энергии колебаний.

В заключение отметим, что обобщение выражения (28) на случай трехмерной решетки Браве не представляет труда:

$$E = \sum_{\vec{q}} \sum_{j=1}^3 \left( \frac{p_{q,j}^2}{2M} + \frac{M\omega_{q,j}^2}{2} \chi_{q,j}^2 \right), \quad (29)$$

Где индекс  $j$  учитывает три возможные направления поляризации волны смещений.

**ЗАДАЧА 4.** Получите в классическом приближении выражение теплоемкости одномерного кристалла  $C = (\frac{\partial \bar{E}}{\partial T})_V$ , где  $E$  – энергия тепловых колебаний (28), среднее значение которой равно

$$\bar{E} = \int \int E(P, \chi) e^{-\beta E(P, \chi)} dP d\chi / \int \int e^{-\beta E(P, \chi)} dP d\chi$$

И  $\beta = 1/K_B T$ .

Указание. При вычислении среднего значения энергии удобно представить приведенное отношение следующим образом:

$$\bar{E} = -\frac{d}{d\beta} [\ln \int \int e^{-\beta E(P, \chi)} dP d\chi].$$

**Пример 4. КВАНТОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ.** Представление тепловых колебаний атомов посредством системы гармонических осцилляторов имеет место и при квантовом описании кристалла. Согласно квантовой механике, энергия осциллятора квантована, т.е. может принимать лишь определенные дискретные значения:

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

где  $n$  – квантовое число, которое можно рассматривать как степень возбуждения колебаний с данной частотой  $\omega$ . Такой подход к описанию тепловых колебаний решетки позволяет сопоставить каждому нормальному колебанию некоторую квазичастицу, именуемую фононом, с энергией  $E = \hbar \omega$  и квазиимпульсом  $\vec{P} = \hbar \vec{q}$ .

Колебательная энергия кристалла (29) в квантовом представлении определяется как

$$E = \sum_{\vec{q}} \sum_{j=1}^3 \left( n_{\vec{q},j} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j(\vec{q}) = \sum_{\vec{q},j} \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{2} + \sum_{\vec{q},j} n_{\vec{q},j} \hbar \omega_j(\vec{q}).$$

Обычно первое слагаемое (энергия нулевых колебаний) не включают в энергию фононов, считая последнюю наднулевым состоянием при отличной от нуля температуре среды. Среднее число фононов  $n_{\vec{q},j}$  данного типа выражается формулой

$$n_{\vec{q},j} = (e^{\frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{K_B T}} - 1)^{-1}, \quad (30)$$

являющейся частным случаем функции распределения Бозе - Эйнштейна. Таким образом, средняя энергия тепловых колебаний кристалла (энергия фононного газа) равна

$$\bar{E} = \sum_{\vec{q},j} c(\vec{q}) (e^{\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{K_B T}} - 1)^{-1}. \quad (31)$$

**ЗАДАЧА 5.** Покажите, что среднее число фононов определенной энергии выражается формулой Планка (30).

Указание. Вероятность возбуждения колебания с энергией  $n\hbar\omega$  (вероятность рождения  $n$  фононов данной энергии) определяется больцмановским фактором  $e^{-\beta E_n}$ , поэтому

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta E_n} / \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n},$$

Где  $\beta = 1/K_B T$  и  $E_n = n\hbar\omega$ .

**Пример 5. ФОНОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛА.** Выражение теплоемкости фононного газа получается дифференцированием зависимости (31) по  $T$ :

$$C_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q},j} \frac{\partial}{\partial T} [ \hbar\omega_j(\vec{q}) (e^{\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{K_B T}} - 1)^{-1} ]. \quad (32)$$

В общем случае задача определения удельной теплоемкости связана с установлением спектра частот  $\omega_j(\vec{q})$  и решается численными методами. Достаточно простые решения получаются для двух приближений:  $\omega = \text{const}$  (модель Эйнштейна) и  $\omega = cq$  (модель Дебая).

В модели Эйнштейна всем колебаниям приписывается одна и та же частота  $\omega = \omega_E$ , которая выбирается из условия наибольшего соответствия теоретических и экспериментальных результатов. Ясно, что модель Эйнштейна лучше применима при оценке вклада в теплоемкость оптических колебаний, частота которых сравнительно слабо зависит от волнового вектора. В данном приближении можно суммирование в (32) заменить множителем  $3N$  (число степеней свободы трехмерной решетки из  $N$  атомов). Тогда

$$C_V = 3nK_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_E}{T}} (e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^{-2}, \quad (33)$$

Где  $\theta_E = \hbar\omega_E/K_B$  - характеристическая эйнштейновская температура,  $n$  - концентрация атомов кристалла.

При оценке вклада в теплоемкость акустических колебаний более применима модель Дебая, согласно которой (см. курс лекций):

$$C_V = 9nK_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (34)$$

Где  $\theta_D = \hbar\omega_D/K_B$  - характеристическая дебаевская температура,  $\omega_D = c(6\pi^2 n)^{1/3}$  - дебаевская частота,  $c$  - скорость звука в кристалле.

Следует отметить, что квантовая теория теплоемкости (в отличие от классической) объясняет природу температурной зависимости теплоемкости твердых тел и, в частности - уменьшение теплоемкости до нуля при  $T \rightarrow 0$ . Действительно, при учете дискретности энергетических состояний становится очевидным, что, если энергия теплового движения недостаточна для возбуждения колебаний определенной частоты (фононов соответствующей

энергии), то эти колебания "заморожены" и не вносят своего вклада в теплоемкость системы.

**ЗАДАЧА 6.** Для большинства твердых тел характеристическая температура  $\theta_E$  оказывается порядка 300 К. Оцените соответствующую частоту  $\omega_E$  и энергию  $\hbar\omega_E$ . Получите приближения удельной теплоемкости (33) для  $T \ll \theta_E$  и  $T \gg \theta_E$ . Объясните причину совпадения результатов квантовой теории (в области высоких температур) и классической теории теплоемкости.

**ЗАДАЧА 7.** Температура Дебая для различных веществ изменяется в широком диапазоне (от десятков градусов до тысячи и более), причем для элементов одной группы  $\theta_D$  убывает с увеличением атомного номера. Обсудите этот факт и покажите, что он согласуется с теорией Дебая. Получите приближения удельной теплоемкости (34) при  $T \ll \theta_D$  и  $T \gg \theta_D$ . Результаты измерений показывают, что в области очень низких температур  $C_V \sim T^3$ . Почему модель Дебая лучше описывает температурную зависимость теплоемкости в этой области, чем модель Эйнштейна?

Указание. При нахождении предельных соотношений целесообразно учесть следующее. Для случая  $T \ll \theta_D$  в выражении (34) можно положить верхний предел равным бесконечности и интегрировать по частям с учетом равенства  $\int_0^\infty x^3(e^x - 1)^{-1} dx = \pi^4/15$ . Для случая  $T \gg \theta_D$  экспоненту в числителе интеграла можно положить равной единице, а экспоненту в знаменателе разложить в ряд и ограничиться двумя членами этого ряда.

## Часть 2

### Содержание

1. План изучения темы «Электронные свойства металлов»
2. Классическая модель металла Друдэ.
3. Статическая электропроводность.
4. Электронная теплоемкость и теплопроводность.
5. Термоэлектрическое поле.

6. Распределение электронов по квантовым состояниям.
7. Состояния в  $\vec{k}$  - пространстве.
8. Характеристики свободного электронного газа.
9. Теплоемкость электронного газа Ферми.
10. Электропроводность металлов.
11. Дополнительные задачи.

## **ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

(приближение свободных электронов)

### 1. План изучения

1. Классическая модель металла в приближении свободных электронов:
  - основные предположения, функция распределения электронов по скоростям, время релаксации и длина свободного пробега;
  - статическая электропроводность, эффект Холла;
  - электронная теплопроводность, теплоемкость электронного газа, закон Видемана-Франца, эффект Зеебека;
  - недостатки классической модели.

## 2. Квантовые свойства свободного электронного газа:

- одноэлектронное уравнение Шредингера для частицы в потенциальном ящике, энергия, импульс и волновой вектор электрона;
- распределение электронов по квантовым состояниям, энергия Ферми, функция распределения Ферми-Дирака, температурная зависимость;
- $\vec{k}$  -пространство, поверхность Ферми, плотность состояний;
- теплоемкость и электропроводность в приближении свободного электронного газа Ферми;
- недостатки модели свободных электронов.

Приближение свободных электронов в теории металлов представляет интерес не только потому, что связано с первыми шагами физики твердого тела при объяснении электро- и теплопроводности металлов. Основываясь на модели свободных электронов, можно установить некоторые закономерности указанных явлений даже на уровне классического описания поведения электронов в металле. Уточнение этой модели на основе квантовой статистики дает возможность разумных количественных оценок без использования сложных теоретических методов.

Приближение свободных электронов в лекционном курсе не рассматривается и предлагается студентам для самостоятельного изучения. В качестве отправной точки на этом пути можно считать совокупность примеров и задач, включенных в данные рекомендации. Для более детального ознакомления с указанным материалом приведен список литературы с указанием соответствующих разделов.

## 2. Классическая модель металла Друде

Металл, состоящий из атомов химического элемента с атомным номером  $Z$ , можно рассматривать как некоторый объем, заполненный электронами проводимости ( $Z$  слабосвязанных электронов в изолированном атоме) и ионами (атомный остов из  $Z-z$  сильносвязанных электронов и ядра). Электроны проводимости могут свободно перемещаться в пределах объема металла. Электрон-ионное взаимодействие предполагается лишь в виде столкновений, обеспечивающих тепловое равновесие среды, электрон-электронное взаимодействие считается несущественным.

Указанные предположения позволяют рассматривать совокупность электронов проводимости как газ свободных независимых частиц, который в рамках классической модели описывается функцией распределения Максвелла - Больцмана:

$$f(v) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}, \quad (I)$$

где  $K_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $n$  - концентрация электронного газа

$$n = z n_{\text{ат}} = z (p_m N_A / A),$$



$P_m$  - массовая плотность,  $A$  - относительная атомная масса,  $N_a$  - число Авогадро.

ЗАДАЧА. I. Покажите, что в случае классического распределения (I) справедливы следующие выражения для средней и средней квадратичной скорости теплового движения электронов:

$$\bar{v} = (8k_B T / \pi m)^{1/2}, \quad v_{\text{кв}} = (3k_B T / m)^{1/2}. \quad (2)$$

Оцените значения этих величин при комнатной температуре.

3.Пример 1. СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ. В состоянии теплового равновесия среднее значение вектора скорости  $\vec{v}$  теплового движения электронов равно нулю, поскольку для каждого электрона с определенным импульсом найдется в равновесной системе другой электрон, имеющий такой же по величине импульс противоположного направления. Однако эта компенсация импульсов нарушается, если на электроны в кристалле действует внешнее поле. В этом случае среднее значение скорости отлично от нуля на некоторую величину  $\delta \vec{v}$ , которая определяется двумя факторами: ускорением во внешнем поле под действием силы  $\vec{F}$  и торможением электронов при рассеянии на ионах.

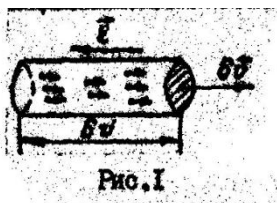
Введем некоторый параметр  $\tau$  (среднее время свободного пробега), считая, что величина  $1/\tau$  имеет смысл вероятности столкновения электрона в единицу времени. Тогда изменение средней скорости при рассеянии электронов можно учесть в уравнении движения следующим образом:

$$m \frac{d(\delta \vec{v})}{dt} = \vec{F} - m \frac{\delta \vec{v}}{\tau}. \quad (3)$$

При выключении поля ( $\vec{F}=0$ ) происходит восстановление нарушенного равновесия по закону  $e^{-t/\tau}$ , поэтому величину  $\tau$  называют обычно временем релаксации. Пусть к проводнику приложена разность потенциалов, создающая электрическое поле  $\vec{E}$ , которое действует на электроны с силой  $\vec{F} = -e\vec{E}$ . Если поле не изменяется с течением времени, то в системе устанавливается стационарное состояние, при котором средняя скорость движения (дрейфа) электронов не зависит от времени ( $d(\delta \vec{v})/dt = 0$ ) и равна

$$\delta \vec{v} = \frac{\vec{F} \tau}{m} = - \frac{e \tau}{m} \vec{E}. \quad (4)$$

Назовем плотностью потока частиц число электронов, проходящих за единицу времени через единичную площадку, нормальную вектору скорости Дрейфа, рис.1.



Ясно, что эта величина определяется количеством электронов в объеме цилиндра с единичной площадью основания и образующей  $|\delta \vec{v}|$ . Если  $n$  - концентрация электронов, то плотность потока частиц равна  $n \delta \vec{v}$ .

Каждый электрон приносит заряд  $-e$ , следовательно, величина электрического заряда, переносимого в единицу времени через единичную

площадку поперечного сечения проводника (плотность электрического тока), равна

$$\vec{j} = -en\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} \quad (5)$$

Это соотношение обычно записывают в виде  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  (закон Ома), где электропроводность (величина, обратная удельному сопротивлению) равна

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (6)$$

Из этого выражения, в частности, следует, что время  $\tau$  можно определить по измеренному значению удельного сопротивления металла. Знание  $\tau$ , в свою очередь, позволяет оценить среднюю длину свободного пробега электрона при тепловом движении в металле

**ЗАДАЧА 2.** Определите для металлов, перечисленных в таблице I, значения  $\tau$  и  $l$  при  $T = 300$  К. Сравните полученные значения средней длины свободного пробега электрона с приведенными в таблице значениями межатомных расстояний, Соответствуют ли полученные результаты классическому представлению о движении электронов в металле?

**ЗАДАЧА 3.** Пусть металлический образец помещен в постоянное поле с электрической составляющей  $\vec{E}$  (по оси  $x$ ) к магнитной составляющей  $\vec{H}$  (по оси  $z$ ), см. рис.2.

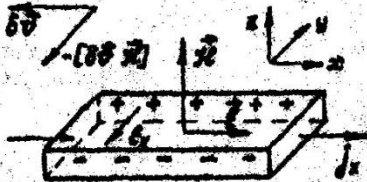


Рис.2

Покажите, что в этом случае возникает дополнительная составляющая электрического поля  $E_y$  (поле Холла), причем отношение  $E_y/H_z = R_H$  не зависит от  $\tau$ . Оцените значение постоянной Холла  $R_H = -1/nec$  для Ag, Cu, Zn и сравните с данными таблицы I.

Указание. Для решения задачи запишите в проекциях на оси  $x$  и  $y$  уравнение (3), где  $\vec{F} = -e\vec{E} - \frac{e}{c}[\vec{v}\vec{H}]$ , с учетом того, что в стационарном состоянии  $j_y = 0$  (в этом направлении проводник незамкнут).

4. Пример 2. **ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ.** Пусть в металле имеется постоянный перепад температур, обеспечивающий стационарный поток тепла за счет переноса энергии электронами. Выделим мысленно вдоль оси  $x$  цилиндр образующей, равной длине свободного пробега  $l = v_x\tau$ , и единичной площадью основания, нормального оси  $x$ . Разность температур  $T(x-l)$  и  $T(x)$  на концах цилиндра в первом приближении составляет  $\delta T = -(\partial T / \partial x)l = -(\partial T / \partial x)v_x\tau$ , где

знак минус обусловлен уменьшением температуры в положительном направлении оси  $x$ .

Обозначим теплоемкость, приходящуюся на один электрон, как  $c = \partial \bar{E} / \partial T$ , где  $\bar{E}$  - средняя кинетическая энергия электрона. Тогда количество тепловой энергии, переносимой за единицу времени через единичную площадку, определяет плотность теплового потока в направлении оси  $x$ :

$$(\vec{j}_Q)_x = n v_x c \delta T = v_x^2 \tau C_V (-\partial T / \partial x),$$

где  $C_V = cn$  - удельная теплоемкость электронного газа. Усредняя полученное выражение по всем направлениям скорости электронов и учитывая, что  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ , нетрудно получить обобщение этой зависимости на трехмерное пространство (закон Фурье):

$$\vec{j}_Q = \lambda (-\nabla T), \quad (8)$$

где коэффициент теплопроводности

$$\lambda = \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau C_V. \quad (9)$$

**ЗАДАЧА 4.** Получите в классическом приближении выражение удельной теплоемкости  $C_V$  электронного газа в металле. Используя этот результат в (9), покажите, что отношение

$$\lambda / \sigma T = L \quad (10)$$

одинаково для всех металлов (закон Видемана - Франца). Оценим значение числа Лоренца  $L$ .

