Содержание

Введение…….....……..4

Глава 1. Структура кристаллов

1. 1 Кристаллические тела. Кристаллическая решетка…**…….....7**

1. 2 Кристаллографические направления и плоскости.....11

1. 3 Анизотропия в кристаллах.....13

1. 4 Аллотропия металлов.....14

1. 5 Деффекты кристаллической решетки металла.....15

1. 6 Классификация решеток по симметрии.....17

1. 7 Обратная решетка.....20

1. 8 Классификация кристаллов по типам связей.....21

Глава 2. Понятие о зонной теории твердых тел

2.1. Движение электронов в периодическом поле кристалла.Уравнение Шредингера для кристалла…….....…...24

2. 2. Методы расчета зонной структуры.....26

2.3. Общие свойства волновой функции электрона в периодическом потенциале. Теорема Блоха…….....40

2.4. Модель Кронига-Пенни…….....……43

2.5. Энергетические зоны в модели Кронига-Пенни…….....…….48

2.6. Заполнение энергетических зон электронами.Металлы, диэлектрики и полупроводники…….....51

2.7. Эффективная масса электрона в кристалле и ее физический смысл….....57

Глава 3. Решение задач

3.1. Задача №1.....64

3.2. Задача №2.....66

3.3. Задача №3.....67
Заключение…..…….....….....69
Литература…….....….....71

Введение

Зонная теория- один из основных разделов квантовой теории твёрдых тел. Зонная теория описывает движение электронов в кристаллах и является основой современной теории металлов, полупроводников и диэлектриков.

В настоящее время методы и теория твердого тела, развитые для описания свойств и структуры монокристаллов, широко применяются для получения и исследования новых материалов: композитов и наноструктур, квазикристаллов и аморфных твердых тел. Физика твердого тела служит основой для изучения явлений высокотемпературной сверхпроводимости, гигантского магнетосопротивления и многих других перспективных современных наукоемких технологий.

Физика твердого тела сводится к установлению связи между свойствами индивидуальных атомов и молекул и свойствами, обнаруживаемыми при объединении атомов или молекул в гигантские ассоциации в виде регулярно-упорядоченных систем — кристаллов. Эти свойства можно объяснить, опираясь на простые физические модели твердых тел. Реальные кристаллы и аморфные твердые тела значительно сложнее, но эффективность и полезность простых моделей нельзя переоценить. Предметом данной области науки являются, прежде всего, свойства веществ в твердом состоянии, их связь с микроскопическим строением и составом, эвристическое прогнозирование и поиск новых материалов и физических эффектов в них.

Зонная теория твердого тела позволила объяснить электрические, оптические, магнитные и некоторые другие свойства кристаллических твер-

дых тел. На ее основе была создана новая область электронной техники - полупроводниковая электроника. В настоящее время на основе положений зонной теории твердого тела конструируется множество электронных приборов, широко использующихся в различных областях науки и техники. Одним из таких простейших приборов является фотосопротивление. Примером одного из самых сложных приборов, сконструированных на основе принципов зонной теории, является полупроводниковый лазер.

Электронная теория твердого тела в настоящее время становится необходимой потребностью практики. Ее достижения в области создания новых полупроводниковых материалов, магнитных, сверхпроводящих, конструкционных и жаропрочных соединений и сплавов достаточно впечатляющи. Важными характеристиками для решения этих задач являются такие свойства, как энергия основного состояния, энергия связи, распределение электронной плотности. Последняя характеристика, как уже отмечалось выше, дает наглядную картину межатомной связи, по которой можно судить об особенностях физических свойств (например, металлический сплав с сильно неоднородным распределением плотности заряда и соответственно с большой ковалентной составляющей в связи должен быть более хрупким). Расчет энергии основного состояния, энергии связи и распределения плотности электронного заряда представляет сложную задачу квантовомеханического описания коллектива более чем 10^{22} 1/см3 заряженных взаимодействующих частиц. Пренебрегая движением ядер, поскольку они на три порядка тяжелее электронов, можно свести многоэлектронную задачу к задаче о движении одного электрона в эффективном поле ядер и других электронов. Дальнейшее уже представляет в принципе решаемую квантовомеханическую задачу, но требует трудоемких вычислений с применением современной вычислительной техники. Именно таким путем был теоретически предсказан ряд жаропрочных сплавов и интерметаллических соединений на основе никеля, кобальта, титана,

рутения, впоследствии полученных на практике. В настоящее время подобные исследования ведутся с неупорядоченными сплавами - объектами с нарушенным правильным расположением атомов в кристаллической решетке. Другой интересный пример - фуллерены, объекты с малой энергией связи (ван-дер-ваальсова связь), очень непрочные. Интеркалирование (внедрение) в гранецентрированную решетку этого объекта атомов калия резко меняет связь. Возникает ковалентная и даже металлическая составляющие в межатомной связи: появляется узкая, наполовину заполненная электронами зона. Более того, данный объект является сверхпроводником с температурой сверхпроводящего перехода, которая может достичь 40 К. Тема применения достижений электронной теории вещества практически неисчерпаема. Надо только помнить о границах и возможностях применимости различных ее приближений.

Поэтому современная квантовая теория твердого тела основывается на ряде упрощений. Такой теорией является теория твердого тела. Название связано с характерной группировкой энергетических уровней электронов в кристаллах в зоны уровней.

Задачи:

1) Изучить классификацию кристаллов.

2) Рассмотреть и проанализировать влияние периодического поля $U(r + R) = U(r)$ на состояние электронов в кристаллах.

3) Рассмотреть классификацию веществ(металлы, диэлектрики, полупроводники) по различным признакам.

4) Решить задачи повышенной сложности по теме ВКР.

Глава 1.Структура кристаллов

1.1 Кристаллические тела. Кристаллическая решетка

Упорядоченное расположение атомов, когда атомы занимают в пространстве вполне определенные места, такие вещества называются кристаллическими.

Атомы совершают относительно своего среднего положения колебания с частотой около 1013 Гц. Амплитуда этих колебаний пропорциональна температуре.

Благодаря упорядоченному расположению атомов в пространстве, их центры можно соединить воображаемыми прямыми линиями. Совокупность таких пересекающихся линий представляет пространственную решетку, которую называют кристаллической решеткой.

Внешние электронные орбиты атомов соприкасаются, так что плотность упаковки атомов в кристаллической решетке очень велика.

Кристаллические твердые тела состоят из кристаллических зерен - кристаллитов. В соседних зернах кристаллические решетки повернуты относительно друг друга на некоторый угол.

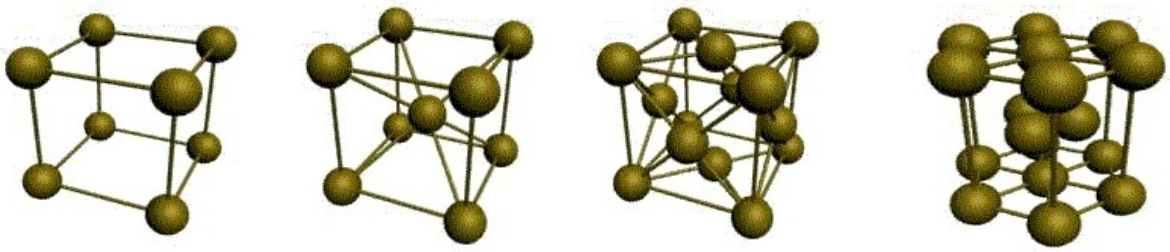
В кристаллитах соблюдаются ближний и дальний порядки. Это означает наличие упорядоченного расположения и стабильности как окружающих данный атом ближайших его соседей (ближний порядок), так и атомов, находящихся от него на значительных расстояниях вплоть до границ зерен (дальний порядок).

Вследствие диффузии отдельные атомы могут покидать свои места в узлах кристаллической решетки, однако при этом упорядоченность кристаллического строения в целом не нарушается.

Основные типы кристаллических решеток:

Все металлы являются кристаллическими телами, имеющими определенный тип кристаллической решетки, состоящей из малоподвижных положительно заряженных ионов, между которыми движутся свободные электроны (так называемый электронный газ). Такой тип структуры называется металлической связью.

Тип решетки определяется формой элементарного геометрического тела, многократное повторение которого по трем пространственным осям образует решетку данного кристаллического тела.



кубическая (1 атом на ячейку)	*объемно-центрированная кубическая (ОЦК) (2 атома на ячейку)*	*гранецентрированная кубическая (ГЦК) (4 атома на ячейку)*	*гексагональная плотноупакованная (ГП) (6 атомов на ячейку)*
а)	*б)*	*в)*	*г)*

Рис. 1.1. Основные типы кристаллических решеток металлов

Металлы имеют относительно сложные типы кубических решеток - объемно центрированная (ОЦК) и гранецентрированная (ГЦК) кубические решетки.

Основу ОЦК-решетки составляет элементарная кубическая ячейка (рис. 1.1,б), в которой положительно заряженные ионы металла находятся в вершинах куба, и еще один атом в центре его объема, т. е. на пересечении его

диагоналей. Такой тип решетки в определенных диапазонах температур имеют железо, хром, ванадий, вольфрам, молибден и др. металлы.

У ГЦК-решетки (рис. 1.1, в) элементарной ячейкой служит куб с центрированными гранями. Подобную решетку имеют железо, алюминий, медь, никель, свинец и др. металлы.

Третьей распространенной разновидностью плотноупакованных решеток является гексагональная плотноупакованная (ГПУ, рис. 1.1, г). ГПУ-ячейка состоит из отстоящих друг от друга на параметр с параллельных центрированных гексагональных оснований. Три иона (атома) находятся на средней плоскости между основаниями.

У гексагональных решеток отношение параметра с/а всегда больше единицы. Такую решетку имеют магний, цинк, кадмий, берилий, титан и др.

Компактностькристаллической решетки или степень заполненности ее объема атомами является важной характеристикой. Она определяется такими показателями как параметр решетки, число атомов в каждой элементарной ячейке, координационное число и плотность упаковки.

Параметр решетки - это расстояние между атомами по ребру элементарной ячейки. Параметры решетки измеряется в нанометрах (1 нм = 10-9 м = 10 Å). Параметры кубических решеток характеризуются длиной ребра куба и обозначаются буквой а.

Для характеристики гексагональной решетки принимают два параметра - сторону шестигранника а и высоту призмы с. Когда отношение с/а = 1,633, то атомы упакованы наиболее плотно, и решетка называется гексагональной плотноупакованной (рис. 1.1 г). Некоторые металлы имеют гексагональную решетку с менее плотной упаковкой атомов (с/а >1,633). Например, для цинка с/а = 1,86, для кадмия с/а = 1,88.

Параметры а кубических решеток металлов находятся в пределах от 0,286 до 0,607 нм. Для металлов с гексагональной решеткой а лежит в пределах 0,228-0,398 нм, а с в пределах 0,357- 0,652 нм.

Параметры кристаллических решеток металлов могут быть измерены с помощью рентгеноструктурного анализа.

При подсчете числа атомов в каждой элементарной ячейке следует иметь в виду, что каждый атом входит одновременно в несколько ячеек. Например, для ГЦК-решетки, каждый атом, находящийся в вершине куба, принадлежит 8 ячейкам, а атом, центрирующий грань, двум. И лишь атом, находящийся в центре куба, полностью принадлежит данной ячейке.

Таким образом, ОЦК- и ГЦК-ячейки содержат соответственно 2 и 4 атома.

Под координационным числом понимается количество ближайших соседей данного атома.

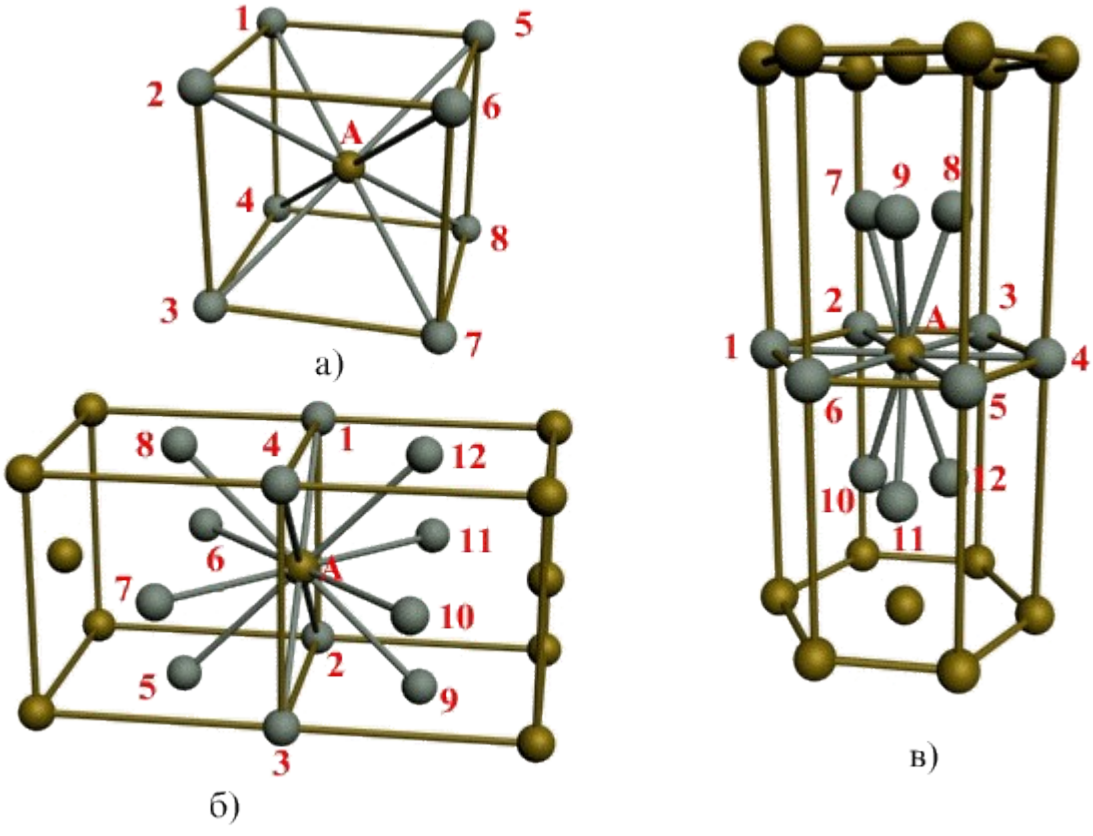


Рис.1.2 Координационное число в различных кристаллических решетках для атома А:

а) - объемноцентрированная кубическая (К8); б) - гранецентрированная кубическая (К12); в) - гексагональная плотноупакованная (Г12)

В ОЦК решетке (рис. 1.2, а)атом А (в центре) находится на наиболее близком равном расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах куба, т. е. координационное число этой решетки равно 8 (К8).

В ГЦК решетке (рис. 1.2, б) атом А (на грани куба) находится на наиболее близком равном расстоянии от четырех атомов /, 2, 3, 4, расположенных в вершинах куба, от четырех атомов 5, 6, 7, 8, расположенных на гранях куба, и, кроме того, от четырех атомов 9, 10, 11, 12, принадлежащих расположенной рядом кристаллической ячейке. Атомы 9, 10, 11, 12 симметричны атомам 5, 6, 7, 8. Таким образом, ГЦК решетки координационное число равно 12 (К12).

В ГПУ решетке при с/а = 1,633 (рис. 1.2, в) атом А в центре шестигранного основания призмы находится на наиболее близком равном расстоянии от шести атомов /, 2, 3, 4, 5, 6, размещенных в вершинах шестигранника, и от трех атомов 7, 8, 9, расположенных в средней плоскости призмы. Кроме того, атом А оказывается на таком же расстоянии еще от трех атомов 10, 11, 12, принадлежащих кристаллической ячейке, лежащей ниже основания. Атомы 10, 11, 12 симметричны атомам 7, 8, 9.

Следовательно, для ГПУ решетки координационное число равно 12(Г12).

Плотность упаковки представляет собой отношение суммарного объема, занимаемого собственно атомами в кристаллической решетке, к ее полному объему. Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. В ГЦК решетке атомы занимают 74 % всего объема кристаллической решетки, а межатомные промежутки («поры») 26 %. В ОЦК решетке атомы занимают 68 % всего объема, а «поры» 32 %. Компактность решетки зависит от особенностей электронной структуры металлов и характера связи между их атомами.

