

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

А.И. Мамыкин, А.А. Рассадина

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Квантовые свойства микрочастиц и уравнение Шредингера.....	5
1.1. Соотношение неопределенностей Гейзенберга.....	5
1.2. Волновая функция и уравнение Шредингера.....	8
1.3. Квантовые числа и атомные орбитали.....	14
2. Кристаллическая структура твердых тел.....	16
2.1. Межатомные взаимодействия в твердых телах.....	16
2.2. Электропроводность твердых тел.....	21
2.3. Элементы зонной теории твердого тела.....	27
2.4. Движение электронов в кристалле. Эффективная масса электрона.....	32
2.5. Заполнение энергетических зон в кристалле.....	35
2.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики.....	37
Список литературы.....	39

Введение

Современная электроника, как научно-технологическое направление весьма разнообразна. Одно только перечисление различных ее ветвей и отраслей займет достаточно много места. В частности, это вакуумная электроника, физическая электроника, СВЧ-электроника, квантовая электроника, микроэлектроника, оптоэлектроника, электроника плазмы и так далее. Этот ряд можно продолжать очень долго, поскольку, в широком смысле под электроникой мы понимаем любую область знания, которая изучает движение заряженных частиц.

Современная электроника ускоренными темпами развивается в обоих традиционных направлениях: технологическом и аппаратурном. В аппаратурном направлении на базе новых электронных приборов разрабатываются и выпускаются новые виды электронной аппаратуры для разнообразных областей применения. В технологическом направлении идет развитие элементной базы самой электронной техники: совершенствуются традиционные приборы функциональной электроники, такие как диоды, транзисторы, создаются новые классы приборов. Технологии, используемые электроникой, непрерывно совершенствуются, следуя растущим требованиям, к надежности, экономичности, энергоемкости, размерам и другим важным параметрам современной аппаратуры. На этом пути возникло новое научно-техническое направление – твердотельная микроэлектроника. В большей части микроэлектронных приборов, изготавливаемых в настоящее время и находящихся в эксплуатации, используются объемные свойства полупроводниковых кристаллов. Объемы рабочих областей приборов могут уменьшаться до тех пор, пока не достигнут некоторой критической величины, ниже которой используемые физические свойства упорядоченного набора атомов начинают подчиняться совершенно другим законам.

Тем не менее, это не предел, хотя современная индустрия работает на грани возможного для существующих технологий. В электронных приборах завтрашнего дня управление потоками электронов должно осуществляться в масштабе межатомных размеров, измеряемых нанометрами. На этом масштабе рабочие области кристалла представляют собой образования из единиц и десятков атомов, где все больше проявляются квантовые свойства микрообъекта. С точки зрения классической микроэлектроники, это приводит к нарушению работоспособности активных элементов, использующих закономерности поведения электрона как классической частицы, но открывает перспективы создания новой уникальной элементной базы для приборов электроники, в особенности, информационных систем, которые и являются основным объектом исследований и разработок новой области, получившей название “наноэлектроника”.

Исследования в области нанoeлектроники важны для разработки новых принципов, и нового поколения сверхминиатюрных, сверхбыстродействующих систем обработки информации с уникальными характеристиками, такими, например, как емкость памяти и скорость обработки информации. В приборах нанoeлектроники скорость повышается за счет уменьшения длины пробега электронов не в разы и не на порядок, а на несколько порядков. Ожидается, что устройства исчезающе малых размеров приобретут способность накапливать и обрабатывать информацию, в конечном итоге обладая памятью и интеллектом.

Электроника возникла на стыке многих фундаментальных и прикладных наук, прежде всего, физики, химии, и материаловедения. Для понимания физических основ электроники в настоящее учебное пособие на элементарном уровне объясняются основные положения квантовой механики, статистической физики и физики твердого тела, включенные в первую часть пособия; в следующих частях рассматриваются кинетические явления в полупроводниках и металлах, контактные и поверхностные явления, а также отдельные механизмы специфических технологических процессов. Учебное пособие содержит сведения о физических принципах работы дискретных элементов твердотельной электроники, особенностях интегральных микросхем. На понятийном уровне рассматриваются физические процессы в наноразмерных структурах и квантоворазмерные эффекты, особенности структур с пониженной размерностью, проблемы технологии наноразмерных структур.

1. Квантовые свойства микрочастиц и уравнение Шредингера

1.1. Соотношение неопределенностей Гейзенберга

Волновые свойства частиц. Корпускулярно-волновой дуализм материи. Двойственная природа физического объекта впервые была установлена для электромагнитного излучения в работах Планка и Эйнштейна (1905 год). В 1924 г. Луи де Бройлем была выдвинута гипотеза, согласно которой корпускулярно-волновой дуализм имеет универсальный характер. Каждый материальный объект обладает волновыми свойствами, причем соотношения, связывающие волновые и корпускулярные характеристики частицы остаются такими же, как и в случае электромагнитного излучения.

По гипотезе де Бройля движущейся частице, обладающей энергией E и импульсом p , соответствует волновой процесс:

$$\Psi = A \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right), \quad (1.1)$$

с частотой и длиной волны, соответственно

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \quad (1.2)$$

$$\lambda = \frac{2\pi \hbar}{p} \quad (1.3)$$

Соотношения, связывающие волновые и корпускулярные свойства материального объекта, называют уравнениями де Бройля:

$$E = \hbar\omega, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (1.5)$$

$\mathbf{k}$ – волновой вектор.

Свойства волн де Бройля. Прежде всего отметим, что волны материи (волны де Бройля) никоим образом не связаны с каким-либо видом излучения, и являются абстрактным образом, описывающим свойства микрообъектов. Согласно гипотезе де Бройля, движущаяся частица обладает волновыми свойствами, которыми нельзя пренебречь, если длина волны де Бройля для частицы сравнима или больше, чем характерный размер области пространства, в которой находится частица. Как показывают оценки, это условие выполняется для частиц малых масс, движущихся в областях, размеры которых сравнимы с размерами атомов. Для описания движения микрочастицы, обладающей волновыми свойствами, не может быть использован способ, принятый в классической механике, когда состояние частицы определяется заданием в любой момент времени ее координат и импульса.

Фазовая скорость волн де Бройля. Условие постоянства фазы волны де Бройля имеет вид

$$Et - px = \text{const} \quad (1.6)$$

Дифференцируя это соотношение, получаем для фазовой скорости:

$$v_\phi = \frac{dx}{dt} = \frac{E}{p}, \quad (1.7)$$

учитывая выражения для энергии и импульса ($E=mc^2$; $p=m\nu$), для фазовой скорости волны де Бройля найдем

$$v_\phi = \frac{c^2}{\nu}. \quad (1.8)$$

Фазовая скорость волны де Бройля оказывается больше скорости света в вакууме. Это не противоречит теории относительности, которая запрещает движение со скоростью, большей скорости света для процессов, связанных с переносом массы или энергии. Фазовая скорость волны не характеризует ни один из этих процессов, поэтому на ее величину не накладывается никаких ограничений.

Групповая скорость волн де Бройля. Для групповой скорости волны де Бройля найдем

$$v_{gp} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp}. \quad (1.9)$$

Используя релятивистское выражение для энергии частицы

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4, \quad (1.10)$$

получим для групповой скорости волны де Бройля формулу

$$v_{gp} = \frac{dE}{dp} = \frac{pc^2}{E}, \quad (1.11)$$

из которой с очевидностью следует, что групповая скорость волны де Бройля равна скорости частицы v .

Соотношение неопределенностей. Открытие волновых свойств у микрочастиц показало, что в микромире мы имеем дело с принципиально новым типом объекта исследований. В отдельных экспериментах микрочастицы проявляют волновые свойства, в других ведут себя подобно корпускулам, однако ни волнами, ни частицами в полном смысле слова они не являются. Принципиальная особенность исследований в микромире заключается в том, что для описания движения микрочастицы понятие траектории оказывается, вообще говоря, неприменимым. Тем не менее, существует ряд свойств микрочастиц, сохраняющихся, как в квантовом, так и в классическом представлении. Это масса, электрический заряд и энергия.

Двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц накладывает ограничения на точность определения физических величин, характеризующих состояние частицы. Причем эти ограничения никак не связаны с точностью измерений, достижимой в конкретном эксперименте, и имеют принципиальное значение. Эти ограничения заключает в себе принцип неопределенности, математическое выражение которого

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.12)$$

было сформулировано в 1927 г. и носит название соотношения неопределенностей Гейзенберга. Согласно принципу неопределенностей в природе не существует состояния частицы с точно определенными значениями координаты и проекции импульса на эту координатную ось. Соотношение неопределенностей является следствием корпускулярно-волнового дуализма материи. Оно никак не связано с погрешностью конкретных измерительных приборов, используемых в том или ином эксперименте.

В квантовой механике соотношение неопределенностей имеет фундаментальное значение. Оно позволяет получать важные физические результаты, а также проводить численные оценки, не прибегая к точному

решению квантово-механической задачи. Так, соотношение неопределенностей позволяет понять, почему электрон в атоме не падает на ядро, почему электрон не может входить в состав атомного ядра, а также сделать ряд других физически значимых выводов. Соотношение неопределенностей дает возможность оценить порядок величины размеры атома, минимальную энергию электрона в атоме и получить другие важные оценочные результаты.

1.2. Волновая функция и уравнение Шредингера

Волновая функция. Квантовая механика - это физическая теория более высокого уровня, чем классическая механика. Результаты классической механики могут быть получены из выводов квантовой механики, как предельный случай ($\hbar \rightarrow 0$). Базовым понятием классической механики является траектория движения объекта, в квантовой теории состояние частицы описывается волновой функцией $\Psi(x,y,z,t)$, являющейся функцией пространственных координат и времени. Математический аппарат квантовой механики, позволяет, проводя операции над волновой функцией, получать информацию о движении микрочастицы (строго говоря, об изменении состояния исследуемого микрообъекта).

