

# Электрические свойства кристаллов

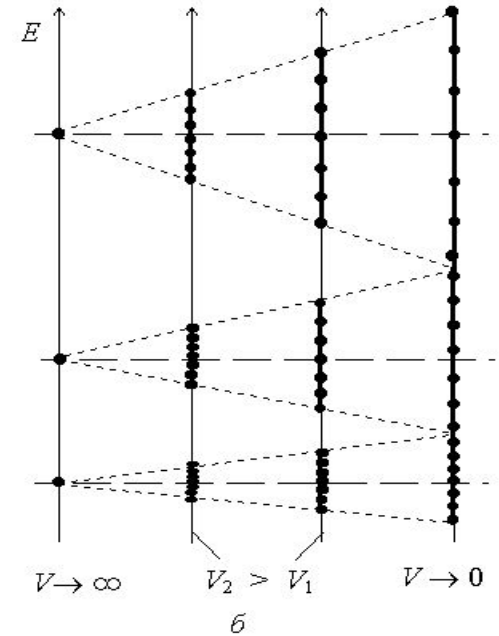
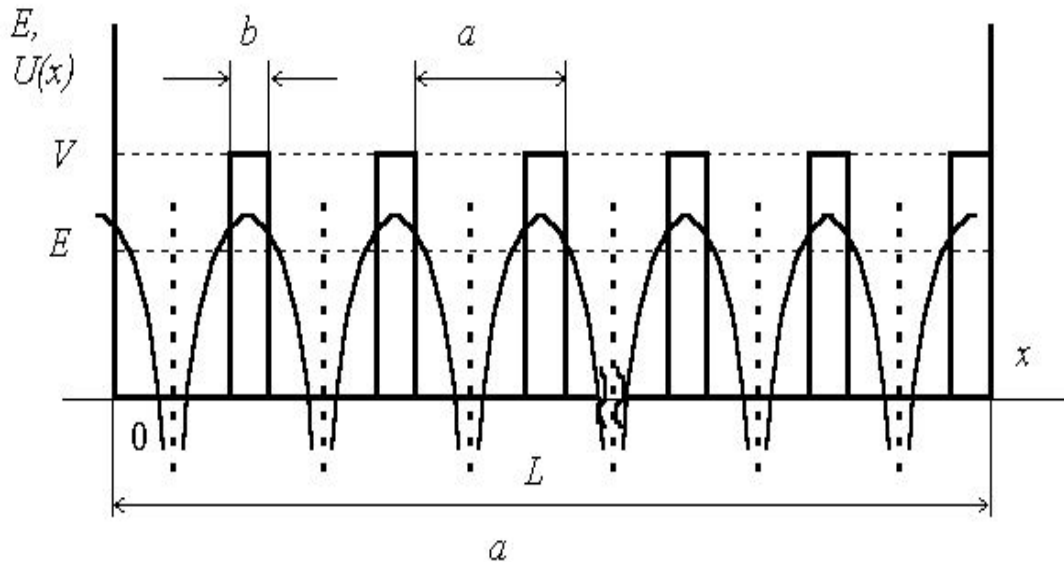
## Электронные состояния в твердых телах

Различия в электропроводности кристаллических тел связаны с особенностями распределения электронов по энергетическим уровням формирующих кристалл атомов. На вид этого распределения сильное влияние оказывает периодическое расположение в пространстве атомов вещества, формирующих в пространстве трехмерный периодический потенциал, в поле которого движутся электроны. Каждый электрон в кристалле движется в сложном поле, создаваемом ядрами и движущимися электронами. Решить в таком случае уравнение Шредингера для электрона в кристалле и найти тем самым систему энергетических состояний электрона очень сложно и в настоящее время не удается. Поэтому для решения этой задачи используют различные упрощающие приближения.

Во-первых, рассматривают движение только внешних электронов в потенциале ионных остовов, содержащих ядро атома и электроны внутренних подболочек. К настоящему времени удалось решить только очень упрощенные задачи (модель Кронига-Пенни) об одномерном движении электрона в периодическом потенциале.

Во-вторых, рассматривают два наиболее распространенных частных случая: 1) приближение сильной связи и 2) приближение почти свободных электронов.