От типа кристаллической решетки сильно зависят свойства металла.

1. 2 Кристаллографические направления и плоскости

Упорядоченность кристаллического строения в пространственной решетке позволяет выделить отдельные кристаллографические направления и плоскости.

Кристаллографические направления - это характерные прямые линии, выходящие из точки отсчета, вдоль которых в кристаллической решетке располагаются атомы. Точками отсчета, могут служить вершины куба, а кристаллографическими направлениями - его ребра и диагонали, а также диагонали граней (рис. 1.3, а).

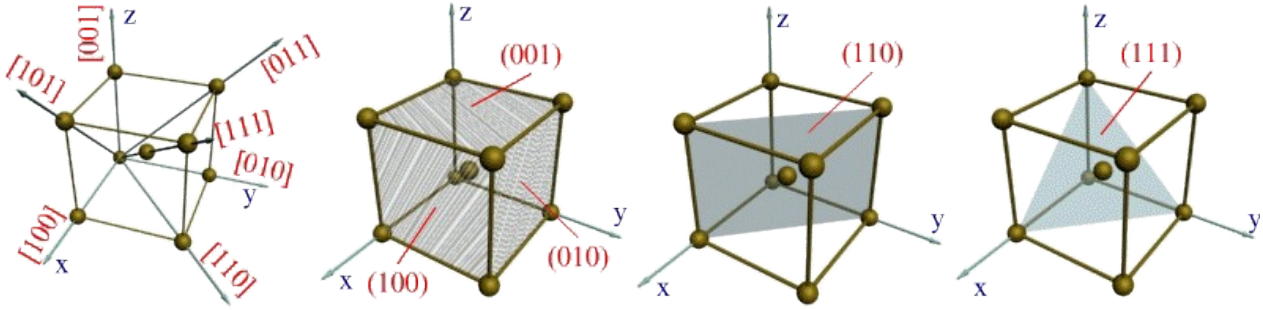


Рис. 1.3. Кристаллографические направления и плоскости в кристаллической решетке: а) - основные направления и их обозначение; б), в), г) - основные плоскости и их обозначение

Кристаллографическими плоскостями являются, например, плоскости граней кубов (рис. 1.3, б), а также их различные диагональные плоскости вместе с находящимися на них атомами (рис. 1.3, в, г). Для ГПУ-решеток кристаллографическими плоскостями могут быть плоскости оснований (рис. 1.1, г).

Для определения индекса какого-либо направления необходимо найти индекс ближайшего к данной точке отсчета атома, находящегося на данном направлении. Например, индекс ближайшего атома вдоль оси OX обозначается цифрами 100 (рис. 1.3,а). Эти цифры представляют собой координаты упомянутого атома относительно точки O, выраженные через количество параметров вдоль осей OX, OY и OZ соответственно.

Индексы направления OX и параллельных ему направлений обозначаются [100]. Соответственно направления OY и OZ обозначаются [010] и [001]. Кристаллографические направления вдоль диагоналей граней XOZ, XOY и YOZ обозначают [101], [110] и [011]. Пользуясь указанной методикой, можно определить индекс любого направления. Например, индекс направления вдоль диагонали куба выразится так: [111].

Для определения индекса кристаллографической плоскости необходимо вначале найти координаты ближайших точек ее пересечения с осями координат, проведенными из точки отсчета O. Затем взять обратные им величины и записать их в круглых скобках в обычной последовательности. Например, координатами точек пересечения с осями координат ближайшей плоскости, параллельной плоскости XOY, выраженными через параметры решеток, являются числа Ґ, Ґ, 1 (рис. 1.3, б). Поэтому индекс этой плоскости можно записать в виде (001).

Индексами плоскостей, параллельных плоскостям XOZ и YOZ, окажутся выражения (010) и (100) (рис. 1.3, б). Индекс вертикальной диагональной плоскости куба выразится через (110), (рис. 1.1, в), а индекс наклонной плоскости, пересекающейся со всеми тремя осями координат на удалении одного параметра, примет вид (111) (см. рис. 1.3, г).

1.3. Анизотропия в кристаллах

Под анизотропией понимается неодинаковость механических и других свойств в кристаллических телах вдоль различных кристаллографических направлений. Она является естественным следствием кристаллического строения, так как на различных кристаллографических плоскостях и вдоль различных направлений плотность атомов различна.

Например, в кубических решетках (рис. 1.1, б, в) по направлениям вдоль ребер насчитывается меньше атомов, чем вдоль диагоналей куба в ОЦК-решетке или диагоналей граней в ГЦК-решетке. На плоскостях, прохо-

дящих через грани ОЦК- и ГЦК-решеток, находится меньше атомов, чем на диагональных плоскостях.

Поскольку механические, физические и химические свойства вдоль различных направлений зависят от плотности находящихся на них атомов, то перечисленные свойства вдоль различных направлений в кристаллических телах должны быть неодинаковыми.

Анизотропия проявляется только в пределах одного монокристалла или зерна-кристаллита. В поликристаллических телах она не наблюдается из-за усреднения свойств по каждому направлению для огромного количества произвольно ориентированных друг относительно друга зерен. Поэтому реальные металлы являются квазиизотропными телами, т. е. псевдоизотропными.

1.4. Аллотропия металлов

Некоторые металлы, например, железо, титан, олово и др. способны по достижении определенных температур изменять кристаллическое строение, т. е. изменять тип элементарной ячейки своей кристаллической решетки. Это явление получило название аллотропии или полиморфизма, а сами переходы от одного кристаллического строения к другому называются аллотропическими или полиморфными.

В интервале температур 911-1392оС железо имеет решетку ГЦК, так как при этом его свободная энергия меньше. При t<911°С и t>1392°С, у него должна быть решетка ОЦК, обладающая меньшей свободной энергией.

Разные аллотропические формы металлов обозначаются буквами греческого алфавита, при этом низкотемпературные модификации обозначаются буквой a, а последующие в порядке роста температур - буквами b, g ,d ит. д. Аллотропическими формами железа являются: до 911°С - альфа-железо (a-Fe), имеющее ОЦК-решетку, от 911°С до 1392 °С -гамма-железо (g -Fe) с

решеткой ГЦК и от 1392°С до 1539 °С т. е. до температуры плавления - снова a-Fe с решеткой ОЦК, однако, чтобы отличить его от низкотемпературной модификации, его принято называть дельта-железом (d -Fe).

Известное в практике так называемое немагнитное бета-железо (b -Fe) самостоятельной аллотропической формой не является, так как имеет такую же, как у a-Fe ОЦК-решетку и отличается от него только отсутствием магнитных свойств, которые оно теряет при 768°С (точка Кюри).

1.5. Дефекты кристаллической решетки металла

Кристаллическая решетка, в которой отсутствуют нарушения сплошности и все узлы заполнены однородными атомами называется идеальной кристаллической решеткой металла.

В решетке реального металла могут находиться различные дефекты.

Все дефекты кристаллической решетки принято делить на точечные, линейные, поверхностные и объемные.

Точечные дефекты соизмеримы с размерами атомов. К ним относятся вакансии, т. е. незаполненные узлы решетки, межузельные атомы данного металла, примесные атомы замещения, т. е. атомы, по диаметру соизмеримые с атомами данного металла и примесные атомы внедрения, имеющие очень малые размеры и поэтому находящиеся в междоузлиях. Влияние этих дефектов на прочность металла может быть различным в зависимости от их количества в единице объема и характера.

Линейные дефекты имеют длину, значительно превышающую их поперечные размеры. К ним относятся дислокации, т. е. дефекты, образующиеся в решетке в результате смещений кристаллографических плоскостей.

Дислокации бывают двух видов.

Наиболее характерной является краевая дислокация. Она образуется в результате возникновения в решетке так называемой полуплоскости или экстраплоскости.

Нижний ряд экстраплоскости принято называть дислокацией.

Другим типом дислокации является винтовая дислокация, которая представляет собой некоторую условную ось внутри кристалла, вокруг которой закручены атомные плоскости.

В винтовой дислокации, так же как в краевой, существенные искажения кристаллической решетки наблюдаются только вблизи оси, поэтому такой дефект может быть отнесен к линейным.

Дислокации обладают высокой подвижностью, поэтому существенно уменьшают прочность металла, так как облегчают образование сдвигов в зернах-кристаллитах под действием приложенных напряжений.

Дислокационный механизм сдвиговой пластической деформации внутри кристаллов может привести к разрушению изделия. Таким образом, дислокации непосредственно влияют на прочностные характеристики металла.

Для оценки этого влияния используется плотность дислокаций, под которой принято понимать отношение суммарной длины дислокаций к объему содержащего их металла. Плотности дислокаций измеряется в $см^{-2}$ или $м^{-2}$.

При увеличении количества дислокаций прочность резко снижается, так как на несколько порядков уменьшаются усилия, необходимые для осуществления сдвигов в зернах металла при его деформировании и разрушении.

Максимальная плотность дислокаций, может составить 1013 $см^{-2}$. При дальнейшем росте плотности дислокаций происходит разрушение металла.

Поверхностные дефекты включают в себя границы зерен (рис.1.4). На границах кристаллическая решетка сильно искажена. В них скапливаются перемещающиеся изнутри зерен дислокации.

Известно, что мелкозернистый металл прочнее крупнозернистого. Так как у последнего меньше суммарная протяженность (площадь) границ. То можно сделать вывод, что поверхностные дефекты способствуют повышению прочности металла. Поэтому создано несколько технологических способов получения мелкозернистых сплавов.

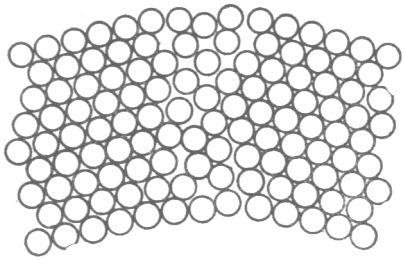


Рис.1.4. Структура границы двух соседних кристаллических зерен

Объемные дефекты кристаллической решетки включают трещины и поры. Наличие данных дефектов, уменьшая плотность металла, снижает его прочность.

Кроме того, трещины являются сильными концентраторами напряжений, в десятки и более раз повышающими напряжения создаваемые в металле рабочими нагрузками. Последнее обстоятельство наиболее существенно влияет на прочность металла.

1.6. Классификация решёток по симметрии

Кристаллическая решётка может обладать различными видами симметрии. Под симметрией кристаллической решётки понимаются свойства решётки совпадать с самой собой при некоторых пространственных перемещениях. Если решётка совпадает сама с собой при повороте некоторой оси на угол $2\pi/n$, то эта ось называется осью симметрии n-го порядка.

Кроме тривиальной оси 1-го порядка, возможны только оси 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков (рис.1.5).

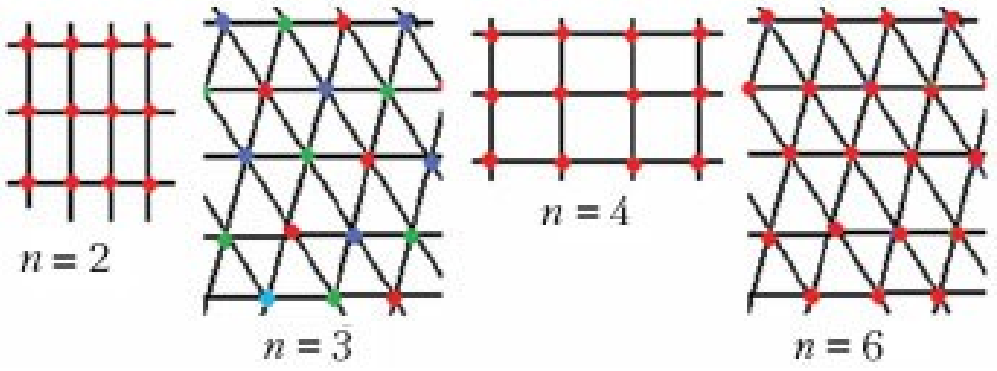


рис. 1.

Для описания кристаллов используют различные группы симметрии, из которых важнейшими являются пространственные группы симметрии, описывающие структуру кристаллов на атомарном уровне, и точечные группы симметрии, описывающие их внешнюю форму. Последние называются также кристаллографическими классами. В обозначения точечных групп входят символы основных присущих им элементов симметрии. Эти группы объединяются по симметрии формы элементарной ячейки кристалла в семь кристаллографических сингоний – триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую. Принадлежность кристалла к той или иной группе симметрии и сингонии определяется измерениями углов или методом рентгеноструктурного анализа.

В порядке возрастающей симметрии кристаллографические системы располагаются следующим образом (рис. 1.6):

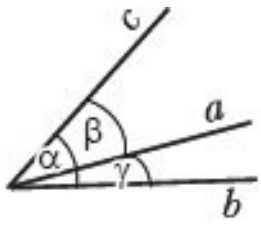


рис. 1.6

• Триклинная система. Характерное свойство: a ≠ b ≠ c; α ≠ β

≠ γ.

Элементарная ячейка имеет форму косоугольного параллелепипеда.

• Моноклинная система. Характерное свойство: два угла прямые, третий отличен от прямого. Следовательно, a ≠ b ≠ c; β = γ = 90°, α ≠ 90°. Элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда с прямоугольником в основании.

• Ромбическая система. Все углы прямые, все рёбра разные: a ≠ b ≠ c; α = β = γ = 90°. Элементарная ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда.

• Тетрагональная система. Все углы прямые, два ребра одинаковые: a = b ≠ c; α = β = γ = 90°. Элементарная ячейка имеет форму прямой призмы с квадратным основанием.

• Ромбоэдрическая (тригональная) система. Все рёбра одинаковые, все углы одинаковые и отличны от прямого: a = b = c; α = β = γ ≠ 90°. Элементарная ячейка имеет форму куба, деформированного сжатием или растяжением вдоль диагонали.

• Гексагональная система. Рёбра и углы между ними удовлетворяют условиям: a = b ≠ c; α = β = 90°; γ = 120°. Если составить вместе три элементарные ячейки, то получается правильная шестигранная призма.

гексагональную упаковку имеют более 30 элементов (C в аллотропной модификации графита, Be, Cd, Ti и др.).

• Кубическая система. Все рёбра одинаковые, все углы прямые: a = b = c; α = β = γ = 90°. Элементарная ячейка имеет форму куба. В кубической системе различают три вида так называемых решёток Бравэ: примитивную (рис. 1.7, а), объёмно-центрированную (рис. 1.7, б) и гранецентрированную (рис.1.7, в).

Примером кубической системы являются кристаллы поваренной соли (NaCl, рис.1.7, г). Более крупные ионы хлора (светлые шарики) образуют плотную кубическую упаковку, в свободных узлах которой (в вершинах правильного октаэдра) расположены ионы натрия (чёрные шарики).

Ещё один пример кубической системы – решётка алмаза (рис. 1.7, д). Она представляет собой две кубические гранецентрированные решётки Бравэ, сдвинутые на четверть длины пространственной диагонали куба. Такой решёткой обладают, например, химические элементы кремний, германий, а также аллотропная модификация олова – серое олово.

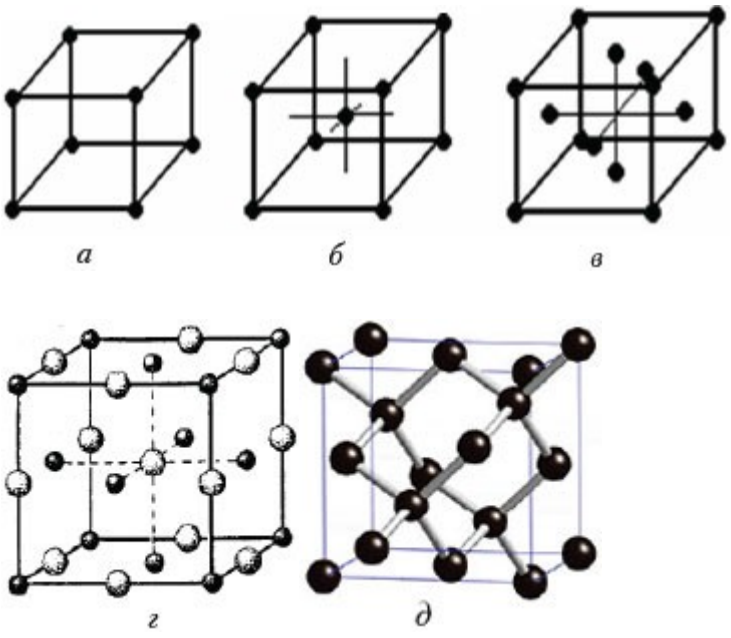


рис. 1.7(а, б, в, г,д)

1.7. Обратная решётка

Пространственная решетка кристалла непригодна для анализа волновых процессов в кристалле. Для описания периодического распределения отражающей способности кристалла по отношению к рентгеновским лучам вводят понятие обратной решетки. Основные векторы обратной решетки в физике твердого тела вводятся соотношениями:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)},$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)},$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)}.$$

Данные векторы имеют размерность обратной длины. В кристаллографии обычно опускают в этих соотношениях множитель 2π; большинство же физиков множитель 2πоставляют.

