

---

---

## ЛЕКЦИЯ 9

---

# ЗОННАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ. РАСЧЕТ ЗАКОНА ДИСПЕРСИИ В МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ И СЛАБОЙ СВЯЗИ

Мы рассматривали движение электрона как частицы, обладающей большой длиной пробега. При этом брали обычный закон дисперсии для свободных электронов:  $E = \frac{p^2}{2m_0}$ . Затем мы учли взаимодействие электронов, и назвали их квазичастицами с некоторой эффективной массой, отличной от массы свободного электрона:  $E = \frac{p^2}{2m^*}$ . Но мы так и не учитывали, что все это происходит в твердом теле, где есть решетка.

На самом деле нам нужно описать взаимодействие огромного числа электронов и ионов:  $N_e \sim N_i \sim 10^{23} \text{см}^{-3}$ .

Для облегчения задачи воспользуемся приближениями, сделанными ранее.

1. Молекула (адиабатическое приближение). Поскольку скорость электронов гораздо больше скорости ионов:  $v_F \sim 10^8 \text{см/с}$ ,  $s \sim 10^5 \text{см/с}$ , то мы будем считать, что ионы покоятся и образуют идеальную структуру решетки.
2. Атом (самосогласованное поле). Потенциал электрон-электронного взаимодействия зависит сразу от двух радиус-векторов электронов, и его не удастся разделить на функцию от одной координаты:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_i r_j}.$$



**Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).**

Мы же будем предполагать, что остальные электроны создают сферически симметричное поле для данного и перейдем к эффективному потенциалу, зависящему только от координаты одного электрона.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_i r_j} \rightarrow V_{ee}^{eff}(\vec{r}),$$

$$V = V_{ee}(\vec{r}) + V_{ei}\vec{r}.$$

Уравнение Шредингера тогда запишется следующим образом:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta^2 + V \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

А волновую функцию от всех электронов представим просто в виде произведения волновых функций каждого:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_n).$$

Правда, данная функция не обладает главным свойством — антисимметричностью.

Но, несмотря на приближения, мы не знаем потенциал электрон-ионного взаимодействия. Единственное, что мы можем сказать — это то, что он будет периодическим, так как электроны подстраиваются под решетку, а она периодическая. Поэтому:

$$V(\vec{r} + \vec{a}_j) = V,$$

где  $a_j$  — один из трех векторов прямой решетки.

Получим **теорему Блоха**.

Поскольку в уравнении Шредингера потенциал одинаков при переходе в другой узел решетки, собственное число тоже не меняется, то можно сделать вывод, что волновая функция выглядит следующим образом:

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}) = C(\vec{a})\psi(\vec{r}),$$

т. к. от домножения на константу линейные уравнения не меняются.

Все узлы решетки эквивалентны (для решетки Бравэ), поэтому вероятность обнаружить электрон не зависит от выбора узла:

$$|\psi(\vec{r} + \vec{a})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2, \quad \text{т. е.} \quad |C(\vec{a})|^2 = 1.$$

Мы можем перейти в точку с помощью одного вектора, а можем — с помощью двух. При этом волновая функция меняться не должна, поэтому:

$$C(\vec{a}_1)C(\vec{a}_2) = C(\vec{a}_1 + \vec{a}_2).$$

Если прологарифмировать это выражение, получим:

$$\ln C(\vec{a}_1) + \ln C(\vec{a}_2) = \ln C(\vec{a}_1 + \vec{a}_2),$$



**Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)**

**!** Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

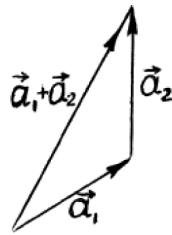


Рис. 9.1

поэтому  $\ln C = i\vec{k}\vec{a}$ , или по-другому:

$$C = e^{i\vec{k}\vec{a}} .$$

Отсюда получаем общий вид волновой функции:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \vec{a}) &= e^{i\vec{k}\vec{a}} \psi(\vec{r}) , \\ \begin{cases} \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{a}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) , \\ u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \end{cases} \end{aligned}$$

Это и есть теорема Блоха.

С точки зрения физики, мы получили, что если бы не было влияния решетки, то электрон просто был бы свободным:

$$\psi_{sv} = e^{i\frac{\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} .$$

Но в нашем случае после воздействия оператора импульса на волновую функцию, мы не получим нужного результата:

$$-i\hbar\psi(r) \neq (\vec{p})\psi(r) .$$

В действительности у нас получился не импульс, а квазиимпульс. Он сохраняется, и характеризует энергию состояния:

$$E = E(\vec{k}) .$$

Импульса в решетке, как такового, нет. Энергия полностью определяется квазиимпульсом. Но квазиимпульс определен не однозначно, а с точностью до периода обратной решетки:

$$\vec{k} = 2\pi\vec{b} .$$

Но и энергия тогда получается периодической функцией:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + 2\pi\vec{b}) .$$

Найдем вид энергии электрона в некоторых приближениях.