В модели Кронига-Пенни рассматривается одномерное движение электрона в периодическом потенциале простой формы: в одномерной потенциальной яме ширины  $L$  на одинаковом расстоянии  $a$  друг от друга располагаются потенциальные прямоугольные барьеры; высота каждого из них  $V$ , а ширина  $b$ . Такая форма потенциальных барьеров далека от реального потенциала ионных остовов, схематически изображенной на рис. сплошными тонкими кривыми. Однако, даже такая грубая модель в состоянии предсказать основные закономерности энергетического спектра движущихся в кристалле электронов.



Вид потенциальной энергии в рамках модели Кронига-Пенни (а) и схематическое распределение разрешенных значений энергии  $E$  по шкале энергии (б).

Уравнение Шредингера для электрона, находящегося в такой потенциальной яме, может быть решено приближенными методами. В результате получается, что энергия электрона может принимать не все значения. Промежуток на шкале  $E$ , в котором нет разрешенных значений, называют запрещенной энергетической зоной, а промежуток, в котором имеются разрешенные значения, называют разрешенной энергетической зоной.

При отсутствии барьеров задача аналогична задаче о движении электрона в одномерной потенциальной яме шириной  $L$  с периодическими граничными условиями для волновой функции. Распределение значений энергии электрона по шкале показано на рис. (б). Разрешенные значения энергии распределены по шкале без больших "пробелов".

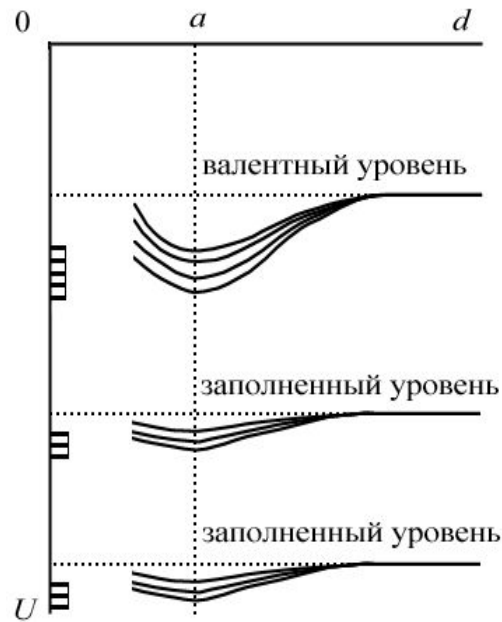
Если барьеры настолько высокие и широкие, что туннелированием электрона сквозь них можно пренебречь, то задача аналогична задаче о движении электрона в одномерной потенциальной яме. Электрон окажется локализованным в этой маленькой потенциальной яме, при этом разрешенные значения изолированы друг от друга.

При промежуточных значениях высот и ширин барьеров значения энергии вычисляют приближенными методами. В пределе при почти полной непроницаемости потенциальных барьеров разрешенная зона сужается почти до одиночного уровня. Такая ситуация характерна для изолированных атомов, в таком случае электрон локализован вблизи своего атома; это соответствует приближению сильной связи.

**Приближение сильной связи** базируется на предположении, что энергия связи электрона в данном атоме больше энергии взаимодействия этого электрона с полями, создаваемыми другими атомами.

Приближение сильной связи хорошо описывает систему энергетических уровней электронов в случае атомов, хорошо удерживающих свои электроны, например в ионных и ковалентных кристаллах. Атомы воздействуют друг на друга создаваемыми ими электрическими и магнитными полями, эти поля приводят к расщеплению отдельного вырожденного уровня атома на несколько подуровней. В таком случае вместо одиночных уровней изолированных атомов в конденсированном веществе должен получиться большой набор уровней в некотором диапазоне энергий.

Для  $N$  атомов, расположенных далеко друг от друга, взаимодействием атомов можно пренебречь и считать, что каждый из них имеет определенные значения энергии уровней, одинаковые для каждого из атомов. Уровни всей системы  $N$  атомов окажутся  $2N$  кратно вырожденными (из-за учета спина электрона). При сближении атомов энергия уровней будет уменьшаться за счет уменьшения энергии атомов из-за их взаимного притяжения. Кроме того, уровни будут расщепляться и тем сильнее, чем ближе находятся атомы, поскольку создаваемые ими поля возрастают при приближении к атому. При расстоянии между атомами порядка периода кристаллической решетки должен наблюдаться минимум энергии уровней, поскольку при дальнейшем сближении атомы отталкиваются, и энергия их взаимодействия сильно возрастает.



Зависимость энергии уровней атомов в зависимости от расстояния между ними.

