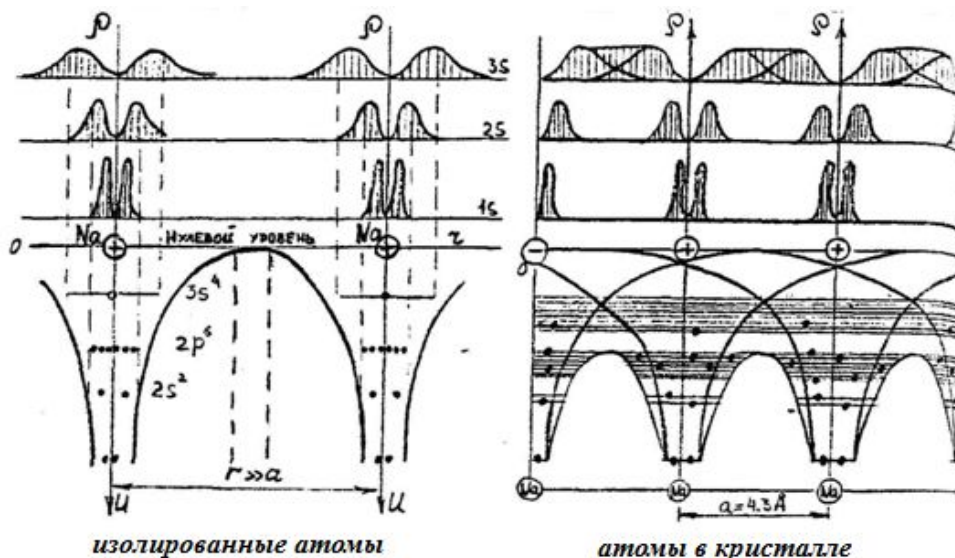


Основы зонная теория твердого тела

Введение в физику конденсированного
состояния

Доц. Комаров В.А.

Образование энергетических зон



При сближении атомов происходит частичное перекрытие орбиталей, что приводит к понижению потенциальных барьеров для электронов между атомами. Для Na он ниже энергетического уровня валентных электронов 3s. Сильное перекрытие волновых функций для этих электронов дает электронное облако

Образовалась единая квантово-механическая система, состоящая из N атомов, в которой оказались N электронов в 3s состоянии. Это запрещено принципом Паули. Для снятия этого противоречия уровни смещаются друг относительно друга, образуя разрешенную энергетическую зону, содержащую N энергетических подуровней. Расстояние между подуровнями в зоне $\sim 10^{-22}$ эВ.

Уравнения Шредингера для электронов в кристалле

Стационарное уравнение Шредингера для кристалла состоящего из N атомов а общем случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi + U\Psi = E\Psi$$

Где $\Psi = \Psi(\overset{\hbar}{r}_1 \dots \overset{\hbar}{r}_i \dots \overset{\hbar}{r}_N; R_1 \dots R_\alpha \dots R_N)$ волновая функция зависящая от координат \mathbf{r} всех электронов и \mathbf{R} всех атомных остовов.

Потенциальная энергия U также зависит от координат.

Для решения этого уравнения используют приближения:

Адиабатическое приближение исключает обмен энергией между электронной и ядерной подсистемами (электрон-фононное взаимодействие)

Одноэлектронное приближение рассматривает движение электрона в усредненном поле остальных электронов

Уравнения Шредингера для электронов в кристалле

Очередное приближение связано с определением потенциальной энергии электрона

$$U(\vec{r}_i, R_\alpha) + U'(\vec{r}_i)$$

Приближение свободных электронов

$$U(\vec{r}_i, R_\alpha) + U'(\vec{r}_i) = const$$

В этом приближении кристалл представляет потенциальную яму с плоским дном. Движение электрона в этом приближении описывается плоской волной

$$\Psi_i(\vec{r}) = \Psi_0(i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r})$$

Волновой вектор электрона

$$\vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z$$

$$k_x = n_1 \frac{2\pi}{L}; \quad k_y = n_2 \frac{2\pi}{L}; \quad k_z = n_3 \frac{2\pi}{L} \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