**5. Пример 3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ.** Обратимся снова к условию предыдущего примера и отметим следующее. Упорядоченное (из-за температурного градиента) движение электронов в металле приводит к накоплению отрицательного электрического заряда в области низких температур до тех пор, пока не возникнет разность потенциалов, достаточная для компенсации указанного эффекта.

Изменение скорости, обусловленное температурным перепадом, на длине свободного пробега  $l$  в направлении оси  $x$ , определяется разностью:

$$(\delta v_x)_+ = v_x [T(x-l)] - v_x [T(x)] \approx - \frac{\partial v_x}{\partial T} l = - v_x \tau \frac{d \overline{v^2}}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) = - \frac{\tau}{2} \frac{d \overline{v^2}}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

Переходя как и в предыдущем примере к случаю трех измерений, получаем

$$\delta \vec{v} = - \frac{\tau}{6} \frac{d \overline{v^2}}{dT} (\nabla T).$$

В стационарном состоянии этот температурный эффект скорости компенсируется действием термоэлектрического поля (4), так что  $\delta \vec{v} + \delta \vec{v} = 0$ . Отсюда следует зависимость напряженности термоэлектрического поля (эффект Зеебека):

$$\vec{\mathcal{E}} = \alpha \nabla T, \quad (11)$$

где дифференциальная термо- э.д.с.

$$\alpha = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \left( \frac{m \bar{v}^2}{2} \right) = -\frac{C_V}{3ne}. \quad (12)$$

ЗАДАЧА 5. Используя полученное в предыдущей задаче выражение  $C_V$  оцените порядок величины  $\alpha$  (измерения дают значение  $|\alpha| \sim 10^{-8}$  ед. СГС).

Таблица I

Металл	Валентность, $z$	Электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-17}$	Постоянная Холла, $R_H \cdot 10^{24}$	Число Лоренца, $L \cdot 10^{19}$	Межатомное расстояние, $a \cdot 10^8$
Ag	1	5,6	-1,0	6,21	4,08
Al	1	4,1	-0,8	4,55	4,07
Cu	1	5,3	-0,6	5,88	3,61
Zn	2	1,5	+2,6	1,69	2,66

Примечание: данные приведены в единицах СГС.

Дополнительные замечания и вопросы для обсуждения

1. В классической модели наиболее логичным является предположение о слабой зависимости длины свободного пробега  $l$  от температуры. Но тогда электропроводность

$$\sigma = ne^2 \tau / m = ne^2 l / m \bar{v} \sim T^{-1/2}. \quad (13)$$

Опыт показывает, что при комнатной температуре  $\sigma \sim T^{-1}$ . В чем может заключаться причина этого несоответствия?

2. В области высоких температур фононная теплоемкость металлов близка к предельному значению полной удельной теплоемкости  $C_V = C_V^{\text{фон}} + C_V^{\text{элек}}$ . Как согласовать этот опытный факт с тем, что классическое приближение дает значение электронной теплоемкости, сравнимое с величиной фононной теплоемкости?

3. Число Лоренца (10), полученное в приближении классической электронной теории, согласуется по порядку величины с экспериментальными данными. Как объяснить это согласие на фоне отмеченных противоречий?

## 2. Свободный электронный газ Ферми

Возможность классического описания электронного газа в металле определяется условием  $\lambda_s \ll r_s$ , где  $\lambda_s = h/p$  - дебройлевская длина волны электрона,  $r_s$  - среднее расстояние между частицами. Принимая последнее за радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон  $\frac{4\pi r_s^3}{3} = \frac{1}{n}$ , получаем  $r_s \sim 10^{-8}$  см. Величина  $\bar{v}$ , согласно (2), имеет при  $T = 300$  К

порядок  $10^7$  см/с, т.е.  $\lambda_s \sim 10^{-6}$  см. Несостоятельность классического описания электронного газа очевидна.

В модели свободных независимых частиц квантовые состояния электронов можно определить с помощью одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (14)$$

Наложение ограничения на область движения частиц (объем металла) приводит к квантованию энергии (импульса) электрона, см. курс квантовой механики.

**ЗАДАЧА 6.** Рассматривая электрон в металле как частицу в потенциальном ящике (куб с ребром  $L$ ) с абсолютно непроницаемыми стенками, покажите, что уравнение (14) имеет следующие решения:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin\left(\frac{\pi m_1 x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi m_2 y}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi m_3 z}{L}\right), \quad (15)$$

$$E_{m_1, m_2, m_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2), \quad (16)$$

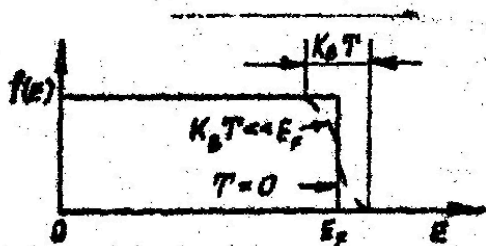
где  $V=L^3$  - объем куба,  $m_1, m_2, m_3 = 0, 1, 2, \dots$  - квантовые числа. Определите возможные наборы указанной тройки квантовых чисел для первых трех энергетических уровней.

**6. Пример 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО КВАНТОВЫМ СОСТОЯНИЯМ.** Будем считать, что в потенциальном ящике находится  $N$  электронов. При абсолютном нуле эти электроны последовательно заполняют все состояния с наименьшей возможной энергией, причем число электронов в каждом энергетическом состоянии ограничено в соответствии с принципом Паули. В частности, для условий задачи 6, с учетом двух ориентации спина электрона имеет место следующий порядок заполнения: 1-й уровень - 2 электрона, 2-й - 6 электронов и т.д.

Энергию электронов, находящихся на высшем (невозбужденном) уровне, называют энергией Ферми  $E_F$ . Это максимальная энергия, которой может обладать электрон в металле при абсолютном нуле. Она имеет чисто квантовую природу и не связана с тепловым движением электронов.

При  $T = 0$  все уровни с  $E < E_F$  заняты, все уровни с  $E > E_F$  свободны, т.е. вероятность заполнения состояний определяется следующим образом:

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{при } E < E_F, \\ 0 & \text{при } E > E_F. \end{cases} \quad (17)$$



Это выражение является частным случаем функции распределения Ферми - Дирака (на рис.3 эта зависимость обозначена Пунктиром):

Рис.3

$$f(E) = \left( e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}, \quad (18)$$

где  $\mu$  - т.н. химический потенциал, зависящий в общем случае от температуры среды и равный энергии Ферми при  $T = 0$ . Действительно, полагая в (18)  $\mu = E_F$ , получаем при  $T \rightarrow 0$ :  $\exp[(E - E_F)/k_B T] \rightarrow 0$  и  $f(E) \rightarrow 1$ , если  $E < E_F$ ;  $\exp[(E - E_F)/k_B T] \rightarrow \infty$  и  $f(E) \rightarrow 0$ , если  $E > E_F$ .

**ЗАДАЧА 7.** Проведите качественное исследование температурной зависимости функции распределения (18). Сформулируйте условие вырожденности электронного газа. Покажите, что в области высоких температур электронный газ перестает быть вырожденным и распределение (18) имеет своим пределом классическую функцию (I).

**7.Пример 5. СОСТОЯНИЯ В  $\vec{K}$  - ПРОСТРАНСТВЕ.** Решение (15) одноэлектронного уравнения Шредингера получено при условии обращения волновой функции в нуль на поверхности металла. Не нарушая общности получаемых решений, можно указанные граничные условия заменить требованием периодичности волновой функции:

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z), \quad \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z). \quad (19)$$

Решения волнового уравнения

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{m_0}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (20)$$

с учетом условия периодичности приводят к следующим значениям проекций волнового вектора  $\vec{K}$ :

$$K_x = \frac{2\pi}{L} m_1, \quad K_y = \frac{2\pi}{L} m_2, \quad K_z = \frac{2\pi}{L} m_3, \quad (21)$$

где  $m_1, m_2, m_3$  - целые числа.

Подставляя волновую функцию (20) в уравнение (14), получаем

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2). \quad (22)$$

Нетрудно также показать, что собственное значение оператора импульса в данном случае определяется как

$$\vec{p} = \hbar \vec{K}. \quad (23)$$

Часто от энергетического описания бывает удобней перейти к описанию состояний в пространстве волнового вектора ( $\vec{K}$ - пространство). Как следует

из (22), изоэнергетическая поверхность для свободных электронов является сферой в  $\vec{K}$ -пространстве. Поверхность сферы радиуса  $K_F$ , соответствующего значению энергии Ферми, называют поверхностью Ферми. Она отделяет заполненные состояния от свободных.

Для определения плотности состояний в  $\vec{K}$ -пространстве необходимо учесть следующее. Объем элементарной ячейки в пространстве волнового вектора (см. рис.4) равен  $V_0 = 8\pi^3/L^3 = 8\pi^3/V$ , где  $V$  - объем металла.

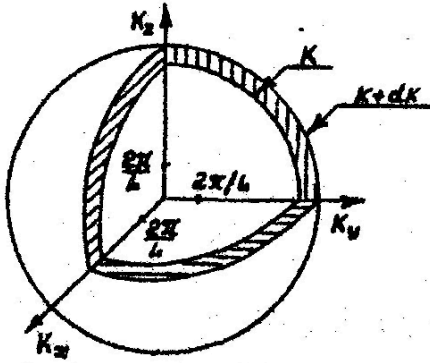


Рис. 4

Следовательно, число состояний, приходящихся на элемент объема  $4\pi K^2 dK$ , заключенный между сферами с радиусами  $K$  и  $K+dK$ , равно

$$g(K)dK = 2 \cdot \frac{4\pi K^2 dK}{V_0} = V \frac{K^2}{\pi^2} dK,$$

где множитель 2 учитывает два состояния (по спину) на каждое разрешенное значение волнового вектора  $\vec{K}$ .

Учитывая соотношение (22), нетрудно перейти от плотности состояний в  $\vec{K}$ -пространстве к плотности энергетических состояний на основе равенства  $g(E)dE = g(K)dK$ :

$$g(E) = V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}. \quad (24)$$

8.Пример 6. ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА. Зная плотность состояний  $g(E)$  и функцию распределения  $f(E)$ , можно определить число электронов с энергией в интервале от  $E$  до  $E+dE$ :  $N(E)dE = g(E)f(E)dE$ . Тогда средняя энергия, приходящаяся на один электрон, равна

$$E = \frac{1}{N} \int E g(E) f(E) dE, \quad (25)$$

где  $N$  - полное число свободных электронов в металле

$$N = \int N(E) dE = \int g(E) f(E) dE. \quad (26)$$

Точное значение этих интегралов для функций (18) и (24) может быть получено только в предельном случае  $T=0$ :

$$E(0) = \frac{3}{5} E_F, \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (27)$$

Здесь существенно наличие зависимости энергии Ферми от концентрации электронного газа, что, вообще говоря, физически очевидно. Для значений температуры, при которых электронный газ остается сильно вырожденным, хорошим приближением указанных интегралов являются следующие зависимости:

$$\bar{E} = \frac{3}{8} E_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right], \quad \mu(T) = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (28)$$

Практически вплоть до температуры плавления металла величина  $k_B T$  остается значительно меньше  $E_F$ , что позволяет считать различие между  $\mu$  и  $E_F$  несущественным. Именно поэтому величину  $\mu$  часто называют уровнем Ферми.

ЗАДАЧА. 8. Получите выражения (27), используя в интегралах (25) и (26) функцию распределения (17). Определите значения  $E_F$  (в эВ) и  $T_F = E_F/k_B$  для металлов, указанных в таблице I. Оцените значения скоростей

$$v_F = (2E_F/m)^{1/2}, \quad v_{\text{ср}} = (2\bar{E}/m)^{1/2} \quad (29)$$

и сравните их с результатами задачи I, полученными для классического электронного газа.

9.Пример 7. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ФЕРМИ. При  $T \neq 0$  электроны в результате теплового возбуждения переходят на более высокие энергетические уровни, что приводит к "размытию" распределения в некотором интервале вблизи энергии Ферми, см. рис.3. Флуктуации тепловой энергии имеют величину порядка  $k_B T$ , что при комнатной температуре составляет примерно  $2,6 \cdot 10^{-2}$  эВ. Энергия Ферми более чем в сто раз превышает эту величину. Следовательно, испытывать тепловое возбуждение могут лишь те электроны, энергия которых находится в сравнительно узком ( $\sim k_B T$ ) интервале вблизи  $E_F$ .

Число электронов, испытывающих тепловое возбуждение, можно приближенно оценить произведением  $g(E_F)k_B T$ . Считая, что такие электроны ведут себя как простой классический газ с энергией  $3/2 k_B T$ , получим следующее выражение полной энергии электронного газа при температуре  $T$ :

$$E(T) = E(0) + \frac{3}{2} (k_B T)^2 g(E_F).$$

Тогда удельная теплоемкость свободного электронного газа Ферми определяется как

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial E(T)}{\partial T} = 3 k_B^2 T \frac{g(E_F)}{V} = \frac{9}{2} n \frac{k_B^2 T}{E_F}.$$

Более точный расчет с использованием интеграла (25) или его приближенного значения (28) приводит лишь к замене в этом выражении численного множителя на  $\pi^2/2$ , так что

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \left( \frac{k_B T}{E_F} \right). \quad (30)$$

В свете изложенных представлений можно уточнить некоторые выражения, полученные в классическом приближении. Например, в формуле коэффициента теплопроводности (9) необходимо использовать зависимость (30) и заменить  $\overline{v^2}$  на  $v_F^2$ , поскольку в переносе тепловой энергии участвуют лишь электроны, имеющие энергию вблизи уровня Ферми. Тогда для коэффициента теплопроводности получаем



$$\lambda = \frac{\pi^2}{6} n \tau \hbar \frac{k_B^2 T}{E_F} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{m v_F^2}{2} \right) \cdot \frac{\tau \hbar k_B^2 T}{m E_F} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{\hbar \tau}{m} \cdot k_B^2 T, \quad (31)$$

что приводит к следующему выражению числа Лоренца

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{E_F} \right)^2. \quad (32)$$

Кроме того, из соотношений (12) и (30) следует:

$$\alpha = - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{k_B}{E_F} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right). \quad (33)$$

Здесь целесообразно отметить следующее. Формула (33) дает значение  $\alpha$  на два порядка меньше, чем классическая модель Друде (следствие более низкого эффекта электронной теплоемкости при учете квантовых свойств электронного газа). В выражении коэффициента теплопроводности этот эффект компенсируется превышением (тоже на два порядка) значения  $\vartheta_F^2$  по сравнению с  $\vartheta^2$  классического электронного газа.

**ЗАДАЧА 9.** Сравните выражения удельной теплоемкости электронного газа, полученные в различных приближениях, оцените численно отношение этих величин. Сравните температурные зависимости электронной и фононной теплоемкости (см. семинар № I). В какой области температур вклад электронной составляющей теплоемкости оказывается существенным? Оцените значения  $L$  и  $\alpha$  по формулам (32) и (33) и сравните результаты с экспериментальными данными.

**10. Пример 8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ.** Выражение электропроводности при учете квантовых особенностей свободного электронного газа не отличается по форме от полученного ранее (6), но связь между временем релаксации и длиной свободного пробега  $l = \vartheta_F \tau$  предполагает участие в электропроводности лишь электронов поверхностного слоя сферы Ферми:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} = \frac{n e^2 l}{m v_F} = \frac{e^2 l S_F}{12 \pi^2 \hbar}. \quad (34)$$

Здесь  $S_F = 4\pi K_F^2$  - площадь поверхности сферы Ферми и в последнем равенстве учтено, что  $m v_F = \hbar K_F$  и  $K_F = k_F = \pi^2 / 3 \pi^2$ .