1. Почти свободный электрон. Будем считать, что энергия взаимодействия электронов с ионами мала по сравнению с кинетической, и атомы решетки представляют из себя небольшие ямы.

**!** Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)

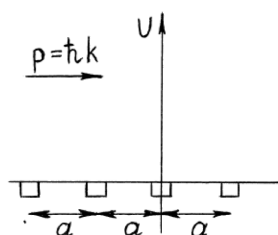


Рис. 9.2

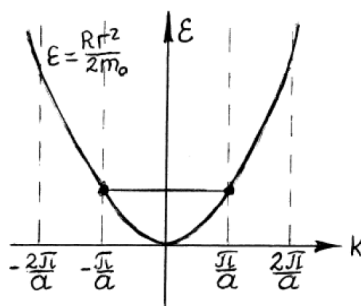


Рис. 9.3

Если бы не было никаких ям, то функция энергии просто представляла бы из себя параболу. Но при наличии хоть и небольших, но ям, электроны могут отражаться. Есть характерные значения  $\vec{k}$ , соответствующие границам зон Бриллюэна, при которых будет отражение. При таких  $\vec{k}$  нельзя двигаться по решетке.

Волновой вектор  $\vec{k}$  сохраняется, поэтому если электрон попал в систему с фиксированным  $\vec{k}$ , то он его уже не сменит. При обычных  $\vec{k}$ , волновая функция будет:

$$\psi \simeq e^{i\vec{k}\vec{r}},$$

и электрон просто будет лететь без рассеяния.

Если же волновой вектор соответствует границе зоны Бриллюэна, то нужно учитывать еще и отраженную волну. В итоге электрон из бегущей превратится в стоячую волну:

$$\psi \simeq e^{i\vec{k}_{Br}\vec{r}} + a e^{-i\vec{k}_{Br}\vec{r}} = \begin{cases} \sin k_{Br}a, \\ \cos k_{Br}a, \end{cases}$$

поскольку  $a = 1$  или  $a = -i$ .

Нарисуем распределение электронов в пространстве для разных волновых векторов. Для невыделенных волновых векторов, распределение будет равномерным. В случае косинуса вероятность обнаружить электрон максимальна в узле решетки, а в случае синуса — наоборот, посередине между узлами.

В первом случае энергия электрона уменьшается за счет наличия потенциальной энергии ядра, а во втором — увеличивается. Поэтому в выделенных значениях волнового вектора произойдет разрыв по энергии. Спектр в этом случае превращается в «полосатый». Это носит название **схемы расширенных зон**.

**!** Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

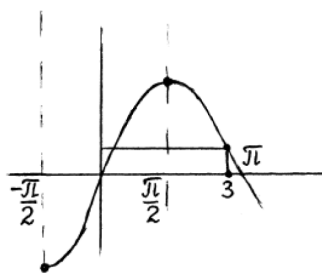


Рис. 9.4

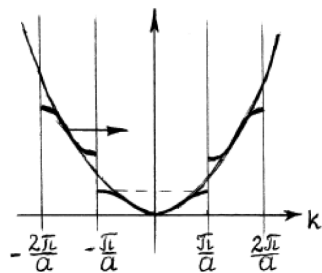


Рис. 9.5

Если мы приведем все значения в первую зону Бриллюэна (всех физически неэквивалентных  $\vec{k}$ ), то получим схему приведенных зон. На ней хорошо видно, что спектр представляет из себя очередность зон, где может находиться электрон, и где не может (разрешенных и запрещенных).

**!** Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

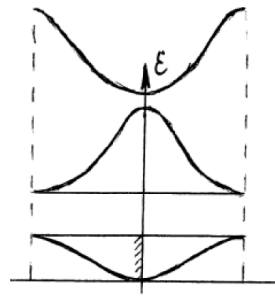


Рис. 9.6

Если продлить закон дисперсии на весь диапазон волновых векторов, то получим схему периодических зон.

- Теперь рассмотрим приближение сильно связанных электронов.