Кристаллическая решетка — решетка в обычном, реальном пространстве. Обратная решетка — решетка в пространстве Фурье. Другими словами обратная решётка (обратное пространство, импульсное пространство) является Фурье-образом прямой кристаллической решетки (прямого пространства).

1.8. Классификация кристаллов по типу связей.

По типу связей различают четыре класса кристаллов.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных) называются *молекулярными*. Молекулы в таких кристаллических решетках соединены между собой сравнительно слабыми водородными, межмолекулярными и электростатическими силами. Поэтому вещества с молеку-

лярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления. Они малорастворимы в воде, не проводят электрический ток и обладают высокой летучестью. Примерами веществ с молекулярными решетками являются лед, твердый углекислый газ («сухой лед»), твердые галогенводороды, твердые простые вещества, образованные одно- (благородные газы), двух- (F_2, Cl_2, Br_2, J_2, H_2, N_2, O_2), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S_8) атомными молекулами. Большинство кристаллических органических соединений также имеют молекулярную решетку.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называют *атомными (ковалентными).* Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером кристалла с атомной кристаллической решеткой может служить алмаз (рис. 1.8) – одна из модификаций углерода. Данный кристалл состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами (к.ч. = 4).

Число веществ с атомной кристаллической решеткой велико. Все они имеют высокую температуру плавления, не растворимы в жидкостях, обладают высокой прочностью, твердостью, имеют широкий диапазон электропроводимости (от изоляторов и полупроводников до электронных проводников). Атомная кристаллическая решетка характерна для элементов III и IV групп главных подгрупп (Si, Ge, B, C).

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются **ионными**. Их образуют вещества с ионной связью. Примером образования ионной кристаллической решетки может служить кристалл хлорида натрия ($NaCl$) (рис. 1.8). Вещества с ионной кристаллической решеткой обладают высокой твердостью, хрупкостью, являются тугоплавкими и малолетучими. Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и ослаблению прочности связи между ними. Поэтому расплавы, растворы таких кристаллов проводят электрический ток. Вещества с ионными кристаллическими решетками легко растворя-

ются в полярных жидкостях, являются диэлектриками. Ионные кристаллические решетки образуют многие соли, оксиды, основания.

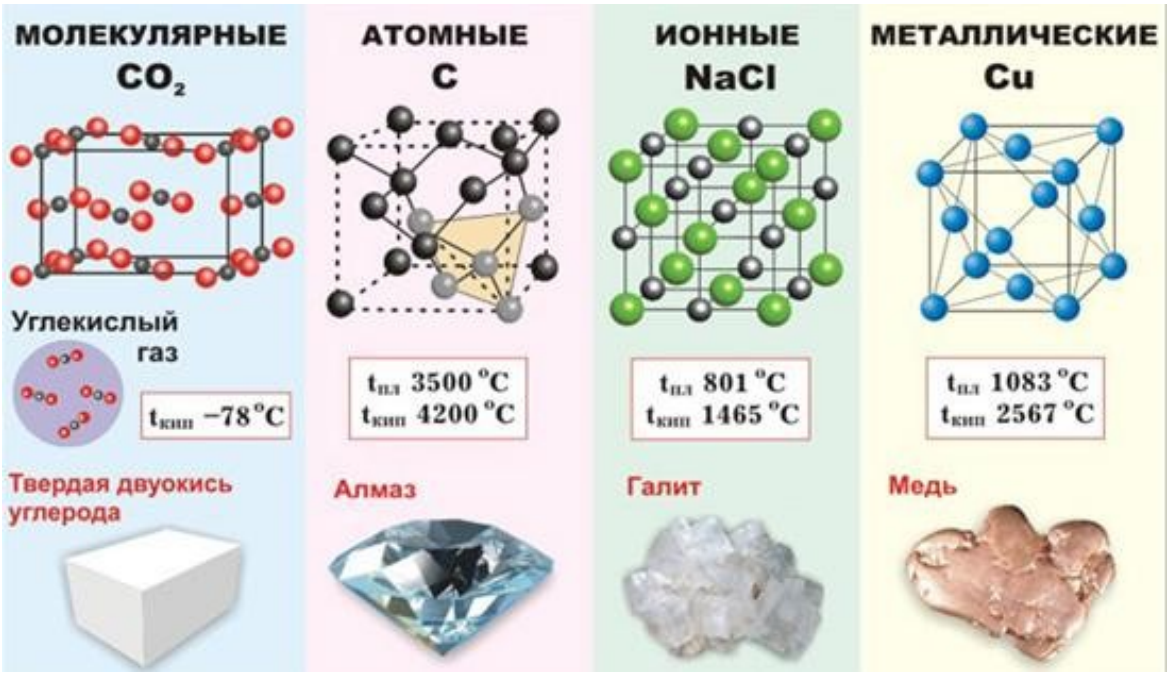


рис. 1.8

Кристаллическая решетка, состоящая из атомов и ионов металлов, соединенных металлической связью (рис. 1.8), называется **металлической**.

Металлическая решетка является, как правило, весьма прочной. Этим объясняются свойственные большинству металлов твердость, малая летучесть, высокая температура плавления и кипения. Она же обусловливает такие характерные свойства металлов как электро- и теплопроводность, блеск, ковкость, пластичность, непрозрачность, фотоэффект. Металлической кристаллической решеткой обладают чистые металлы и сплавы.

Глава 2. Понятие о зонной теории твердых тел

2.1 Движение электронов в периодическом поле кристалла. Уравнение Шредингера для кристалла

Основные успехи квантовой механики связаны с изучением систем взаимодействующих микрочастиц (электронов, ядер, атомов, молекул), из которых состоит вещество. Здесь мы применим квантовую механику к описанию поведения электронов в твердых кристаллических телах, рассматривая кристалл как систему микрочастиц.

В общем случае эта задача требует решения уравнения Шредингера для системы частиц (электронов и ядер), образующих кристалл. В этом уравнении необходимо учесть кинетическую энергию всех электронов и ядер, потенциальную энергию взаимодействия электронов между собой, ядер между собой, электронов с ядрами. Понятно, что в общем виде решение такого уравнения не представляется возможным, поскольку оно содержит порядка 10^{22} переменных. Поэтому задачи, связанные с поведением электронов в кристалле, решаются при некоторых упрощающих допущениях (приближениях), правомерность которых определяется конкретными свойствами кристалла. Рассмотрим основные из этих допущений.

Адиабатическое приближение. В этом приближении предполагается, что электроны движутся в поле неподвижныхядер. Под ядрами здесь подразумевают собственно ядра атомов со всеми электронам, исключая валентные. Правомерность этого допущения определяется тем, что скорости электронов приблизительно на два порядка больше, чем скорости ядер, поэтому для любой, даже неравновесной конфигурации ядер всегда будет успевать устанавливаться соответствующее ей электронное

равновесие. В этом представлении исключается обмен энергией между электронной и ядерной системами, поэтому это приближение называется адиабатическим. Естественно, что в адиабатическом приближении нельзя рассматривать такие явления, как диффузия, ионная проводимость и др., связанные с движением атомов или ионов.

Одноэлектронное приближение. В этом приближении вместо взаимодействия данного электрона с остальными электронами и ядрами по отдельности рассматривают его движение в некотором результирующем усредненном поле остальных электронов и ядер. Такое поле называют самосогласованным. В одноэлектронном приближении, таким образом, задача сводится к независимому описанию каждого электрона в среднем внешнем поле с потенциальной энергией $U(r)$. Вид функции $U(r)$ определяется свойствами симметрии кристалла. Основное свойство самосогласованного поля заключается в том, что оно имеет тот же период, что и поле ядер.

Таким образом, адиабатическое и одноэлектронное приближение приводит к задаче движения электрона в некотором периодическом потенциальном поле, имеющем период, равный постоянной решетки кристалла. Уравнение Шредингера в этом случае будет иметь вид:

$$\Delta\psi(r) + \frac{2m_e}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi(r) = 0$$

Здесь $U(r)$ - волновая функция электрона, *D* - оператор Лапласа, m_e - масса электрона, E - энергия электрона в кристалле.

Следующие два допущения связаны с невозможностью точно определить вид функции $U(r)$. Поэтому обычно при описании свойств

электронов в кристалле рассматривают два предельных случая взаимодействия электронов с решеткой.

Приближение слабой связи. В этом приближении электроны в кристалле рассматривают как почти свободные частицы, на движение которых оказывает слабое возмущение поле кристаллической решетки. Данное допущение применимо, когда потенциальная энергия взаимодействия электрона с решеткой много меньше его кинетической энергии. Такой подход, который иногда называют "приближением почти свободных электронов", позволяет получить решение некоторых задач, связанных с поведением валентных электронов в металлах.

В полупроводниках более приемлемым для анализа их физических свойств является приближение сильной связи. В этом приближении состояние электрона в кристалле мало отличается от его состояния в изолированном атоме. Приближение сильной связи применимо, когда потенциальная энергия электрона значительно больше его кинетической энергии.

Характерным для обоих приближений слабой и сильной связи является то, что оба они приводят к фундаментальному свойству энергетического распределения электронов в кристалле - возникновению разрешенных и запрещенных энергетических зон.

2.2.Методы расчета зонной структуры

Приближение сильной связи (tight binding approximation).

Приближение сильной связи применимо к тем случаям, когда перекрытие атомных волновых функций достаточно велико, чтобы приводить к необходимости введения поправок в представление об изолированных атомах, но в то же время не столь существенно, чтобы сделать атомное описание совершенно неправомочным. Этот метод имеет еще другое название - метод линейной комбинации атомных орбиталей - ЛКАО или в английской терми-

нологии - linear combination of atomic orbitals (LKAO) method. Это приближение наиболее полезно для описания энергетических зон, возникающих из частично заполненных d-оболочек атомов переходных металлов, а также для описания электронной структуры диэлектриков.

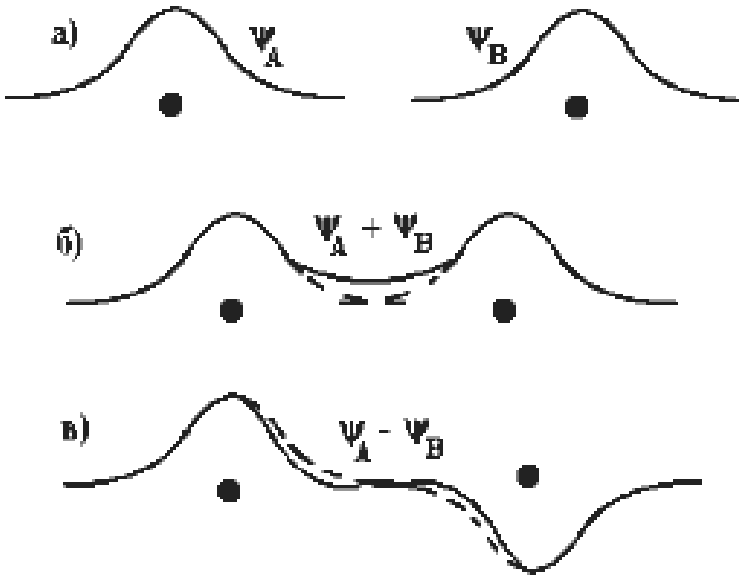


рис. 2.1

Представим себе 2 сближающихся атома водорода А и В, (рис. 2.1). При сближении их волновые функции начинают перекрываться, образуя две комбинации $\psi_A + \psi_B$ (рис. 2.1б) и $\psi_A - \psi_B$ (рис. 2.1в).

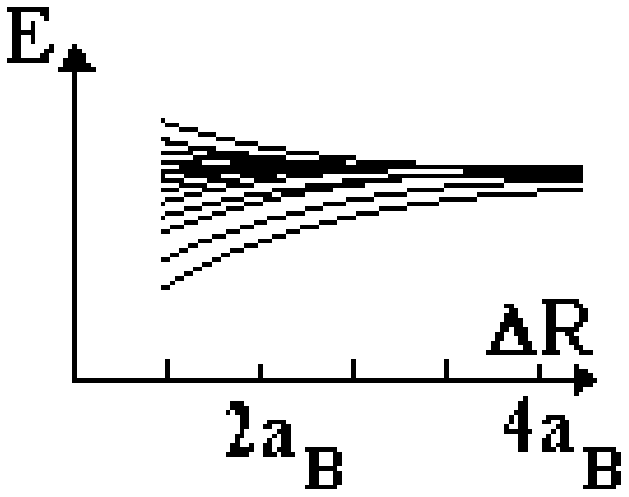


рис. 2.2. расщепление атомных уровней при сближении атомов

Каждая из комбинаций $\psi_A + \psi_B$ делит один электрон между двумя протонами, но электрон в состоянии $\psi_A + \psi_B$ будет иметь несколько меньшую энергию, чем в случае $\psi_A - \psi_B$ (из-задеструктивной интерференции электрон атомное взаимодействие ослаблено). Таким образом, каждое состояние 2-х сближающихся атомов будет расщепляться на два состояния, каждый энергетический уровень - на два уровня. Соответственно, при сближении N-атомов каждая атомная орбиталь расщепляется на N орбиталей, образуя полосы в кристалле (рис. 2. 2). Ширина полосы пропорциональна силе взаимодействия.

Гамильтониан. В соответствии с изложенным атомный гамильтониан Hat, собственными значениями и собственными волновыми функциями которого являются, соответственно, атомные E_n и ψ_n, удовлетворяющие уравнению Шредингера

$H_{at}\psi n = E_n\psi n$ (2.1) должен быть модифицирован, так что

$$H\psi(r) = \left(H_{at} + \Delta\big(U(r)\big)\psi(r)\right) = E(k)\psi(r) \quad (2.2)$$

где $\Delta U(r)$ содержит поправки на периодическое межатомное взаимодействие. Функция $\psi_n(r)$ становится малой, когда $r > rc \sim a$, где а - период решетки. С учетом этого, если $\psi_n(r)$ удовлетворяет уравнению (2.1) для атомного потенциала, то оно удовлетворяет также уравнению (2.2) при условии $\Delta U(r) = 0$, в области, где, $\psi_n(r) \neq 0$ и $\psi_n(r) = 0$ там, где

$\Delta U(r) \neq 0.$

В этом случае, каждый атомный уровень $\psi_n(r)$ дает N-уровней с волновыми функциями $\psi_n(r - R)$, где $R = rj$ - узлы решетки, по одному уровню на каждый узел решетки. Представим волновую функцию, удовлетворяющую уравнению (2.2) в виде N-линейных комбинаций атомных орбиталей

$$\psi_{nk}(r) = \sum_R e^{ikR}\psi_n(r - R) \quad (2.3)$$

где kпринимает N значений в 1-й зоне Бриллюэна. Легко видеть, что при таком представлении удовлетворяется условие Блоха: $\left[\psi(r + R) = e^{ikR}\psi(r)\right]$

$$\psi_{nk}(r + R) = \sum_{R''} e^{ikR'}\psi_n\left(r + R - R'\right) = e^{ikR}\sum_{R''} e^{ik(R - R')}\psi_n\left(r - \left(R - R'\right)\right) = e^{ikR}\sum_{R''} e^{ikR''}\psi_n\left(r - R''\right) = e^{ikR}\psi_{nk}(r)$$

(2.4)

Т.о. волновая функция (2.3) удовлетворяет условию Блоха и сохраняет свойства атомных волновых функций. Однако, энергетические зоны, полученные с помощью волновых функций (2.3) оказываются неинтересными, поскольку совпадают с энергиями атомных уровней E_n и не зависят от k. Следовательно, необходимо сделать следующий шаг: полагаем, что в области $\Delta U(r) \neq 0$ волновая функция, удовлетворяющая уравнению (2.2) хотя и мала, но не равна нулю. Мы ищем собственные функции уравнения (2.2) в общем виде (2.3),

$$\psi(r) = \sum_R e^{ikR}\Phi(r - R) \quad (2.5)$$

но считаем, что Ф(r) не совпадает с атомными функциями, и должна быть определена в ходе рассмотрения.