Таким образом, высокая электропроводность металлов, очевидно, обусловлена большой площадью поверхности Ферми. Такая интерпретация позволяет рассматривать электропроводность как смещение (под действием электрического поля) сферы Ферми в  $\vec{K}$ -пространстве. Действительно, если не учитывать электрон-ионных столкновений, то изменение скорости свободных электронов  $\vec{v} = \hbar \vec{K} / m$  определяется уравнением  $\frac{\hbar d\vec{K}}{dt} = -e \vec{E}$ . Это означает, что сфера Ферми под действием поля сменяется в  $\vec{K}$ -пространстве за время  $t$  на величину

$$\delta \vec{K} = \vec{K}(t) - \vec{K}(0) = -e \vec{E} t / \hbar.$$

Электрон-ионные столкновения препятствуют произвольному увеличению этого смещения, так что устанавливается стационарное состояние с характерным временем  $t = \tau = l/v_F$ .

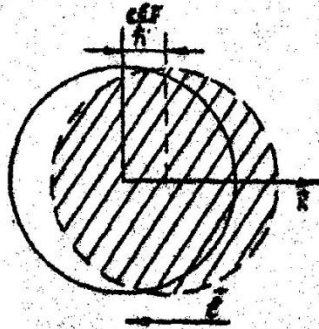


Рис.5

Это смещение на величину  $\delta k = -eE\tau/\hbar$ , см. рис.5, нарушает симметрию распределения по скоростям, следствием чего и является отличная от нуля (на величину  $\delta v = \frac{\hbar}{m} \delta k$ ) средняя скорость электронов, определяющая плотность электрического тока:

$$J_e = -en\delta v = -\frac{en\hbar}{m} \delta k = \frac{ne^2\tau}{m} E = \sigma E.$$

В заключение отметим следующее. Учет квантовых свойств электронов в приближении свободного газа Ферми приводит к более корректному описанию явлений электро- и теплопроводности металлов и, соответственно, к лучшему совпадению расчетных и экспериментальных результатов. Однако и эта теория весьма далека от совершенства, о чем свидетельствуют следующие факты.

1. Постоянная Холла для некоторых веществ является положительной величиной и может зависеть от напряженности магнитного поля
2. Знак дифференциальной термо-э.д.с. не всегда совпадает с предсказанием (33) теории свободных электронов.
3. Теория свободных электронов не объясняет температурной зависимости статической электропроводности.
4. Закон Видемана - Франца (32) несправедлив в области промежуточных температур.

#### 11. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 10. Получите выражение функции распределения по скорости для свободного электронного газа Ферми и сравните ее с зависимостью (I). Изобразите графики этих распределений.

Задача II. Определите долю электронов проводимости в металле, имеющих при  $T=0$  К энергию большую  $0,5 E_F$ .

Задача 12. Определите температуру, при которой теплоемкость электронного газа равна фоновой теплоемкости кристалла лития. Характеристическую дебаевскую температуру лития примите равной 400 К.

### Электронная теория вещества

## Часть 3

### Содержание

1. План изучения темы «Однородные полупроводники»
2. Собственный полупроводник.
3. Концентрация носителей в невырожденном полупроводнике.
4. Подвижность носителей и электропроводность.
5. Донорный полупроводник.

6. Примесная проводимость полупроводников.
7. Эффект Холла в полупроводниках.
8. Дополнительные задачи.

## **ОДНОРОДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ**

### 1. План изучения темы

1. Зонная структура энергетических состояний в полупроводнике, электроны и дырки, эффективная масса носителей.
2. Собственные полупроводники:
  - равновесная концентрация носителей, уровень Ферми;
  - подвижность носителей и электропроводность.
3. Примесные полупроводники:
  - донорные и акцепторные примеси, энергетический спектр примесных состояний;

- концентрация носителей и температурная зависимость уровня Ферми;
- примесная проводимость полупроводника;
- эффект Холла в полупроводниках.

Полупроводники - широкий класс веществ, характеризующийся значениями удельной электропроводности  $\sigma$ , промежуточными между удельной электропроводностью металлов ( $\sim 10^6 - 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) и диэлектриков ( $\sim 10^{-10} - 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) \*. Отличие полупроводника от металла качественное - в энергетическом спектре неметаллических кристаллов при температуре  $0^\circ\text{K}$  нет частично заполненных зон и, следовательно, внешнее электрическое поле не создает в них электрического тока. Отличие полупроводника от изолятора количественное - заметная электропроводность последнего может наблюдаться лишь при высоких температурах кристалла.

Типичными представителями класса полупроводников являются такие элементы четвертой группы периодической системы как *Si* и серое олово. Существуют также многочисленные полупроводниковые соединения, например, *GaAs*, *PbSe*, *InSb*, *InAs* и другие.

## 2. Собственный полупроводник

В чистом от примесей (собственном) полупроводнике электрон может попасть в зону проводимости, например, в результате теплового возбуждения\* только из валентной зоны, оставив в последней вакантное

---

\*Электропроводность указана при комнатной температуре.

место - дырку, рис. 1а. С позиции модельного представления результатом

такого возбуждения является разрыв электронной связи, а возбужденный электрон оказывается в другой ячейке кристалла, где все связи заполнены,

т.е. становится электроном проводимости. Разорванная же связь, представляющая собой единичный положительный заряд (дырка), может перемещаться по кристаллу за счет последовательных электронных переходов между соседними связями.

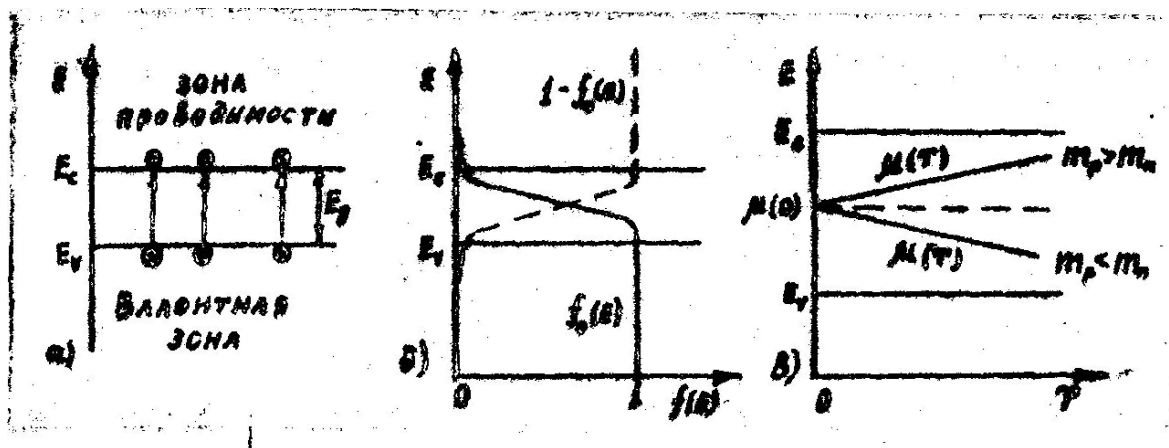


РИС. I

Электроны и дырки полупроводника можно рассматривать в приближении эффективной массы как свободные разноименно (*negative, positive*) заряженные частицы с массами  $m_n, m_p$  и концентрациями  $n$  и  $p$  соответственно. Последние определяются интегрированием статистических функций распределения  $g(E)f(E)/V$  в пределах соответствующих энергетических зон. Здесь  $g(E)$  - плотность энергетических состояний с учетом эффективной массы носителей,  $f(E)=f_0(E)$ - для электронов зоны

проводимости и  $f(E)=1-f_0(E)$ - для дырок;

$$f_0(E) = \left( e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}$$

- функция распределения Ферми-Дирака,  $\mu$  - химический потенциал, именуемый часто по аналогии с теорией металлов уровнем Ферми,  $k_B=1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град =  $0,86 \cdot 10^{-4}$  эВ/град - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $V$  - объем полупроводника.

Результатом интегрирования являются следующие зависимости концентраций электронов  $n_e$  в зоне проводимости и дырок  $p_v$  в валентной зоне:

\*электронная связь может быть разрушена не только тепловым движением, но и различными внешними воздействиями: светом, потоком быстрых частиц, сильным электрическим полем. Это означает, что полупроводники характеризуются высокой чувствительностью электропроводности к внешним воздействиям.

$$n_e = n_0 e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}} F\left(\frac{E_c - \mu}{k_B T}\right), \quad p_v = p_0 e^{-\frac{\mu - E_v}{k_B T}} F\left(\frac{\mu - E_v}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где

$$n_0 = 2 \left( \frac{m_n k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad p_0 = 2 \left( \frac{m_p k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (2)$$

$E_c$  - "дно" зоны проводимости,  $E_v$  - "потолок" валентной зоны,

$$F(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{1/2} (e^x + e^{-\alpha})^{-1} dx.$$

3.Пример I. КОНЦЕНТРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ В НЕВЫРОЖДЕННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ. В диапазоне температур, для которых справедливы условия

$$E_c - \mu > K_B T, \quad \mu - E_v > K_B T, \quad (3)$$

величина  $e^x \gg e^{-a}$  для любых  $x > 0$ . В этом случае  $F(a) \approx 1$  и

$$n_c = n_0 \exp[(\mu - E_c)/K_B T], \quad p_v = p_0 \exp[-(\mu - E_v)/K_B T]. \quad (4)$$

Очевидно также, что произведение указанных концентраций

$$n_c p_v = 4 \left( \frac{K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_n m_p)^{3/2} \exp[-(E_c - E_v)/K_B T] \quad (5)$$

не зависит от величины  $\mu$  и при фиксированной ширине запрещенной зоны\*  $E_g = E_c - E_v$  является функцией только температуры.

Используя очевидное соотношение между концентрациями электронов и дырок в собственном (*intrinsic*) полупроводнике  $n_c = p_v = n_i$  в выражении (5), получаем температурную зависимость концентрации носителей:

$$n_i(T) = 2 \left( \frac{K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4} \exp(-E_g/2K_B T). \quad (6)$$

Из соотношений (4) и (6) следует также температурная зависимость уровня Ферми в собственном полупроводнике:

$$\mu_i(T) = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} K_B T \ln \left( \frac{m_p}{m_n} \right). \quad (7)$$

Следует отметить, что условия (3) применимости полученных выражений отвечают статистике Максвелла-Больцмана. Такой полупроводник называется невырожденным.

4.Пример 2. ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ. Рассмотрим случай невырожденного полупроводника, плотность носителей в котором сравнительно невелика, чтобы их поведение могло ограничиваться принципом Паули. Все носители принимают участие в создании электрического тока, и для описания электропроводности можно воспользоваться результатами классической теории (см. семинар №2) с учетом двух типов носителей в полупроводнике и их эффективной массы:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau_n}{m_n} + \frac{p e^2 \tau_p}{m_p} = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (8)$$

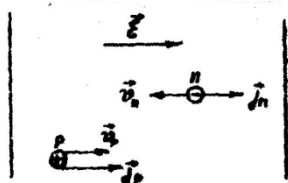


Рис. 2

где  $\tau$  - время релаксации,  $U = v/\varepsilon$  - подвижность носителей, имеющая смысл дрейфовой скорости частицы в единичном электрическом поле  $E$ . Знак подвижности считается обычно положительным как для электронов, так и для дырок,

$$\mu_n = e\tau_n/m_n, \quad \mu_p = e\tau_p/m_p, \quad (9)$$

хотя направления их дрейфа противоположны, рис.2.

Концентрация носителей в полупроводнике является чувствительной функцией температуры, что отличает полупроводник от металла. В собственном полупроводнике концентрации электронов и дырок одинаковы (6), что позволяет записать выражение электропроводности (8) следующим образом:

$$\sigma_i(T) = e(\mu_n + \mu_p)n_i = 2e(m_n m_p)^{3/4} (\mu_n + \mu_p) \left( \frac{k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T). \quad (10)$$

Подвижность носителей также зависит от температуры через время релаксации, причем характер этой зависимости неодинаков в различных температурных областях. В реальных полупроводниках определяющим в области собственной проводимости является рассеяние носителей на фононах, при котором  $\tau$  и, соответственно,  $\mu \sim T^{-3/2}$ . Ясно, что предэкспоненциальный множитель в (10) можно считать практически независимым от температуры и записать это выражение как

$$\sigma_i(T) = \sigma_0 \exp(-E_g/k_B T), \quad (11)$$

где  $\sigma_0$  имеет смысл предельной (при  $E \rightarrow \infty$ ) электропроводности полупроводника.

#### Задача I

1. Покажите, что при выполнении условий (3) энергетическое распределение носителей в полупроводнике подчиняется классической статистике. Для указанных в таблице 1 материалов оцените диапазон температур, удовлетворяющих этим условиям,

2. Определите концентрации носителей и проводимость этих полупроводников при комнатной температуре.

---

\* Вообще говоря, ширина запрещенной зоны изменяется с температурой приблизительно как  $E_g(T) = E_g(0) - \beta T$ .

Указание, Если концентрация носителей, например  $n$ , выражена в  $\text{см}^{-3}$ , а подвижность  $U$  в  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , то проводимость в единицах  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  определяется как

$$\sigma = 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot n U.$$

Таблица I

	Ge	Ga Sb
Ширина запрещенной зоны $E_g$ , эВ	0,67	0,67
Подвижность $\mu_n, \mu_p$ , см <sup>2</sup> /В·с	3900; 1900	4000; 1400
Эффективная масса $m_n/m, m_p/m$	0,56; 0,35	0,047; 0,5
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	16	15

## 2. Примесные полупроводники

Добавление некоторых примесей к таким полупроводникам, как германий, кремний, или к полупроводниковым соединениям оказывает существенное влияние на их электрические свойства. В качестве простейшего примера примесных полупроводников можно указать на кристаллы, образованные элементами IV группы периодической системы и легированные донорными атомами V группы (P, As, Sb) или акцепторными атомами III группы (B, Ga, In).

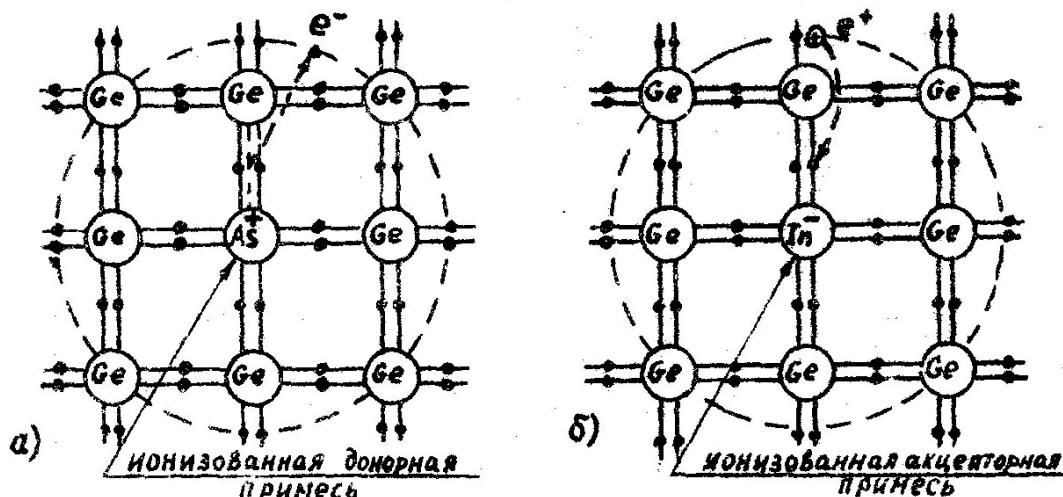


Рис. 3

На рис.3 показаны схемы связей в донорном (а) и акцепторном (б) полупроводниках. Возбужденные доноры отдают в объем полупроводника избыточные для данного типа связи электроны, обеспечивая тем самым электронную проводимости  $n$ -типа. Наоборот, акцепторы захватывают валентные электроны атомов вещества, в которое они внедрены, в результате чего образуются дырки, определяющие проводимость  $p$ -типа. Следует отметить, что в общем случае в полупроводниках могут одновременно присутствовать как донорная, так и акцепторная примеси. Приближенное описание энергетического спектра примесных состояний определяется зависимостью

$$E_d = E_c - E_i/n^2 \quad (12)$$

для донорной примеси и



$$E_a = E_v + E_i/n^2 \quad (13)$$

для акцепторной примеси, где  $n = 1, 2, \dots$ ,  $E_i$  - энергия ионизации примеси

$$E_i = \frac{m^* e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2} = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} \left( \frac{m^*/m}{\epsilon^2} \right) = 13,6 \left( \frac{m^*/m}{\epsilon^2} \right) \text{ эВ}, \quad (14)$$

$m^*$  - эффективная масса соответствующего носителя,  $\epsilon$  - статическая диэлектрическая проницаемость собственного полупроводника,  $m$  - масса свободного электрона.