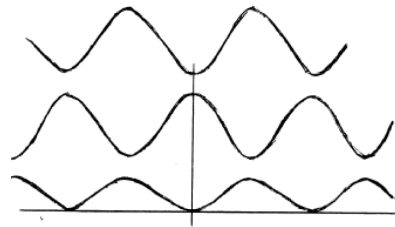


Рис. 9.7

Электрон находится в яме, созданной одним атомом, и может занимать одно из стационарных состояний. Рядом находится точно такой же атом, и стационарные уровни энергии, которые он создает, такие же. Тогда электроны, которые находятся вблизи от середины расстояния между атомами, являются уже не локализованными, а принадлежат обоим атомам. Но, если волновые функции электронов перекрываются не сильно, то можно записать:

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2 .$$

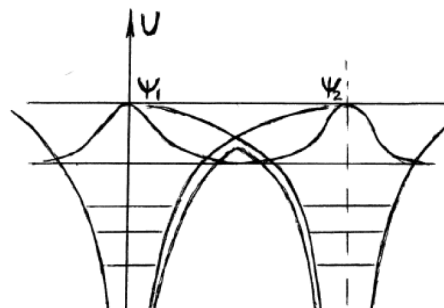


Рис. 9.8

Перекрывание волновых функций приведет к расщеплению энергетического уровня на два. Если добавим еще атом, то уровень расщепится уже на три, и так далее. При этом ширина уровня, то есть разница между самым высоким и самым низким



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)

Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

уровнями, определяется только соседними атомами, а число атомов дает число уровней. Если ширина зоны 1эВ, а количество атомов  $\sim 10^{23}$ , то спектр можно считать уже непрерывным.

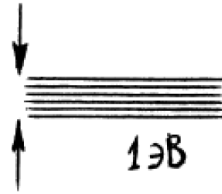


Рис. 9.9

От каждого стационарного уровня отдельного атома будет рождаться зона разрешенных энергий электрона. При этом между этими зонами будут запрещенные уровни энергии, то есть мы опять получили «полосатый» спектр. При этом ширина зон будет разной в зависимости от степени перекрытия волновых функций.

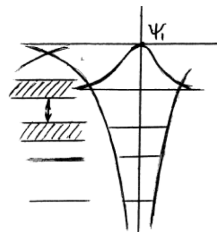


Рис. 9.10

Рассмотрим отличие нашей ситуации от нахождения электрона в яме с конечной шириной барьера.

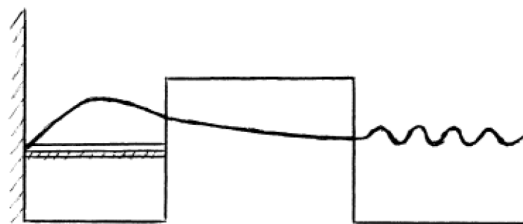


Рис. 9.11

Если электрон находится в яме, то он может протуннелировать через барьер конечной ширины и уйти на бесконечность. Если ширина барьера бесконечно большая, то электрон занимает стационарное положение. Если же ширина барьера конечна, то состояние электрона перестанет быть стационарным, а энергия превратится в полосу конечной ширины:

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} \propto D.$$

В нашем же случае нет бесконечности. Есть соседний атом и два вырожденных уровня энергии, которые расщепляются на два невырожденных. Количество уровней равно

! Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)

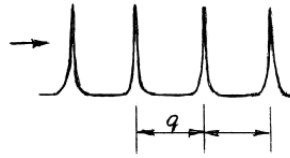


Рис. 9.12

количеству атомов, но каждый уровень является стационарным. При этом ширина зоны будет пропорциональна уже не коэффициенту туннелирования, а корню из него:  $\Delta E \propto \sqrt{D}$ , так как электрону достаточно пройти половину расстояния через барьер, чтобы стать делокализованным.

Поскольку все равно, летит электрон слева направо или справа налево, энергия у него одна и та же. Поэтому закон дисперсии должен быть четным:  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ .

Учитывая то, что он должен быть периодическим, мы можем выбрать функцию косинуса. Тогда закон дисперсии в модели сильно связанных электронов для простой кубической решетки будет выглядеть следующим образом:

$$E(\vec{k}) = -E_0 + A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Установим, выгодно ли электронам занимать расщепленные уровни. Оказывается, что действительно выгодно, потому что перекрытие потенциалов атомов дает небольшое понижение энергии уровня. Затем уже пониженный расщепляется и электроны занимают положения, начиная с нижнего уровня.

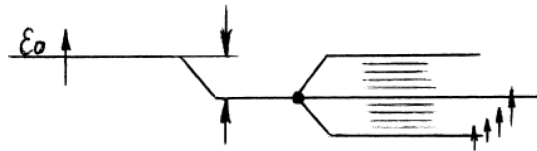


Рис. 9.13

Рассмотрим заполнение электронами мест в зоне Бриллюэна в двумерном случае. Перепишем закон дисперсии:

$$E(\vec{k}) = -E_0 - A(\cos k_x a + \cos k_y a).$$

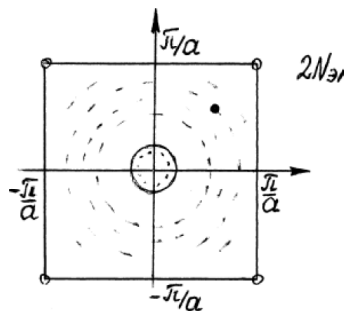


Рис. 9.14





**!** Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки.  
Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

Понятно, что самые выгодные места будут в центре, а заполнение будет происходить окружностями, т. к. вблизи нуля разложение косинусов будет иметь следующий вид:

$$\cos k_x a + \cos k_y a = 1 - \frac{k_x a^2}{2} + 1 - \frac{k_y a^2}{2}.$$

Наименее выгодными окажутся четыре места в вершинах квадрата зоны.