Вероятностный смысл волновой функции. Этот постулат был сформулирован М. Борном: квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ определяет плотность вероятности (w) того, что в момент времени $t \geq 0$ частица может быть обнаружена в области пространства единичного объема вблизи точки с координатами x, y, z . Волновая функция имеет, как правило, комплексный характер, поэтому квадрат модуля волновой функции обычно представляют в виде произведения $\Psi^*\Psi$, где Ψ^* означает комплексно сопряженную функцию.

Таким образом, вероятность обнаружения частицы в элементарном объеме dV рассчитывается по выражению

$$dP = |\Psi|^2 dV = \Psi^*\Psi dV \quad (1.13)$$

Нормировка волновой функции. В состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(x,y,z,t)$ можно рассчитать вероятность обнаружения частицы в области пространства произвольного объема V .

$$P = \int_V \Psi^*\Psi dV \quad (1.14)$$

Если рассматривать все пространство, в котором обитает микрочастица, то обнаружение частицы во всей области существования становится достоверным событием, следовательно,

$$\int_{V \rightarrow \infty} \Psi^*\Psi dV = 1 \quad (1.15)$$

Это условие называют условием нормировки волновой функции, а волновую функцию, удовлетворяющую этому условию, называют нормированной волновой функцией.

Регулярность волновой функции. Вероятностный смысл волновой функции накладывает определенные ограничения или условия на волновые функции в задачах квантовой механики. Эти условия называют условиями регулярности волновой функции, они включают:

✓ Конечность волновой функции. Волновая функция не может принимать бесконечных значений, таких, чтобы расходился интеграл нормировки. Это условие требует, квадратичной интегрируемости волновой функции, для чего квадрат модуля волновой функции должен стремиться к нулю на бесконечности.

✓ Однозначность волновой функции. Волновая функция должна быть однозначной функцией координат и времени в силу однозначности плотности вероятности обнаружения частицы.

✓ Непрерывность волновой функции. В любой момент времени волновая функция должна быть непрерывной функцией пространственных координат. Кроме того, непрерывными должны быть также частные производные волновой функции

Суперпозиция квантовых состояний. Сформулируем одно из важных свойств квантовых состояний, которое формально является следствием линейности уравнения Шредингера для волновой функции. Само уравнение будет обсуждаться в следующем параграфе. Из линейности уравнения Шредингера следует, что если частица может находиться в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_1 , в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_2 , а также в других квантовых состояниях, описываемых соответствующими волновыми функциями, то эта частица находится в смешанном состоянии, описываемом волновой функцией

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_N \Psi_N = \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n \quad (1.16)$$

В смешанном состоянии квадрат модуля коэффициента c_n определяет вероятность того, что в результате эксперимента частица обнаружится в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_n . Для нормированных волновых функций

$$\sum_{n=1}^N |c_n|^2 = 1 \quad (1.17)$$

Уравнение Шредингера. Уравнение Шредингера является основным уравнением нерелятивистской квантовой механики. Это уравнение позволяет описать эволюцию волновой функции, соответствующей квантово-механическому состоянию частицы. Для составления и решения

уравнения Шредингера необходимо знание структуры силового поля, в котором движется частица, и волновой функции в начальный момент времени.

В общем виде уравнение Шредингера для частицы массы m , движущейся в силовом поле $\mathbf{F} = -\mathbf{grad} U(x,y,z)$ имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi. \quad (1.18)$$

Входящий в уравнение дифференциальный оператор Лапласа в декартовой системе координат представляет собой следующее выражение

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.19)$$

Уравнение Шредингера непосредственным образом связано с гипотезой де Бройля и вытекающим из неё корпускулярно-волновым дуализмом материи. Легко видеть, что для свободной частицы, движущейся в отсутствие силовых полей ($U=0$) в положительном направлении оси x , решением уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.20)$$

будет волновая функция

$$\Psi(x,t) = A \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right), \quad (1.21)$$

представляющая собой плоскую волну де Бройля.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний. В физике существует класс задач о движении в полях, для которых потенциальная функция не зависит явно от времени. В этом случае $U(x,y,z,t)=U(x,y,z)$, а функция $U(x,y,z)$ имеет смысл потенциальной энергии частицы. В стационарных полях квантовая система находится в состояниях с определенным, не зависящим от времени значением энергии. Такие состояния называются стационарными состояниями.

В учебниках по квантовой механике показывается, что в этом случае волновую функцию можно представить в виде произведения координатной - ψ , и временной - φ части, а уравнение Шредингера разделяется на два независимых уравнения, одно из которых содержит только пространственные координаты, а другое – время.

В итоге для координатной части волновой функции получается уравнение, которое имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi \quad (1.22)$$

или

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0,$$

где E имеет смысл полной энергии частицы.

Модельные задачи квантовой механики. Рассмотрим несколько простейших стационарных задач квантовой механики. Эти задачи подробно разобраны в любом учебнике физики, поэтому здесь мы ограничимся основными идеями, демонстрирующими особенности квантово-механического подхода, и выводами общего характера, вытекающими из этих задач.

Частица в потенциальной яме с непроницаемыми стенками. Рассмотрим одномерную модель потенциальной ямы шириной l , в которой потенциальная энергия частицы меняется вдоль оси x следующим образом:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq l \\ \infty, & x > l \end{cases} \quad (1.23)$$

Если частица находится внутри ямы, то волновая функция $\psi(x)$ частицы отлична от нуля только в области пространства $0 < x < l$, на границах области и в остальном пространстве везде $\psi(x) = 0$. Таким образом, стационарное уравнение Шредингера

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (1.24)$$

дополняется граничными условиями

$$\begin{cases} \psi(x=0) = 0, \\ \psi(x=l) = 0. \end{cases} \quad (1.25)$$

Легко видеть, что решением уравнения является функция

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + \alpha\right), \quad (1.26)$$

в которой постоянные A и α найдутся из условия нормировки волновой функции и граничных условий задачи, а именно:

$$\alpha = 0 \text{ и } A = \sqrt{\frac{2}{l}}. \quad (1.27)$$

Второе граничное условие $\psi(x=l)=0$ с неизбежностью приводит к дискретности энергетического спектра микрочастицы в потенциальной яме, поскольку решением уравнения Шредингера для этой задачи может быть только дискретный набор волновых функций:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} x\right), \quad (1.28)$$

для которых

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2. \quad (1.29)$$

Туннельный эффект. Изучая поведение частицы, движущейся к потенциальному барьеру, квантовая механика приходит к выводу о возможности проникновения частицы внутрь потенциального барьера, даже, если частица обладает энергией E , меньшей, чем высота потенциального барьера U .

Рассмотрим одномерный потенциальный барьер прямоугольной формы высоты U и ширины l . Потенциальная энергия частицы меняется вдоль оси x следующим образом:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U, & 0 \leq x \leq l. \\ 0, & x > l \end{cases} \quad (1.30)$$

Для каждой из областей уравнение Шредингера имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_1 = 0, & x < 0 \\ \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} (E - U) \psi_2 = 0, & 0 \leq x \leq l. \\ \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_3 = 0, & x > l \end{cases} \quad (1.31)$$

Уравнения дополняются граничными условиями, выражающими в этом случае непрерывность волновых функций и их производных на границах барьера. Не вдаваясь в подробности решения, продемонстрируем качественный характер волновой функции микрочастицы, с энергией $E < U$, движущейся в направлении потенциального барьера (рис. 1).

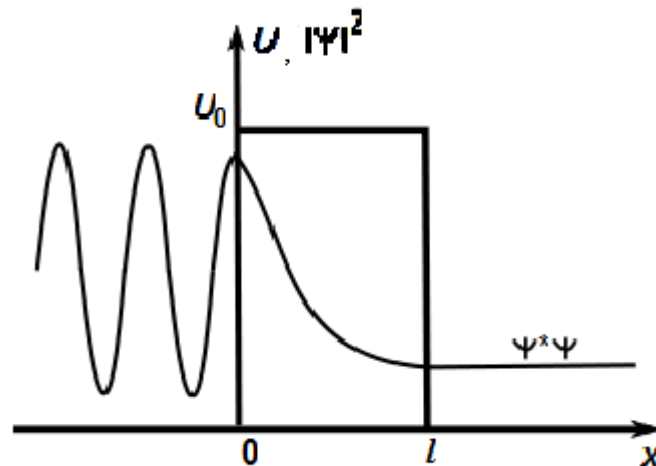


Рис. 1. Прохождение частиц прямоугольного потенциального барьера.

Волновая функция слева от барьера представляет собой суперпозицию двух волн, движущихся в противоположных направлениях (в этой области есть вероятность обнаружения частицы, отраженной от

барьера). Справа от барьера мы видим волновую функцию частицы, движущейся в положительном направлении оси x . Внутри барьера волновая функция быстро затухает, поэтому микрочастица малой энергии может пройти сквозь барьер (туннелировать), если толщина барьера мала.

Таким образом, квантовая механика приводит к принципиально новому специфически квантовому явлению, получившему название туннельного эффекта. В качестве количественной характеристики туннельного эффекта используют понятие коэффициента прозрачности потенциального барьера, определяемого как отношение плотности потока прошедших частиц к плотности потока падающих. Для прямоугольного потенциального барьера коэффициент прозрачности

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)l}\right). \quad (1.32)$$

Из этого выражения следует, что прозрачность сильно зависит от массы частицы и ширины барьера, чем тоньше барьер, тем больше вероятность прохождения сквозь него частицы. Для потенциального барьера произвольной формы

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m(U(x)-E)}dx\right). \quad (1.33)$$

Гармонический осциллятор. Гармонический осциллятор играет ведущую роль во многих моделях механики, электродинамики, физики твердого тела и, в том числе, в квантовой теории. Уравнение Шредингера, описывающее гармонический осциллятор, с собственной частотой ω_0 имеет вид

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega_0 x^2}{2}\right)\psi_2 = 0, \quad -\infty < x < \infty. \quad (1.34)$$

Волновые функции, являющиеся решениями этого уравнения, будут непрерывными и конечными опять же в случае дискретного энергетического спектра, когда

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.35)$$

Энергетические уровни гармонического осциллятора эквидистантны, энергетический зазор везде имеет одно и то же значение $\Delta E = \hbar\omega_0$. Важная особенность квантового гармонического осциллятора состоит в наличии нулевых колебаний ($n = 0$). Это свойство характерно для всех квантовых систем и является следствием соотношения неопределенностей. В твердых телах, например, колебания сохраняются при температурах, близких к абсолютному нулю, тогда как в классической интерпретации любое тепловое движение замораживается.