Функции Ванье. Любая блоховская функция может быть представлена в виде разложения (2.5) по узлам решетки. При этом функцию Ф(r) называют функцией Ванье.

Если произведение $\Delta U(r)\psi(r)$ хотя и отлично от нуля, но мало, то следует ожидать, что $\Phi(r) \approx \psi n(r)$. Поэтому, будем искать, функцию Ванье Ф(r) в виде разложения по относительно малому числу локальных атомных волновых функций (отсюда название метода ЛКАО):

$$\Phi(r) = \sum_n b_n \psi_n(r) \quad (2.6)$$

Умножая уравнение. Шредингера для кристалла (2.2) на комплексно сопряженную волновую функцию атомного состояния $\psi_m^*(r)$, проинтегрировав по всем r,

$$\int \psi_m^* H_{at} \psi dr + \int \psi_m^* \Delta U \psi dr = E \int \psi_m^* \psi dr$$, получаем:

$$(E - E_n) \int \psi_m^* \psi dr = \int \psi_m^* \Delta U \psi dr \quad (2.7)$$

Подставляя разложение (2.5), получаем, соответственно для левой и правой частей:

$$\begin{aligned}(E - E_m) \int \psi_m^* \psi dr &= (E - E_m) \sum_R e^{ikR} \int \psi_m^* \sum_n b_n \psi_n (r - R)\, dr \\ &= (E - E_m) b_m \\ &+ (E - E_m) \sum_n b_n \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \int dr \psi_m^* \psi_n (r - R)\end{aligned}$$

$$\int \psi_m^* \Delta U \psi dr = \int dr \psi_m^* \Delta U \sum_R e^{ikR} \sum_n b_n \psi_n(r - R)$$
$$= \sum_n b_n \left[\int dr \psi_m^* \Delta U \psi_n(r) + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \int dr \psi_m^* \Delta U \psi_n(r - R) \right]$$

Приравнивая, получаем:

$$(E - E_m) b_m = A + B + C \quad (2.8а)$$

$$A = -(\mathrm{E} - \mathrm{Em}) \sum_n b_n \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \int dr \psi_m^* m \psi_n(r - R) \quad (2.8б)$$

$$B = \sum_n b_n \int dr \psi_m^* \Delta U(r) \psi_n(r) \quad (2.8в)$$

$$A = \sum_n b_n \sum_{R \neq 0} \int \psi_m^* \Delta U(r) \psi_n(r - R) e^{ikR} dr \quad (2.8г)$$

Слагаемое А содержит интегралы перекрытия $\int dr \psi_m^* \psi_n(r - R)$. В приближении сильной связи интегралы перекрытия малы. Слагаемое С также мало, т.к. интегрирование производится к волновым функциям относящимся к разным узлам. Слагаемое В также мало ввиду малости произведения $\Delta U(r) \psi_n(r)$. Поэтому правая, и соответственно, левая части уравнения (2.8а) малы. Это возможно, если разность ($E-E_m$) всюду мала , где не мала величина , и наоборот. Т.о., энергия Е должна быть близка к какой-либо энергии E_0 атомного уровня, а все коэффициенты b_m, кроме соответствующего данному уровню и уровням, имеющим равную с ним (или близкую) энергию, обязаны быть малыми:

$$b_m \neq 0 \text{ при } E(k) \approx E_0 \text{ и } b_m \approx 0 \text{ при } E(k) \neq E_0 \quad (2.9)$$

Ограничение метода ЛКАО.При разложении (2.6) мы учитывали только стационарные атомные состояния $\psi_n(r)$, не учитывали состояния ионизованных атомов. Поэтому метод не применим к тем состояниям, которые хорошо описываются приближением почти свободных электронов.

Метод Вигнера-Зейца

В этом методе уравнение Шредингера

$$\left(\left(-\frac{h^2}{2m}\right)\nabla^2 + U(r)\right)\psi_k(r) = E(k)\psi_k(r) \quad (2.10)$$

решается в одной элементарной ячейке C0, затем обобщаются.

В качестве ячейки берется элементарная ячейка Вигнера - Зейца.

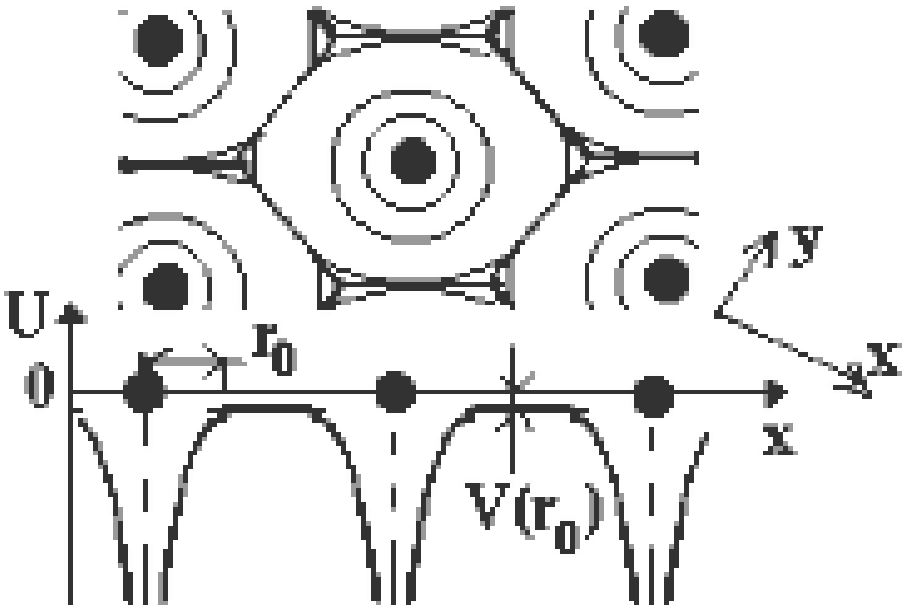


рис. 2.3. Метод Вигнера-Зейца и МТ-потенциал

В первом приближении периодический потенциал *U(r)* заменяется сферически симметричным потенциалом *V(r)*. Тогда полный набор решений уравнения Шредингера имеет вид:

$$\psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_l(r) \quad (2.11)$$

где Y_{lm}- сферические функции, а $\chi_l(r)$ удовлетворяет уравнению:

$$\chi l''(r) + \frac{2}{r}\chi l'(r) + \left(\frac{2m}{h^2}\right)\left\{E - V(r) - \left(\frac{2m}{h^2}\right)\left[\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\right\}\chi_l(r) = 0 \quad (2.12)$$

при этом орбитальный момент *l* не является хорошим квантовым числом. Решение в общем виде:

$$\psi(r,E) = \sum_{l,m} A_{l,m}\, Y_{l,m}(\theta)\chi_l E(r) \quad (2.13)$$

где $A_{l,m}$ находят из граничных условий на поверхности ячейки.

$$\psi(r) = exp(-ikR)\,\psi(r+R) \quad (2.14а)$$

$$и n(r)\nabla\psi(r) = -\,exp(-ikR)\,n(r+R)\nabla\psi(r+R) \quad (2.14б)$$

МТ-потенциал (muffin-tin potential). Для устранения особенностей на границе ячейки вводят МТ-потенциал, в котором чисто атомный потенциал действует в сфере с центром в узле решетки и с радиусом r_0, а вне этой сферы потенциал постоянен (рис.2.3):

$$U(r) = V(|r-R|)\ при\ |r-R| < r0,\ U(r) = V(r_0)\ при\ |r-R| > r0, \quad (2.15)$$

где r_0< 1/2 (наименьшее расстояние между атомами). МТ-потенциал используется во многих теоретических методах.

Метод присоединенных плоских волн (ППВ). (Slater J.C., 1937) Метод основан на том, что в области между узлами, где потенциал постоянен (используется МТ-потенциал), функцию $\psi_k(r)$ записывают в виде суперпозиции конечного числа плоских волн, а в атомных областях требуют, чтобы она имела более осциллирующий "атомный" характер. Это достигается путем разложения $\psi_{k,E}(r)$ по набору присоединенных плоских волн $\varphi_{k,E}(r)$:

$$\psi_{k,E}(r) = \sum_G G_G \varphi_{k+G,E}(r) \quad (2.16)$$

где суммирование ведется по векторам **G** обратной решетки. ППВ $\psi_{k,E}(r)$ определяются следующим образом:

1. Вблизи атомов, $|r-R| < r_0$, $\psi_{k,E}(r)$ - удовлетворяет уравнению Шредингера для атома:

$$-(\hbar^2k^2/2m)\nabla^2\psi_{k,E}(r) + V(|r-R|)\psi_{k,E}(r) = E\psi_{k,E}(r) \quad (2.17)$$

2. Между атомами, $|r-R| > r_0$, $\psi_{k,E}(r)$ - плоская волна

$$\varphi_{k,E}(r) = exp(ikr), \quad (2.18)$$

но связь E и k**,** например типа $E = \hbar^2k^2/2m$, отсутствует. Следует отметить, что между атомами $\psi_{k,E}(r)$ удовлетворяет уравнению для свободного электрона

$H\varphi_{k,E}(r) = (\hbar^2 k^2/2m)\varphi_{k,E}(r)$, а не (2.17).

3. $\psi_{k,E}(r)$ - непрерывна на границе.

Заметим, что производная от $\varphi_{k,E}(r)$ на границе $r = r_0$, в общем случае имеет разрыв, поэтому $\nabla^2\varphi_{k,E}(r)$ обладает там особенностями δ-функции.

Вариационный принцип. Поскольку всякая ППВ имеет разрыв производной на границе между атомной и междоузельной областями, лучше использовать не уравнение Шредингера, а эквивалентный ему вариационный принцип.

Для любой заданной дифференцируемой (но не обязательно дважды дифференцируемой) функции U (r) определим функционал энергии

$$E[\psi] = \int((h2/2m)|\nabla\psi(r)|2 + U(r)\,|\psi(r)|2\,)\,dr \;/\; (\int|\psi(r)|2dr) \quad (2.19)$$

Можно показать, что решение уравнения Шредингера (2.2), удовлетворяющее условию Блоха с волновым вектором k и энергией E(k) отвечает экстремуму функционала (2.19) на классе дифференцируемых функций ψ(r), которые удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором k. Значение есть энергия E(k) уровня, отвечающего волновой функцииψ_k.

Вариационный принцип используют, чтобы с помощью разложения по ППВ (2.16) рассчитать $E[\psi_k]$. При этом мы получим приближенное выражение для $E(k) = E[\psi_k]$, зависящее от коэффициентов $C_{\mathbf{G}}$. Требование стационарности $E[\psi_k]$ приводят к условиям $\partial E[\psi_k]/\partial C_{\mathbf{G}}$ дающим систему однородных уравнений для $C_{\mathbf{G}}$. Коэффициенты этой системы зависят от искомой энергии E(k) как из-за зависимости от E(k), содержащейся в ППВ, так и из-за того, что значение $E[\psi_k]$ в стационарной точке есть E(k). Приравнивая к нулю де-

терминант, составленный из коэффициентов C_G , получаем уравнение, корни которого определяют E(k).

Как и в методе ячеек Вигнера-Зейца, удобнее работать с ППВ, отвечающими определенной энергии, и искать значения k, для которых детерминант = 0, получая в результате карту поверхностей постоянных энергий в **k**-пространстве.

Метод гриновских функций Корринги, Кона, Ростокера (ККР).

В применении к уравнению Шредингера функция Грина, $G_{E(k)}(r)$, определяет решение в виде:

$$\psi(r) = \int dr G E(k)(r - r') U(r') \psi k(r') \quad (2.20)$$

В (2.20) функция Грина соответствует оператору $K = E-(h^2k^2/2m)\nabla^2$ и, аналогично, удовлетворяет уравнению

$$KG_{E(k)}(r-r') = \delta(r-r'), \quad (2.21)$$

а функция ψ_0 в удовлетворяет уравнению

$$K\psi_0 = 0 \quad (2.22)$$

решением которого являются плоские волны exp(-ikr). Далее можно получить:

$$G(r-r') = -(1/4^{\pi}) \int [\delta(r'' - r') exp(ig|r - r'|)]\, dr''/(|r - r''|) \quad (2.23)$$

интегрируя по всему пространству, получим

$$G(r-r') = -(1/4^{\pi})\, exp(ig|r - r'|)]\, /(|r - r''|) \quad (2.24)$$

$$где\ g = \begin{cases} (2mE/h2)1/2, при\ E > 0 \\ (2m(-E)/h2)1/2, при\ E < 0 \end{cases} \quad (2.25)$$

Заменяя интегрирование по всему пространству суммированием интегралов по ячейкам, подставляя МТ-потенциал (2.15) в (2.20) и используя конвенцию *V=0* при $|r - R| > r_0$, производя замену $r'' = r' - R$в каждом слагаемом получающейся суммы, можно переписать (2.20) в виде

$$\psi(r) = \sum R \int dr'' GE(k)(r - r'' - R)V(r'')\psi_k(r'' + R) \quad (2.26)$$

Из условия Блоха $\psi_k(r'+R) = exp(ikR)\ \psi_k(r')$, следовательно, заменив r'' на r' урвнение (3.26) можно записать в виде:

$$\psi(r) = \sum R \int dr' \tilde{G}k,E(k)(r - r')V(r')\psi_k(r') \quad (2.27)$$

где $\tilde{G}_{k,E(k)} = \sum R G_{E(k)}(r - r' - R)exp(ikR)$ (2.28)

Вся зависимость от волнового вектора k и от структуры кристалла содержится в функции $\tilde{G}_{k,E}(k)$, а ее можно рассчитать раз и навсегда для разных кристаллических структур при заданном значении E и k.

Метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ)

Для проведения расчетов по методу ОПВ не нужно применять МТ-потенциал, поэтому метод особенно ценен, когда желательно использовать немодифицированный потенциал.

Ортогонализованная плоская волна = комбинация плоской волны, описывающей валентные электроны и атомных волн, описывающих остовные электроны:

$$\varphi_k = exp(ikr) + \sum_c b_c \psi_k^c (r) \quad (2.29)$$

где суммирование ведется по всем уровням остова с блоховским вектором **k**. Волновые функции остова предполагаются известными. Обычно их можно считать комбинациями атомных волновых функций, полученных в методе сильной связи. Постоянные коэффициенты bc определяются из требования ортогональности функций φk к каждому из состояний остова:

$$\int dr \psi_k^{c*}(r)\, \varphi_k(r) = 0 \quad (2.30)$$

откуда следует, что

$$b_c = -\int dr \psi_k^{c*}(r) exp(ikr) \quad (2.31)$$

Поскольку и плоская волна *exp(ikr)*, и волновая функция остова $\psi^c_k(r)$ удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором k, ему также удовлетворяет ОПВ $\varphi_k(\mathbf{r})$. Поэтому можно, как и в методе ППВ, искать разложение реальных электронных собственных состояний для уравнения Шредингера в виде суперпозиции ОПВ

$$\psi_k(r) = \sum_G G_G \varphi_{k+G} \quad (2.32)$$

Как и в методе ППВ, мы можем определить коэффициенты C**G** в (2.33) и энергию E(**k**), подставив разложение (2.33) в функционал (2.19) и потребовав, чтобы производные получающегося выражения по всем C_G были = 0 (требование стационарности функционала E[ψ]), получим систему однород-

ных уравнений для C_G, приравнивая к нулю детерминант, составленный из коэффициентов C_G , получаем уравнение, корни которого определяют E(**k**).