#### Задача 2

1. Получите выражения энергии примесных состояний и радиуса "боровской орбиты", используя модель водородоподобного атома, в котором движется частица с эффективной массой  $m^*$  в кулоновском поле притягивающего центра с зарядом  $e/\epsilon$ , ослабленным диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  вещества собственного полупроводника.

2. Оцените радиус орбиты и энергию ионизации примеси в полупроводниках, указанных в таблице I.

Существенным в приведенной информации о примесных полупроводниках является то, что уровни примесных состояний расположены внутри запрещенной зоны вблизи ее границ, т.е. энергия ионизации примесей гораздо меньше ширины этой зоны. Следовательно при тепловом возбуждении рост концентрации носителей (в области не слишком высоких температур) обеспечивается практически за счет ионизации примесных атомов.

Пусть полупроводник содержит  $N_d$  доноров и  $N_a$  акцепторов в единице объема. При отличной от нуля температуре часть из них  $N_d^+, N_a^-$  оказывается ионизированной, а часть

$$n_a = N_d - N_d^+, \quad p_a = N_a - N_a^- \quad (15)$$

нейтральной, рис.4.

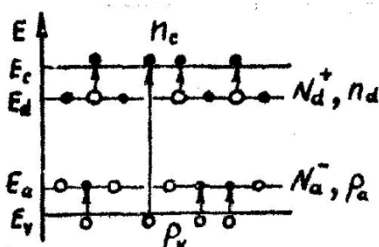


Рис. 4

В состоянии термодинамического равновесия должно иметь место условие электронейтральности полупроводника. Если каждый примесный атом при тепловом возбуждении дает только один носитель в соответствующую зону, то указанное условие можно записать в виде:  $n_c + N_a^- = p_v + N_d^+$  или, учитывая (15),

$$(n_c + n_a) - (p_a + p_v) = N_d - N_a, \quad (16)$$

где  $n_c$  и  $p_v$  - концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне соответственно.

Концентрации носителей  $n_c$  и  $P_v$ , как и в случае собственных полупроводников, определяются выражениями (I), причем очень сильно, зависят от наличия примесей. Эта зависимость, как будет показано в дальнейшем, реализуется через химический потенциал  $\mu$ . Совокупность перечисленных соотношений должна быть дополнена функциями распределений электронов и дырок примесных состояний, которые можно представить следующим образом:

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} \exp[(E_d - \mu)/k_B T] + 1} ; \quad p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2} \exp[(\mu - E_v)/k_B T] + 1}, \quad (17)$$

где множитель  $1/2$  является следствием учета статистического веса локализованных примесных состояний, см. список литературы [6], стр. 165 - 168.

5.Пример 3. ДОНОРНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК. В области не очень высоких температур полупроводника, содержащего только донорную примесь, можно положить в условии электронейтральности  $N_a=0$ ,  $p_a=0$  и пренебречь неосновными носителями  $P_l=0$ . Учитывая в этом условии выражение (17), получаем следующую зависимость для основных носителей в  $n$ -полупроводнике:

$$n_c = \frac{N_d}{2 \exp[(\mu - E_d)/k_B T] + 1} \quad (18)$$

С другой стороны, концентрация  $n_c$  электронов в зоне проводимости невырожденного полупроводника определяется выражением (4), справедливым и для примесного полупроводника. Сравнивая эти соотношения, находим температурную зависимость уровня Ферми:

$$\mu(T) = E_d + k_B T \ln \left[ \frac{1}{4} \left( \sqrt{1 + 8 \frac{N_d}{N_c} \exp[(E_c - E_d)/k_B T]} - 1 \right) \right]. \quad (19)$$

Подставляя это выражение в (18), получаем:

$$n_c(T) = \frac{2 N_d}{\sqrt{1 + 8 \frac{N_d}{N_c} \exp[(E_c - E_d)/k_B T]} + 1}. \quad (20)$$

Исследуем полученные зависимости на различных температурных участках. В области достаточно низких температур, при которых второе слагаемое под знаком квадратного корня существенно превышает единицу, указанные выражения приводятся к виду:

$$\mu(T) \approx \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln \left[ \frac{4}{N_d} \left( \frac{m_n k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (21)$$

И

$$n_c(T) \approx (N_d)^{1/2} \left( \frac{m_n k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/4} \exp[-(E_c - E_d)/2 k_B T]. \quad (22)$$

Ясно, что при абсолютном нуле температуры уровень Ферми находится посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости. При возрастании температуры величина  $\mu(T)$  увеличивается, достигая максимума,

а затем спадает, рис.5а. Концентрация электронов на этом участке увеличивается с ростом температуры экспоненциально, рис.5б.

В области температур, при которых второе слагаемое под знаком радикала в (19) и (20) мало по сравнению с единицей, можно воспользоваться разложением квадратного корня до первого порядка малости. Тогда указанные выражения принимают вид:

$$\mu(T) \approx E_c - K_B T \ln \left[ \frac{2}{N_d} \left( \frac{m_n K_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (23)$$

$$n_c(T) \approx N_d.$$

На этом участке уровень Ферми продолжает уменьшаться с ростом температуры, а концентрация электронов в зоне проводимости уже практически не меняется, поскольку все доноры ионизованы, а температура еще недостаточна для существенного возбуждения электронов из валентной зоны. Этот температурный участок часто называют "областью истощения" примеси.

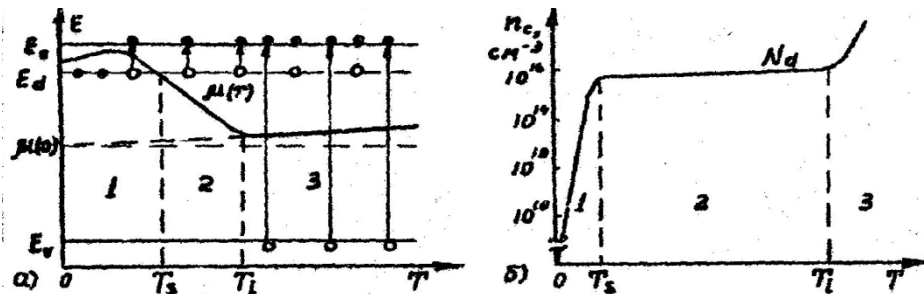


Рис. 5

В качестве условной границы, разделяющей отмеченные области, можно выбрать температуру  $T_s$ , при которой  $\mu(T_s) = E_d$ . Учитывая в этом равенстве выражение (19), находим:

$$T_s = \frac{E_c - E_d}{K_B \ln \left( \frac{3n_s}{N_d} \right)}. \quad (24)$$

При этой температуре, как следует из (20),  $n_c(T_s) = N_d/3$ . Характер зависимости (24) физически очевиден - чем больше концентрация примеси, тем выше температура, при которой наступает истощение.

В области температур, при которых становится заметен переброс электронов через запрещенную зону, рассмотренное приближение недостаточно, и необходимо учитывать концентрацию  $P_v$  в уравнении электронейтральности. Исследование этого уравнения оказывается уже не столь простым. Однако и в этом случае можно рассмотреть асимптотическое решение, отвечающее условию  $n_c \gg N_d$ . Для данного температурного участка, именуемого областью собственной проводимости, очевидно, справедливы полученные ранее выражения (6) и (7). Границу  $T_i$  перехода к области собственной проводимости можно определить как точку пересечения линий  $\mu(T)$ , описываемых зависимостями (23) и (7):

$$T_i = \frac{E_g}{k_B \ln\left(\frac{n_0 p_0}{N_d^2}\right)} \quad (25)$$

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы. При высоких  $T > T_i$ , температурах легированный полупроводник обладает собственной проводимостью, а концентрация носителей (4) сильно зависит от температуры и нечувствительна к содержанию примеси, для практического применения важно, чтобы эта область находилась существенно выше комнатной температуры. Ниже области собственной проводимости существует достаточно широкий температурный интервал  $T_s < T < T_i$ , в котором концентрация носителей слабо зависит от температуры и определяется степенью легирования полупроводника  $n_c \approx N_d$ . Эта область наиболее важна для практических целей. Наконец, при достаточно низких  $T < T_s$  температурах существует так называемая "область вымораживания", в которой большинство электронов связано на донорах.

Задача 3.

1. По аналогии с рассмотренным случаем, не проводя математических выкладок, проанализируйте случай акцепторного полупроводника.

2. Рассмотрите качественно задачу о полупроводнике, содержащем оба типа примеси, при следующих условиях:  $N_d < N_a$ ,  $N_d = N_a$ . Объясните явление примесной компенсации, т.е. уменьшения носителей данного типа при добавлении примеси другого типа.

6. Пример 4. ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. Ограничимся снова рассмотрением  $n$ -полупроводника, поскольку основные закономерности примесной  $p$ -проводимости можно установить по аналогии. Как отмечалось ранее, температурная зависимость электропроводности полупроводника определяется в общем случае температурными эффектами концентрации и подвижности носителей. Последний зависит прежде всего от механизма рассеяния носителей, складывающегося в основном из фононного и примесного рассеяний. Рассеяние на фононах доминирует при высоких температурах ( $U \sim T^{3/2}$ ), рассеяние на примесях - при низких ( $U \sim T^{3/2}$ ). В промежуточной области оба механизма являются конкурирующими, поэтому температурная зависимость подвижности приближенно описывается выражением:  $U = (aT^{3/2} + BT^{-3/2})^{-1}$ , где величины  $a$  и  $B$  учитывают вклад каждого из указанных механизмов.

В области низких температур определяющим является экспоненциальный множитель в (22), поэтому выражение примесной проводимости можно представить следующим образом:

$$\sigma(T) = \alpha \exp[-(E_c - E_d)/2k_B T], \quad (26)$$

где  $\alpha$  - слабая по сравнению с экспоненциальной температурная зависимость

$$\alpha = e(N_d)^{1/2} \mu_n \left( \frac{m_n k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/4}.$$

Логарифмируя (26), получаем

$$\ln \sigma = \ln \alpha - (E_c - E_d)/2K_b T. \quad (27)$$

В области промежуточных температур, вследствие истощения примеси, концентрация носителей изменяется слабо и характер проводимости определяется подвижностью. В зависимости от доминирующего механизма рассеяния электропроводность может возрастать или уменьшаться с ростом температуры. В области собственной проводимости характер температурной зависимости обусловлен выражением (II).

На рис.6 показана зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/T$ , отражающая общие черты проводимости как донорных, так и акцепторных полупроводников. Тангенсы углов наклона к оси абсцисс участков,

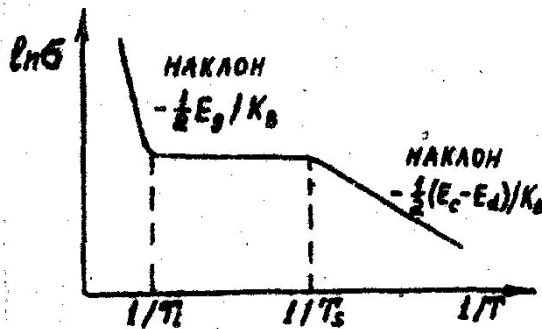


Рис. 6

соседних с областью истощения, определяются соответственно величинами  $-E_g/2K_b$  и  $-(E_c - E_d)/2K_b$ , т.е. шириной запрещенной зоны и энергией ионизации примеси. Это дает возможность экспериментального измерения указанных величин.

#### Задача 4

1. Германиевый образец легирован  $10^{14}$  донорными атомами на  $1 \text{ см}^3$ . Оцените концентрацию носителей и проводимость при  $T = 300 \text{ К}$ . Сравните полученный результат со случаем собственного полупроводника, рассмотренным в задаче 1.

2. Для указанной концентрации примеси оцените значения  $T_s$  и  $T_j$ .

7. Пример 5. ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. Пусть в полупроводнике, выполненном в форме тонкой пластинки, рис. 7, протекает под действием электрического поля  $\vec{E}$  ток с плотностью  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Если образец однородный, то разность потенциалов между точками М и N, лежащими в плоскости нормальной вектору  $\vec{j}$ , будет равна нулю. При помещении этого образца в магнитное поле  $\vec{H}$ , перпендикулярное вектору плотности тока, между указанными точками возникает разность потенциалов  $V_H$ , именуемая ЭДС Холла.

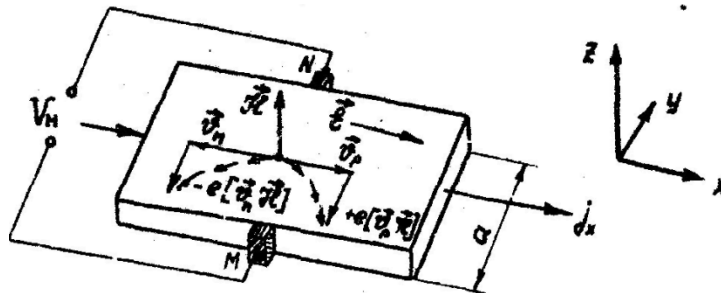


Рис. 7

В полупроводниках со смешанной проводимостью перенос электрических зарядов осуществляется одновременно электронами и дырками. Поскольку они обладают противоположными по знаку зарядами и под действием поля  $\vec{E}$  перемещаются в противоположные стороны, то магнитная составляющая  $\vec{F} = \pm \frac{e}{c} [\vec{v} \vec{H}]$  отклоняет их к одной стороне образца. Возникающее при этом поле Холла напряженностью  $E_H = V_H/a$ , где  $a$  - ширина образца, уравнивает магнитную составляющую.

Плотность электронного тока (см. семинар №2) определяется как  $\vec{j} = -en\vec{v}_n$ , где  $\vec{v}_n$  - средняя скорость дрейфа электронов

$$\vec{v}_n = -u_n \left( \vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v}_n \vec{H}] \right), \quad (28)$$

$U_n$  - подвижность электронов (9). Для системы координат, показанной на рис.7,  $H_x=H_y=0$ ,  $H_z=H$ , поэтому

$$\begin{aligned} v_{nx} &= -u_n \left( E_x + \frac{1}{c} v_{ny} H \right), \\ v_{ny} &= -u_n \left( E_y - \frac{1}{c} v_{nx} H \right) \end{aligned} \quad (29)$$

и

$$\begin{aligned} j_{nx} &= enu_n \left( E_x + \frac{1}{c} v_{ny} H \right), \\ j_{ny} &= enu_n \left( E_y - \frac{1}{c} v_{nx} H \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Ограничимся случаем не очень сильного магнитного поля. Тогда, учитывая выражения (29) в (30), получим с точностью до величин, линейных относительно  $H$ , следующие выражения:

$$\begin{aligned} j_{nx} &= enu_n \left( E_x - \frac{u_n}{c} H E_y \right), \\ j_{ny} &= enu_n \left( E_y + \frac{u_n}{c} H E_x \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Аналогичным образом нетрудно получить выражения составляющих плотности тока дырок:

$$\begin{aligned} j_{px} &= epu_p \left( E_x + \frac{u_p}{c} H E_y \right), \\ j_{py} &= epu_p \left( E_y - \frac{u_p}{c} H E_x \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Суммарные составляющие плотности тока определяются как

$$\begin{aligned} j_x &= e(nu_n + pu_p)E_x - \frac{eH}{c} (nu_n^2 - pu_p^2)E_y, \\ j_y &= e(nu_n + pu_p)E_y + \frac{eH}{c} (nu_n^2 - pu_p^2)E_x. \end{aligned} \quad (33)$$

Учитывая, что при разомкнутой по оси  $y$  цепи составляющая  $j_y = 0$ , можно получить из второго уравнения отношение  $E_x/E_y$ . Подставляя эту величину в первое равенство и ограничивая выражение линейными по  $H$  слагаемыми, находим постоянную Холла

$$R_H = \frac{E_y}{H j_x} = -\frac{1}{ec} \cdot \frac{nu_n^2 - pu_p^2}{(nu_n + pu_p)^2}. \quad (34)$$

Исследуем полученное выражение. В случае электронной проводимости  $P=0$  и  $R_H = -1/nec$ , что совпадает с определением постоянной Холла в металлах

(см. семинар №2). Но, в отличие от металлов, концентрация  $n$  электронов в полупроводнике существенным образом зависит от температуры, что соответственно отражается на постоянной Холла. Для  $p$ -полупроводников  $n=0$  и постоянная Холла  $R_n = 1/pe$  является величиной положительной. В случае собственных полупроводников  $n=p=n_i$ , поэтому

$$R_n = -\frac{1}{n_i e} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} = -\frac{1}{n_i e} \cdot \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma}, \quad (35)$$

где  $\gamma$  - отношение подвижностей  $\mu_p/\mu_n$ . Обычно  $\gamma < 1$  и  $R_n < 0$ . В общем случае знак постоянной Холла (34) зависит от соотношения донорной и акцепторной примеси и температуры образца. При этом для одного и того же образца постоянная Холла может оказаться отрицательной в одном диапазоне температур и положительной - в другом.