1.3. Квантовые числа и атомные орбитали

Квантово-механическое описание атома рассмотрим на примере водородоподобного иона (заряд ядра Ze), единственный электрон которого движется в пространстве, окружающем тяжелое ядро. Потенциальная энергия электрона в атоме определяется кулоновским взаимодействием, следовательно, уравнение Шредингера сведется к выражению

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (1.36)$$

Описанный здесь водородоподобный ион представляется моделью, состоящей из неподвижного тяжелого ядра, сложное движение электрона вокруг которого сводится к движению электрона по поверхности сферы радиуса r (жесткий ротатор) и гармоническим колебаниям электрона в радиальном направлении (гармонический осциллятор).

Разделение оператора Лапласа в сферической системе координат на радиальную и угловую части

$$\nabla^2 = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}, \quad (1.37)$$

позволяет представить уравнение Шредингера в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi, \quad (1.38)$$

где $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}$ - оператор квадрата углового (орбитального) момента.

Решением уравнения Шредингера в этой задаче является произведение двух волновых функций – радиальной и угловой. Эти функции также представляют дискретный набор решений. Следовательно, в атоме мы имеем дело с дискретным энергетическим спектром, иными словами с квантованием энергии электрона в атоме. В решении уравнения Шредингера для водородоподобного атома

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = X_n(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.39)$$

характеристические числа n, l, m не могут быть заданы произвольным образом. Числа эти связаны между собой, и каждое из них характеризует конкретную физическую величину.

Функция $X_n(r)$ является собственной функцией оператора энергии (гамильтониана), число n определяет энергию электрона в соответствующем состоянии. Для водородоподобного иона

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}. \quad (1.40)$$

Функция $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ является собственной функцией оператора квадрата углового момента, число l определяет модуль орбитального момента в соответствующем энергетическом состоянии.

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.41)$$

Число n называют главным квантовым числом, это число может принимать любое значение ($n = 1, 2, 3, \dots$), число l – орбитальное квантовое число может принимать значения из набора $l = 0, 1, \dots, (n-1)$. Состояния с орбитальными числами $l = 0; 1; 2; 3$ обычно называют $s; p; d; f$ состояниями (орбиталями).

Магнитное квантовое число $m = 0; \pm 1; \pm 2; \dots, \pm l$ определяет проекцию орбитального момента $L_z = \hbar m$ на направление внешнего магнитного поля.

Структура энергетических уровней атома водорода и переходы между этими уровнями показаны на рис. 2.

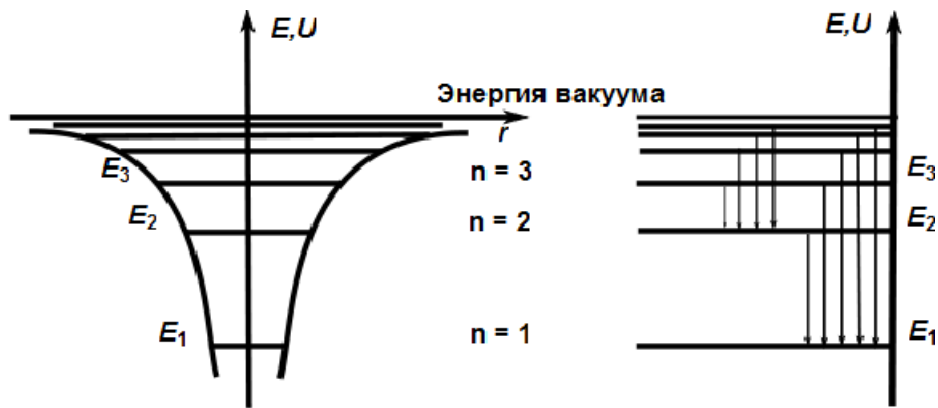


Рис. 2. Энергетические уровни атома водорода и переходы между этими уровнями.

На рис. 3 для некоторых квантовых состояний атома водорода, описываемых найденными волновыми функциями, показана радиальная электронная плотность вероятности в виде "облака", густота которого в разных точках пространства пропорциональна плотности вероятности реализации данного электронного состояния. Именно так, в виде облака плотности вероятности, может быть представлен образ атома в квантовой теории.

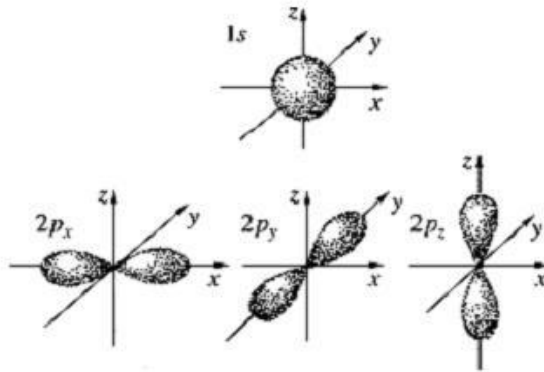


Рис. 3. Радиальная электронная плотность вероятности для некоторых квантовых состояний атома водорода.

2. Кристаллическая структура твердых тел

Большинство твердых тел имеют кристаллическое строение. Разнообразие строения и свойств кристаллов определяется природой межатомного взаимодействия и электронного строения вещества. Механизмы взаимодействия между атомами, приводящие к образованию молекул и кристаллов, обусловлены силами, которые имеют различную природу. В кристаллах различают ионную, ван-дер-ваальсовую, ковалентную и металлическую связи. Тип и сила связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов, а характер межатомных сил лежит в основе классификации твердых тел. В соответствии с этой классификацией твердые тела разделяют на четыре типа: ионные, молекулярные, ковалентные и металлические кристаллы по характеру преобладающей связи.

2.1. Межатомные взаимодействия в твердых телах

Оценку энергии связи атомов в твердом теле проведем на примере двухатомной молекулы. Кулоновская энергия притяжения (U_Q) атомов A и B при уменьшении расстояния между атомами понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, тогда как энергия отталкивания (U_R) растет. На некотором расстоянии r_0 суммарная энергия $U(r)$ достигает минимального значения, которое соответствует равновесному положению атомов при нулевом значении равнодействующей силы:

$$F = -\left(\frac{dU(r)}{dr}\right)_{r=r_0} = 0. \quad (2.1)$$

Энергия отталкивания быстро растет с уменьшением расстояния, поэтому дальнейшего сближения атомов не происходит. Представляя взаимную энергию атомов в виде суммы двух членов, из которых один (отрицательный) соответствует энергии кулоновских сил притяжения, а другой (положительный) – энергии сил отталкивания, получим

$$U(r) = U_R - U_Q. \quad (2.2)$$

Зависимости этих потенциалов от расстояния между атомами и результирующая кривая, соответствующая полной потенциальной энергии системы представлены на рис. 4. На расстоянии, соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания, и, образуется молекула AB со стабильной конфигурацией. Глубина минимума U_0 равна энергии связи атомов в молекуле. Для оценки энергии связи, необходимо знать законы зависимости потенциалов притяжения и отталкивания от расстояния между взаимодействующими атомами. Эти законы определяются природой взаимодействия.

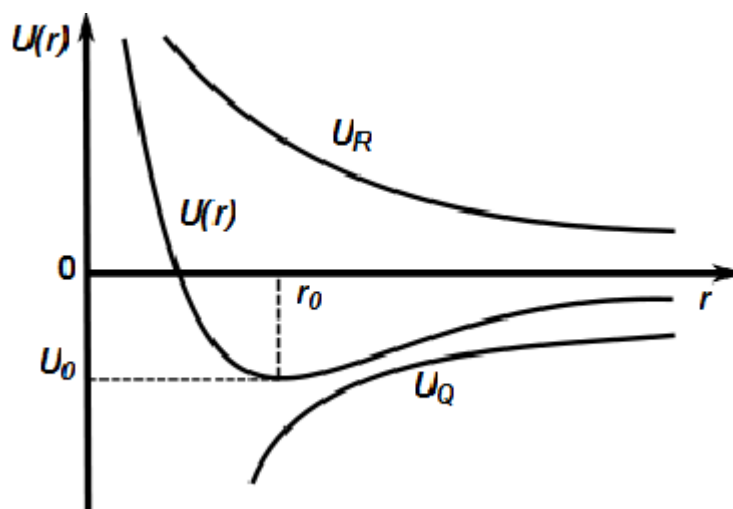


Рис. 4. График изменения энергии взаимодействия атомов в двухатомной молекуле твердого тела в зависимости от расстояния между ядрами атомов, где U_Q – кулоновская энергия взаимодействия, U_R – энергия отталкивания, $U(r)$ – энергия взаимодействия атомов, U_0 – минимальное значение взаимной энергии атомов, достигаемое на расстоянии r_0 .

Ионная связь. Ионная связь характерна для соединений, у которых элементы обладают существенно разным сродством к электрону, для щелочно-галогидных соединений (NaCl , KBr , LiF). При образовании этих соединений атомы галогенов (F , Cl , Br , I), обладающие большим сродством к электрону, захватывают валентные электроны щелочных металлов (Na , K , Li), имеющих низкие ионизационные потенциалы. Образующиеся при этом анионы и катионы в результате кулоновского взаимодействия формируют кристаллическую решетку (как правило, кубической симметрии). К ионным кристаллам относится большое число диэлектриков с высоким значением удельного электрического сопротивления. Ионные кристаллы в той или иной степени прозрачны в видимой области электромагнитного спектра.