Кристаллический потенциал U(**r**) входит в получающуюся задачу на собственные значения только через его матричные элементы по ОПВ

$$\int \varphi^*_{k+G}(r)U(r)\varphi_{k+G}(r)dr \qquad (2.33)$$

Эффективность метода ОПВ связана с тем, что матричные элементы потенциала U по ОПВ оказываются малыми (в отличие от матричных элементов по плоским волнам), поэтому разложение по ОПВ быстро сходится.

Метод псевдопотенциала

Метод псевдопотециала (ПП) возник как обобщение метода ОПВ. Предположим, что точная волн. функция записана в виде линейных комбинаций ОПВ, подобно (3.32). Пусть Ψ**kv** есть часть этого разложения, в которое входят только плоские волны (описывающие валентные электроны):

$$\varphi^v_k(r) = \sum_G G_g exp\,[i(k+G)] \qquad (2.34)$$

Тогда мы можем переписать разложение (3.32) и (3.29) следующим образом.

$$\psi^v_k(r) = \varphi^v_k(r) - \sum_c \left[\int dr' \psi^{c*}_k(r')\varphi^v_k(r')\right]\varphi^c_k(r) \qquad (2.35)$$

Поскольку $\psi^v_k(r)$- точная волновая функция валентного уровня, она удовлетворяет уравнению Шредингера с собственным значением E^v_k :

$$H\psi^v_k = E\psi^v_k \qquad (2.36)$$

Подстановка (2.35) в (2.36) дает

$$H - \sum_c \left[\int dr' \psi_k^{c*}(r')\varphi_k^v(r')\right] H\psi_k^v(r) = E_k^v\left\{\varphi_k^v(r) - \sum_c \left[\int dr' \psi_k^{c*}(r')\varphi_k^v(r')\right]\psi_k^c(r)\right\}$$

(2.37)

Замечая, что $H\psi_k^c = E_k^c\psi_k^c$ для точных уравнений остова, мы можем переписать (2.38) в виде

$$(H+V^R)\,\varphi_k^v = E_k^v\varphi_k^c \quad (2.38)$$

где более громоздкие члены отнесены в оператор VR, определяемый в соответствии с соотношением:

$$V^R\psi = \sum_c (E_k^v - E_k^c)\left[\int dr' \psi_k^{c*}(r')\psi(r')\right]\psi_k^c \quad (2.39)$$

В результате мы получили эффективное уравнение Шредингера (2.38), которому удовлетворяет плавная (не осциллирующая) составляющая φ_k^v блоховской функции.

Ф-я φ_k^v может быть приближенно представлена в виде линейной комбинации малого числа плоских волн. Естественно предположить поэтому, что для определения уровней валентных электронов для гамильтониана $H+V^R$ - применима теория почти свободных электронов. Это важнейшее свойство этого метода.

Псевдопотенциал определяется как сумма реального периодического потенциала U(**r**) и V^R:

$$V^{psevdo}(r) = U(r) + V^R(r) \quad (2.40)$$

Свойства псевдопотенциала. а) Нелокальность вытекает из (2.39). Действие VR на волновую функцию, а следовательно, и V^{psevdo} не сводится к умножению ее на какую-либо функцию от **r**. б) Псевдопотенциал зависит от φ_k^v искомого уровня, поэтому многие из фундаментальных теорем, например, об ортогональности собственных функций, принадлежащим различным собственным состояниям, уже не применимы для V^{psevdo}.

2.3 Общие свойства волновой функции электрона в периодическом потенциале. Теорема Блоха

Для точного решения в одноэлектронном приближении задачи о движении электрона в кристалле необходимо решить уравнение Шредингера вида (2.1), где потенциал *U(r)* имеет периодичность кристаллической решетки, т.е.

$$U(r + R) = U(r) \qquad (2.41)$$

здесь *R* - любой вектор прямой кристаллической решетки.

Необходимость решения квантово-механической задачи связана с тем, что длина волны де Бройля электрона по порядку величины совпадает с периодом потенциала U (~ 10-8 см). Можно получить некоторые общие свойства волновой функции электрона в кристалле, используя только свойство периодичности потенциала кристаллического поля, не решая уравнения Шредингера. Мы будем рассматривать здесь идеализированный

случай гипотетического кристалла с абсолютно идеальной периодичностью потенциала. Типичный вид потенциала вдоль линии, соединяющей цепочку атомов (одномерный случай) мы получили ранее, анализируя качественно влияние взаимодействия атомов на спектр электронов при сближении изолированных атомов. Точное определение функции U(**r**) является очень сложной задачей.

Фундаментальные свойства волновой функции стационарного состояния определяются **теоремой Блоха:** собственные функции стационарного волнового уравнения с периодическим потенциалом имеют вид произведения функции плоской волны на функцию с периодичностью потенциала:

$$\psi_{n,k}(r) = U_{n,k}(r)e^{ikr} \quad (2.42)$$

Индекс k у волновой функции указывает на то, что эта функция зависит от волнового числа. Появление индекса n связано с тем, что прификсированных значениях k волновая функция не одинакова для электронов различных зон, образовавшихся из атомных уровней, n часто называют номером зоны. Множитель $U_{n,k}(r)$ называют **блоховским множителем**. Он учитывает влияние кристаллического поля и отражает тот факт, что вероятность нахождения электрона в той или иной области кристалла повторяется от ячейки к ячейке.

Схематическое изображение электронных волновых функций, представленных в теореме Блоха, показано для одномерного случая на рис.2.4. Вверху (рис. 2.4,а) представлен потенциал U(x) вдоль цепочки атомов. Ниже (рис. 2.4,б) приведен пример собственной функции (ее действительной части). Эта функция равна произведению блоховского множителя u(x), имеющего периодичность решетки (рис. 2.4,в) и волновой

функции свободного электрона в виде плоской волны (рис. 2.4,г), длина которой определяется волновым числом k. Представление волновой функции в виде (2.4) может быть сделано различными способами. Покажем это для одномерного случая. Одномерная волновая функция по теореме Блоха может быть записана в виде

$$\psi_{n,k}(x) = U_{n,k}(x)e^{ikr} \quad . \qquad (2.43)$$

Домножим и разделим правую часть равенства (2.43) на функцию $e^{i\frac{2\pi}{a}x}$, где a - параметр решетки. Тогда получим:

$$\psi_{n,k+\frac{2\pi}{a}}(x) = \left[U_{n,k}(x)e^{-i\frac{2\pi}{a}x}\right]e^{i\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)x} \qquad (2.44)$$

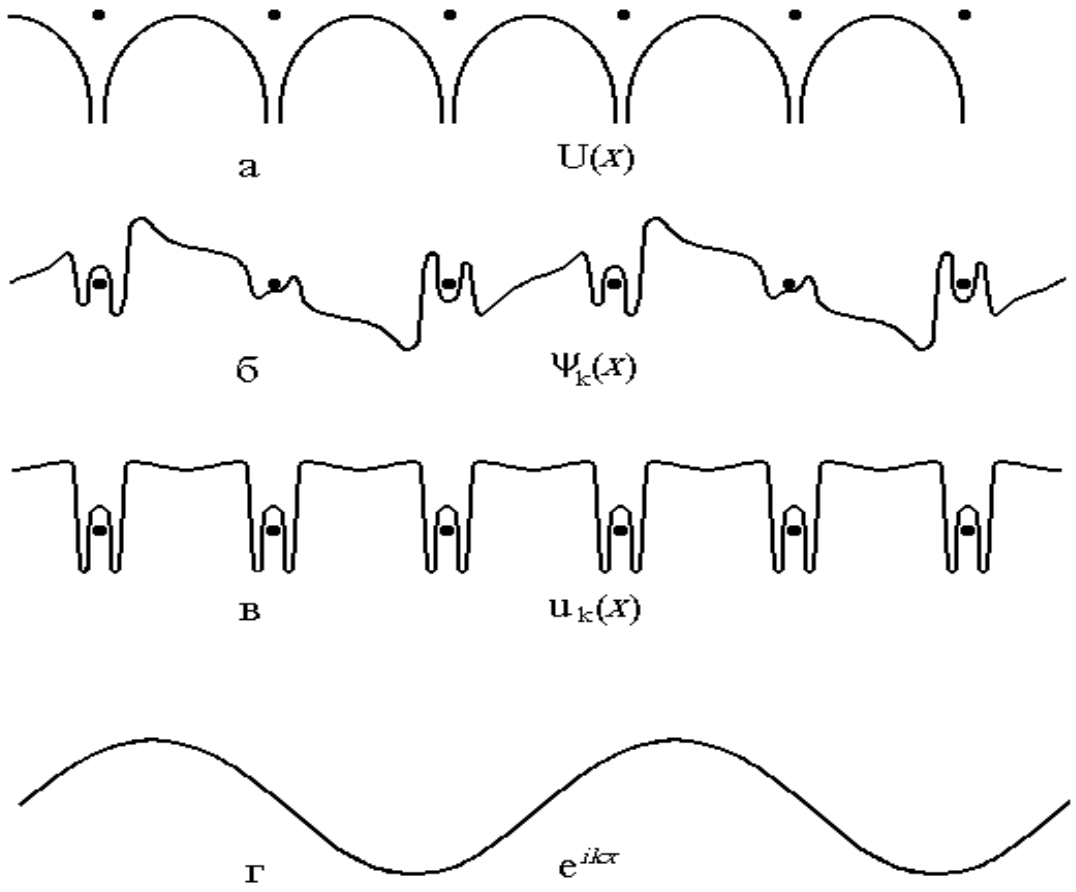


Рис. 2.4 Схематическое изображение электронных волновых функций в кристалле

В квадратных скобках формулы (2.44) стоит функция, удовлетворяющая требованиям теоремы Блоха: она является периодической с периодом a, т.к. равна произведению двух периодических функций с тем же периодом. Функция $e^{i\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)x}$ описывает плоскую волну, но с другим волновым вектором, отличающимся на величину $\frac{2\pi}{a}$. Таким образом, одно и то же стационарное состояние электрона в кристаллическом периодическом поле может быть описано как волновой функцией $\psi_{n,k}(x)$ с волновым

числом k , так и волновой функцией $\psi_{n,k+\frac{2\pi}{a}}(x)$ с волновым числом $k+\frac{2\pi}{a}$ и другим блоховским множителем. Аналогичные результаты получатся, если k изменить на величину $\frac{2\pi n}{a}$, где n - любое целое число.

Для одномерной цепочки атомов величина $\frac{2\pi}{a}$ совпадает с размером первой зоны Бриллюэна в обратном пространстве. Если ограничиться рассмотрением волновых чисел в пределах первой зоны Бриллюэна, т.е. в интервале от $-\frac{2\pi}{a}$ до $+\frac{2\pi}{a}$, то этот набор k исчерпает все физически различные значения волновых чисел в кристалле.

2.4 Модель Кронига-Пенни

Теорема Блоха позволяет аналитически решить задачу об электроне в периодическом поле кристаллической решетки в приближении слабой связи при некоторых упрощающих предположениях. Основная трудность в решении уравнения (2.1) связана с невозможностью точно записать вид функции U(**r**). Поэтому часто периодическую зависимость функции U(**r**) заменяют более простой функцией с точно таким же периодом. В модели Кронига-Пенни ограничиваются рассмотрением одномерной задачи, в которой периодический потенциал заменяется цепочкой прямоугольных потенциальных ям (рис. 2.4). Ширина каждой ямы a, они отделены друг от друга прямоугольными потенциальными барьерами высотой U0 и шириной b. Период повторения ям c = a + b.

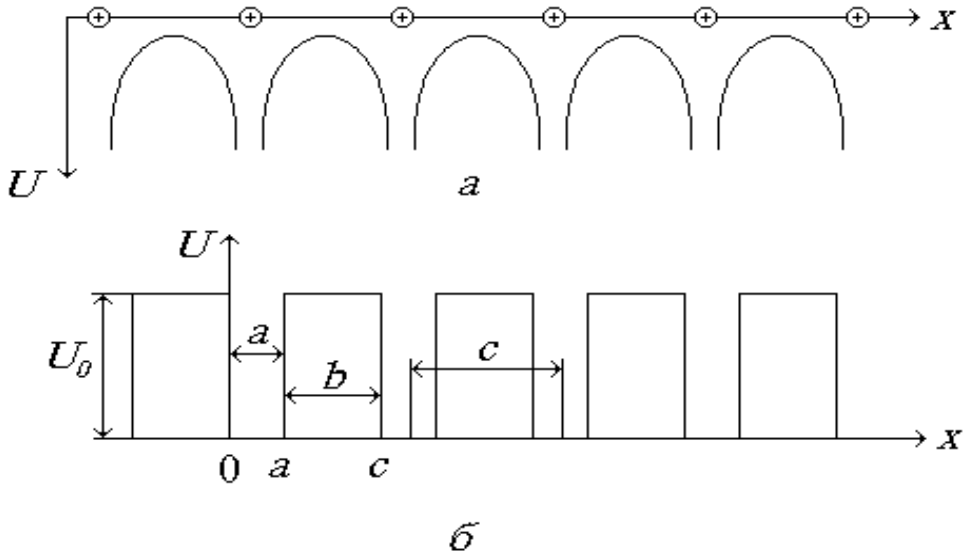


Рис.2.5. Изменение потенциальной энергии электрона:

а - в реальном кристалле; б - в модели Кронига-Пенни

Стационарное уравнение Шредингера будет иметь в этом случае вид

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi(x) = 0 \qquad (2.45)$$

Начало системы координат (точку x = 0) выберем так, чтобы она совпадала с левым краем потенциальной ямы, как это показано на (рис. 2.5,б). Тогда потенциальная функция

$$U(x) = \begin{cases} U_0, a \le x \le a + b \\ 0, 0 \le x \le a \end{cases} \qquad (2.46)$$

В соответствии с теоремой Блоха волновая функция электрона y(x) может быть представлена в виде

$$\psi(x) = U(x)e^{ikx} \qquad (2.47)$$

Индексы n и k упущены для простоты записи. Функция u(x) (блоховский множитель) имеет период с

$U(x) = U(x + nc)$, n = 1, 2, 3, ...

Подставляя (2.47) в уравнение (2.45), получим дифференциальное уравнение для блоховского множителя

$$\frac{d^2U_1(x)}{dx^2} + 2ik\frac{dU_1(x)}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - E_k]U_1(x) = 0 \qquad (2.48а)$$

для электронов, находящихся внутри потенциальных ям, и

$$\frac{d^2U_2(x)}{dx^2} + 2ik\frac{dU_2(x)}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - E_k - U_0]U_2(x) = 0 \qquad (2.48б)$$

для электронов, находящихся вне потенциальных ям. В этих уравнениях E_k - кинетическая энергия электрона

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \qquad (2.49)$$

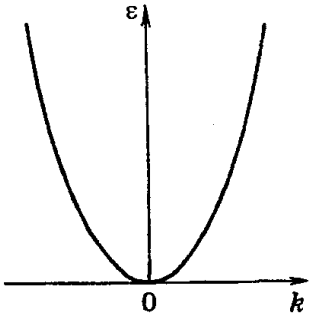


График зависимости энергии частицы ε от модуля волнового вектора **k**, т. е. график функции ε(k)называется дисперсионной кривой. В

приближении свободных электронов дисперсионная кривая имеет вид, показанный на (рис.2.6).

рис.2.6

Значения энергии образуют квазинепрерывную последовательность. Следовательно, график ε(k) состоит из дискретных точек. Однако эти точки расположены так густо, что зрительно сливаются в сплошную кривую.