#### 8. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Исследуйте качественно температурную зависимость постоянной Холла  $n$ -полупроводника при различном содержании примеси.

2. Изменится ли сопротивление полупроводника при помещении его в магнитное поле?

3. Считая подвижность электронов в германии большей в 2 раза подвижности дырок, определите при условии отсутствия эффекта Холла:

- отношение концентраций электронов и дырок;
- электронный вклад в электропроводность.

## Часть 4

### Содержание

1. План изучения темы «Контактные явления».
2. Работа выхода и термоэлектронная эмиссия.
3. Контакт двух металлов.
4. Контакт металла с полупроводником.
5. Контакт электронного и дырочного полупроводников.
6. Дополнительные задачи и вопросы.



## КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. План изучения темы

1. Работа выхода и термоэлектронная эмиссия.
2. Контакты различных сред в условиях равновесия:
  - контакт двух металлов;
  - контакт металла с полупроводником;
  - контакт полупроводников с различным типом проводимости.
3. Диффузия и неравновесные процессы переноса зарядов.
4. Барьерное выпрямление тока.

При описании объемных свойств твердого тела предполагается строгая периодичность потенциала кристаллической решетки во всем объеме кристалла, а ограниченность объема учитывается посредством циклических граничных условий. Однако влияние конечных размеров кристалла наличием границ не исчерпывается. Вблизи поверхности твердого тела нарушается симметрия в распределении электрических зарядов, что отражается на энергетических состояниях электронов. С другой стороны, поверхность тела всегда является границей раздела различных сред. Физические явления, обусловленные обменом носителями зарядов через поверхность контакта, весьма интересны в отношении их практического применения.

### 2. Работа выхода и термоэлектронная эмиссия

Электроны удерживаются в твердом теле, и для их извлечения требуется определенная энергия. Это означает, что на границе твердого тела существует энергетический барьер, препятствующий выходу электронов из кристалла. Минимальная энергия, необходимая для перевода электрона из кристалла в вакуум без сообщения ему кинетической энергии называется работой выхода.

Возникновение потенциального барьера на границе кристалла можно качественно проиллюстрировать с помощью упрощенной модели металла, показанной на рис. 1а. Периодические функции распределения электрических зарядов в глубине металла аппроксимированы константами, вблизи поверхности ионная плотность  $N_u(x)$  резко обрывается, а плотность электронов  $N_e(x)$  плавно спадает к нулю на расстоянии порядка постоянной решетки. Результирующая плотность заряда, пропорциональная разности  $N_u(x) - N_e(x)$ , приводит к появлению двойного электрического слоя (слой поверхностных диполей) и соответствующего потенциала  $\varphi(x)$ , так что зависимость потенциальной энергии электрона  $v(x) = -e\varphi(x)$  в приповерхностном слое имеет вид потенциального барьера, см. рис. 1б. Высота  $v_0$  этого барьера определяется разностью потенциальных энергий электрона в вакууме и внутри металла.

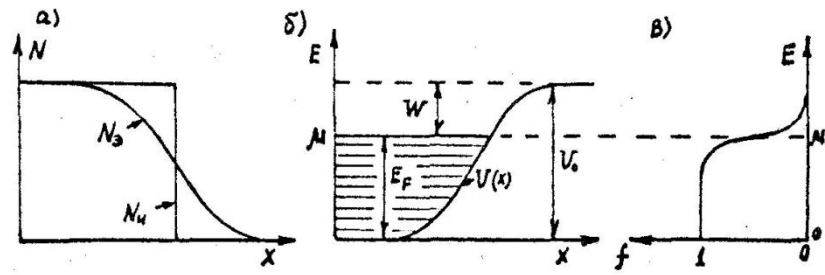


Рис. I

Извлекать электроны из кристалла можно различными способами, например посредством облучения поверхности тела фотонами (фотоэлектрический эффект), в результате нагревания тела (термоэлектронная эмиссия), при наложении электрического поля (холодная или автоэлектронная эмиссия). Рассмотрим в качестве примера явление термоэлектронной эмиссии с поверхности металла.

В приближении свободного электронного газа в металле равновесное энергетическое распределение электронов описывается функцией Ферми-Дирака:

$$f = \left( e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\mu$  - уровень Ферми,  $T$  - температура,  $E$  - энергия электрона, равная

$$E(\vec{v}) = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (2)$$

если за нуль энергетической шкалы принять потенциальную энергию электрона в металле, рис.1в.

На единицу поверхности с внешней нормалью в направлении оси  $x$  за единицу времени падает

$$dI = g v_x dv_x \iint_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) dv_y dv_z \quad (3)$$

электронов со скоростями в интервале от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ . Величина  $g = 2(m/2\pi\hbar)^3$  в этом выражении учитывает возможное число состояний в единице объема фазового пространства.

Потенциальный барьер, высота  $v_0$  которого определяется потенциальной энергией электрона в вакууме, могут преодолеть лишь те электроны, у которых составляющая кинетической энергии  $E_x = m \frac{v_x^2}{2} > v_0$ . Поскольку работа выхода составляет обычно несколько электрон-вольт, ясно, что указанной энергией обладают электроны "хвоста" распределения (1); для которых

$$f \approx e^{-(E - \mu)/k_B T} \quad (4)$$

Учитывая в выражении (3), что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m v_y^2}{2k_B T}} dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m v_z^2}{2k_B T}} dv_z = \sqrt{2\pi k_B T/m}$$

и  $v_x dv_x = m^{-1} dE_x$ , получаем  $dI = (mk_B T / 2\pi^2 \hbar^3) e^{(\mu - E_x)/k_B T} dE_x$ .

Тогда плотность потока термоэлектронной эмиссии с поверхности металла определяется как .

$$I = \frac{m k_B^2 T^2}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-W/k_B T} \int_0^\infty e^{-E_x/k_B T} dE_x = A T^2 e^{-W/k_B T}, \quad (5)$$

где  $A = m k_B^2 / 2\pi^2 \hbar^3$  и термоэлектронная работа выхода

$$W = v_0 - \mu \quad (6)$$

Для металла эта величина практически равна разности потенциальной энергии электрона в вакууме и энергии Ферми  $E_F$  (см. рис.1б), что вполне соответствует сформулированному выше определению работы выхода. Ясно, что эта же величина входит в уравнение Эйнштейна для фотоэффекта:  $h\nu = W + mv^2/2$ .

Выражение (6) справедливо и для полупроводника, однако его физическая интерпретация уже не столь очевидна, поскольку уровень Ферми полупроводника, вообще говоря, не соответствует никакому уровню разрешенных энергетических состояний. Действительно, для удаления электронов из зоны проводимости, с примесных уровней или из валентной зоны требуется различная энергия. Однако в каждом из этих случаев будет нарушено состояние термодинамического равновесия, восстановление которого за счет соответствующих электронных переходов сопровождается поглощением или выделением энергии, только одновременное удаление электронов с уровней, расположенных выше и ниже уровня Ферми, и в таком соотношении, чтобы их средняя энергия отвечала химическому потенциалу, не приводит к изменению температуры полупроводника и нарушению равновесия системы. Следовательно и для полупроводника работа выхода должна отсчитываться от уровня Ферми.

Зависимость (5) плотности потока термоэлектронной эмиссии (или плотности электрического тока  $j = -eI$ ) называют обычно формулой Ричардсона-Дошмана. При более точном описании это выражение дополняется некоторым коэффициентом, учитывающим квантовый эффект отражения электронов от поверхности. Кроме того, имеют место отклонения от указанного закона, обусловленные сложной структурой реальной поверхности тела и возможной зависимостью работы выхода от температуры.

Влияние внешнего электрического поля на плотность потока термоэлектронной эмиссии можно учесть в формуле (5) дополнительным множителем  $\exp(e^{3/2} E^{1/2} / K_e T)$ . Увеличение эмиссии при наложении поля является следствием уменьшения высоты потенциального барьера и, следовательно, работы выхода (эффект Шотки) на величину  $e^{3/2} E^{1/2}$ .

## ЗАДАЧА I.

1. При нагревании железного образца от 700 до 900 °С плотность потока термоэлектронной эмиссии увеличилась в  $10^4$  раз. Оцените работу выхода данного материала.

2. Исследуйте качественно зависимость работы выхода от температуры и содержания примесей в полупроводнике.

## 2. Контакты различных сред в условиях равновесия

В основе контактных явлений лежат физические процессы, определяющие обмен свободными носителями, заряда через границу раздела контактирующих сред. Рассмотрим сначала особенности контактов в условиях отсутствия внешнего поля.

3.Пример I. КОНТАКТ ДВУХ МЕТАЛЛОВ. Пусть два металлических образца, рис.2, имеющих в изолированном состоянии различные значения уровня Ферми, приведены в непосредственный контакт. В первоначальный момент после установления контакта имеет место преимущественный переход электронов в металл с более низким уровнем  $\mu$ , поскольку это приводит к уменьшению энергии системы. Результатом этого является образование в приконтактных областях металлов разноименных электрических зарядов и соответствующего электрического поля, противодействующего их накоплению. При установлении равновесного состояния происходит компенсация электронных потоков из металла в металл.

Каждый из зарядов создает внутри металла дополнительный потенциал  $\varphi$ , смещающий уровни энергетических состояний электронов (вместе с уровнем Ферми) на величину  $-e\varphi$ . В равновесной системе полная энергия электрона не изменяется при переходе из одного металла в другой, поэтому

$$E_1 - e\varphi_1 = E_2 - e\varphi_2, \quad (7)$$

где  $E$  в каждом из металлов определяется выражением (2). С другой стороны, согласно (3), условие равенства встречных потоков через поверхность контакта, нормальную оси  $x$ , можно записать следующим образом:

$$n_{11} d n_{11} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( e^{\frac{E_1 - E_{F1}}{k_B T} + 1} \right)^{-1} d v_{11} d v_{11} = n_{12} d n_{12} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( e^{\frac{E_2 - E_{F2}}{k_B T} + 1} \right)^{-1} d v_{12} d v_{12}. \quad (8)$$

Вектор напряженности электрического поля в приконтактном слое нормален плоскости  $yz$ , поэтому соответствующие составляющие энергии электрона  $E$  одинаковы в каждом из металлов и, в силу выражений (7) и (2),  $n_{11} d n_{11} = n_{12} d n_{12}$ . Следовательно, равенство (8) справедливо только в том случае, если выполняется условие

$$E_1 - E_{F1} = E_2 - E_{F2}, \quad (9)$$

которое совместно с (7) приводит к соотношению

$$E_{F1} - e\varphi_1 = E_{F2} - e\varphi_2 \quad (10)$$

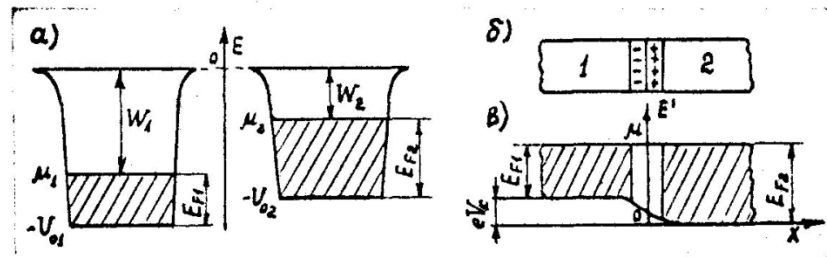


Рис. 2

Таким образом, при установлении равновесного состояния контакта двух металлов происходит выравнивание уровней Ферми (система как целое имеет общий уровень  $\mu$ ), рис.2в. Отвечающую этому состоянию разность потенциалов  $V_k$  на концах двойного заряженного слоя

$$eV_k = e(\varphi_2 - \varphi_1) = E_{F2} - E_{F1} \quad (11)$$

называют внутренней контактной разностью потенциалов.

Энергия Ферми и концентрация электронов проводимости связаны между собой соотношением  $E_F = \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / 2m$  (см. методические рекомендации к семинару № 2). Различие концентраций электронного газа в металлах сравнительно невелико, и контактная разность потенциалов составляет обычно величину порядка 1 В, а толщина двойного заряженного слоя не превышает  $10^{-8} - 10^{-7}$  см, что существенно меньше длины свободного пробега электронов. Ясно, что такой контакт практически не изменяет электропроводность среды и электрический ток проходит через контакт так же легко, как и через сами металлы.

## ЗАДАЧА 2

Два металлических образца ( $W_1 > W_2, \mu_2 > \mu_1$  см. рис.2а) сближены до такого расстояния, при которой возможен эффективный обмен электронами посредством термоэлектронной эмиссии. Покажите, что в вакуумном зазоре между металлами возникнет т.н. внешняя контактная разность потенциалов

$$eV_k = W_1 - W_2 \quad (12)$$

4.Пример 2. КОНТАКТ МЕТАЛЛА С ПОЛУПРОВОДНИКОМ. Пусть термоэлектронные работы выхода и уровни Ферми изолированных металла (М) и полупроводника (П) удовлетворяют условиям:  $W_n > W_p$  и  $\mu_p > \mu_m$ , см. рис. За. В качестве примера рассматривается случай электронного полупроводника.

При установлении контакта между этими образцами возникает преимущественный переход электронов из полупроводника в металл, образование в приконтактной области электрических зарядов и соответствующего, так называемого встроенного поля, ограничивающего направленный поток электронов. В обычных условиях Концентрация

электронов проводимости в полупроводнике существенно меньше, чем в металле, поэтому происходит обеднение электронами достаточно широкого ( $\sim 10^{-6}$  см) приконтактного слоя полупроводника, так что практически все изменение потенциала встроенного поля приходится на эту область. Формирование двойного заряженного слоя прекращается при установлении общего уровня Ферми.

Пространственная зависимость потенциала  $\varphi(x)$  для значений  $x > 0$  (область полупроводника) на нормали к поверхности контакта определяется решением уравнения Пуассона

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi \rho(x)}{\epsilon} = 0, \quad (13)$$

где  $\epsilon$  - статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\rho$  - плотность заряда, равная  $eN_d$  в предположении полностью ионизованных доноров и полностью обедненном основными носителями слое полупроводника. Решение этого уравнения

$$\varphi(x) = -\left(\frac{2\pi e N_d}{\epsilon}\right)x^2 + C_1 x + C_2$$

с учетом граничных условий  $\varphi(l_n) = 0$  и  $(d\varphi/dx)_x=l_n = 0$  определяет зависимость потенциала в области  $0 < x < l_n$ :

$$\varphi(x) = -\frac{2\pi e N_d}{\epsilon} (l_n - x)^2, \quad (14)$$

где  $l_n$  - ширина приконтактной заряженной области полупроводника.