Выражение для энергии взаимодействия ионов с зарядами Z_1e и Z_2e , на расстоянии r_{ij} имеет вид

$$U_{ij} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}, \quad (2.3)$$

где первое слагаемое соответствует потенциальной энергии кулоновских сил притяжения, а второе – потенциальной энергии сил отталкивания. Показатель степени n для большинства ионных кристаллов изменяется в пределах от 6 до 10.

Суммируя это выражение по всем ионам решетки ($i \neq j$), найдем энергию взаимодействия отдельного иона со всеми другими ионами решетки.

$$U_i = -A \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} + \frac{B}{d^n}, \quad (2.4)$$

где d – характерное расстояние между ионами в решетке, а постоянные A и B (структурные суммы) зависят от координационного числа и типа кристаллической структуры. Структурная сумма A называется постоянной Маделунга. Полная энергия решетки кристалла, содержащего $2N$ ионов, получится простым сложением энергий отдельных ионов $U(r) = NU_i$. Типичные значения энергии связи в ионных кристаллах около 10^1 эВ на атом.

Ван-дер-ваальсова связь. Возникновение ван-дер-ваальсовой связи обусловлено наличием у каждого атома флуктуирующего электрического дипольного момента, p_i , который определяется мгновенным положением электронов на орбитах атома. Флуктуирующий дипольный момент создает электрическое поле $E_i = p_i / r_{ij}^3$, которое индуцирует диполь $p_j = \alpha E_i$ на соседнем атоме. Энергия взаимодействия этих диполей

$$U(r) \approx \frac{p_i p_j}{r^3} = \alpha \frac{p_i^2}{r^6}. \quad (2.5)$$

Под действием ван-дер-ваальсовых сил формируются молекулярные кристаллы, к числу которых относятся кристаллы органических веществ. Отличительной особенностью молекулярных кристаллов является то, что в узлах решетки этих кристаллов находятся молекулы или нейтральные атомы.

Энергия связи в молекулярных кристаллах мала, около 10^{-1} эВ на атом. Поэтому молекулярные кристаллы имеют низкую температуру плавления и, как правило, обладают способностью к возгонке. Молекулярные кристаллы являются идеальными изоляторами, с высоким удельным сопротивлением, обладают малой диэлектрической проницаемостью и низким показателем преломления.

Ковалентная связь. Главную роль в образовании ковалентной связи играет так называемое обменное взаимодействие, которое является чисто квантово-механическим эффектом. В курсе квантовой механики показывается, что эффект обменного взаимодействия вытекает из решения уравнения Шредингера, которое, например, для молекулы водорода имеет два решения с различной энергией антисимметричных относительно перестановки координат электронов. Одно из решений соответствует состоянию с антипараллельными спинами, другое описывает параллельную ориентацию электронных спинов. Графики зависимости потенциальной энергии взаимодействия, для каждого из этих состояний показаны рис. 5. Из этих зависимостей следует, что образование молекулы в случае параллельной ориентации спинов невозможно. Если спины электронов антипараллельны, то энергия имеет минимум при $r=r_0$, что способствует образованию молекулы водорода.

Кристаллами с ковалентной связью являются алмаз (одна из модификаций углерода), а также кремний и германий. Все эти кристаллы имеют сходную структуру и общее название элементарной ячейки, называемой “ячейка алмаза” (рис. 6). В этой ячейке каждый атом в решетке связан с четырьмя ближайшими соседями. У углерода есть два электрона в s -состоянии и два электрона в p -состоянии. При сближении атомов электронные оболочки перестраиваются так, что все четыре электрона становятся неспаренными. Распределение электронной плотности оказывается сильно неоднородным, направленным и обладает тетраэдрической симметрией. На каждую связь рассматриваемый атом “выделяет” один из четырех валентных электронов. Каждый из соседних атомов также “выделяет” по одному электрону на каждую связь и атомы оказываются связанными не менее прочно, чем в ионных кристаллах. Кристаллы с ковалентной связью обладают высокой твердостью и малой электропроводностью при низких температурах. Значения энергии ковалентной связи близки к значениям типичным для ионных кристаллов.

Металлическая связь. Для понимания природы металлической связи необходимо обратиться к квантово-механическим представлениям о строении атома. Волновые функции, описывающие состояние электронов на внешних оболочках атомов, не так сильно сосредоточены в пространстве, как волновые функции внутренних оболочек. Это означает, что электроны внешних оболочек слабее связаны с ядрами атомов, чем электроны внутренних, полностью занятых оболочек. На рис. 7 изображены графики зависимости волновой функции $|\Psi|^2 r^2$ (вероятности нахождения электрона) для электронов лития в $1s$ и $2s$ состояниях.

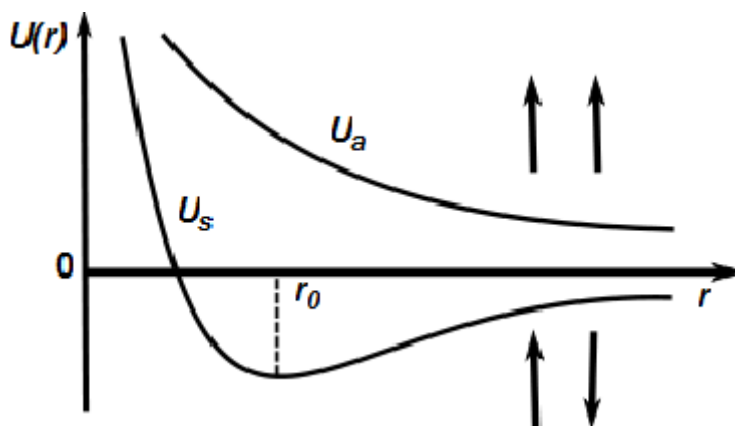


Рис. 5. График зависимости потенциальных энергий взаимодействия для молекулы водорода при параллельной ориентации спинов (U_a) и при антипараллельной ориентации (U_s), r_0 – равновесное состояние между атомами в молекуле

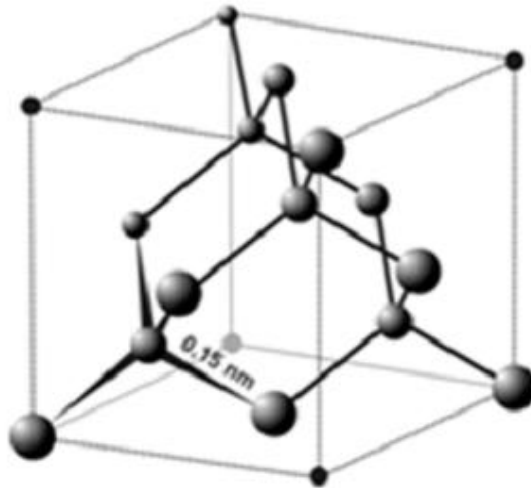


Рис. 6. Ковалентные связи в кристаллической решетке алмазного типа

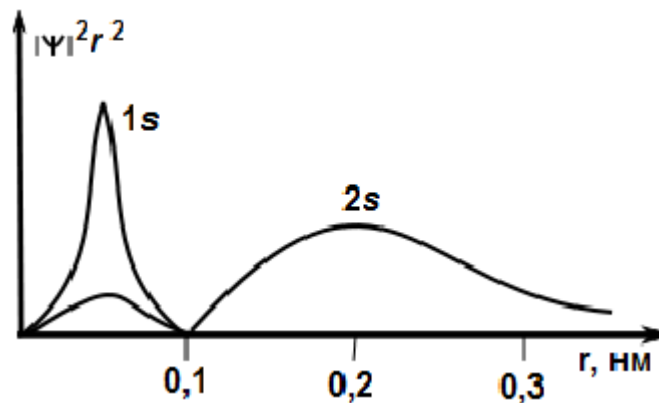


Рис. 7. Вероятности нахождения электронов атома лития в 1s и 2s состояниях

Рассмотрим качественно образование металлической связи. У лития расстояние между 2s-электроном и ядром, в среднем, примерно в четыре раза больше, чем между ядром и 1s-электронами, поэтому при сильном сближении атомов среднее расстояние 2s-электронов до соседних ядер может оказаться меньшим, чем расстояние до своего ядра. Уменьшение расстояния между электронами внешних оболочек и соседними ядрами приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, что означает появление сил притяжения между атомами. Дальнейшему сближению атомов препятствуют силы отталкивания внутренних оболочек.

Сближение атомов до состояния с минимальной энергией приводит к формированию периодического потенциального рельефа кристаллического поля (рис. 8). Электронные уровни внешних оболочек становятся общими для всех атомов, соответствующие электроны принадлежат всему кристаллу, как говорят “обобществлены”. Возникающая таким образом связь классифицируется как металлическая. В металле обобществленные

электроны слабо связаны с любым отдельным атомом. В классическом представлении электроны в металле ведут себя подобно одноатомному идеальному газу, поэтому состояние электронов в металле называют электронным газом.

