

Электроны и дырки, примесные уровни. При повышении темп-ры в полупроводниках и диэлектриках в соответствии с (4), (5) электроны начинают переходить из валентной зоны в зону проводимости, образуя пустые места в валентной зоне, наз. дырки. Движение носителей заряда в валентной зоне обычно описывают как движение дырок. Каждой дырке приписывают заряд и волновой вектор, равные с обратным знаком заряду и волновому вектору отсутствующего электрона. Энергия дырки $\varepsilon_d(k) = -\varepsilon_a(-k) = -\varepsilon_a(k)$, и вероятность заполнения дырочных состояний определяется ф-цией Ферми дырок:

$$f_d(\varepsilon) = 1 - f_a(\varepsilon) = \left[\exp \frac{\varepsilon + \varepsilon_F}{kT} + 1 \right]^{-1}. \quad (6)$$

В полуметаллах движение носителей в нижней из перекрывающихся зон также описывают как движение дырок.

В металлах с замкнутыми поверхностями Ферми последние могут ограничивать либо область энергий с $\varepsilon(k) \leq \varepsilon_F$, либо область с $\varepsilon(k) > \varepsilon_F$. В последнем случае движение носителей заряда описывается как движение дырок с $\varepsilon_d(k) < -\varepsilon_F$. Число пустых мест, ограниченных этой поверхностью, наз. числом дырок, тогда как в первом случае число электронов в области, где $\varepsilon_a(k) < \varepsilon_F$, наз. числом электронов проводимости. Практически во всех металлах с замкнутыми поверхностями Ферми (кроме щелочных металлов) есть и электроны и дырки.

Во всех кристаллах имеются уровни, связанные с дефектами кристаллич. решётки и чужеродными атомами. Заполнение уровней примеси также определяется (4). В металлах, имеющих большое число свободных электронов, переходы носителей с примеси в зоны не играют заметной роли. В полупроводниках и диэлектриках (а также в полуметаллах с большой концентрацией примеси) концентрация носителей при не очень высоких темп-рах определяется числом электронов, перешедших с донорных уровней в зону проводимости, или числом электронов валентной зоны, захваченных акцепторами с образованием дырок [9, 10].

Параду с объёмными уровнями в кристалле имеются *поверхностные состояния*. Волновая ф-ция электронов в этих состояниях локализована вблизи поверхности кристалла, внутри него. Различают собственные поверхностные состояния (уровни Тамма) и примесные. Уровни Тамма возникают в результате «обрыва» решётки на границе и искажения приповерхностных ячеек. Эти уровни образуют поверхность в k -пространстве. Примесные поверхностные уровни связаны с дефектами и чужеродными атомами на поверхности.

Обычно энергия электрона на две зоны проводимости меньше его энергии в вакууме, однако в исключит. случаях — напр., в кристаллич. и жидком гелии (см. *Гелий твёрдый*) — две зоны проводимости лежат выше уровня покоящегося электрона в вакууме и поэтому электроны из вакуума не могут проникать в кристалл; однако они, поляризуя кристалл, притягиваются к нему индуцированным на поверхности зарядом. В результате образуются поверхностные состояния с волновой ф-цией, локализованной вне кристалла у его поверхности.

Основные методы расчёта зон. В первых расчётах зонной структуры использовались приближения слабой и сильной связи. В методе слабой связи в качестве нулевого приближения берутся волновые ф-ции свободного электрона (плоские волны), а периодич. поле кристалла рассматривается как возмущение. В этой модели электронный спектр $\varepsilon(k)$ почти во всём k -пространстве описывается той же ф-цией, что и для свободного электрона:

$$\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_0, \quad (7)$$

где m_0 — масса свободного электрона, и лишь у границы зоны Бриллюэна испытывает разрывы (рис. 1, б).

Эти разрывы связаны с брэгговским отражением электронов в кристалле; волновые векторы, для к-рых выполняется условие брэгговского отражения (см. *Брэгга — Вульфа условие*), как раз образуют поверхности зоны Бриллюэна. При этом каждая из граничных зон соответствует отражению от системы определ. плоскостей прямой решётки. В отличие от состояний внутри ЗБ, к-рым соответствуют бегущие волны (1), всем состояниям на её поверхности соответствуют *стоячие волны*.

Приближение слабой связи хорошо описывает электронный спектр простых металлов. Для определения формы их поверхности Ферми достаточно провести вокруг узла обратной решётки сферу, определённую условием $k_F^3 = 3\pi^2 N/V$, где k_F — фермиевский импульс, N — число валентных электронов (метод Хэрисона [7]). Если эта сфера выходит за пределы ЗБ, то форма поверхности Ферми оказывается несферической.

Если возмущающий потенциал не мал, то волновую ф-цию (1) можно разложить по векторам обратной решётки g :

$$\psi_k(r) = \exp(ikr) \sum_g G_g \exp(igr), \quad (8)$$

и задача сводится к решению секулярного ур-ния:

$$\det \left\| \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} (k-g)^2 - \varepsilon \right] \delta_{gg'} + V_{gg'} \right\| = 0. \quad (9)$$

Т. к. волновая ф-ция валентных электронов ортогональна волновым ф-циям нижележащих состояний, она сильно осциллирует вблизи атомных остовов. Поэтому вклад в энергию валентных электронов от области атомного остова мал и истинный «сильный» потенциал может быть заменён более слабым *сглаженным потенциалом*, что соответствует включению в (9) лишь матричных элементов $V_{gg'}$ с небольшими $g = |g - g'|$. Для расчёта псевдопотенциала предложено ряд методов, из к-рых наиб. часто используют методы ортогонализированных плоских волн (ОПВ) и присоединённых плоских волн (ППВ). При этом в обоих методах псевдопотенциал оказывается нелокальным, т. е. включает и компоненты $V_{gg'}$, зависящие от g и g' по отдельности [6, 9].

В эмпирич. методе псевдопотенциала $V_{gg'}$ не рассчитываются, а подбираются, с тем чтобы значения $\varepsilon_\mu(k)$ в выбранных точках ЗБ совпадали с определёнными экспериментально. Потенциалы $V_{gg'}$ можно представить как сумму вкладов отд. атомов решётки. Последние записываются в виде произведения структурного фактора, зависящего только от положения атома в ячейке, и *формфактора* атомных потенциалов, к-рые определяют только типом атома и практически не зависят от соединения, куда этот элемент входит. Это даёт возможность, определив псевдопотенциалы данных атомов из спектров одних веществ, рассчитывать затем спектр др. соединений, образованных ими.

Метод сильной связи. В качестве базисных ф-ций выбираются волновые ф-ции изолированных атомов $\psi_a(r)$, и ф-ция нулевого приближения, удовлетворяющая (1), записывается в виде:

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{v=1}^N \exp(ikR_v) \psi_a(r - R_v), \quad (10)$$

где R_v — координата v -го атома в решётке. При этом перекрытие волновых ф-ций соседних атомов считается малым и соответствующий вклад в энергию $\varepsilon(k)$ рассчитывается по теории возмущений. Обобщением этого метода является метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), где в качестве базиса выбирается набор неск. атомных волновых ф-ций, включая волновые ф-ции возбуждённых состояний [11]. В эмпирич. методе ЛКАО интегралы перекрытия не рассчитываются, а подбираются так, чтобы получаемый спектр $\varepsilon(k)$