**Модель почти свободных электронов.** Существует большая группа кристаллических веществ, например металлических, в которых внешние электроны атомов "обобществляются" и могут относительно свободно перемещаться по кристаллу. В этом случае очень удачной оказывается модель почти свободных электронов, в рамках которой считают, что электроны в кристалле движутся внутри потенциальной ямы размером с кристалл в слабом поле периодически расположенных ионных остовов, которое можно рассматривать как малое возмущение.

В качестве первого приближения для описания поведения электронов в кристалле полем ионных остовов пренебрегают и используют модель электронного Ферми-газа. Систему электронных состояний в пространстве волновых векторов электронов получают в результате решения уравнения Шредингера для трехмерного потенциального ящика кубической формы с ребром длины  $L$ . В случае периодических граничных условий для волновой функции  $\Psi$  система электронных состояний имеет допустимые значения волнового вектора

$$\vec{k} = (k_x; k_y; k_z) \quad k_x = \frac{2\pi n_1}{L}; k_y = \frac{2\pi n_2}{L}; k_z = \frac{2\pi n_3}{L}$$

где  $n_1, n_2, n_3$  - целые числа. Шаг изменения величин  $k_x, k_y, k_z$  оказывается малым из-за большой величины  $L$ . Поэтому функции зависящие от  $k$  далее рассматриваются как непрерывные.

Волновые функции электронов имеют вид:

$$\Psi = A e^{i\vec{k}\vec{r}}; \quad A = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Кинетическая энергия электронов вычисляется по формуле:

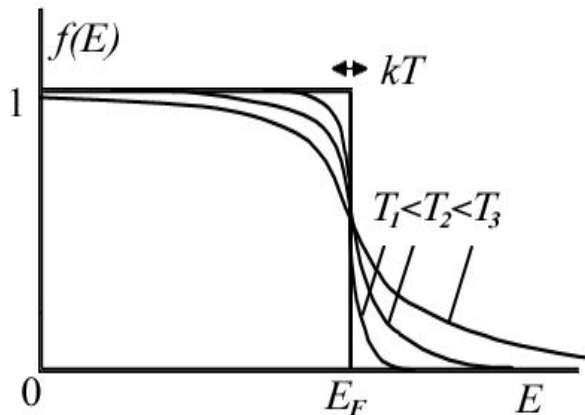
$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

При  $T=0$  все  $N$  электронов стремятся занять состояния с самыми малыми значениями энергии, соблюдая принцип Паули (не более 1 электрона на одно состояние). В таком случае в  $k$ -пространстве занятые состояния окажутся внутри шара радиуса  $k_F$ . Поверхность этого шара называется поверхностью Ферми, а отвечающая ей энергия электронов - энергией Ферми. Энергия Ферми зависит от концентрации свободных электронов  $n$  и вычисляется по формуле:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

При увеличении температуры вероятность заполнения состояний электронами задается функцией занятости состояний, имеющей вид:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} + 1}$$



Функция заполнения состояний электронами Ферми-газа при различных температурах.

Для всех металлов при всех температурах, включая температуру их плавления, энергия Ферми в 50-200 раз превосходит величину  $kT$ . Поэтому электронный газ в металлах рассматривают как сильно вырожденный электронный Ферми-газ. Энергия Ферми при увеличении температуры незначительно увеличивается и задается формулой:

$$E_F(T) = E_F(0) \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right)$$

Таким образом, увеличение температуры ведет к незначительному размытию поверхности Ферми в  $k$ -пространстве.

Потенциал ионных остовов в модели почти свободных электронов рассматривается как периодическая функция с периодами, соответствующими параметрам кристаллической решетки, для нее выполняется соотношение:

$$U(x + an_1; y + bn_2; z + cn_3) = U(x, y, z)$$



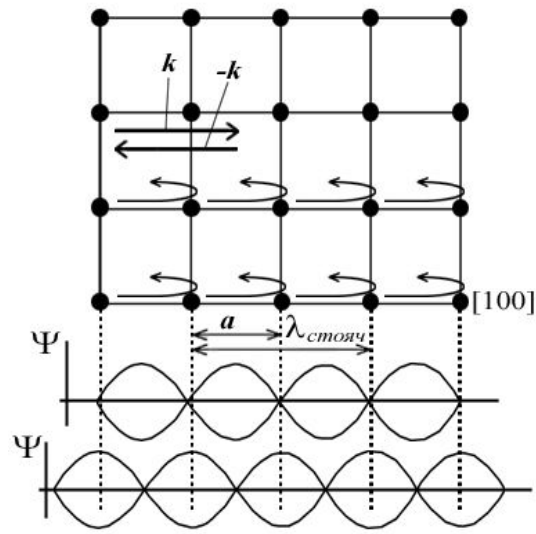
Существует **теорема Блоха**, согласно которой вид волновой функции при появлении периодического поля с потенциальной энергией вида изменяется в соответствии с формулой:

$$\Psi = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

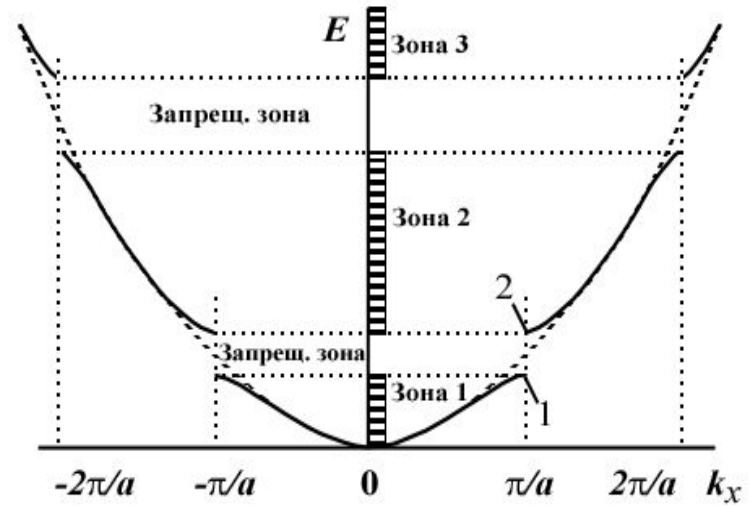
$u_k(\mathbf{r})$  периодическая функция, имеющая те же периоды, что и потенциальная энергия ионных остовов (по сути – период решетки)

В приближении почти свободных электронов считают, что  $u_k(\mathbf{r})$  почти во всем пространстве внутри кристалла близка к единице, и только в малых областях "внутри" ионных остовов она заметно отличается от единицы.

Наиболее значимые особенности функции  $E(\mathbf{k})$  наблюдаются вблизи границы зоны Бриллюэна. Рассмотрим простую кубическую кристаллическую решетку с периодом  $a$ . Пусть электрон движется по направлению  $[100]$  и имеет волновой вектор  $\mathbf{k}=(k;0;0)$  ( $a$ ). Если бы мы пренебрегли полями ионных остовов, то получили бы квадратичную зависимость энергии от волнового вектора, изображенную на рис. (б).



а



б

Схема распространения электронных волн в кубической кристаллической решетке с периодом  $a$  и образования стоячей волны в этой решетке (а).  
 Зависимость энергии электрона от его волнового вектора в модели свободных электронов и в модели почти свободных электронов (б)

Электрон обладает волновыми свойствами, в частности имеет длину волны де-Бройля равную

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi}{k}$$

Переходы между запрещенными и разрешенными зонами происходят на границах зон Бриллюэна, т.е. при волновом числе, соответствующем границе зон Бриллюэна, волны перестают распространяться в кристалле. В одномерном случае отражение волн наступает при

$$k = \frac{\pi}{a} n$$

Полное отражение волны означает, что вместо бегущих волн вида  $\exp(ikx)$  стационарным состояниям электрона при значениях  $k = \pi n/a$  отвечают стоячие волны. Падающая и отраженная волна может складываться двумя способами, образуя симметричную и антисимметричную комбинации:

$$\Psi_1(x) = \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) = 2\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\Psi_2(x) = \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) = 2i\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Волновым функциям  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  соответствуют разные значения энергии, причем  $E_1 < E_2$ . Разность значений энергии  $E_2 - E_1 = \Delta E$  соответствует щели в энергетическом спектре или полосе (зоне) запрещенных энергий.

Аналогичные щели в энергетическом спектре возникают и при значениях  $k = \pi n/a$   $n > 1$ .