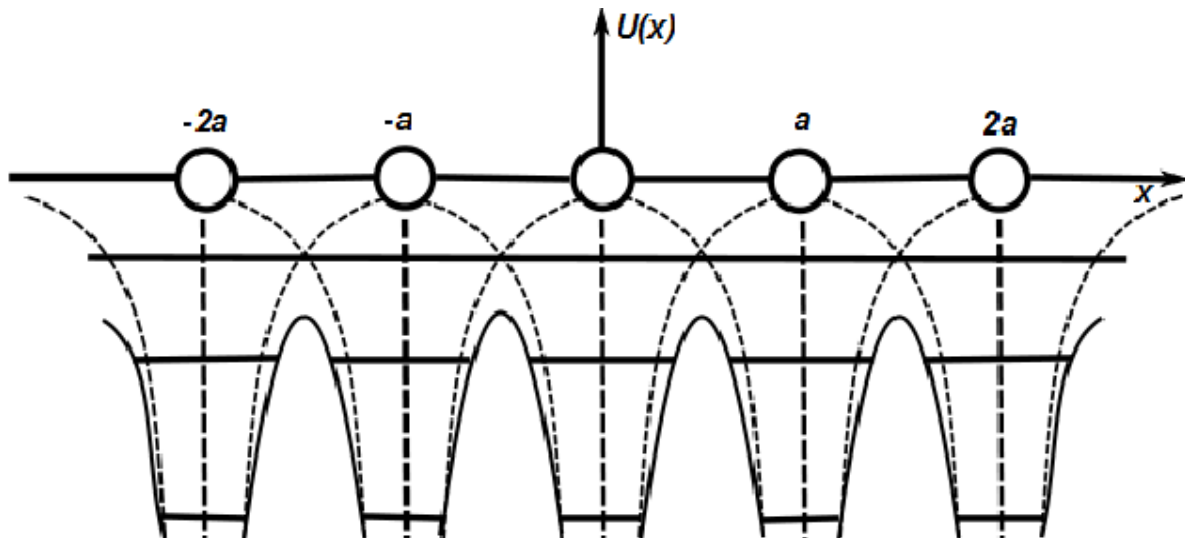


Рис. 8. Периодический потенциальный рельеф кристаллического поля

Энергия связи в металлах несколько ниже, чем в ионных и ковалентных кристаллах, как правило, ее значения не превышают 5 эВ на атом.

2.2. Электропроводность твердых тел

По способности проводить электрический ток среди твердых тел различают проводники, полупроводники и диэлектрики. К *проводникам* относят материалы с проводимостью $\sigma > 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, как правило, это металлы, в которых высокая проводимость обусловлена большой концентрацией свободных электронов. Концентрация электронов проводимости в *диэлектриках* при комнатной температуре исчезающе мала. Проводимость диэлектриков, как правило, носит ионный характер, значение проводимости $\sigma < 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. *Полупроводники* занимают промежуточную позицию: в зависимости от состава материала, температуры и концентрации примесей электропроводность полупроводников изменяется в широких пределах. Концентрация носителей тока в полупроводниках может принимать значения от типичных значений концентрации для диэлектриков, до значений, характерных для металлов.

Металлы - наиболее распространенный класс материалов. Различие полупроводников и металлов проявляется в характере зависимости электропроводности от температуры. С понижением температуры проводимость металлов возрастает, и для чистых металлов стремится к

бесконечности при приближении к абсолютному нулю. У полупроводников, напротив, с понижением температуры проводимость убывает, а вблизи абсолютного нуля полупроводник становится изолятором.

Различие в физических свойствах металлов и полупроводников обусловлено их электронным строением. В металлах электроны проводимости образуют ансамбль свободных или почти свободных электронов, электронное строение полупроводника сложнее. Тем не менее, резкую границу между металлами и неметаллами провести достаточно сложно. Все элементы первых трех групп периодической системы, за исключением водорода (*H*) и бора (*B*), а также все элементы переходных групп, являются металлами, все галогены и инертные газы – неметаллами. В IV-VI группах ситуация более сложная. Углерод (*C*) в алмазной модификации, азот (*N*), фосфор (*P*), мышьяк (*As*), кислород (*O*) и сера (*S*) являются типичными диэлектриками. В этих же группах находятся элементы по свойствам промежуточные между металлами и неметаллами – это кремний (*Si*), германий (*Ge*), селен (*Se*), теллур (*Te*), сурьма (*Sb*), висмут (*Bi*), а также типичные металлы: олово (*Sn*) и свинец (*Pb*).

Модель свободных электронов (теория Друде-Лоренца). Основные идеи модели свободных электронов схожи с основными положениями молекулярно-кинетической теории. В модели свободных электронов считается, что электроны в проводнике ведут себя подобно идеальному одноатомному газу, взаимодействуя между собой и с ионами кристаллической решетки твердого тела только в процессе упругих соударений. Такой подход является крайне идеализированным и взаимодействие с ионами кристаллической решетки всегда присутствует, именно за счет этого взаимодействия движение электронов ограничено размерами образца. Тем не менее, модель свободных электронов дает достаточно хорошее описание для многих процессов.

Основные положения модели свободных электронов сводятся к следующему:

- Электроны в проводнике обладают всеми свойствами идеального одноатомного газа. В интервалах между столкновениями отсутствует взаимодействие электронов с другими электронами и ионами кристаллической решетки. В отсутствие внешних электромагнитных полей электрон движется прямолинейно с постоянной скоростью до очередного столкновения. Во внешнем поле электрон движется в соответствии с воздействием только этого поля. Внутренние поля, создаваемые другими электронами и ионами, не учитываются.
- Столкновения являются мгновенными событиями, внезапно меняющими скорость электронов. При этом рассеяние электрона на электроне не вносит существенного вклада в общую диссипацию энергии.

Предполагается, что основным механизмом рассеяния является столкновение электронов с неподвижными ионами кристаллической решетки.

- Вероятность столкновения в единицу времени $w = 1/\tau$, где τ – среднее время между двумя последовательными столкновениями, которое не зависит от пространственного положения электрона и его скорости.
- Электрон приходит в состояние теплового равновесия с окружением через столкновения. Скорость электрона после столкновения не зависит от скорости электрона до столкновения, направлена случайным образом и, соответствует температуре в данной области кристалла.

Статическая электропроводность металлов. Теория Друде-Лоренца в рамках классического представления объясняет закон Ома и позволяет оценить сопротивление проводника. Механизмом электросопротивления проводника считается потеря скорости электрона при столкновении с неподвижным ионом решетки. Движение электронов в кристалле происходит со средней тепловой скоростью v_T , оценить которую легко по известному из кинетической теории соотношению, например,

$$v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}. \quad (2.6)$$

Средняя скорость v_d , которой достигает электрон под действием электрического поля напряженностью E за время движения между двумя последовательными столкновениями, (эту скорость называют скоростью дрейфа)

$$v_d = \frac{eE}{2m_e} \tau. \quad (2.7)$$

по значению существенно меньше тепловой.

Рассматривая дрейф всего электронного облака под действием приложенного к проводнику электрического поля, приходим к закону Ома:

$$\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E}, \quad (2.8)$$

где удельная проводимость γ определяется в классической электронной теории как

$$\gamma = \frac{ne^2 \lambda}{2m_e v_T}. \quad (2.9)$$

В последнем соотношении n – концентрация электронов проводимости (считается, что каждый атом кристалла отдает по меньшей мере один электрон), λ – средняя длина пробега электрона между двумя последовательными столкновениями. Для конкретного металла в классической теории электропроводности концентрация электронов определяется с учетом валентности данного металла.

Классическая электронная теория электропроводности дает удовлетворительную трактовку и для закона Джоуля – Ленца

$$q = \gamma E^2, \quad (2.10)$$

q – удельная тепловая мощность.

Теплопроводность металлов. Закон Видемана-Франца. Модель свободных электронов дает хорошее совпадение с экспериментом в объяснении эмпирического закона Видемана и Франца. Этот закон утверждает, что отношение коэффициентов теплопроводности и электропроводности для всех металлов одинаково и прямо пропорционально температуре. Классическая электронная теория дает для закона Видемана и Франца следующее соотношение:

$$\frac{K}{\gamma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (2.11)$$

в котором коэффициент теплопроводности K определен в рамках кинетической теории для теплопроводности идеального одноатомного газа

$$K = \frac{1}{2} n k v_T \lambda, \quad (2.12)$$

поскольку в модели Друде – Лоренца предполагается, что тепловой поток в металле создается электронами проводимости.

Эффект Холла. Если металлическую пластинку, вдоль которой течет электрический ток, поместить в магнитное поле, перпендикулярное плоскости пластинки, в направлении, перпендикулярном направлению тока, возникает разность потенциалов (эдс Холла), появление которой обусловлено отклоняющим действием силы Лоренца

$$\mathbf{F} = e \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (2.13)$$

где $\mathbf{v}$ имеет смысл дрейфовой скорости электрона. Разность потенциалов в эффекте Холла определяется выражением

$$U_H = R_H b j B, \quad (2.14)$$

здесь b – ширина пластинки, j – плотность тока, B – индукция магнитного поля. Коэффициент пропорциональности R_H называют постоянной Холла.

Рассмотрим возникновение холловской разности потенциалов при прохождении тока плотностью j_x в направлении оси x по металлической пластинке (рис. 9). Под действием силы Лоренца электроны смещаются к границе пластинки в направлении оси y , создавая электрическое поле E_y , противодействующее накоплению заряда. В равновесном состоянии

$$-neE_y = nev_d B_z, \quad (2.15)$$

откуда

$$U_H = -\frac{1}{ne}bjB_z. \quad (2.16)$$

Таким образом, постоянная Холла отрицательна для металлов и зависит только от концентрации носителей.

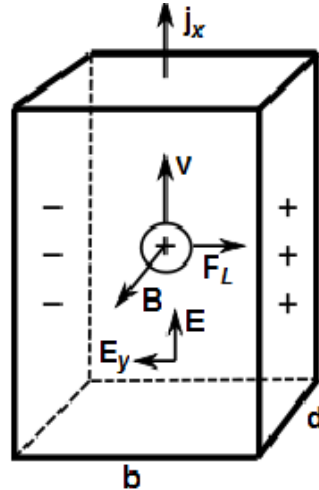


Рис. 9. Пояснение к эффекту Холла. Здесь j_x – плотность тока, v – дрейфовая скорость движения частицы, B – индукция магнитного поля, F_L – сила Лоренца, E – напряженность электрического поля, создаваемого разностью потенциалов источника тока, E_y – напряженность поперечного электрического поля, возникающая под действием магнитного поля

Эффект Холла наблюдается также в полупроводниках, где важной характеристикой материала является подвижность $\mu = v_d/E$, экспериментальное измерение которой осуществляется с помощью эффекта Холла.