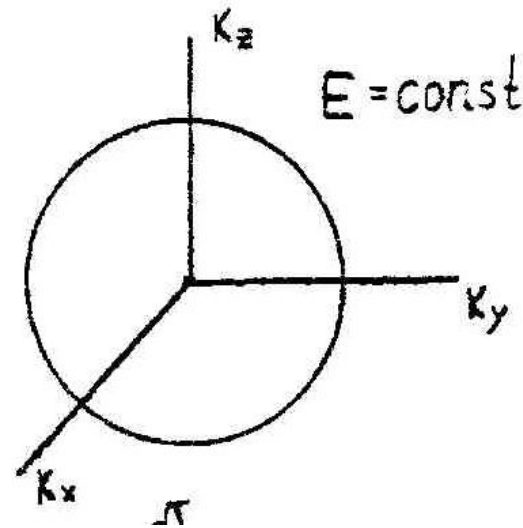
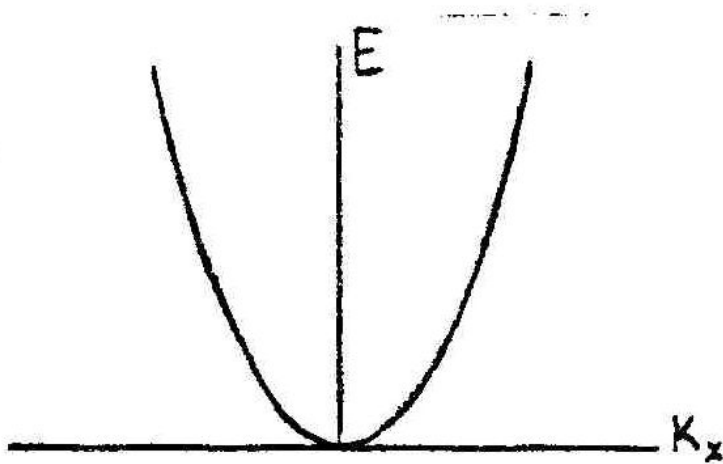
L - линейные размеры потенциальной ямы

Приближение свободного электрона

Импульс электрона $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Энергия (кинетическая)

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



Вероятность обнаружения электрона во всех точках кристалла одинакова и хотя энергия свободного электрона квантуется, но разность энергий между подуровнями мала и энергетический спектр свободного электрона можно считать квазинепрерывным.

Приближение слабосвязанных электронов

В этом приближении $U(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) + U'(\vec{r}_i) = U_0 + \delta U(\vec{r})$

где $U_0 = const$ – потенциальная энергия электрона в поле ионов и остальных электронов, $\delta U(r) \ll U_0$ - периодическая функция с периодом, равным постоянной решетки.

Кристалл представляется, как трехмерная потенциальная яма со слабо рифленым дном. Решение уравнения Шредингера имеет

$$\Psi(\vec{r}_i) = U_k(\vec{r}_i) \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$$

где $U_k(r)$ - периодическая функция с периодом, равным постоянной решетки.

В этом случае Ψ - функция имеет вид модулированной волны – функции Блоха. Конкретный вид этой функции определяется видом $\delta U(r)$.

Энергетический спектр таких электронов приобретает зонный характер, энергетические зоны разрешенных состояний разделены зонами запрещенных энергий.

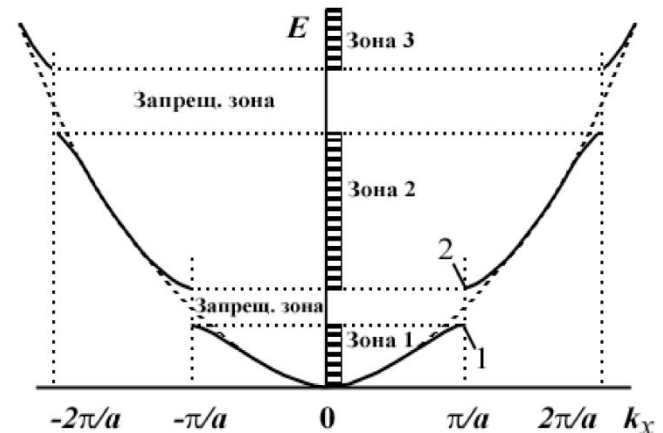
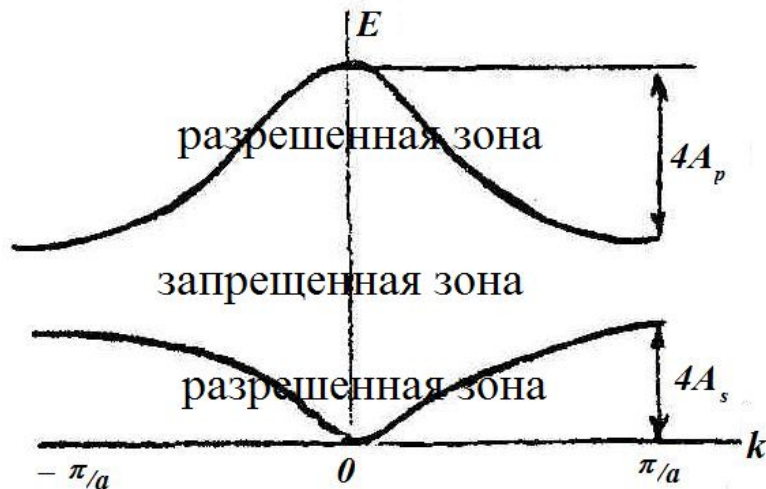
Приближение слабосвязанных электронов