Общее решение уравнения для электронов внутри потенциальных ям может быть записано в виде:

$$U_1(x) = Ae^{[i(\alpha - k)x]} + Be^{[-i(\alpha + k)x]} \quad (2.50)$$

где a - некоторый параметр, который может быть найден подстановкой решения в виде (2.50) в исходное уравнение (2.48а). Эта подстановка приводит к следующему значению α:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.\ 51)$$

В области вне потенциальных ям при условии, что высота потенциального барьера U_0 выше полной энергии электрона E, решение уравнения (2.48б) имеет вид

$$U_2(x) = Ce^{[i(\beta - ik)x]} + De^{[-i(\beta + ik)x]} \quad (2.52)$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2.53)$$

Постоянные A, B, C и D находятся как обычно из граничных условий. Граничные условия требуют, чтобы функция u(x) и ее первая производная в местах скачков потенциала, т. е. на стенках потенциальных ям, были непрерывны. Эти требования приводят к следующей системе уравнений:

$$U_1(0) = U_2(0);$$

$$\frac{dU_1(0)}{dx} = \frac{dU_2(0)}{dx};$$

$$U_1(a) = U_2(a);$$

$$\frac{dU_1(a)}{dx} = \frac{dU_2(a)}{dx}. \qquad (2.54)$$

Система уравнений (2.54) после подстановки в нее функций $U_1(x)$ и $U_2(x)$, согласно равенствам (2.48а) и (2.48б), преобразуется в систему линейных однородных алгебраических уравнений, в которых неизвестными являются коэффициенты A, B, C и D. Определитель этой системы будет равен нулю (только при этом условии система линейных однородных уравнений имеет отличные от нуля решения), если выполняется следующее равенство:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\,\mathrm{sh}(\beta b)\sin(\alpha a) + \mathrm{ch}(\beta b)\cos(\alpha a) - \cos k(a + b) = 0 \qquad (2.55)$$

Выражение (2.55) можно значительно упростить, если допустить, что ширина барьера стремится к нулю $(b \to 0)$, а его высота - к бесконечности

$(U_0 \to \infty)$, но таким образом, чтобы произведение $U_0 b$ оставалось постоянным $(U_0 b = const)$. При этих условиях выражение (2.55) преобразуется к виду:

$$p\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \qquad (2.56)$$

где

$$p = \frac{2ma}{\hbar^2} U_0 b \qquad (2.57)$$

Поскольку a - параметр, определяемый энергией E электрона, а k - волновой вектор электрона, то выражение (2.56) представляет зависимость E(k), т. е. дисперсионное соотношение для электрона в кристаллической решетке. Это дисперсионное соотношение можно записать в явном виде, решив уравнение (2.56) относительно a при фиксированном значении параметра p.

2.5 Энергетические зоны в модели Кронига-Пенни

Найдем в явном виде дисперсионное соотношение для электрона в периодическом кристаллическом поле. Исследуя выражение (2.56) находим, что волновое число k может быть вещественным только при условии, что значения левой части этого равенства находятся в интервале от -1 до +1. Зависимость левой части уравнения (2.56) от a для параметра p = 2 приведен на (рис. 2.7). Заштрихованные участки соответствуют запрещенным значениям параметра a и, следовательно, энергии электрона в кристалле. Этот результат получен только на основании теоремы Блоха, условием применимости которой является единственное требование периодичности потенциала в стационарном уравнении Шредингера для электрона в

кристалле. Таким образом, наличие периодического потенциала приводит к появлению для энергии электрона таких интервалов, для которых нет волнового решения, соответствующего вещественным значениям волнового числа электрона. Результатом этого является чередование разрешенных и запрещенных зон энергии для электрона в кристалле.

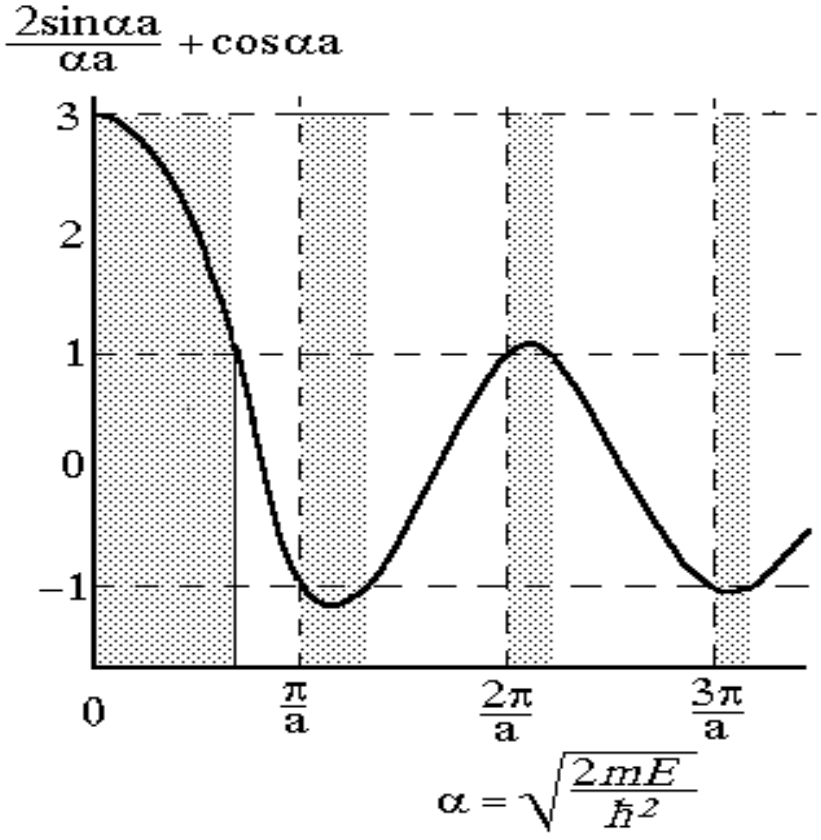


рис. 2.7

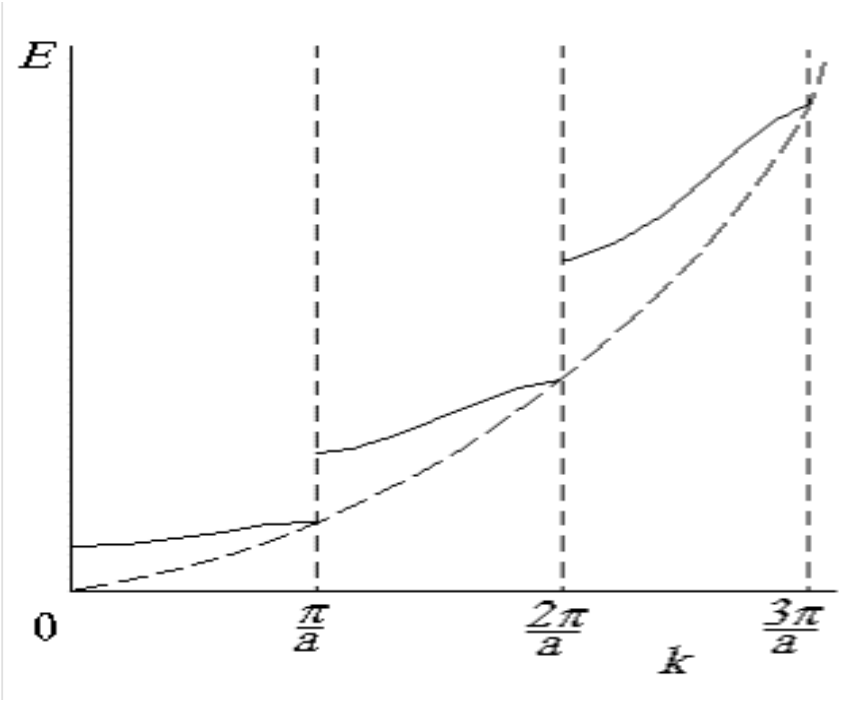


рис. 2.8. Зависимость энергии электрона от волнового числа для p=2 и p=0 (штриховая линия)

На рис. 2.8 приведено дисперсионное соотношение для энергии электрона в кристалле. Видно, что зависимость E(k)претерпевает разрывы в точках, где $k = \frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, \frac{3\pi}{a}$ и т. д.

Если параметр p = 0, согласно равенству (2.56) $\alpha = k$ и $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$.

Последнее равенство соответствует дисперсионному соотношению для свободного электрона. На рис. 2.8 это дисперсионное соотношение изображено штриховой линией.

Поскольку, как подчеркивалось выше, все физически различимые значения волнового числа лежат в пределах первой зоны Бриллюэна, которая в одномерном случае ограничена интервалом значений волнового числа от

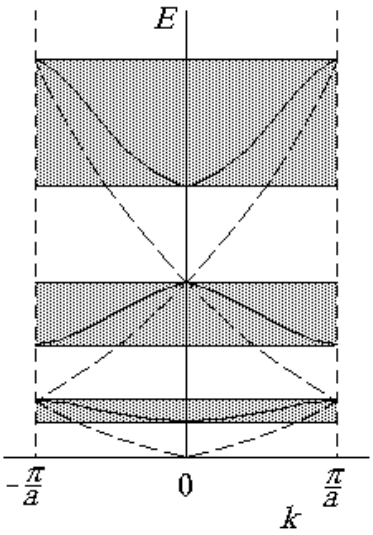


рис.2.9. энергия электрона как функция волнового числа в схеме приведенных зон Бриллюэна

$-\frac{\pi}{a}$ до $+\frac{\pi}{a}$, целесообразно перейти от представления расширенных зон Бриллюэна (рис. 2.8) к представлению приведенных зон Бриллюэна (рис. 2.9). Волновые функции, соответствующие вещественным k, могут быть построены только для заштрихованных областей энергии электрона. Эти области представляют собой разрешенные энергетические зоны, которые отделены друг от друга зонами (щелями) запрещенных энергий.

Предел дает дискретный ряд уровней:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \quad (2.58)$$

которые совпадают с полученными в первой главе результатами для частицы в одномерной прямоугольной потенциальной яме. Энергия электронов в периодическом поле кристалла претерпевает разрыв на границах зон Бриллюэна, для которых $k = \frac{n\pi}{a}$. Физическая природа разрывов связана с

отражением электронных волн от атомных плоскостей кристаллической решетки. Действительно, с учетом того, что $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, условие, при котором происходит нарушение непрерывности функции E(k),

может быть записано в виде $2a = n\lambda$, что совпадает с условием Вульфа-Брэгга при угле падения волн 900.

2.6 Заполнение энергетических зон электронами.Металлы, диэлектрики и полупроводники

Физически происхождение зонной структуры в кристалле связано с образованием кристалла из N атомов, каждый из которых в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром.

Мы рассмотрим образование энергетических зон на примере воображаемого процесса образования кристалла лития (щелочной металл) путем последовательного добавления атомов.



Рис. 2.10. схемы энергетических уровней двух изолированных атомов

Если атомы расположены далеко друг от друга (изолированы), то схемы их энергетических уровней будут совершенно одинаковы: два электрона с различной ориентацией спинов на уровнях 1s и по одному электрону на уровнях в 2s (рис.2.10).

При сближении двух атомов на расстояние, где их взаимодействием уже нельзя пренебречь, энергетическая схема должна измениться: иначе мы придем в противоречие с принципом Паули. Так при неизменной

энергетической схеме на уровне 1s было бы уже по два электрона в одном квантовом состоянии: два со спином вверх и два со спином вниз. Принцип Паули приводит к появлению новых состояний: энергетические уровни расщепляются на два подуровня. Теперь на подуровнях 1s, в полном соответствии с принципом Паули, разместились четыре электрона, по одному в каждом квантовом состоянии.

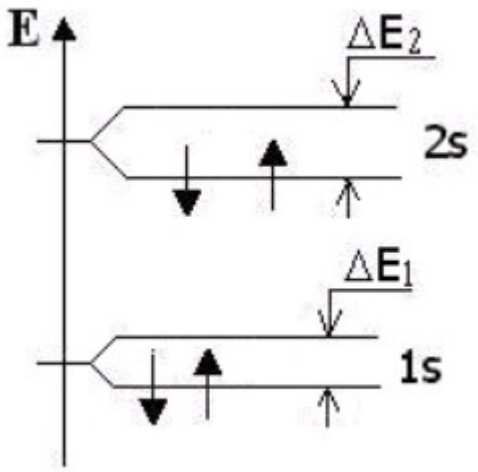


Рис. 2.11энергетическая схема системы из двух атомов

Верхний подуровень 2s оказался свободным (рис. 2.11). Величина расщепления уровней ΔE зависит от расстояния между атомами. При сближении атомов ΔE растет.

Величина ΔE1 < ΔE2, так как в состоянии 1s электроны сильнее связаны с ядром, чем в состоянии 2s.Добавим в наш кристалл еще один атом.

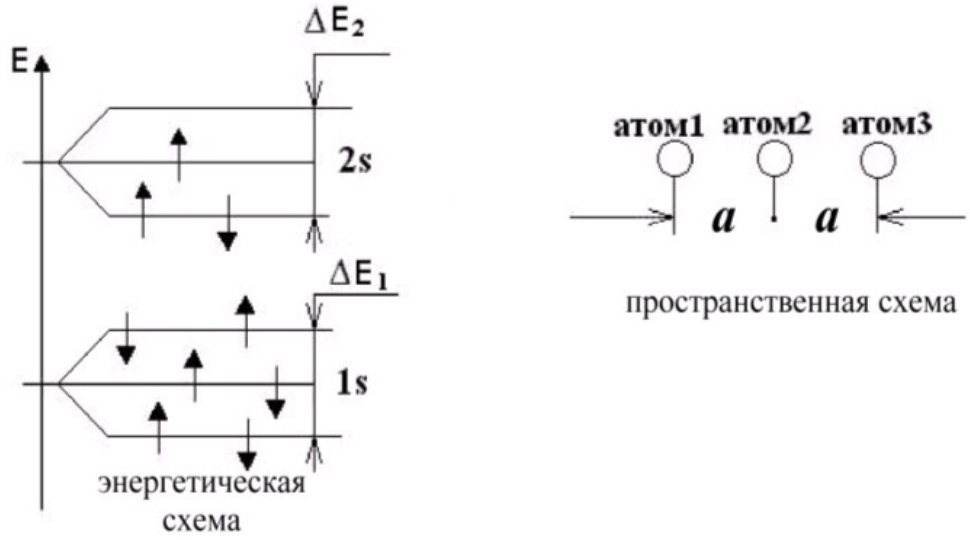


Рис. 2.12 энергитическая и пространственная схемы системы из трёх атомов

Как видно из пространственной схемы, изображенной на рис. 2.12, минимальное расстояние между атомами - постоянная кристаллической решетки a - осталось неизменным. Значит величина расщепления (ΔE1 и ΔE2) будет той же самой, как и для системы из двух атомов (ΔE зависит от минимального расстояния между атомами). Третий энергетический уровень расположился между двумя крайними.

Продолжая добавлять в нашу систему атомы и рассуждая аналогично, мы придем к выводу, что для системы из N атомов каждый из уровней изолированного атома расщепляется на N подуровней (рис. 2.13). При этом величина расщепления ΔE не будет зависеть от числа атомов, так как минимальное расстояние между атомами в кристалле остается неизменным. Следовательно, расстояние соседними подуровнями будет уменьшаться с ростом N - числа атомов в кристалле. Число атомов N имеет порядок числа Авогадро NA = 6,02·10231/моль.

Максимальное расщепление уровней ΔE по порядку величины составляет 1 эВ.

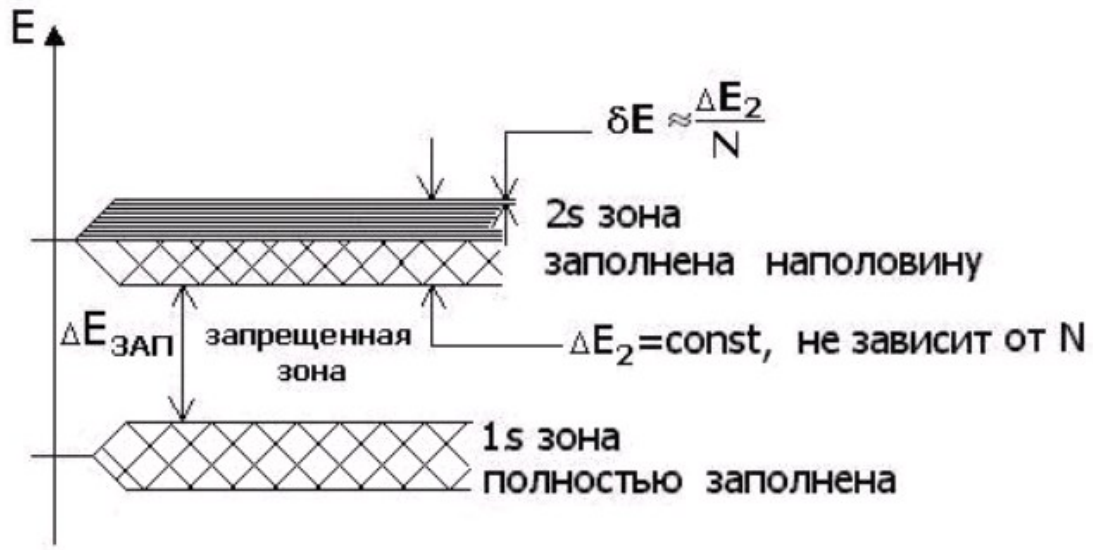


Рис.2.13. Энергетическая схема системы, состоящей из N атомов лития

Это очень малая величина по сравнению с величиной kT - добавкой энергии, которую в среднем получает электрон при нагревании. Так, при температуре , что почти на два десятка порядков больше чем δE. Поэтому можно считать, что энергия в такой системе очень близко расположенных подуровней меняется почти непрерывно (квазинепрерывно). Систему подуровней называют разрешенной зоной. В кристалле лития образовалось две разрешенных зоны: из 1s и 2s уровней изолированного атома. Зона, получившаяся из 1s уровня, полностью заполнена. Зона, образовавшаяся из валентного 2s уровня, заполнена наполовину. Между этими зонами находится интервал энергий, запрещенных для электронов: это - запрещенная зона, ее ширину мы обозначаем $\Delta E_{зап}$.