Теория металлов Зоммерфельда. Модель свободных электронов Друде-Лоренца, несмотря на явную упрощенность, оказалась в состоянии качественно объяснить довольно большое число явлений, относящихся к энергии связи, электропроводности, теплопроводности, закон Видемана-Франца, и ряду других. Однако, при сопоставлении с экспериментальными данными, выявились и существенные расхождения, связанные по большей части с температурными зависимостями.

Теория Зоммерфельда использует квантовую модель электронного газа. Как и в модели свободных электронов частицы электронного газа остаются независимыми друг от друга, но, вместо классического распределения Максвелла - Больцмана по скоростям

$$f(v) = n \left(\frac{m_e}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_p + \frac{m_e v^2}{2}}{kT} \right) \quad (2.17)$$

используется распределение Ферми-Дирака

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (2.18)$$

где μ - химический потенциал, величина, которая слабо зависит от энергии и определяется из условия нормировки (полное число частиц должно быть равно N). При абсолютном нуле температуры $\mu = E_F$ - энергии Ферми (энергии наиболее высокого заполненного уровня). При любой температуре $f(E) = 1/2$ при $E = E_F$. При $E - \mu \gg kT$ распределение Ферми переходит в классическое распределение Больцмана

$$f(E) = \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right). \quad (2.19)$$

Иногда распределение Ферми бывает полезно представить в виде

$$f(v) = \frac{m^2}{64\pi^3 \hbar^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{mv^2/2 - kT_F}{kT}\right) + 1}, \quad (2.20)$$

где $T_F = E_F/k$ - температура Ферми, значение которой составляет 64700 К.

Использование теорией Зоммерфельда статистики Ферми-Дирака влияет на результаты модели Друде, для получения которых неприменимо классическое распределение электронов по скоростям.

В частности, теория Зоммерфельда дает линейную зависимость теплоемкости от температуры

$$C_v = \frac{\pi^2}{3k^2} T g(E_F), \quad (2.21)$$

где $g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$ - плотность электронных состояний. В области низких температур это соответствует экспериментальной зависимости

$$C_v = \gamma T + AT^3. \quad (2.22)$$

Теория Зоммерфельда дает также возможность оценки длины свободного пробега электронов в металле, которая даже при комнатной температуре может достигать сотен ангстрем.

2.3. Элементы зонной теории твердого тела

Ни классическая электронная теория электропроводности, ни квантовая теория, основанная на модели свободных фермионов, не может дать ответа на вопрос, почему одни тела являются полупроводниками, а другие проводниками или диэлектриками. Для ответа на этот вопрос

необходимо, используя квантово-механический подход, рассмотреть сложный вопрос взаимодействия валентных электронов с атомами кристаллической решетки.

В общем случае такая задача является многочастичной и требует решения системы уравнений Шредингера для всех частиц, образующих кристалл. В общем виде решение такой задачи не представляется возможным в силу огромного количества (не менее 10^{23} переменных), а также вследствие соотношения неопределенностей. Поэтому задачи, связанные с поведением электронов в кристалле, решаются при некоторых упрощающих допущениях.

Адиабатическое приближение. Предполагается, что электроны движутся в поле неподвижных ядер. При этом в понятие ядра включают собственно ядра атомов со всеми электронами, кроме валентных. Приближение называется адиабатическим, поскольку в таком представлении исключается обмен энергией между электронной и ядерной системами. В адиабатическом приближении нельзя рассматривать диффузию, ионную проводимость и другие явления, связанные с движением атомов или ионов.

Одноэлектронное приближение. В этом приближении рассматривают движение отдельного электрона в результирующем (самосогласованном) поле остальных электронов и ядер. Таким образом, задача сводится к расчету независимого движения каждого электрона во внешнем поле с потенциальной энергией $U(\mathbf{r})$, конкретный вид которой определяется симметрией данного кристалла. Основное свойство самосогласованного поля состоит в том, что поле имеет ту же периодичность, что и поле ядер.

Следующие два приближения ограничиваются рассмотрением предельных случаев связи электрона в кристалле.

Приближение слабой связи. Предполагается, что электроны в кристалле ведут себя как почти свободные частицы, на движение которых поле кристаллической решетки оказывает малое возмущение. Такой подход приемлем, если потенциальная энергия взаимодействия электрона с решеткой существенно меньше его кинетической энергии. Приближение слабой связи (приближение почти свободных электронов) позволяет объяснить ряд явлений, обусловленных наличием валентных электронов в металлах.

Приближение сильной связи обычно используют для исследования явлений в полупроводниках. В этом приближении состояние электрона в кристалле ближе к его состоянию в изолированном атоме, то есть, когда потенциальная энергия электрона значительно больше его кинетической энергии.

Приближения слабой и сильной связи приводят к фундаментальному свойству распределения состояний электронов в кристалле - возникновению энергетических зон. Теория, основанная на этих приближениях носит название зонной теории твердого тела.

Возникновение энергетических зон в кристалле. Возникновение энергетических зон можно рассмотреть качественно на примере образования кристалла щелочного металла (в данном случае Na). При сближении атомов волновые функции электронов перекрываются между собой, в результате чего потенциальная энергия $U_0(r)$ каждого электрона приобретает малую добавку $\Delta U(r)$

$$U(r) = U_0(r) + \Delta U(r). \quad (2.23)$$

Таким образом, каждый энергетический уровень изолированного атома расщепляется на ряд близко расположенных подуровней. Эта система расщепленных подуровней называется зоной. Как и в случае изолированного атома, спектр энергий кристалла квантован и состоит из энергетических зон, называемых разрешенными зонами, в отличие от энергетических межзонных промежутков, которые называют запрещенными зонами. Число энергетических подуровней в разрешенной зоне равно числу атомов в кристалле, а величина расщепления тем больше, чем сильнее взаимодействие между атомами. Значение энергетического зазора между подуровнями составляет около 10^{-22} эВ, если сравнить этот зазор с величиной kT при комнатной температуре (примерно 0,025 эВ), становится ясно, что энергетический спектр в пределах любой разрешенной зоны можно считать практически непрерывным.

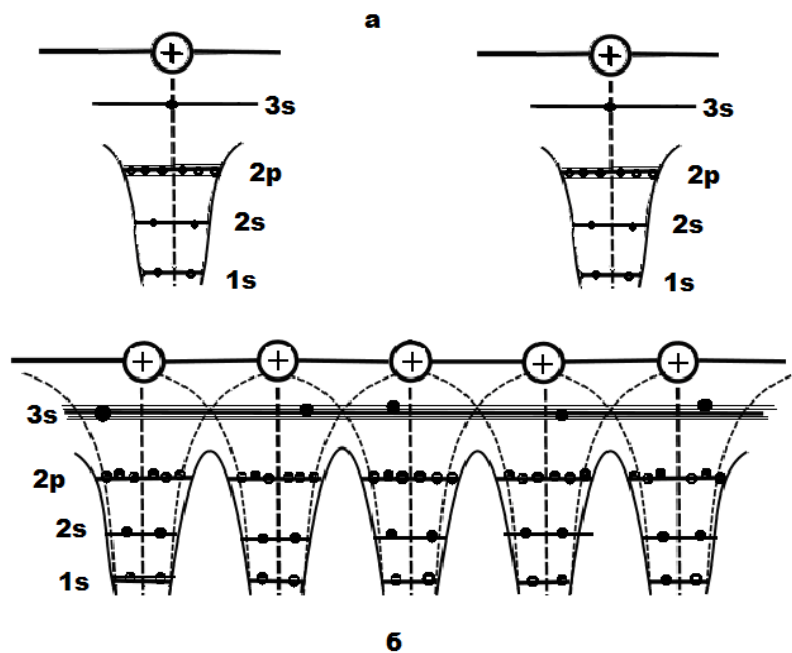


Рис. 10. Образование кристалла Na

Вышесказанное позволяет сформулировать основные положения зонной теории:

- положительные ионы кристаллической решетки являются неподвижными источниками поля, действующего на электроны;
- положительные ионы размещаются в узлах идеальной кристаллической решетки;
- взаимодействие электронов друг с другом и с атомами кристаллической решетки заменяется взаимодействием с эффективным периодическим силовым полем кристалла.

Одномерная модель Кронига – Пенни. На основе рассмотренных приближений для задачи движения электрона в поле с периодическим потенциалом поле стационарное уравнение Шредингера для одномерной решетки имеет вид

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi(x) = 0, \quad (2.24)$$

где $U(x)$ – периодическая потенциальная функция самосогласованного поля с периодом d , равным периоду решетки кристалла.

Свойства волновой функции для периодического потенциала сформулированы в теореме Блоха, согласно которой собственные функции стационарного волнового уравнения с периодическим потенциалом являются произведениями координатной волновой функции с периодом, равным периоду потенциала, на волновую функцию, имеющую вид плоской волны.

$$\psi(x) = u_{n,k}(x) \exp(ikx). \quad (2.25)$$

Функция $u_{n,k}(x)$ носит название блоховского множителя, который устанавливает периодическую повторяемость плотности вероятности нахождения электрона. Появление индексов u блоховского множителя связано с квантованием энергетического спектра электронов в кристалле (индекс n) и с зависимостью волновой функции электрона от волнового числа (индекс k).

Основная трудность аналитического решения задачи об электроны в периодическом поле кристаллической решетки состоит в невозможности определения аналитического вида функции $U(x)$. В модели Кронига – Пенни упрощают эту зависимость до одномерной периодической цепочки прямоугольных потенциальных ям ширины a , разделенных прямоугольными потенциальными барьерами высоты U_0 и ширины b . Период $d = a + b$.

С учетом теоремы Блоха и периодических граничных условий для волновой функции получим для решения два различных уравнения, описывающих состояние электрона в потенциальной яме и в области потенциального барьера.

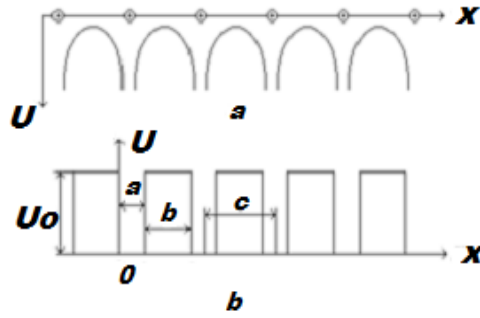


Рис. 11. Примерная зависимость потенциала самосогласованного поля кристалла и его аппроксимация прямоугольной функцией.