Для простейшей модели одномерного кристалла с постоянной a зависимость энергии от волнового вектора в пределах разрешенных зон описывается выражением $E(k) = E_a + C + 2A \cos(ka)$

где E_a – энергия атомного уровня, из которого образовалась зона
 C – сдвиг атомного уровня, A – обменный интеграл

Для s – состояния $A < 0$, а для p – состояния $A > 0$

$$E_s(k) = E_a + C - 2|A_s| \cos(ka) \quad E_p(k) = E_a + C + 2|A_p| \cos(ka)$$



Приближение сильно связанных электронов

В этом приближении $U(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) + U'(\vec{r}_i) = U_a + \delta U(\vec{r})$

где U_a – потенциальная энергия электрона в изолированном атоме, $\delta U(r) \ll U_a$ - поправочный член, учитывающий влияние соседних атомов.

Это приближение справедливо, когда электроны локализованы вблизи своих атомов (электроны внутренних оболочек атомов).

Волновая функция электрона – линейная комбинация атомных орбиталей.

В этом приближении так же образуется зонный энергетический спектр, но ширина разрешенных зон меньше ширины запрещенных зон.

Заполнение зон электронами

Валентная зона заполнена частично, например Na ($1s^2; 2s^2 2p^6 3s^1$)

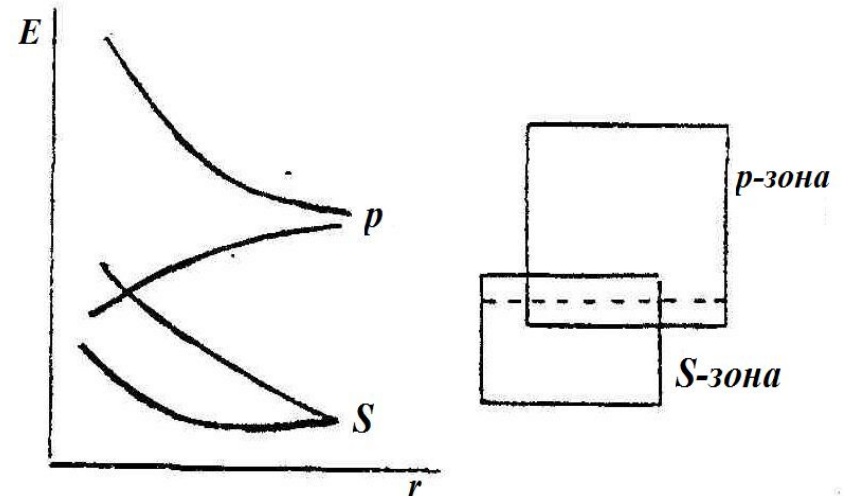
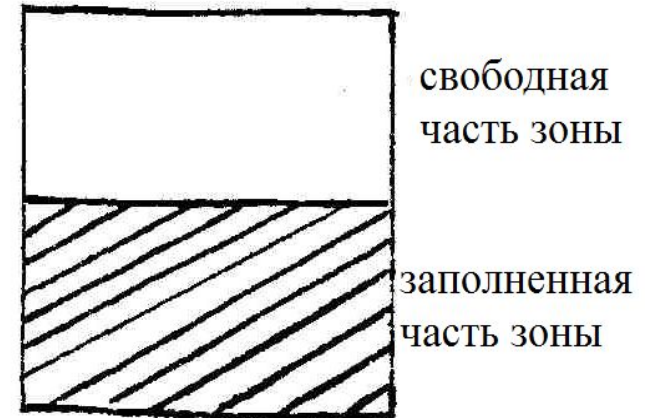
Во внешнем электрическом поле электроны могут двигаться, т.е. изменять свою энергию так как много свободных энергетических уровней близко расположенных.

Валентная зона заполнена полностью:

Mg ($1s^2; 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$)

Заполненная S- зона и пустая p-зона частично перекрываются и электроны из заполненной зоны частично переходят в пустую зону. В движении принимают участие электроны в S- зоне и в p-зоне.

Это металлы 1 и 2 рода



Заполнение зон электронами

Валентная зона заполнена полностью, а зона проводимости отделена от зоны валентной запрещенной зоной. Кристаллы с таким энергетическим спектром являются полупроводниками или диэлектриками в зависимости от ширины запрещенной зоны.

$E_g > 2-3$ эВ – диэлектрики, $E_g \leq 2-3$ эВ - полупроводники.

Вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

Диэлектрики		Полупроводники	
Алмаз	5.2 эВ	Si	1.1 эВ
NaCl	9 эВ	Ge	0.66 эВ
Al ₂ O ₃	7 эВ	GaAs	1.43 эВ
		InSb	0.17 эВ

$$U_{\mu} = \int_0^{\omega_{\max}} \langle E(\omega) \rangle g(\omega) d\omega$$