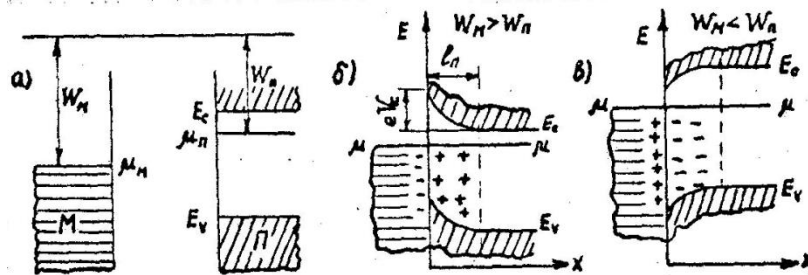


Рис. 3

Встроенное поле изменяет энергию электронных состояний на величину  $-e\varphi(x)$ , искривляя энергетические зоны в приконтактном слое полупроводника, так что дно  $E_c$  зоны проводимости удаляется от уровня Ферми, а потолок  $E_v$  валентной зоны приближается, рис.36. Разность значений  $E$  на границе с металлом и в массиве полупроводника равна

$$e\varphi(l_n) - e\varphi(0) = 2\pi e^2 l_n^2 N_d / \epsilon.$$

В равновесном состоянии эта величина определяется контактной разностью потенциалов

$$eV_k = W_M - W_n.$$

Из равенства приведенных выражений следует

$$l_n = \sqrt{\frac{\epsilon V_k}{2\pi e N_d}} = \sqrt{\frac{\epsilon (W_M - W_n)}{2\pi e^2 N_d}}.$$

Обеднение приконтактной области полупроводника основными носителями приводит к резкому уменьшению электропроводности на этом участке (запорный слой). Напротив, если работы выхода металла и  $n$ -полупроводника находятся в соотношении  $W_m < W_n$ , то приконтактная область полупроводника обогащается основными носителями и электропроводность этого участка увеличивается (антизапорный слой). Искривление энергетических зон в этом случае происходит в противоположную сторону, рис.3в.

### ЗАДАЧА 3

1. Для контакта металла с  $n$ -полупроводником оцените размер приконтактного заряженного слоя и напряженность встроенного поля, если термоэлектронные работы выхода металла и полупроводника составляют 4,3 и 3,8 эВ соответственно, концентрация доноров  $N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и диэлектрическая проницаемость полупроводника  $\epsilon = 15$ .

2. Исследуйте качественно особенности контактов металла с собственным и  $p$ -полупроводником при различных соотношениях между работами выхода.

5.Пример 3. КОНТАКТ ЭЛЕКТРОННОГО И ДЫРОЧНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВ. Контакт двух полупроводников с различным типом проводимости принято называть электронно-дырочным или  $p$ - $n$ -переходом. Такие образцы создаются при изготовлении монокристаллов за счет неоднородного легирования, причем изменение концентрации примесей осуществляется в определенном направлении и сравнительно узкой области.

Рассмотрим упрощенную схему  $p$ - $n$ -перехода, считая, что один из полупроводников легирован только акцепторной ( $N_a$ ), а другой - только донорной ( $N_d$ ) примесью, см. рис.4а. Следует отметить, что при наличии смешанной проводимости у каждого из полупроводников суть рассматриваемого явления не меняется, а под величинами  $N_a$  и  $N_d$  можно понимать избыточные концентрации соответствующих процессов.

Предположим, что практически все примеси ионизованы, так что за пределами двойного заряженного слоя концентрация носителей в  $n$ -полупроводнике составляет  $n_n = N_d$ , а в  $p$ -полупроводнике  $-p_p = N_a$ . Для полностью обедненных основными носителями приконтактных областей плотности зарядов равны

$$\rho(-l_p < x < 0) \approx -eN_a, \quad \rho(0 < x < l_n) \approx eN_d,$$

рис. 4б. Используя эти выражения в уравнении (13) с учетом граничных условий  $\varphi_1(x) = \varphi_2(x)$  при  $x=0$ ,  $\varphi'_1(x) = 0$  при  $x = -l_p$ ,  $\varphi'_2(x) = 0$  при  $x = l_n$ , получаем:

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= 2\pi(eN_a/\epsilon)(2l_p + x)x + c \quad \text{при } -l_p < x < 0, \\ \varphi_2(x) &= 2\pi(eN_d/\epsilon)(2l_n - x)x + c \quad \text{при } 0 < x < l_n, \end{aligned}$$

где  $C$  - произвольная постоянная, рис.4в. Кроме того, из условия равенства производных  $\varphi'_1(x) = \varphi'_2(x)$  при  $x=0$  следует соотношение

$$N_a \ell_p = N_d \ell_n, \quad (15)$$

являющееся выражением закона сохранения электрического заряда

Полное изменение  $\varphi$  на интервале двойного заряженного слоя

$$\varphi_2(\ell_n) - \varphi_1(-\ell_p) = 2\pi e (N_a \ell_p^2 + N_d \ell_n^2) / \epsilon,$$

именуемое встроенным напряжением, в равновесном состоянии определяется контактной разностью потенциалов

$$eV_k = W_p - W_n = \mu_n - \mu_p. \quad (16)$$

Совместно с (15), эти выражения позволяют определить размеры приконтактных областей:

$$\ell_p = \sqrt{\frac{\epsilon V_k}{2\pi e} \frac{N_d/N_a}{N_a + N_d}}, \quad \ell_n = \sqrt{\frac{\epsilon V_k}{2\pi e} \frac{N_a/N_d}{N_a + N_d}}. \quad (17)$$

Из полученных соотношений следует, что с ростом степени легирования полупроводника размер его приконтактной области уменьшается.

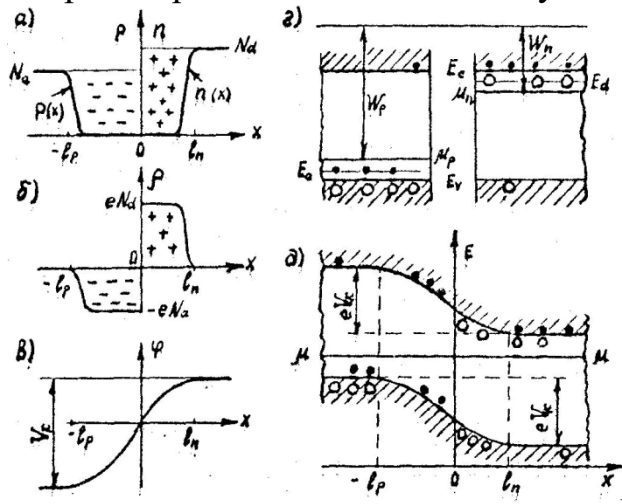


Рис. 4

На рис.4(г,д) показаны схемы энергетических зон изолированных полупроводников и  $p$ - $n$ -перехода. В состоянии термодинамического равновесия система имеет общий уровень Ферми, а зоны в приконтактной области искривлены встроенным полем так, что потенциальный барьер высотой  $eV_k$  препятствует переходу электронов из  $n$ - в  $p$ -область и дырок из  $p$ - в  $n$ -область.

Следует отметить, что в общем случае, кроме основных носителей с концентрациями  $n_n$  и  $p_p$  в полупроводниках имеются неосновные носители: электроны в  $p$ -полупроводнике ( $n_p$ ) и дырки в  $n$ -полупроводнике ( $p_n$ ). В равновесном состоянии концентрации носителей связаны между собой соотношением:

$$n_n p_n = p_p n_p = n_i^2, \quad (18)$$

где  $n_i$  - концентрация носителей в собственном полупроводнике (см. методические рекомендации к семинару №3).



#### ЗАДАЧА 4.

1. Покажите, что контактная разность потенциалов в равновесном состоянии  $p$ - $n$ -перехода определяется зависимостью:

$$V_K = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n_n p_p}{n_i^2}\right).$$

Указание. Предполагая полностью ионизированными примесные атомы, используйте в (16) выражения  $\mu_n(T)$  и  $\mu_p(T)$  для области истощения примеси.

2. Оцените встроенное напряжение  $p$  -  $n$  -перехода при комнатной температуре и следующих значениях концентраций носителей:  $n_n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_p = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

#### 3. Диффузия и дрейф носителей

В неоднородной среде концентрация носителей заряда может меняться от точки к точке. Наличие градиента концентрации носителей приводит к их диффузии, т.е. переносу в области меньшей концентрации. Плотность диффузионного тока связана с градиентом концентрации соотношением:

$$\vec{j}_n = e D_n \nabla n, \quad \vec{j}_p = -e D_p \nabla p,$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $n$  и  $p$  - концентрации электронов и дырок. При наличии электрического поля  $\vec{E}$  токи носителей определяются суперпозицией диффузионной и дрейфовой составляющих:

$$\vec{j}_n = e(D_n \nabla n + \mu_n n \vec{E}), \quad \vec{j}_p = -e(D_p \nabla p - \mu_p p \vec{E}), \quad (19)$$

где  $\mu_n$  и  $\mu_p$  - подвижности электронов и дырок.

В среде с неоднородной концентрацией носителей дрейфовая составляющая возникает и в отсутствие внешнего поля, поскольку в результате диффузии носителей образуются области объемных зарядов. В этом случае величина  $\vec{E}$  в (19) определяет напряженность встроенного поля, причем в равновесном состоянии плотность тока (как электронного, так и дырочного) равна нулю в силу компенсации диффузионной и дрейфовой составляющих. Используя это условие, например в выражении электронного тока, получаем:

$$D_n = -\mu_n \vec{E} (n / \nabla n). \quad (20)$$

Характер зависимости  $n(\vec{r})$  можно установить на основании следующих соображений. В электрическом поле с потенциалом  $\phi$  электрон приобретает дополнительную энергию  $-e\phi(\vec{r})$ , поэтому в функции энергетического распределения электронов необходимо заменить  $E$  на  $E - e\phi$ . Например, в случае невырожденного полупроводника такая подстановка в выражение (4) приводит к появлению множителя  $\exp[e\phi(\vec{r})/k_B T]$ , определяющего пространственную составляющую.

Таким образом, пространственное распределение электронов в равновесном состоянии определяется формулой

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp[e\varphi(\vec{r})/k_B T],$$

Где  $n_0$  - постоянная. Учитывая в равенстве (20), что

$$\nabla n(\vec{r}) = \left(\frac{e}{k_B T}\right) n_0 \exp\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right) \nabla \varphi = \frac{e}{k_B T} n \nabla \varphi$$

и потенциал электростатического поля связан с напряженностью соотношением  $\vec{E} = -\nabla\varphi$ , получаем окончательно

$$D_n = \frac{k_B T}{e} \mu_n. \quad (21)$$

Аналогичное выражение для коэффициента диффузии дырок можно получить с помощью соответствующих преобразований.

#### 4. Неравновесные процессы переноса зарядов

При отличной от нуля температуре в полупроводнике происходит генерация носителей зарядов в результате термического возбуждения. Если бы процесс генерации был единственным, то концентрация носителей непрерывно возрастала бы с течением времени. Однако одновременно с генерацией происходит рекомбинация электронов и дырок, приводящая к уменьшению числа носителей. В условиях термодинамического равновесия эти процессы взаимно уравниваются.

При возмущении равновесного состояния системы, например в результате наложения внешнего поля, происходит отклонение концентрации носителей от равновесного значения. Временная зависимость этого отклонения определяется уравнением неразрывности для каждого из типов носителей:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \vec{j}_n - \frac{\delta n}{\tau_n}, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \nabla \vec{j}_p - \frac{\delta p}{\tau_p},$$

где  $\vec{j}_n$  и  $\vec{j}_p$  - плотности электронного и дырочного токов,  $\delta n$  и  $\delta p$  - отклонения концентраций носителей от их равновесных значений,  $\tau$  - среднее время жизни носителей от рождения до рекомбинации (время рекомбинации). Если возмущение не меняется с течением времени, то, не будучи в термодинамическом равновесии, система тем не менее оказывается в стационарном состоянии, при котором  $\partial n / \partial t = \partial p / \partial t = 0$  и

$$\nabla \vec{j}_n - \frac{e}{\tau_n} \delta n = 0, \quad \nabla \vec{j}_p + \frac{e}{\tau_p} \delta p = 0. \quad (22)$$

Рассмотрим в качестве примера решение стационарного уравнения для электронов в приближении сравнительно небольшого возмущающего действия внешнего электрического поля. Указанное предположение позволяет пренебречь дрейфовой составляющей тока по сравнению с диффузионной. Очевидно, в стационарном состоянии величина плотности тока определяется отклонением  $\delta n$  концентрации носителей, т.е.  $\vec{j}_n = e D_n \nabla(\delta n)$  и, согласно (22),

$$\nabla^2(\delta n) - \frac{\delta n}{L_n^2} = 0, \quad (23)$$

где  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$  - т.н. длина диффузии электронов. Аналогичным образом можно получить для дырок  $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ .

Смысл этой величины становится более очевидным, если решить уравнение (23) для конкретного случая. Пусть, например, в одномерной геометрии  $p$ - $n$ -перехода точка  $x = 0$  определяет границу перехода, так что значениям  $x < 0$  отвечает область  $p$ -полупроводника. Отклонение  $\delta n_p$  от равновесной концентрации электронов в этой области, определяемое решением уравнения диффузии, выражается зависимостью:

$$\delta n_p(x) = c e^{x/L_n}, \quad (24)$$

где  $c$  - постоянная. Таким образом, диффузионная длина определяет расстояние, на котором концентрация релаксирует к своему равновесному значению.

## 5. Выпрямляющее действие $p$ - $n$ –перехода

Тепловое равновесие  $p$ -  $n$  -перехода является динамическим, т.е. имеет место скомпенсированный перенос как основных, так и неосновных носителей. Например, электроны диффундируют из  $n$  - в  $p$  -область и там рекомбинируют с дырками (поток рекомбинации). Этот поток уравнивается потоком электронов, возбужденных термически в зону проводимости  $p$  -области и диффундирующих в  $n$  -область (поток генерации). Аналогичная ситуация характерна и для дырок.

При достаточно высокой степени легирования концентрация основных носителей в каждом из полупроводников за пределами приконтактных областей существенно превышает концентрацию неосновных носителей ( $n_n \gg p_n$ ,  $p_p \gg n_p$ ). Однако диффузия основных носителей, определяющая поток рекомбинации, связана с прохождением потенциального барьера, преодолеть который могут лишь частицы с достаточной энергией. Число же неосновных носителей, определяющих поток генерации, сравнительно невелико, но, если уж они попадают в поле двойного слоя, то перебрасываются этим полем через контактную область.

Рассмотрим теперь  $p$  -  $n$  -переход, к которому приложено внешнее напряжение  $V$  (напряжение смещения). Практически все падение напряжения в такой цепи будет приходиться на приконтактную область, обладающую большим сопротивлением. Эффект этого поля зависит от способа включения внешнего источника. На рис.5 приведены некоторые зависимости для прямого смещения ( $+V$ ) и обратного смещения ( $-V$ ).

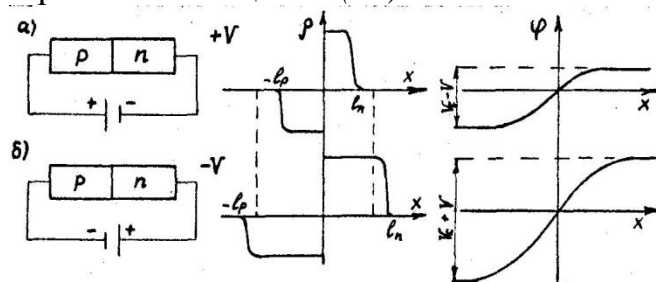


Рис. 5

Наложение внешнего поля на  $p$ - $n$ - переход приводит к следующим изменениям характеристик перехода.

1. Система уже не находится в состоянии термодинамического равновесия, и уровни Ферми разнотипных полупроводников смещены на величину  $eV$ .

2. Изменение потенциала  $\varphi(x)$  оказывается таким, что разность потенциалов на концах двойного заряженного слоя равна  $V_k \pm V$ . Это обусловлено перераспределением зарядов в приконтактных областях и изменением размеров областей. Последние можно определить с помощью формул (17), заменив в них  $V_K$  на  $V_k \pm V$ .