Таким образом, структуры энергетического спектра электрона в кристалле в приближении сильной связи и в приближении почти свободных электронов качественно совпадают. Различие состоит только в том, что в первом случае возникают узкие разрешенные зоны и широкие запрещенные зоны. Во втором случае наоборот, получаются широкие разрешенные зоны и узкие зоны запрещенных энергий. В реальных кристаллах наблюдаются как эти предельные случаи, так и промежуточные варианты. Однако во всех случаях энергетический спектр электронов в кристалле имеет зонную структуру, причем в пределах каждой зоны энергия меняется почти непрерывно. Вместо классического случая, в котором электроны либо принадлежат отдельным атомам, либо движутся свободно до первого столкновения с атомным остовом, квантовая динамика приводит к качественно иному результату. В случае с идеальной решеткой каждый электрон способен двигаться свободно, не меняя энергию, если только эта энергия принадлежит определенной разрешенной зоне.

**Динамика электронов в кристаллической решетке.** Учет периодического потенциала кристаллической решетки не меняет радикально картину движения электрона по сравнению его движением в свободном пространстве.

Соотношение неопределенностей:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

волновой функцией свободного электрона является плоская волна вида:

$$\Psi = A e^{ikr}$$

Скорость распространения максимума амплитуды волнового пакета, так называемая групповая скорость:

$$v = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

Рассмотрим движение электрона как классической частицы под действием внешней силы  $F$ , вычислим, как будет изменяться групповая скорость.

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F$$

Эту формулу можно переписать в виде:

$$\frac{\partial v}{\partial t} m_{\circ} = F$$

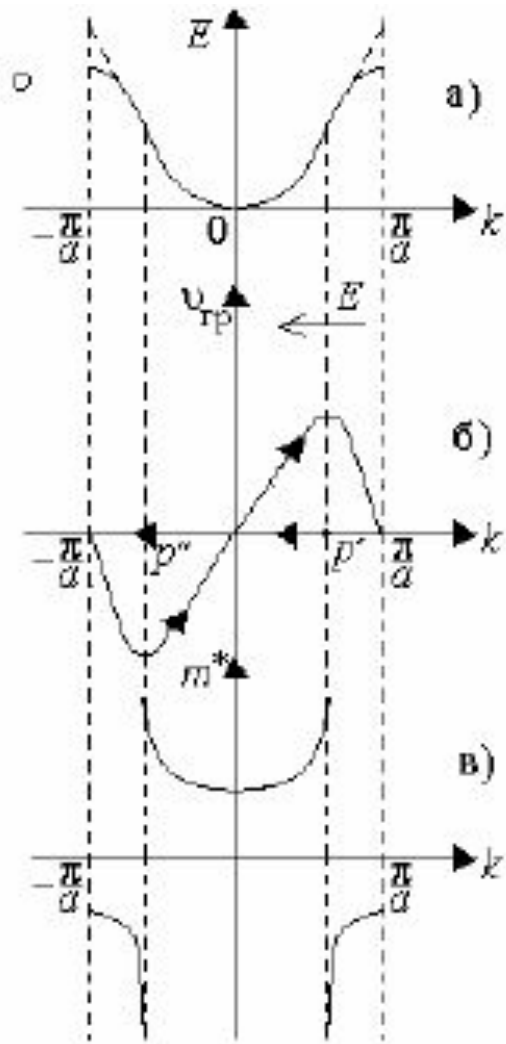
Она аналогична второму закону Ньютона, если положить, что:

$$m_{\circ} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$$

Величину  $m_{\circ}$  называют **эффективной массой электрона**. В ее значении косвенно учтено воздействие периодического поля кристалла, на закон изменения энергии электрона от волнового вектора электрона.

При малых значениях  $k$ , ее значение, задаваемое второй производной функции  $E(k)$ , оказывается положительным, а при  $k$  близких к границе зоны Бриллюэна - отрицательным. В последнем случае получается, что внешняя сила не ускоряет, а тормозит электрон. Это связано с влиянием периодического поля кристалла на движение электрона. Такие электроны ведут себя во внешних электромагнитных полях как частицы с отрицательной массой или как положительно заряженные частицы.

Для большей части электронов эффективная масса как правило положительна. В частности, она положительна у всех электронов, если зона заполнена наполовину или менее. Отрицательной эффективной массой обладают лишь электроны в состояниях вблизи границы первой зоны Бриллюэна.



Необычные свойства валентных электронов кристалла, обусловленные появлением у них эффективных масс и возможностью изменения знака массы, позволяют рассматривать эти электроны не как обычные свободные частицы, а как квазичастицы, свойства которых значительно отличаются от свойств свободных электронов.

Зависимость от волнового числа:  
 а) энергии, б) скорости, в)  
 эффективной массы электрона