Для электрона в потенциальной яме

$$\frac{d^2 u_a(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_a(x)}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_k) u_a(x) = 0. \quad (2.26)$$

Для электрона в области потенциального барьера

$$\frac{d^2 u_b(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_b(x)}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_k - U_0) u_b(x) = 0. \quad (2.27)$$

В обоих уравнениях E_k имеет смысл кинетической энергии электрона

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.28)$$

Общие решения уравнений Шредингера для потенциальной ямы и области барьера, соответственно, имеют вид

$$\begin{aligned} u_a &= A \exp(i(\alpha - ik)x) + B \exp(-i(\alpha + ik)x), \\ u_b &= C \exp(i(\beta - ik)x) + D \exp(-i(\beta + ik)x), \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}.$$

Постоянные коэффициенты в уравнениях находятся из граничных условий, требующих непрерывности функции $u(x)$ и ее производных в точках скачка потенциала, из которых, в силу периодичности можно ограничиться рассмотрением непрерывности $u(x)$ и $u'(x)$ для одной потенциальной ямы, расположив ее в начале координат, тогда

$$\begin{cases} u_a(x=b) = u_b(x=b) \\ u'_a(x=b) = u'_b(x=b) \\ \frac{du_a(x)}{dx}(x=0) = \frac{du_b(x)}{dx}(x=0) \\ \frac{du_a(x)}{dx}(x=b) = \frac{du_b(x)}{dx}(x=b) \end{cases} \quad (2.30)$$

Полученная система уравнений сводится к системе линейных алгебраических уравнений, имеющей решение при условии (детерминант системы равен нулю)

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta b) \sin(\alpha a) + \operatorname{ch}(\beta b) \cos(\alpha a) - \cos k(a+b) = 0. \quad (2.31)$$

Это уравнение обычно решают графически, предварительно упростив его, предполагая, что произведение высоты барьера на его ширину $U_0 b$ остается постоянным при уменьшении ширины барьера до пренебрежимо малой величины. В таком приближении

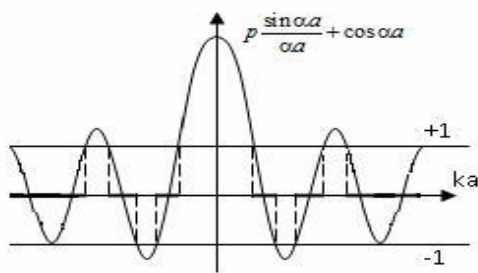
$$p \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos k a, \quad (2.32)$$

где

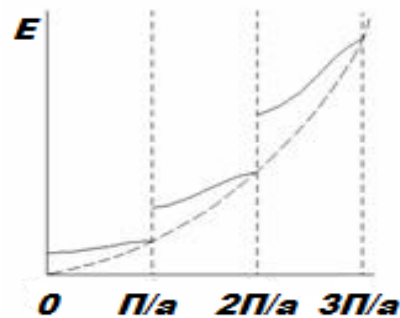
$$p = \frac{2mab}{\hbar^2} U_0. \quad (2.33)$$

Из полученного уравнения находится зависимость энергии электрона в кристалле от волнового вектора ($E(k)$), которую называют дисперсионным соотношением. В простейшем случае $p = 0$ получаем $\alpha = k$, что дает для соответствующей зависимости значение кинетической энергии, соответствующее выражению (2.28), или, иными словами, дисперсионное соотношение для свободного электрона.

На рис. 12а представлено графическое решение уравнения Шредингера для модели Кронига – Пенни при p отличном от нуля. Поскольку $\cos ka$ меняется в пределах от -1 до $+1$, проводим на графике зависимости, представляющие левую часть уравнения и соответствующие прямые линии, параллельные оси абсцисс. Пересечение графиков дает корни уравнения, а участки, выделенные жирными линиями, показывают области значений волнового вектора, в которых разрешено нахождение электрона (разрешенные зоны).



а



б

Рис. 12. Графическое решение волновых уравнений Шредингера для модели Кронинга-Пенни:

а – в общем случае для p отличного от нуля.

б – при $p=2$.

Для дисперсионного соотношения (например, при $p = 2$) получим график (рис. 12б), из которого следует, что дисперсионная зависимость терпит разрывы при

$$k = \frac{n\pi}{a}, k = 1, 2, 3... \quad (2.34)$$

В пределе при $p \rightarrow 0$ дисперсионное соотношение дает дискретный ряд уровней с энергиями

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad (2.35)$$

значения которых совпадают с результатами, полученными для энергетических состояний электрона в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Таким образом, периодическое изменение потенциала также приводит к дискретному энергетическому спектру электрона, с тем отличием, что вместо энергетических уровней предельно малой ширины в области с периодическим потенциалом имеют место энергетические интервалы конечной ширины, волновое число электрона в пределах которых имеет либо вещественное, либо мнимое значение. В результате этого область периодического потенциала разделяется на чередующиеся разрешенные и запрещенные зоны энергии для электрона в кристалле.

2.4. Движение электронов в кристалле. Эффективная масса электрона

Представление о самосогласованном поле позволяет установить особенности движения электронов с учетом их взаимодействия с кристаллической решеткой. Рассмотрим движение электрона в кристалле. Классическая электронная теория рассматривает электрон, как свободную частицу, которая увеличивает свою скорость и энергию под действием внешнего электрического поля в соответствии с основным уравнением классической динамики.

С учетом квантовых представлений, рассчитывая движение электрона в кристалле под действием внешнего поля, следует исходить из дисперсионного соотношения, связывающего энергию и волновой вектор электрона. В свою очередь, дисперсия зависит от свойств самосогласованного поля кристалла, которое в свою очередь зависит от строения энергетических зон. Учет особенностей дисперсии позволяет внести определенные коррективы в результаты классической теории.

Для описания состояния свободного электрона используется монохроматическая волна де Бройля, которая представляет нелокализованное состояние электрона. В твердом теле, в пределах которого локализован электрон, состояние электрона необходимо

описывать группой волн де Бройля (волновым пакетом), в котором присутствуют составляющие разных частот и волновых векторов. Перемещение волнового пакета описывается групповой скоростью, выражение для которой в рассматриваемом нами одномерном случае имеет вид

$$v_{gp} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (2.36)$$

Эта скорость соответствует скорости перемещения электрона в кристалле. Действие внешнего поля силы $\mathbf{F}$ на электрон в кристалле выражается в увеличении энергии электрона dE , происходящем за счет совершения внешней силой работы dA .

$$dE = dA = Fdx = Fv_{gp} dt. \quad (2.37)$$

Подставляя выражение для групповой скорости и, распространяя результат на трехмерный случай, получим

$$\frac{d}{dt}(\hbar\mathbf{k}) = \mathbf{F}, \quad (2.38)$$

выражение, показывающее, что величина $\hbar\mathbf{k}$ у электрона в кристалле зависит от действия внешней силы, в полном соответствии с основным уравнением динамики $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$, если под величиной $\hbar\mathbf{k}$ понимать импульс электрона. Полного тождества этой величины с классическим импульсом быть не может, так как компоненты волнового вектора электрона в кристалле определены с точностью до постоянных слагаемых вида $\frac{2\pi}{a}n, n=1,2,\dots$, поэтому величину $\hbar\mathbf{k}$ называют квазиимпульсом электрона в кристалле.

Вычисление, по аналогии с классическим подходом, ускорения электрона под действием внешней силы приводит к выражению

$$a = \frac{dv_{gp}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}, \quad (2.39)$$

конечный вид которого $a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F$ вполне симметричен основному уравнению динамики, если положить, что масса движущейся частицы

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)}. \quad (2.40)$$

Величина m^* называется эффективной массой электрона.

Следует отчетливо понимать, что эффективная масса электрона прямого отношения к массе электрона, как реальной микрочастицы, не имеет. Эта величина характеризует всю систему электронов в кристалле. Иными словами, реальному электрону в кристалле, связанному

взаимодействиями с решеткой и коллективом других электронов, сопоставляется новый объект (квазиэлектрон), у которого только заряд и спин соответствуют названным величинам реального электрона, а остальные параметры, скорее всего, определяются свойствами решетки и всего коллектива электронов.

Как правило, эффективная масса выражается в отношении к массе покоя свободного электрона ($m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг). В общем случае эффективная масса является тензором, в силу анизотропии строения кристалла. Если кристалл обладает осью симметрии, обычно выделяют две эффективные массы: в направлении, параллельном оси симметрии, и в направлении, перпендикулярном этой оси. В этом случае дисперсионное соотношение записывается следующим образом

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{m_{\text{перп}}^*} + \frac{k_z^2}{m_{\text{парал}}^*} \right). \quad (2.41)$$

Эффективная масса электрона существенным образом определяется дисперсионным соотношением. Типичным для разрешенной зоны является дисперсионное соотношение, вид которого представлен на рис. 13.