3. Закон "действующих масс" для равновесного состояния, определяем формулой (18), необходимо обобщить на случай неравновесного состояния посредством введения больцмановского фактора  $\exp(\pm eV/K_B T)$ :

$$n'_n p'_n = p'_p n'_p = n_i^2 e^{\pm eV/K_B T} \quad (25)$$

Пусть примесные атомы в полупроводниках практически полностью ионизованы, т.е.  $n_n \approx N_d$  и  $p_p \approx N_a$ . Если напряжение смещения не слишком велико, то влияние внешнего поля на концентрации основных носителей несущественно, так что  $n'_n \approx n_n = N_d$  и  $p'_p \approx p_p = N_a$ . Тогда отклонения  $\delta n_p$  и  $\delta p_n$  концентраций неосновных носителей от их равновесных значений, как следует из условия (25), определяются выражениями:

$$n_n (p_n + \delta p_n) = n_i^2 e^{\pm eV/K_B T}, \quad p_p (n_p + \delta n_p) = n_i^2 e^{\pm eV/K_B T}.$$

Учитывая в этих соотношениях условие (18), получаем:

$$\begin{aligned} \delta p_n &= \frac{n_i^2}{n_n} (e^{\pm eV/K_B T} - 1) = \frac{n_i^2}{N_d} (e^{\pm eV/K_B T} - 1), \\ \delta n_p &= \frac{n_i^2}{p_p} (e^{\pm eV/K_B T} - 1) = \frac{n_i^2}{N_a} (e^{\pm eV/K_B T} - 1). \end{aligned} \quad (26)$$

В неравновесном состоянии  $p$  -  $n$  -перехода результирующая плотность тока уже не будет равной нулю. Установим сначала зависимость плотности электронного тока, Если напряжение смещения невелико, то влияние внешнего поля на перенос неосновных носителей через  $p$  -  $n$  -переход несущественно и в выражении плотности тока можно ограничиться диффузионной составляющей:  $j_n = e D_n \nabla(\delta n_p)$ . Учитывая в этом соотношении зависимость (24), получаем для электронной составляющей по оси  $x$ , нормальной поверхности контакта:  $j_n = (e D_n / L_n) \delta n_p$  и, согласно (26),

$$j_n = \frac{e D_n}{L_n} \frac{n_i^2}{N_a} (e^{\pm eV/K_B T} - 1).$$

Аналогичным образом можно получить выражение для дырочной составляющей электрического тока:

$$j_p = \frac{e D_p}{L_p} \frac{n_i^2}{N_d} (e^{\pm eV/K_B T} - 1).$$

Таким образом, результирующая плотность тока через  $p$  -  $n$  -переход при наличии смещения определяется зависимостью:

$$j = e n_i^2 \left( \frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) (e^{\pm eV/K_B T} - 1). \quad (27)$$

Исследуем полученную зависимость. В области отрицательных смещений экспонента в (27) стремится к нулю с ростом  $V$ , а плотность тока приближается к предельному значению, абсолютная величина которого

$$j_s = en_i^2 \left( \frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) = e \left( \frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} p_n \right) \quad (28)$$

называется плотностью тока насыщения. Здесь при переходе ко второму равенству использованы выражение (18) и равенство  $L^2 = D\tau$ . Физически очевидно, что наложение обратного смещения, увеличивающего высоту потенциального барьера для основных носителей, уменьшает их вклад в величину суммарного тока. В пределе тока насыщения перенос зарядов обусловлен диффузией неосновных носителей.

В области положительных смещений изменение величины плотности тока

$$j = j_s (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (29)$$

оказывается существенным даже при небольшом изменении напряжения смещения. Это обусловлено резким возрастанием потока основных носителей при уменьшении высоты потенциального барьера.

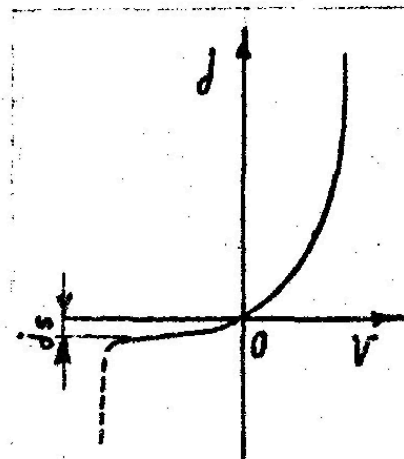


Рис. 6

На рис.6 показана зависимость  $j(V)$ , именуемая вольт-амперной характеристикой  $p - n$ -перехода. Ясно, что такой переход обладает практически односторонней проводимостью, т.е. хорошими выпрямляющими свойствами. Следует отметить, что в области больших отрицательных смещений зависимость  $j(V)$ , обозначенная на рисунке пунктиром, уже не определяется выражением (27). Это связано с тем, что с ростом отрицательного смещения кинетическая энергия неосновных носителей, ускоряемых в переходной области, оказывается достаточной для ударной ионизации и лавинного увеличения потока носителей (пробой  $p - n$ -перехода).

## 6. Дополнительные задачи и вопросы

1. Плотность тока насыщения при комнатной температуре составляет  $10 \text{ мкА/см}^2$ . Определите время рекомбинации и диффузионную длину носителей, считая, что ток переносится в основном дырками, подвижность и концентрация которых соответственно равны  $U_p = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ,  $P_n = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

2. Оцените плотность тока насыщения в  $p - n$ -переходе при комнатной температуре, если концентрации примесей в донорном и акцепторном

полупроводниках составляют  $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $N_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , подвижности носителей  $U_n = 4000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $U_p = 1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , эффективные массы  $m_n = 0,047m$  и  $m_p = 0,4m$ , время релаксации носителей  $\tau_n = \tau_p = 10^{-4} \text{ с}$ , ширина запрещенной зоны  $E_g = 0,67 \text{ эВ}$ .

3. Используя результат предыдущей задачи, оцените плотность тока при прямом смещении 0,15 В.

4. Как изменяются характеристики р - n -перехода при увеличении температуры?

## **Часть 5.**

### **Содержание**

- 1. Энергетический спектр электронов кристалла (зонная теория).
- 1.1. Приближение квазисвободных электронов.
- 1.2. Приближение сильной связи

### **1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ КРИСТАЛЛА (ЗОННАЯ ТЕОРИЯ)**

Если мысленно расположить большое число одинаковых атомов в виде кристаллической решетки, но на расстояниях друг от друга достаточных, чтобы пренебречь взаимодействием между ними, то распределение электронов по квантовым состояниям будет характерным для изолированных атомов. Электронная конфигурация атома определяется четверкой квантовых чисел, а энергетический спектр изолированного атома представляет собой набор дискретных значений энергии (уровни).

Представим теперь, что решетка из изолированных атомов сжимается до реальных значений межатомных расстояний, характерных для кристаллов. При этом возникают различные эффекты, некоторые из них объясняются на основе электростатики, другие являются чисто квантовыми. На рис.1 качественно проиллюстрирован этот переход на примере решетки из атомов лития ( $1S^2 2S^1$ ). Здесь  $p(r) \sim |\psi(r)|^2 r^2$  - распределение плотности вероятности

нахождения электрона на данном расстоянии от ядра.

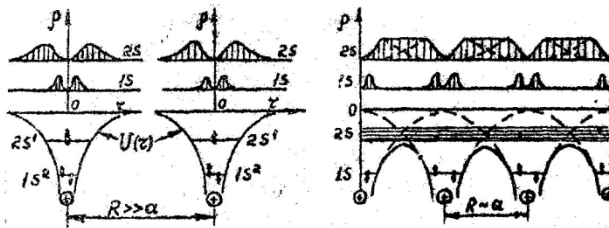


Рис.1

При сближении атомов электрон оказывается в поле притяжения не только ядра собственного атома, но и соседних. Это притяжение ослабляет связь электрона в атоме,

увеличивая его энергию. Согласно приведенному рисунку, этот эффект проявляется в уменьшении высоты потенциального барьера между соседними атомами. Более того, при сближении атомов уменьшается ширина потенциального барьера.

Совершенно очевидно, что влияние соседних атомов на периферийные (валентные) электроны и электроны "глубоких" внутренних оболочек будет различным. Чем выше уровень электронного состояния, тем меньше ширина туннеля и больше вероятность перехода электрона в область соседнего атома. В этом смысле внутренние электроны можно считать локализованными около ядра в едином остове иона (хотя вероятность перехода таких электронов в область соседних атомов, вообще говоря, отлична от нуля).

На характерных межатомных расстояниях потенциалы соседних атомов могут сильно перекрываться, так что уровни валентных электронов выходят за высоту потенциального барьера. В этом случае вероятность перехода электрона к соседним атомам существенно возрастает. Это означает, что перекрытие волновых функций слабо связанных электронов соседних атомов оказывается значительным. Такие электроны уже нельзя считать локализованными около собственных атомов - они фактически принадлежат всему кристаллу (квазисвободные электроны).

В одноэлектронном приближении состояние электрона описывается волновой функцией, являющейся решением стационарного уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (1)$$

где  $U(\vec{r})$  - эффективный потенциал учитывающий взаимодействие электрона с другими электронами и ядрами и являющийся периодической функцией

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (2)$$

для всех векторов  $\vec{R}$  принадлежащих кристаллической решетке, Выбор приемлемой зависимости  $U(\vec{r})$  представляет сложную проблему, однако многие важные выводы можно получить не конкретизируя эту зависимость, основываясь только на свойстве периодичности. Последнее определяет также поиск решений уравнения (1) в виде блоховских функций.

## 1.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ КВАЗИСВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Влияние периодического потенциала решетки на валентные электроны атомов в некоторых случаях можно рассматривать как слабое возмущение. Это относится в частности к металлам, у которых в атомной конфигурации имеются  $s$ - и  $p$ -электроны незаполненных оболочек, расположенные над конфигурацией заполненных оболочек инертных газов. В этих случаях решения уравнения (1) определяются с помощью собственных функций и собственных значений гамильтониана невозмущенных состояний

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)}(\vec{r}) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(\vec{r}), \quad (3)$$

где  $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ .

Решения уравнения (3) имеют вид

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{K}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}\vec{r}}, \quad E^{(0)} = E_{\vec{K}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m}, \quad (4)$$

где  $V$  - нормировочный объем. Следует отметить, что нулевое приближение (4) аналогично по форме случаю свободного электрона с импульсом  $\vec{p} = \hbar \vec{K}$ . Однако, в силу требования периодичности предъявляемого к блоховской функции  $\Psi_{\vec{K}}(\vec{r})$ , вектор  $\vec{K}$  в (4) определен с точностью до вектора  $\vec{G}$  обратной решетки, поэтому величина  $\hbar \vec{K}$  имеет смысл квазиимпульса. Более того, введение условий Борна – Кармана

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r} + L_i \vec{a}_i) = \Psi_{\vec{K}}(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3,$$

Где  $L_i a_i$  - размеры кристалла по направлениям векторов основных трансляций  $\vec{a}_i$ , ограничивает возможные значения  $\vec{K}$  следующим набором:

$$\vec{K} = \frac{m_1}{L_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{L_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{L_3} \vec{b}_3, \quad (5)$$

Где  $m_1, m_2, m_3$  - целые числа и  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  - тройка основных векторов обратной решетки.



Первое приближение волновой функции и второе приближение энергии квазисвободного электрона определяются согласно теории возмущений следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{U_{\vec{k},\vec{k}'}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}'}^{(0)}} \psi_{\vec{k}'}^{(0)}(\vec{r}), \\ E_{\vec{k}} &= E_{\vec{k}}^{(0)} + U_{\vec{k},\vec{k}} + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|U_{\vec{k},\vec{k}'}|^2}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}'}^{(0)}},\end{aligned}\quad (6)$$

где  $\vec{k}', \vec{k}$  - волновые векторы электронных состояний и

$$U_{\vec{k},\vec{k}'} = \int_V \psi_{\vec{k}}^{(0)*}(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}^{(0)}(\vec{r}) dV \quad (7)$$

матричный элемент.

Функция  $U(\vec{r})$  является периодической, поэтому ее можно представить рядом Фурье

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}^* e^{-i\vec{G}\vec{r}}, \quad (8)$$

где во втором равенстве учтена вещественность функции  $U = U^*$ . Подставляя (8) в (7), получаем

$$U_{\vec{k},\vec{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \int_V e^{i(\vec{k}-\vec{G}-\vec{k}')\vec{r}} dV = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \delta_{(\vec{k}-\vec{G}-\vec{k}'),0}, \quad (9)$$

где символ Кронекера

$$\delta_{(\vec{k}-\vec{G}-\vec{k}'),0} = \begin{cases} 1, & \text{если } (\vec{k}-\vec{G}-\vec{k}')=0 \\ 0 & \text{в других случаях.} \end{cases}$$

Таким образом, в выражениях (6) отличны от нуля только те матричные элементы, индексы которых связаны соотношением  $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$ . В этом случае от суммирования по  $\vec{k}'$  можно перейти к суммированию по всем значениям вектора обратной решетки  $\vec{G} \neq 0$  и, учитывая равенство  $U_{\vec{k},\vec{k}'} = U_{\vec{k}}^* = U_0$ , переписать (6) в виде

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{U_{\vec{k}-\vec{G},\vec{k}}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \psi_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}(\vec{r}), \\ E_{\vec{k}} &= E_{\vec{k}}^{(0)} + U_0 + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{|U_{\vec{k}-\vec{G},\vec{k}}|^2}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}}.\end{aligned}\quad (10)$$

Применимость этих выражений определяется, согласно теории возмущений, условием  $|E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}| \gg |U_{\vec{k}-\vec{G},\vec{k}}|$ .

На границе зоны Бриллюэна имеет место равенство

$$\vec{k}^2 = (\vec{k} - \vec{G})^2, \quad (11)$$

Следовательно  $E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}$  и соотношения (10) теряют смысл. Геометрическая интерпретация выражения (11) дана на рис.2.

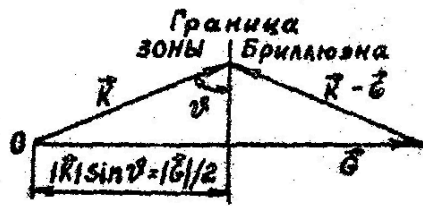


Рис. 2

Совершенно очевидно, что это равенство эквивалентно брэгговскому условию дифракции  $|K| \sin \psi = |G|/2$ . Физически, это означает, что на границах зон Бриллюэна возникают дифракционные явления, подобно дифракции свободных электронов на атомных плоскостях кристалла.