Нетрудно понять, что кристалл с подобной зонной схемой (рис. 2.13) будет хорошо проводить электрический ток: электроны наполовину заполненной зоны могут под действием внешнего электрического поля увеличивать свою энергию квазинепрерывным образом . Увеличение энергии при приложении внешнего электрического поля связано с возникающим упорядоченным движением электронов - электрическим током. Все металлы хорошо проводят электрический ток, так как имеют энергетическую схему подобную, только что рассмотренной схеме кристалла лития (рис. 2.13).

Диэлектрики и полупроводники.

На (рис. 2.14) валентная зона полностью заполнена. Следующая зона свободна. Проводимость вещества с подобной зонной схемой зависит от ширины запрещенной зоны ΔЕзап и температуры Т.

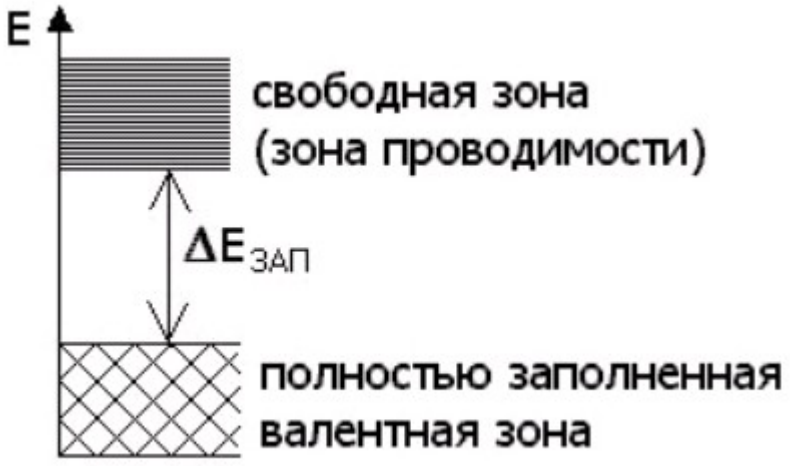


Рис. 2.14

При ΔЕзап ≤ 3 эВ вещество относят к полупроводникам, при более широкой запрещенной зоне - к диэлектрикам (изоляторам). Резкой границы между этими классами веществ нет. При Т = 0 (и отсутствии других внешних

воздействий) кристаллы с подобной зонной схемой проводить электрический ток не будут (если ΔЕзап ≠ 0). Объясняется это тем, что слабое внешнее электрическое поле не сможет перевести электроны в свободную зону, поэтому, несмотря на приложенное внешнее поле, электроны под его воздействием не начнут упорядоченного движения.

У полупроводников ΔЕзап ≤ 3 эВ и при комнатной температуре энергии теплового движения оказывается достаточной, чтобы перевести некоторую малую часть электронов в свободную зону. Там электроны могут увеличивать свою энергию под действием слабого внешнего электрического поля на любую малую величину. Возникает упорядоченное движение зарядов - электрический ток.

Электроны, переброшенные внешним воздействием в свободную зону называют электронами проводимости, а свободная зона называется зоной проводимости.

Если ΔЕзап = 0, то будет безщелевой полупроводник. При больших значениях ΔЕзап (≥ 5 эВ) кристалл будет диэлектриком (изолятором). Если полностью заполненная валентная зона частично перекрывается со свободной зоной, то вещество называется полуметаллом (рис. 2.15).

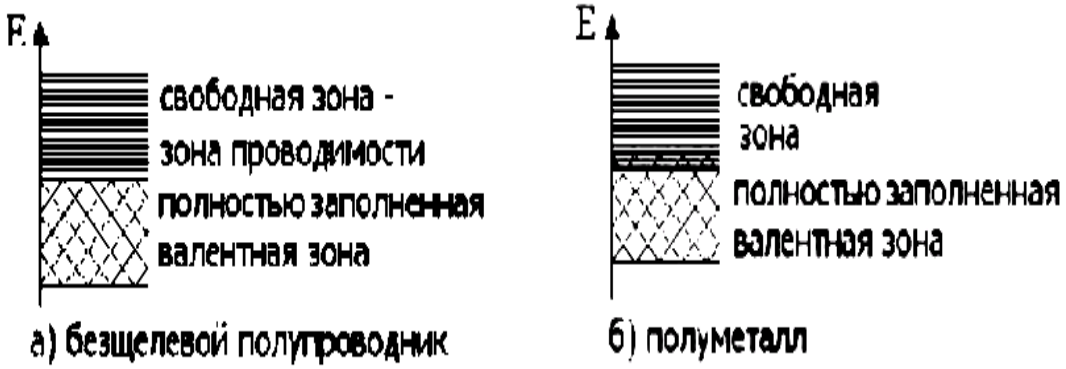


Рис. 2.15

Зонные схемы металла, полупроводника и диэлектрика(рис. 2.16).

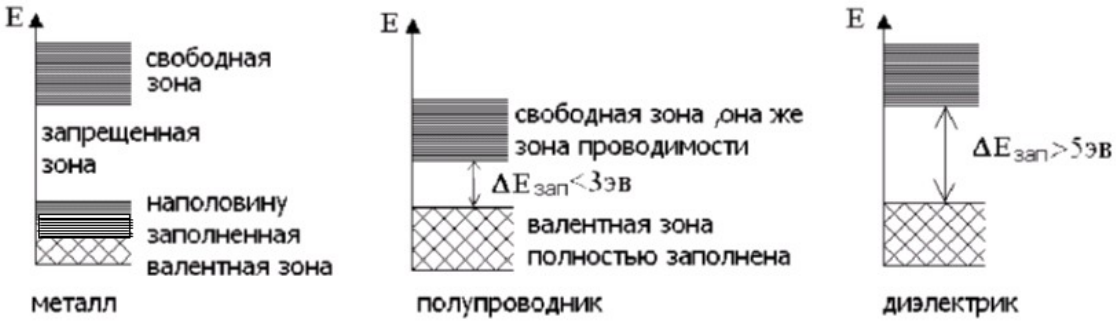


Рис. 2.16

2.7 Эффективная масса электрона в кристалле и ее физический смысл

Особенности движения электронов в кристалле обусловлены их взаимодействием с кристаллической решеткой. Оказывается, что движение отдельного электрона в кристалле можно описывать тем же уравнением, что и для свободной частицы, т.е. в виде второго закона Ньютона, в котором учитываются только внешние по отношению к кристаллу силы.

Рассмотрим движение электрона в кристалле под действием внешнего электрического поля. Внешнее электрическое поле приводит к увеличению скорости электрона и, следовательно, его энергии. Поскольку электрон в кристалле - это микрочастица, описываемая волновой функцией, то энергия электрона зависит от его волнового вектора.

Зависимость между этими двумя характеристиками электрона в кристалле определяется дисперсионным соотношением, которое в свою очередь зависит от строения энергетических зон. Поэтому при расчете движения электрона в кристалле необходимо исходить из закона дисперсии.

Свободный электрон описывается монохроматической волной де Бройля и электрон в этом состоянии нигде не локализован. В кристалле же электрону необходимо сопоставить группу волн де Бройля с различными

значениями частотw и волновых векторов **k**. Центр такой группы волн перемещается в пространстве с групповой скоростью

$$v_{\text{гр}} = \left\{\frac{\partial w}{\partial k_x}, \frac{\partial w}{\partial k_y}, \frac{\partial w}{\partial k_z}\right\} \quad (2.59)$$

Эта групповая скорость соответствует скорости перемещения электрона в кристалле.

Задачу о движении электрона будем решать для одномерного случая. Увеличение энергии электрона dE под действием внешней силы F равно элементарной работе dA, которую совершает внешняя сила за бесконечно малый промежуток времени dt:

$$dE = dA = Fdx = Fv_{\text{гр}}dt \quad (2.60)$$

Учитывая, что для электрона как микрочастицы $W = \frac{E}{\hbar}$, имеем следующее выражение для групповой скорости

$$v_{\text{гр}} = \frac{dw}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk} \quad (2.61)$$

Подставляя полученное выражение для групповой скорости в формулу (2.60), получим

$$dE = \frac{F}{\hbar}\frac{dE}{dk}dt \quad (2.62)$$

Отсюда

$$\frac{d}{dt}(\hbar k) = F \quad (2.63)$$

Распространяя этот результат на трехмерный случай, получим векторное равенство:

$$\frac{d}{dt}(\hbar k) = F \quad (2.64)$$

Как видно из этого равенства, величина ħkдля электрона в кристалле изменяется со временем под действием внешней силы точно так же, как импульс частицы в классической механике $\frac{dp}{dt} = F$. Несмотря на это, ħknельзя отождествить с импульсом электрона в кристалле, поскольку компоненты вектора k определены с точностью до постоянных слагаемых вида $\frac{2\pi}{a} n_i$ (здесь a - параметр кристаллической решетки, n_i=1, 2, 3, ...). Однако в пределах первой зоны Бриллюэна *ħk*обладает всемисвойствами импульса. По этой причине величину ħk называют **квазиимпульсом** электрона в кристалле.

Вычислим теперь ускорение a, приобретаемое электроном под действием внешней силы F. Ограничимся, как и в предыдущем случае, одномерной задачей. Тогда

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt} \quad (2.65)$$

При вычислении ускорения учтено, что энергия электрона является функцией времени $E = E[k(t)]$. Учитывая, что $\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$, получим

$$a = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}F \qquad (2.66)$$

Сравнивая выражение (2.66) со вторым законом Ньютона, видим, что электрон в кристалле движется под действием внешней силы так, как двигался бы под действием той же силы свободный электрон, если бы он обладал массой

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)} \qquad (2.67)$$

Величина m* называется **эффективной массой электрона в кристалле**.

Эффективная масса электрона никакого отношения к массе свободного электрона не имеет. Она является характеристикой системы электронов в кристалле в целом. Вводя понятие эффективной массы, мы реальному электрону в кристалле, связанному взаимодействиями с кристаллической решеткой и другими электронами, сопоставили некую новую свободную “микрочастицу”, обладающую лишь двумя физическими параметрами реального электрона - его зарядом и спином. Все остальные параметры - квазиимпульс, эффективная масса, кинетическая энергия и т.д. - определяются свойствами кристаллической решетки. Такую частицу часто называют квазиэлектроном**,** электроном-квазичастицей**,** носителем отрицательного заряда или носителем заряда n-типа, чтобы подчеркнуть ее отличие от реального электрона.

Особенности эффективной массы электрона связаны с видом дисперсионного соотношения электрона в кристалле (рис.2.17).

Для электронов, располагающихся у дна энергетической зоны, дисперсионное соотношение можно приблизительно описать параболическим законом

$$E = E_{min} + Ck^2, C > 0 \quad (2.68)$$

Вторая производная $\frac{d^2E}{dk^2} = 2C > 0$, следовательно, эффективная масса положительная. Такие электроны ведут себя во внешнем электрическом поле подобно свободным электронам: они ускоряются под действием внешнего электрического поля. Отличие таких электронов от свободных состоит в том, что их эффективная масса может существенно отличаться от массы свободного электрона.

Для многих металлов, в которых концентрация электронов в частично заполненной зоне мала и они располагаются вблизи ее дна, электроны проводимости ведут себя подобным образом. Если к тому же эти электроны слабо связаны с кристаллом, то их эффективная масса незначительно отличается от массы покоя реального электрона.

Для электронов, находящихся у вершины энергетической зоны (рис.2.17), дисперсионное соотношение можно приблизительно описать параболой вида

$$E = E_{max} - D\left(\frac{\pi}{a} - k\right)^2, D > 0 \quad (2.69)$$

и эффективная масса является величиной отрицательной. Такое поведение эффективной массы электрона объясняется тем, что он при своем

движении в кристалле обладает не только кинетической энергией поступательного движения Ек, но и потенциальной энергией его взаимодействия с кристаллической решеткой U. Поэтому часть работы А внешней силы может перейти в кинетическую энергию и изменить ее на величину DEк, другая часть - в потенциальную DU:

$$A = \Delta E_k + \Delta U \quad (2.70)$$

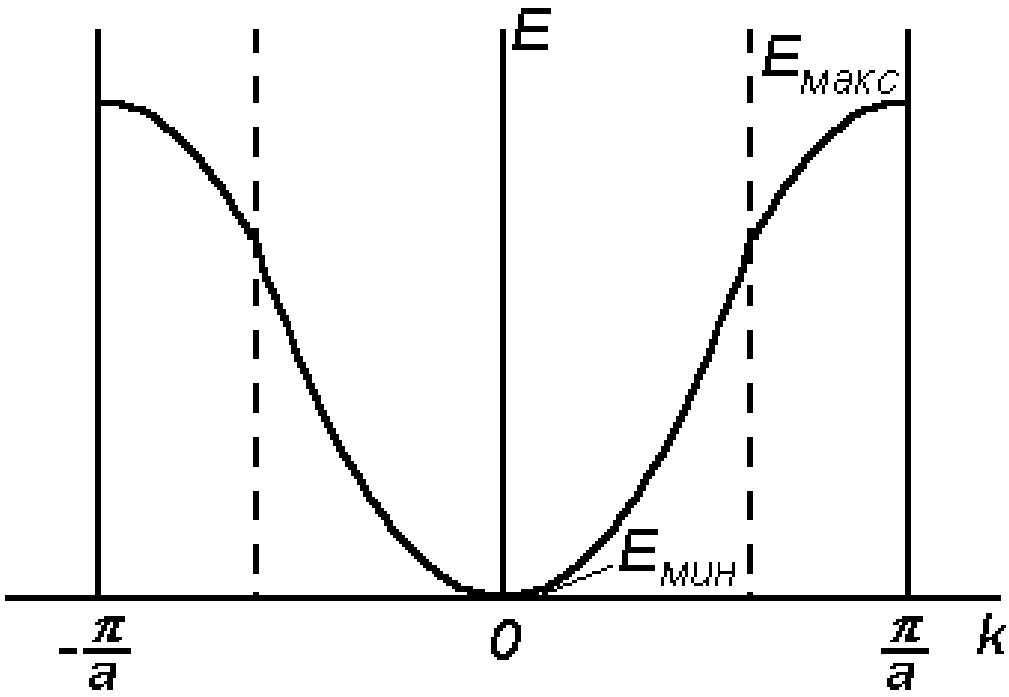


рис. 2.17. Закон дисперсии для электрона в кристалле

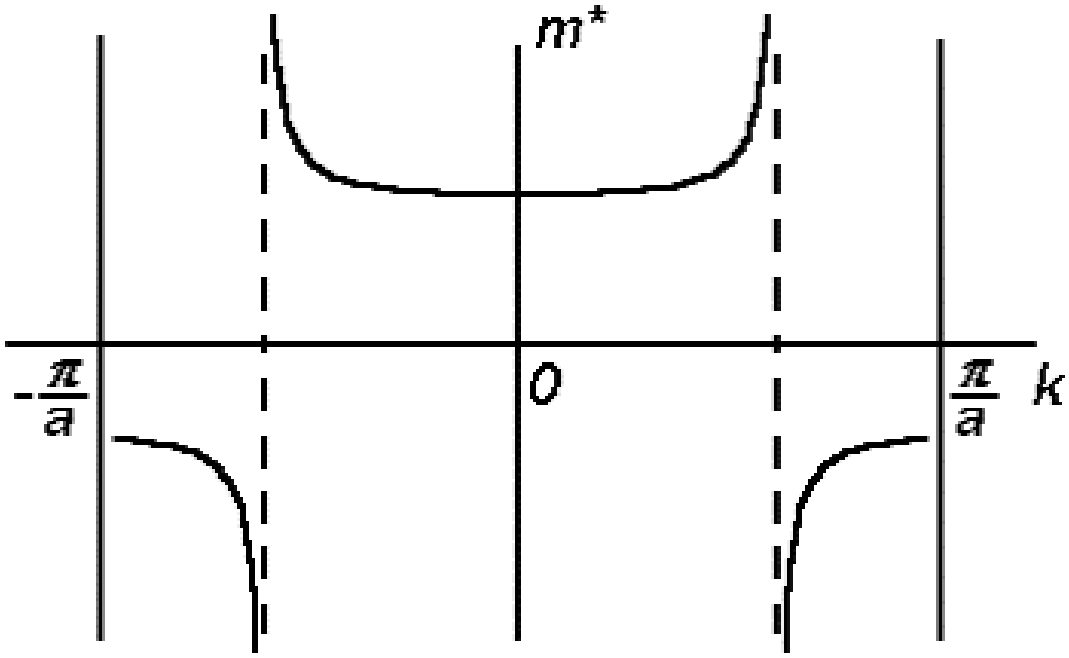


рис. 2.18. зависимость эффективной массы электрона от волнового числа

Если при движении электрона в потенциальную энергию переходит не только вся работа внешней силы, но и часть кинетической энергии, имевшейся у электрона (DEк < 0), то его скорость будет уменьшаться. В этом случае электрон ведет себя как частица с отрицательной эффективной массой. В случае, когда вся работа внешней силы переходит в потенциальную энергию (DEк = 0), то приращения кинетической энергии и скорости не происходит. Электрон ведет себя как частица с бесконечно большой эффективной массой. Бесконечно большой эффективной массой обладает электрон в точках перегиба дисперсионной кривой, которые на (рис. 2.18) обозначены штриховыми линиями. Схематически зависимость эффективной массы электрона от его волнового числа показана на (рис. 2.18).