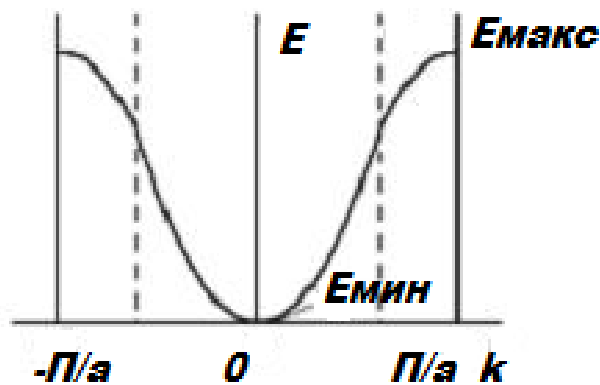


Рис. 13. Распределение энергии в разрешенной зоне

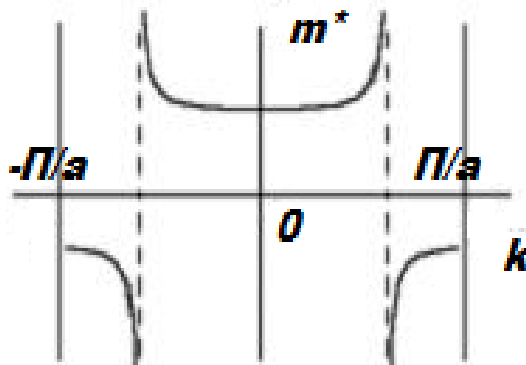


Рис. 14. Распределение эффективной массы в разрешенной зоне

Для электронов, располагающихся у дна разрешенной зоны, дисперсионное соотношение приближенно соответствует параболическому закону

$$E = E_{\min} + C_{\text{bot}} k^2. \quad (2.42)$$

Электроны, находящиеся вблизи дна разрешенной зоны ведут себя подобно свободным электронам, с тем отличием, что их эффективная масса может существенно отличаться от массы свободного электрона. Подобным образом ведут себя электроны в металлах, причем для многих металлов эффективная масса мало отличается от массы свободного электрона.

Для электронов, находящихся в верхней области разрешенной зоны, дисперсионное соотношение приближенно описывается выражением

$$E = E_{\max} - C_{\text{up}} \left(\frac{\pi}{a} - k \right)^2, \quad (2.43)$$

из которого следует, что эффективная масса является отрицательной величиной. В выражениях (2.42) и (2.43) коэффициенты C_{bot} и C_{up} имеют смысл коэффициентов разложения решения уравнения Шредингера для модели Кронига – Пенни в ряд Тейлора.

Отрицательность массы понимается следующим образом. Электрон в кристалле обладает как кинетической (E_k), так и потенциальной (U) энергией. Следовательно, работа внешней силы может расходоваться на изменение обеих составляющих энергии электрона. Если вся работа внешней силы расходуется на изменение потенциальной энергии, электрон не будет ускоряться, и ему следует сопоставить частицу с бесконечной эффективной массой (обратите внимание на точки перегиба дисперсионной кривой на рис. 14). Если при этом на изменение потенциальной энергии электрона расходуется еще и часть его кинетической энергии, электрон под действием внешнего ускоряющего поля будет замедляться, что соответствует поведению частицы с отрицательной массой.

2.5. Заполнение энергетических зон в кристалле

Продолжим качественное рассмотрение превращения орбиталей изолированного атома в энергетические зоны твердого кристалла. Для этого обратимся к рис. 15, изображающему энергетические уровни изолированного атома щелочного металла (Na) и энергетические зоны кристалла.

Для этого элемента характерна слабая связь 3S-электронов с атомом. При сближении отдельных атомов, происходит перекрытие волновых функций этих электронов. Поэтому для уровней 1S, 2S, 2P влияние соседних атомов мало, тогда как для уровней 3S, 3P и более высоких это влияние соседних атомов усиливается, и эти уровни превращаются в

энергетические зоны. Для 3S – электронов достаточно заметно сказывается влияние соседних атомов, поэтому уже нельзя говорить о том, что конкретный электрон связан с каким-то конкретным атомом. Когда присутствие других атомов изменяет потенциальную яму отдельного атома (рис.5, рис.6), результирующий кулоновский потенциал уже не будет удерживать 3S – электроны около конкретных атомов, так что они могут находиться в любом месте, в пределах твердого тела. Впрочем, эти электроны не могут свободно покидать твердое тело, так как их волновые функции не выходят за пределы вещества. Удалить электроны из твердого тела можно, например, в результате облучения электромагнитным полем (фотоэффект). Энергия связи электронов в твердом теле равна работе выхода.

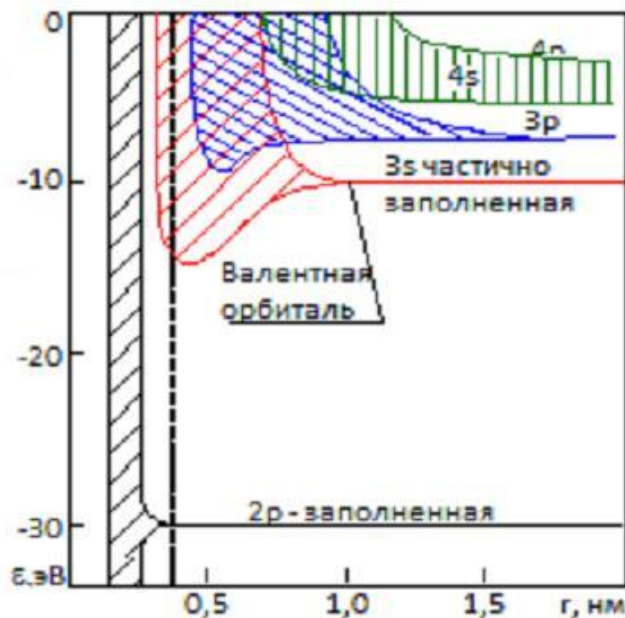


Рис. 14. Энергетические уровни и энергетические зоны изолированного атома Na

Энергетические зоны кристалла считаются квазинепрерывными, хотя на самом деле они состоят большого числа энергетических уровней. Число уровней определяется числом атомов в кристалле (N), и орбитальным квантовым числом l :

$$N_{\text{уровней}} = (2l + 1)N. \quad (2.43)$$

Каждая энергетическая зона, в соответствии с принципом Паули, может быть заполнена не более чем $2(2l + 1)$ электронами. Поскольку число электронов в кристалле также конечно, то в кристалле нижние энергетические зоны оказываются полностью заполненными, а самые верхние заполнены либо частично, либо свободно.

В зависимости от природы атомных орбиталей энергетические зоны в твердом теле имеют определенную классификацию. Зону, произошедшую от валентных орбиталей изолированных атомов, из которых образуется кристалл, называют валентной зоной. Зоны, соответствующие внутренним орбиталям, всегда полностью заполнены электронами. Внешняя зона обобществленных электронов, частично заполненная, или незаполненная, называется зоной проводимости.

2.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики

Классификацию твердых тел на металлы, диэлектрики и полупроводники проводят прежде всего по величине их удельной проводимости. Для типичных металлов значение этой величины составляет $10^8 - 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Диэлектрики практически не проводят электрический ток, удельная проводимость диэлектрика на несколько порядков меньше, чем у металлов, достигая для хороших диэлектриков значений, меньших $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Твердые тела с промежуточной электропроводностью относят к полупроводникам. Полупроводники обладают еще одной особенностью, их проводимость, в отличие от металлов, демонстрирует нелинейный рост с увеличением температуры. Различия в электрических свойствах твердых тел связаны со структурой и степенью заполнения электронами энергетических зон в этих телах.

Рассматривая структуру зон в твердых телах, можно выделить ряд особенностей в их заполнении электронами.

Металлы. У металлов внешняя зона является частично заполненной. У кристалла натрия, например. Атом натрия имеет полностью заполненные $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбитали, на которых располагается в общей сложности 10 электронов. В кристалле *Na* соответствующие $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -зоны также будут полностью заполнены. На $3s$ -орбитали в атоме натрия могут располагаться 2 электрона. Следовательно, $3s$ -зона кристалла натрия, как и $3s$ -орбиталь будет заполнена частично.

В некоторых случаях частично заполненная зона образуется в результате перекрытия полностью заполненной зоны со следующей зоной, которая свободна. Примером такой зонной структуры с перекрытием заполненной $2s$ - и свободной $2p$ -зон служит кристалл бериллия.

В обоих случаях мы имеем дело с объединением валентной зоны и зоны проводимости.

Диэлектрики и полупроводники. Две другие группы веществ составляют твердые тела, валентная зона которых полностью заполнена, а зона проводимости свободна от электронов. Валентная зона и зона проводимости разделены энергетическим зазором ΔE (запрещенная зона). Диэлектрики и полупроводники различаются только шириной запрещенной зоны.

Список литературы

1. **Верещагин И.К. Физика твердого тела** [Текст]: доп. Минобразования РФ в качестве учебника для студентов высших учебных заведений. Верещагин И.К., Кокин С.М. и др. - 2-е изд., испр. - М.:Высшая школа, 2001.- 237 с.: ил. ISBN 5-06-004024-0 УДК 539.2
2. **Шалимова К.В. Физика полупроводников** [Текст]: доп. Минобразования РФ в качестве учебника для студентов высших учебных заведений. Шалимова К.В. – 4-е изд., М.:Высшая школа, 2010.- 237 с.: ил. ISBN 978-5-8114-0922-8 УДК 539.38
3. **Пасынков В. В. Полупроводниковые приборы:** [Текст]: доп. Минобразования РФ в качестве учебника для студентов высших учебных заведений. Пасынков В. В., Чиркин-Л. К., Шинков А. Д. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1987.—431 с., ил. УДК 539.38
4. **Прянишников В. А. Электроника. Полный курс лекций** [Текст]: [учебник для высших и средних учебных заведений]/ Прянишников В.А.-- 4-е изд.--СПб.: КОРОНА, 2004.-- 416 с. : ил. ISBN 5-7931-0018-0 УДК 621.38(075.8)
5. **Щука А. А. Электроника** [Текст]: под ред. проф. А. С. Сигова.-- СПб.:БХВ-Петербург, 2005.-- 800 с. : ил. ISBN 5-94157-461-4 УДК 621.38(075.8)
6. **Миловзоров О. В. Электроника** [Текст]: О. В. Миловзоров, И. Г. Панков.--М.:Высшая школа, 2004.-- 287, [1] с. : ил. ISBN 5-06-004428-9 УДК 621.38(075.8)
7. **Степаненко И.П. Основы микроэлектроники** [Текст]:Степаненко И.П. – М.: Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Лаборатория базовых знаний, 2001г. - 488с., ил. УДК 539.38