Для значений  $\vec{K}$ , находящихся вблизи границы, волновую функцию можно представить в виде падающей  $\psi_R^{(0)}$  и дифрагированных  $\psi_{R-\vec{G}}^{(0)}$  волн. Пусть имеется одно значение  $\vec{G}^*$ , для которого выполняется условие (II), Тогда

$$\psi_R(\vec{r}) = C_R \psi_R^{(0)}(\vec{r}) + C_{R-\vec{G}} \psi_{R-\vec{G}}^{(0)}(\vec{r}), \quad (I2)$$

где  $C_R$  и  $C_{R-\vec{G}}$  - константы. Подставляя эту зависимость в уравнение Шредингера (1), получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [C_R \Delta \psi_R^{(0)} + C_{R-\vec{G}} \Delta \psi_{R-\vec{G}}^{(0)}] + [(U(\vec{r}) - E_R)(C_R \psi_R^{(0)} + C_{R-\vec{G}} \psi_{R-\vec{G}}^{(0)})] = 0.$$

Если учесть, что, согласно (3),

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_R^{(0)} = E_R^{(0)} \psi_R^{(0)}, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{R-\vec{G}}^{(0)} = E_{R-\vec{G}}^{(0)} \psi_{R-\vec{G}}^{(0)},$$

то приведенное соотношение можно записать иначе

$$C_R [E_R^{(0)} - E_R + U(\vec{r})] \psi_R^{(0)}(\vec{r}) + C_{R-\vec{G}} [E_{R-\vec{G}}^{(0)} - E_R + U(\vec{r})] \psi_{R-\vec{G}}^{(0)}(\vec{r}) = 0. \quad (I3)$$

Умножим уравнение (13) на  $\psi_R^{(0)*}$  и проинтегрируем по объему

$$C_R [(E_R^{(0)} - E_R) \int_V \psi_R^{(0)*} \psi_R^{(0)} dV + U_{R,R}] + C_{R-\vec{G}} [(E_{R-\vec{G}}^{(0)} - E_R) \int_V \psi_R^{(0)*} \psi_{R-\vec{G}}^{(0)} dV + U_{R,R-\vec{G}}] = 0, \quad (I4)$$

где  $U_{R,R}$  и  $U_{R,R-\vec{G}}$  - матричные элементы, определяемые выражением (7). Функции невозмущенных состояний ортонормированы, поэтому

$$\int_V \psi_R^{(0)*}(\vec{r}) \psi_R^{(0)}(\vec{r}) dV = 1, \quad \int_V \psi_R^{(0)*}(\vec{r}) \psi_{R-\vec{G}}^{(0)}(\vec{r}) dV = 0.$$

Кроме того, согласно (8) и (9),  $U_{R,R} = U_0$  и

$$U_{R,R-\vec{G}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} \int_V e^{-i\vec{R}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{R}-\vec{G})\cdot\vec{r}} dV = \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} \delta_{\vec{G}',\vec{G}} = U_{\vec{G}}.$$

Учитывая эти выражения в (14), получаем

$$C_R (E_R^{(0)} - E_R + U_0) + C_{R-\vec{G}} U_{\vec{G}} = 0. \quad (I5)$$

Аналогичным образом, умножая (13) на  $\psi_{R-\vec{G}}^{(0)*}$  и интегрируя, нетрудно получить уравнение

$$C_R U_{\vec{G}}^* + C_{R-\vec{G}} (E_{R-\vec{G}}^{(0)} - E_R + U_0) = 0. \quad (I6)$$

Система двух однородных алгебраических уравнений (15) и (16) имеет нетривиальное решение, если ее определитель равен нулю, т.е.

$$(E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}} + U_0)(E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)} - E_{\vec{k}} + U_0) - |U_{\vec{G}}|^2 = 0.$$

Это квадратное уравнение относительно  $E_{\vec{k}}$ , корни которого

$$E_{\vec{k}} = U_0 + \frac{1}{2}(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)})^2 + |U_{\vec{G}}|^2}. \quad (17)$$

Рассмотрим полученные выражения, полагая для простоты  $U_0=0$ , т.е. принимая  $U_0$  за начало отсчета по энергетической шкале. Вдали от границы зоны Бриллюэна разность энергий невозмущенных состояний  $|E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}|$  в (10) велика по сравнению с малым возмущением  $|U_{\vec{G}}|$ , поэтому

$$E_{\vec{k}} \approx E_{\vec{k}}^{(0)} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m. \quad (18)$$

Аналогичное выражение следует и из (17). По мере приближения  $\vec{K}$  к границе зоны увеличивается отклонение дисперсионной зависимости  $E(\vec{K})$  от параболического закона (18). На границе зоны  $\vec{K}=\vec{G}/2$  имеет место равенство (II), т.е.  $E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)} = E_{\vec{G}/2}^{(0)}$  и, согласно (17),

$$E_{\vec{G}/2}^{+} = E_{\vec{G}/2}^{(0)} + |U_{\vec{G}}|, \quad E_{\vec{G}/2}^{-} = E_{\vec{G}/2}^{(0)} - |U_{\vec{G}}|. \quad (19)$$

Здесь обозначения  $E^{+}$  и  $E^{-}$  соответствуют знакам перед квадратным корнем в (17). Таким образом, на границе зоны Бриллюэна зависимость  $E(\vec{K})$  имеет разрыв с интервалом энергии  $\Delta E = 2|U_{\vec{G}}|$ .

Дисперсионная зависимость для одномерной решетки показана на рис.3 в виде расширенной (а) и приведенной (б) схем. Из рисунка видно, что характерной особенностью энергетического спектра квазисвободных электронов является наличие сравнительно широких зон разрешенных значений энергии, разделенных узким интервалом (щель) запрещенных энергетических состояний. Малая ширина щели является следствием слабого влияния периодического поля решетки, проявляющегося практически на тех электронах, волновые векторы которых имеют значения близкие к граничным.

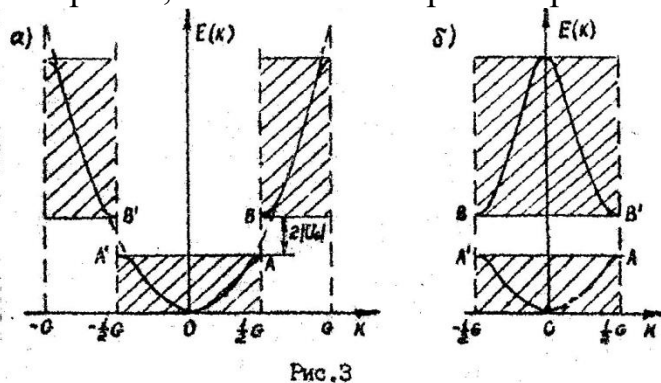


Рис.3

Подстановка значений  $E_{\vec{k}}$ , определяемых выражением (17) в уравнения (15) и (16), позволяет получить коэффициент  $C_k$  и  $C_{\vec{k}-\vec{G}}$ , и соответствующие волновые функции (12), отвечающие значениям  $E_{\vec{k}}^{+}$  и  $E_{\vec{k}}^{-}$ . В частности,

при  $\vec{K}=\vec{G}/2$

$$C_{\vec{r}-\vec{R}} = \pm \frac{|U_{\vec{R}}|}{U_{\vec{R}}} C_{\vec{r}}, \quad \psi_{\vec{R}/2}^{\pm}(\vec{r}) \sim \left( e^{i\vec{G}\vec{r}/2} \pm \frac{|U_{\vec{R}}|}{U_{\vec{R}}} e^{-i\vec{G}\vec{r}/2} \right). \quad (20)$$

Следует отметить, что в случае трехмерной решетки дисперсионная зависимость имеет сложную пространственную конфигурацию. На графиках обычно изображают поверхности или сечения постоянной энергии. В схеме расширенных зон эти зависимости являются непрерывными функциями волнового вектора внутри зоны Бриллюэна и испытывают разрывы на плоскостях, нормальных векторам обратной решетки и проходящих через середины любого из них. В этом смысле более удобной является схема приведенных зон, позволяющая установить характерные особенности поверхности постоянной энергии в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки.

## 1.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Электроны глубоких атомных оболочек испытывают более существенное влияние поля собственного атома, чем соседних. Это означает, что одноэлектронный гамильтониан  $\hat{H}$  периодического поля кристалла целесообразно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta U(\vec{r}), \quad (21)$$

где  $\hat{H}_{at}$  - гамильтониан электрона в изолированном атоме,  $\Delta U(\vec{r})$  - поправка к атомному потенциалу, учитывающая влияние кристаллической решетки.

Совершенно очевидно, что в этом случае приближенная волновая функция может быть скомбинирована с помощью атомных волновых функций  $\varphi_n$ , являющихся решениями уравнения

$$\hat{H}_{at} \varphi_n = E_n \varphi_n. \quad (22)$$

Здесь индекс  $n$  электронного состояния в изолированном атоме определяется в общем случае четверкой квантовых чисел. Такая функция будет блоховской, если ввести осциллирующий

множитель  $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ , т.е.

$$\psi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}), \quad (23)$$

где суммирование ведется по всем значениям вектора трансляции  $\vec{R}$ , принадлежащим решетке Браве. Вектор  $(\vec{r} - \vec{R})$  определяет мгновенное положение электрона относительно атома (узла) решетки, вектор трансляции которого равен  $\vec{R}$ , начало координат совмещено с одним из узлов решетки, см. рис.4.

Подставляя зависимость (23) в стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H} \psi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{R}} \psi_{n,\vec{R}}(\vec{r}),$$

где гамильтониан определяется выражением (21), получаем:

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{R}} [\hat{H}_{at} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) - E_{n,\vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) + \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R})] = 0.$$

Это соотношение с учетом (22) можно записать иначе:

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{r}} [(E_n - E_{n,\vec{R}}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) + \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R})] = 0. \quad (24)$$

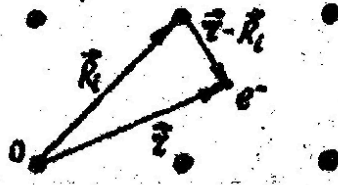


Рис. 4

Умножая (24)  $\varphi_n^*(\vec{r})$  и интегрируя, получаем:

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{r}} [(E_n - E_{n,\vec{R}}) \int \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV + \int \varphi_n^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV] = 0. \quad (25)$$

Сильно связанные электроны можно считать практически локализованными около собственных атомов. Это означает, что атомные волновые функции  $\varphi_n$ , почти не перекрываются, и первый интеграл в (25) существенно отличен от нуля только в том случае, если  $\vec{R} = 0$ . Считая атомные волновые функции нормированными, можно записать этот интеграл в виде

$$\int \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV = \delta_{\vec{R},0}, \quad (26)$$

где  $\delta_{\vec{R},0}$  - символ Кронекера. Тогда из (25) следует

$$E_{n,\vec{R}} = E_n + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\vec{r}} \int \varphi_n^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV. \quad (27)$$

Сумму в этом выражении удобно представить с помощью двух составляющих

$$\alpha = - \int \Delta U(\vec{r}) |\varphi_n(\vec{r})|^2 dV, \quad (28)$$

$$\beta(\vec{R}) = \int \varphi_n^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV, \quad (29)$$

что позволяет записать зависимость энергии электрона (27) в более компактной форме:

$$E_{n,\vec{R}} = E_n - \alpha - \sum_{\vec{R} \neq 0} \beta(\vec{R}) e^{i\vec{R}\vec{r}}. \quad (30)$$

Проанализируем полученную зависимость. Величина  $E_n$ , определяющая энергию электрона в изолированном атоме, зависит от главного и Орбитального квантовых чисел (если на учитывать спин-орбитальное взаимодействие). Кратность вырождения этого уровня в изолированном атоме равна  $2(2l+1)$  где  $l$  - орбитальное квантовое число. Поправка  $\alpha$ , как следует из (28), имеет смысл среднего значения потенциальной энергии электрона атома (с  $\vec{R} = 0$ ) в поле других атомов. Величина  $\beta$  зависит от степени перекрытия волновых функций  $\varphi_n^*(\vec{r})$  и  $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$ . Выше отмечалось, что в случае сильно связанных электронов это перекрытие мало, однако наличие в (29) множителя

$\Delta U(\vec{r})$  уже не дает основания считать этот интеграл пренебрежимо малой величиной, по крайней мере, для ближайших соседей.

Величину  $\beta(\vec{R})$  обычно именуют интегралом перекрытия, а иногда - обменным интегралом. Смысл последнего названия становится очевидным, если под обменом электронами понимать переходы сильно связанных электронов от атома к атому в результате туннельного эффекта. Вероятность перехода в единицу времени (частота обмена) имеет тем большее значение, чем больше перекрываются волновые функции. Ясно также, что этот эффект с заметной вероятностью возможен лишь для ближайших соседей.

Энергия электрона в кристалле зависит еще и от волнового вектора  $\vec{k}$ , определяемого условием (15) и пригашающего  $N$  возможных значений в зоне Бриллюэна, где  $N$  - число атомов кристалла. Это означает, что даже в случае невырожденных энергетических состояний, изолированного атома, каждый из этих уровней будет принадлежать  $N$  атомам кристалла ( $N$  - кратное вырождение). Наложение периодического поля решетки снимает это вырождение, т.е. каждый из уровней  $E_n$  расщепляется на  $N$  подуровней. Если кратность вырождения уровня изолированного атома равна  $2l(2l+1)$ , то число подуровней будет  $2N(2l+1)$ .

Число  $N$  в общем случае велико ( $\sim 10^{22}$  для кристалла объемом  $1 \text{ см}^3$ ), поэтому расстояние между расщепленными подуровнями ( $\sim 10^{-22}$  эВ) является пренебрежимо малым. В этом смысле можно считать, что расщепление уровней приводит к образованию узких энергетических зон, внутри которых энергия изменяется почти непрерывным образом, см. рис.5.

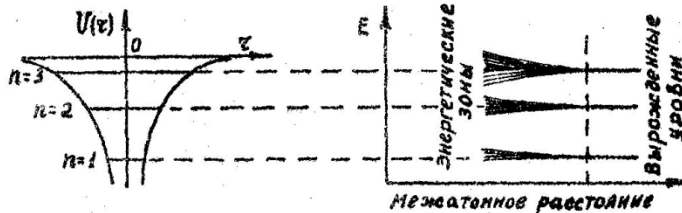


Рис.5

зоны зависят от степени перекрытия волновых функций.

Рассмотрим в качестве примера случай кубической решетки, постоянная которой равна  $a$ . Ограничимся в (30) учетом 6-и ближайших соседей, векторы

трансляций которых равны  $\vec{R} = \vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, -\vec{a}_1, -\vec{a}_2, -\vec{a}_3$ . В этом случае  $\beta(\vec{R}) = \beta(a) = \beta$  для всех соседей и

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R} \neq 0} \beta(\vec{R}) e^{i\vec{R}\vec{k}} &= \beta (e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2} + e^{i\vec{k}\vec{a}_3} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_3}) = \\ &= 2\beta (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \end{aligned}$$

где координатные оси  $(x, y, z)$  выбраны по направлениям векторов основных трансляций  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ . Таким образом из (30) следует зависимость:

$$E_n(\vec{R}) = E_n - \alpha - 2\beta (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (31)$$

При малых значениях  $\vec{k}$   $\cos k_i a \approx 1 - \frac{1}{2} k_i^2 a^2$  и:

$$E_n(\vec{R}) \approx E_n - \alpha - 6\beta + \beta a^2 k^2, \quad (32)$$

т.е. изменение энергии имеет параболическую зависимость, На границе зоны Бриллюэна (  $k_x=k_y=k_z=\pi/a$  )

$$E_n(\vec{k}_{rp}) = E_n - \alpha + 6\beta. \quad (33)$$

Ширина энергетической зоны равна

$$\Delta E = |E_n(\vec{k}_{rp}) - E_n(0)| = 12|\beta|, \quad (34)$$

где знак модуля учитывает возможность отрицательных значений  $\beta$ .

Конкретные расчеты величин  $\alpha$  и  $\beta$  показывают, что их значения зависят от типа уровня изолированного атома. В частности, для  $S$ -электронов  $\alpha > 0$  и  $\beta > 0$ , поэтому при  $\vec{k}=0$  энергия имеет минимум, а на границе зоны - максимум. Для  $p$ -электронов возможен разный характер изменения  $E_n(K_i)$  в зависимости от  $K_x, K_y, K_z$ , см. рис.6а.

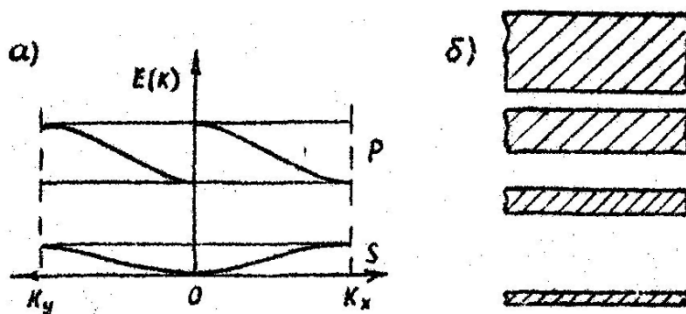


Рис.6

Существенной особенностью является то, что энергетический спектр сильно связанных электронов кристалла представляет собой набор достаточно узких (из-за малости  $|\beta|$ ) зон разрешенных энергий, разделенных широкими (порядка интервала между

уровнями изолированного атома) полосами запрещенных зон. С ростом энергии уровня  $E_n$  возрастает перекрытие волновых функций (уменьшается ширина потенциального барьера между атомами), что приводит к уширению энергетических зон.