Глава 3. Решение задач

Задача №1

Показать, что решетка, обратная простой кубической решетке с параметром a, есть также простая кубическая решетка. Вычислить постоянную обратной решетки и объем v' первой зоны Бриллюэна.

Решение:

Запишем базисные векторы простой кубической решетки:

$\overrightarrow{a_1} = a \cdot \vec{i}$; $\overrightarrow{a_2} = a \cdot \vec{j}$; $\overrightarrow{a_3} = a \cdot \overrightarrow{k_0}$;

и объем элементарной ячейки:

$v = (\overrightarrow{a_1}[\overrightarrow{a_2} \cdot \overrightarrow{a_3}]) = a^3$.

Векторы примитивных трансляций обратной решетки можно определить по формулам:

$$\vec{A} = 2\pi\overrightarrow{b_1} = 2\pi\frac{[\overrightarrow{a_2}\cdot\overrightarrow{a_3}]}{v} \quad ;$$

$$\vec{B} = 2\pi\overrightarrow{b_2} = 2\pi\frac{[\overrightarrow{a_3}\cdot\overrightarrow{a_1}]}{v} \quad ;$$

$$\vec{C} = 2\pi\overrightarrow{b_1} = 2\pi\frac{[\overrightarrow{a_2}\cdot\overrightarrow{a_3}]}{v} \quad ;$$

Отсюда:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\vec{i} \quad ;$$

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{a}\vec{j} \quad ;$$

$$\vec{C} = \frac{2\pi}{a}\overrightarrow{k_0} \quad ;$$

Т. е постоянная обратной решетки равна $\frac{2\pi}{a}$

и объем элементарной ячейки:

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{v} \quad .$$

Первая зона Бриллюэна есть ячейка Вигнера-Зейтца в обратной решетке. В данном случае это параллелепипед, ограниченный плоскостями, перпендикулярными к следующим 6 векторам:

$$\pm\frac{1}{2}\vec{A} = \pm\frac{\pi}{a}\vec{i} \quad ;$$

$\pm\frac{1}{2}B = \pm\frac{\pi}{a}\vec{j}$;

$\pm\frac{1}{2}\vec{C} = \pm\frac{\pi}{a}\overrightarrow{k_0}$.

Объем зоны Бриллюэна равен $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$.

Задача №2

Вычислить объем первой зоны Бриллюэна и плотность квантовых состояний для электронов в простой энергетической зоне кристалла, имеющего: а). ОЦК решетку; б) ГЦК решетку. Длина ребра элементарного куба равна а.

Решение:

а) Векторы примитивных трансляций обратной решетки есть:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \overrightarrow{k_0})$$

$$\vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \overrightarrow{k_0})$$

где $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\overrightarrow{k_0}$-орты осей, направленных вдоль ребер элементарного куба.

Поэтому объем первой зоны Бриллюэна равен:

$$v' = (\vec{A}[\vec{B} \cdot \vec{C}]) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 (\vec{i} + \vec{j})[(\vec{j} + \overrightarrow{k_0})(\vec{i} + \overrightarrow{k_0})] = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \cdot 2.$$

В кристалле единичного объема на один волновой векор в $\vec{k}$ - пространстве приходится объем $v_1 = (2\pi)^3$.

Плотность квантовых состояний электронов в простой энергетической зоне равна удвоенной плотности волновых векторов в первой зоне Бриллюэна:

$$Z = \frac{(2\pi)^3 \cdot 2}{a^3 \cdot (2\pi)^3} \cdot 2 = \frac{4}{a^3}$$

б) $v' = 4 \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$; $Z = \frac{8}{a^3}$.

Задача №3

Получить уравнение для энергетического спектра электрона, движущегося в периодическом поле одномерного кристалла, если потенциальная энергия апроксимируется рядом чередующихся прямоугольных потенциальных ям и барьеров (модель Кронига — Пенни):

$$V(x+nd)=\begin{cases}0, 0<x<a\\ V_0, a<x<d\end{cases},$$

где a-ширина ямы, d=a+b, b- ширина барьера, причем энергия электрона меньше высоты потенциального барьераV_0, n=0, ±1, ±2, …

Решение:

Волновая функция электрона равна

$\psi_k(x)=U_k(x)e^{ikx}$, где

$$U_k=(x+d)=U_k(x).$$

Запишем уравнение Шредингера для стационарных состояний:

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

Подставим $\psi_k(x)$в уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$\frac{d^2\psi_k(x)}{dx^2}+\frac{2m_0}{\hbar}[\varepsilon-V(x)]\psi_k(x)=0,$$

получим:

$$\frac{d^2U_k(x)}{dx^2} + 2ik\frac{dU_k(x)}{dx} + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(\varepsilon - V - \frac{\hbar^2k^2}{2m_0}\right)U_k(x) = 0$$

.

Решение этого уравнения имеет вид:

$U_k(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}$, при $0 < x < a$, $\alpha^2 = \frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2}$;

$U_k(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + Be^{-(\beta+ik)x}$, при $a < x < a + b$, $\beta^2 = \frac{2m_0(V_0-\varepsilon)}{\hbar^2}$.

Постоянные A, B, C, D выбираются так , чтобы функция $U_k(x)$ и ее производная $\frac{dU_k}{dx}$ были непрерывны при x=0 и x=a. Тогда для постоянных A, B, C, D получим систему четырех линейных однородных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} A + B - C - D - 0, \\ Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} - Ce^{(\beta-ik)b} + De^{-(\beta+ik)b} = 0, \\ i(\alpha-k)A - i(\alpha+k)B - (\beta-ik)C + (\beta+ik)D = 0, \\ i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha+k)Be^{-i(\alpha+k)a} - (\beta-ik)Ce^{(\beta-ik)b} + \\ +(\beta+ik)De^{-(\beta+ik)b} = 0. \end{cases}$$

При записи 2-го и 4-го уравнений принято во внимание условие периодичности $U_k(a) = U_k(-b)$, $\left(\frac{dU_k}{dx}\right)_a = \left(\frac{dU_k}{dx}\right)_{-b}$.

Эта система уравнений имеет нетривиальные решения лишь в том случае, когда $\Delta = 0$, т. е.

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ e^{i(\alpha-k)a} & e^{-i(\alpha+k)a} & -e^{(\beta-ik)b} & -e^{-(\beta+ik)b} \\ i(\alpha-k) & -i(\alpha+k) & -(\beta-ik) & (\beta+ik) \\ i(\alpha-k)e^{i(\alpha-k)a} & -i(\alpha+k)e^{-i(\alpha+k)a} & -(\beta-ik)e^{(\beta-ik)b} & (\beta+ik)e^{-(\beta+ik)b} \end{vmatrix} = 0$$

Отсюда находим уравнение для энергетического спектра электрона $(\varepsilon < V_0)$:

$$\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\,\mathrm{sh}\,\beta b \sin\alpha a + \mathrm{ch}\,\beta b \cos\alpha a = \cos k(a+b)$$

.

.

Заключение

Развитие физики твердого тела и зонной теории привело к появлению новых научно-технических направлений (полупроводниковая электроника, микроэлектроника, оптоэлектроника), достижения которых сейчас широко известны (разнообразные миниатюрные полупроводниковые приборы; тонкопленочные структуры; устройства, использующие одновременно свойства металлов, полупроводников и диэлектриков; твердотельные лазеры; оптические, электрические и магнитные устройства памяти). Без этих устройств нельзя представить себе современные компьютеры и другие приборы для обработки и отображения информации.

Зонная теория исходит из предположений: а) потенциал кристаллической решётки строго периодичен; б) взаимодействие между

свободными электронами может быть сведено к одноэлектронному самосогласованному потенциалу, а оставшаяся часть рассмотрена методом теории возмущений; в) взаимодействие с фононами слабое и может быть рассмотрено по теории возмущений. В неупорядоченных системах условие а) не выполняется. Однако т. к. размытие атомных уровней связано с перекрытием волновых функций соседних атомов, то и в неупорядоченных средах, в т. ч. в жидкостях, образуются разрешённые зоны и квазизапрещённые, с резко пониженной плотностью состояний. В неупорядоченных средах имеются два типа состояний электрона - локализованные и делокализованные. Локализация, связанная с разупорядочением решётки, наз. андерсеновской, а граничная энергия между локализованными и делокализованными состояниями - уровнем локализации. Если уровень Ферми в металле или сильно легированном полупроводнике проходит выше уровня локализации, то их проводимость носит металлический характер.В обратном случае проводимость осуществляется путём активированных перескоков между локализованными состояниями или тепловым забросом электронов выше уровня локализации. Условие б) хорошо выполняется в полупроводниках и диэлектриках с малым числом свободных электронов, когда взаимодействие между ними мало и может быть учтено как электрон-электронное рассеяние. В металлах, где число свободных электронов велико, взаимодействие с основной массой электронов учитывается самосогласованным одноэлектронным потенциалом. Взаимодействие с электронами, находящимися в тонком слое вблизи поверхности Ферми, может быть учтено в рамках теории ферми-жидкости, в которой в качестве элементарных возбуждений рассматриваются заряженные квазичастицы - фермионы, описывающие самосогласованное движение всей системы электродов. Электрон-электронное взаимодействие приводит, как правило, лишь к перенормировке спектра. Исключение составляют кристаллы с узкими зонами, где энергия отталкивания двух электронов на одном узле превышает ширину зоны. Если в таких кристаллах число

электронов равно числу атомов, они являются диэлектриками, даже если число мест в зоне (с учётом спина) больше числа атомов. При изменении ширины разрешённой зоны в результате сближения атомов происходит переход к металлической проводимости (переход Мотта). Вместе с возбуждениями фермиевского типа в многоэлектронной системе в результате электрон-электронного взаимодействия возникают возбуждения - бозоны, не связанные с переносом заряда (плазмоны, спиновые волны). В этих колебаниях могут участвовать электроны и частично заполненных, и полностью заполненных зон. В полупроводниках и диэлектриках в результате взаимодействия электрона зоны проводимости и дырки валентной зоны образуются связанные состояния Ванье - Мотта экситоны. Условие в) выполняется практически во всех металлах, где электрон-фононное взаимодействие ослабляется в результате его экранирования свободными электронами, и во многих полупроводниках. В полярных диэлектриках и полупроводниках с достаточно большой степенью ионной связи и большой эффективной массой носителей последние, поляризуя решётку, образуют автолокализованные состояния - поляроны .

Литература

1) Ашкрофт, Н., Мермин, Н. Физика твердого тела [Текст] М.: Мир, 1979, Т.1

2) Ашкрофт, Н., Мермин, Н. Физика твердого тела [Текст] М.: Мир, 1979, Т.2

3) Бонч-Бруевич, В.Л., Калашников, С.Т. Физика полупроводников [Текст] М.: Наука, С.129-160, 1997

4) Василевский, А.С., Физика твердого тела [Текст] М.: Дрофа, 2010, с. 16

5) Геворкян, Р.Г., Шепель, В.В. Курс общей физики [Текст] М.: Высшая школа, 1972, § 11.

6) Гинзбург, И.Ф., Введение в физику твердого тела [Текст] СПб.: Лань, 2007, с. 214

7) Давыдов, А.С. Теория твердого тела [Текст] М.: Наука, 1976, с. 8−24

8) Детлаф, А.А., Яворский, Б.М. Курс физики [Текст] М.: Высшая школа, 1989, т. 2, § 13.2 − 13.7; т. 3, § 11.1.

9) Епифанов, Г.И., Физика твердого тела [Текст] СПб.: Лань, 2011, т.1, с. 16

10) Займан, Д ж., Принципы теории твердого тела [Текст] пер. с англ., М.: 1974

11) Зейтц, Ф. Современная теория твёрдого тела [Текст] М.-Л.: ГИТТЛ, 1949, с. 15−87

12) Зиненко, В.И., Основы физики твердого тела [Текст] М.: Физматлит, 2001, 336 с.

13) Зисман, Г.А., Тодес, О.М. Курс общей физики [Текст] М.: Наука, 1974, т. 2, §28; т. 3, § 56.

14) Каллуэй, Д ж., Теория энергетической зонной структуры [Текст] пер. с англ., М.: 1969

15) Киттель, Ч., Квантовая теория твердых тел [Текст] пер. с англ., М.: 1967

16) Маделунг, О. Теория твердого тела [Текст] М.: Наука, 1980, с. 72−88

17) Матухин, В. Л., Ермаков, В. Л. Физика твердого тела [Текст] М.: "Лань" 2010, с. 5−23, 32

18) Савельев, И.В. Курс общей физики. Том 3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела [Текст] М.: КноРус, 2012, с. 184

19) Савельев, И.В. Курс общей физики. Книга 5. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц [Текст] М.: АСТ, Астрель, 2006, т. 5, с. 214

20) Свирский, М.С. Электронная теория вещества [Текст] М.: Просвещение, 1980, С.4-42

21) Серова, Ф.Г., Янкина, А.А. Сборник задач по теоретической физике [Текст] М.: Просвещение, 1988, с. 17-18

22) Сирота, И.В. Физика твердого тела. Сборник задач с подробными решениями [Текст] М.: Либроком, 2014, с. 18

23) Трофимова, Т.И. Курс физики [Текст] М.: Высшая школа, 1985, § 71

24) Харрисон, У. А., Электронная структура и свойства твердых тел [Текст] пер. с англ., М.: 1983, т. 1-2

25) Харрисон, У. А., Теория твердого тела [Текст] М.: Мир, 1972, с. 9-16, 69-76

26) Холден, А. Что такое ФТТ. Основы современной физики твердого тела. [Текст] М.: Мир, 1971, с. 74, 199

27) Цидильковский, И. М., Зонная структура полупроводников [Текст] М.:1978, с. 328

28) Шевченко О. Ю., Основы физики твердого тела [Текст] СПбГУ ИТМО:2010, с. 21

Интернет-ресурсы:

1) http://do.gendocs.ru/docs/index-47617.html?page=2
2) http://bog5.in.ua/lection/ftt_lect/lect1_ftt.html
3) http://www.mylect.ru/pravo/obsheepravo/336----2.html?showall=1
4) http://don.on.ufanet.ru/11.html