**!** Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой.  
Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)



Если построить картину в трехмерном пространстве, то получится что-то типа тюльпана.

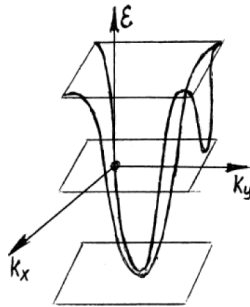


Рис. 9.15

Чтобы определить, является ли элемент таблицы Менделеева металлом или нет, необходимо узнать его электронную конфигурацию. Возьмем, например, натрий.

$Na1s^22s^22p^63s^1$  — все оболочки до  $3s^1$  заполнены и не участвуют в передаче тепла и тока. Зато электрон на оболочке  $3s^1$  легко участвует в передаче, т. к. у него есть свободное состояние рядом.

В таком случае магний должен быть диэлектриком, так как у него заполнена оболочка  $3s$ . Но в трехмерном случае направления разные и могут перекрываться. Поэтому заполнение идет намного более сложным образом, и в действительности магний — хороший металл.

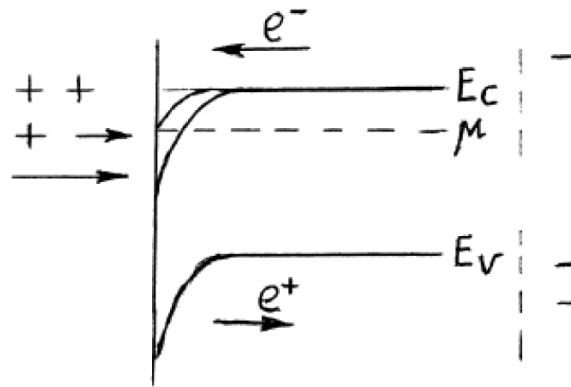


Рис. 9.16

Возьмем закон дисперсии  $E(\vec{k})$  — это периодическая, симметричная, ограниченная функция. Она имеет экстремумы. Пусть  $k_0$  — экстремум закона дисперсии. Разложим функцию вблизи экстремума:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) + \dots$$

Если мы перенесем систему координат в точку  $k_0$  и диагонализуем матрицу вторых производных, то получим:

$$E(k) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{m_x^*} \tilde{k}_x^2 + \frac{1}{m_y^*} \tilde{k}_y^2 + \frac{1}{m_z^*} \tilde{k}_z^2 \right],$$



11 ! Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

откуда эффективная масса определяется, как тензор второго ранга:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_0.$$

Зная закон дисперсии, можно определить величину эффективной массы.

Возьмем простой закон дисперсии и определим энергию, скорость и эффективную массу. Поскольку это полная энергия, то нам нужны уравнения Гамильтона:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad v_x = \frac{\partial E}{\hbar \partial k_x}.$$

Продифференцировав, мы получим график для скорости.

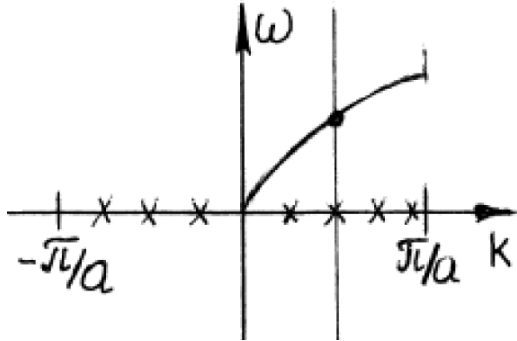


Рис. 9.17

Если мы дважды продифференцируем, то получим эффективную массу. Важно отметить, что эффективная масса может быть меньше нуля. Это просто соответствует случаю, когда искусственно добавляется частица, но движется она так, как будто сила направлена в другую сторону. Но поскольку мы приписываем ей заряд электрона, то тогда масса должна быть отрицательной.

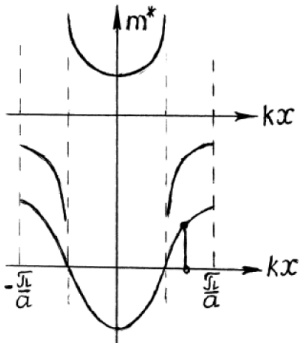


Рис. 9.18

! Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)