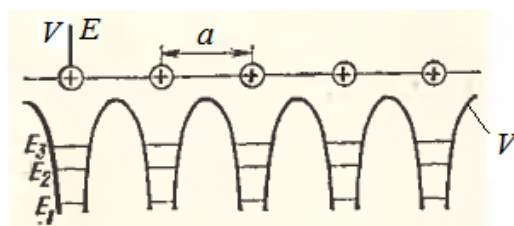


ОСНОВИ НА ЗОННАТА ТЕОРИЯ НА ТВЪРДИТЕ ТЕЛА

1. Уравнение на Шрьодингер за твърдото тяло

Твърдото тяло е съставено от атоми, които са изградени от ядра и електрони. Атомните ядра образуват кристална решетка, която се характеризира с пространствена периодичност, т.к. създава положително периодично потенциално поле.

На фигурата е показана проста схема на линейна кристална решетка от положителни йони, изобразени с \oplus и разположени на разстояние a един от друг, както и създаденият от нея релеф на периодичен потенциал V , изобразен с плътна линия. На фигурата са изобразени с хоризонтални линии по три енергетични нива E_i , $i = 1, 2, 3$, които могат да заемат електроните на всеки атом.



При прилагане на външно електрично поле, кристалната решетка не се деформира, въпреки че атомните ядра са заредени. Това е така, защото силите, задържащи атомните ядра във възлите на кристалната решетка са много по-големи от силите, създаващи външното електрично поле. Електроните, които не са разположени близо до ядрото и затова не се привличат силно от него, могат да се разглеждат като слабо свързани електрони. Това са т. н. валентни електрони, които могат да се движат в твърдото тяло и да създават електричен ток при прилагане на съответното външно въздействие. Количественото описание на този процес е невъзможно, т.к. електроните са заредени частици и при своето движение в твърдото тяло се срещат с други електрони. Между електроните, както е известно, действа електрична сила на отблъскване и така движението на всеки електрон зависи от движенията на окръжаващите го електрони. Затова трябва да се решава не едноелектронна, а многоелектронна задача.

За определяне на стационарните състояния и енергетичния спектър на твърдото тяло, което е съвкупност от огромен брой атомни ядра и електрони, трябва да се реши уравнението на Шрьодингер:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

където \hat{H} е хамилтонянт на кристала, E е енергията на кристала, ψ е собствената вълнова функция на хамилтоняна.

Стойностите на вълновата функция на кристала ψ зависят от координатите на всички електрони r_i и на всички атомни ядра R_α :

$$\psi = \psi(r_1, r_2 \dots r_n, R_1, R_2 \dots R_N).$$

Операторът на Хамилтън включва всички видове енергии и може да се запише така:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez}.$$

където:

а) Кинетичната енергия на електроните е:

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right),$$

където:

$\hbar = h / 2\pi$ е константата на Планк h , разделена на 2π ;
 m е масата на електрона;

$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ е операторът на Лаплас за i -тия електрон.

б) Кинетичната енергия на ядрата е:

$$\hat{T}_z = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right),$$

където:

M_α е масата на ядрото;

$\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2}$ е операторът на Лаплас за α -тото ядро.

в) Потенциалната енергия на взаимодействието на електроните по двойки:

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j, i \neq j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right),$$

където:

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F / m$ е диелектричната константа;

r_{ij} е разстоянието между i -тия електрон и j -тия електрон.

г) Потенциалната енергия на взаимодействието на ядрата по двойки:

$$\hat{U}_z = \hat{U}_z(R_1, R_2 \dots R_N).$$

д) Потенциалната енергия на взаимодействието на електроните с ядрата:

$$\hat{U} = \hat{U}(r_1, r_2 \dots r_n, R_1, R_2 \dots R_N).$$

Броят на независимите променливи в ур. 1 зависи от броя на частиците в кристала, които в $1m^3$ вещество са от порядъка на 10^{29} . Точно решение на такава задача е невъзможно и затова се правят някои опростявания за намиране на приближено решение. В съвременната зонна теория се използват две приближения – адиабатно и едноелектронно.

2. Адиабатно приближение и валентна апроксимация

Разделяме частиците, изграждащи атомите, на два вида: леки – електрони и тежки – атомни ядра. В равновесно състояние средните стойности на кинетичните

енергии на двата вида частици са от един порядък. Тъй като масата на електрона е много по-малка от масата на ядрото: $m \ll M_\alpha$, то скоростта му на движение е много по-голяма от тази на ядрото, приблизително на два порядъка. Затова при всяко изменение на положението на атомните ядра, електроните практически мигновено се преразпределят в новите си положения. Това е основание **да се разглежда движението на електроните в потенциалното поле на неподвижни атомни ядра**. В този случай вълновата функция и енергията на електроните ще са адиабатно изменящи се функции с изменението на координатите на атомните ядра. При движението на ядрата обаче, не трябва да се отчита моментното положение на електроните, а да се разглежда полето, създадено от тяхното средно пространствено разпределение. **Това приближение се нарича адиабатно или приближение на Борн-Опенхаймер.**

Предполага се, че атомните ядра са неподвижни. Тогава координатите им са постоянни и съвпадат с координатите на възлите на кристалната решетка:

$$R_\alpha = R_{\alpha 0} = \text{const}.$$

От това приближение следва, че:

- а) кинетичната енергия на ядрата е нула: $T_z = 0$,
- б) потенциалната енергия на взаимодействието на ядрата по двойки е постоянна и подходящ избор на началото на отчитането ѝ може да я превърне в нула: $U_z = 0$.

От уравнение (1) при направените опростявания се получава уравнението на Шрьодингер за електроните, движещи се в полето на неподвижните ядра:

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j, i \neq j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + U(r_1, r_2 \dots r_n, R_1, R_2 \dots R_N) \right] \psi_e = E_e \psi_e, \quad (2)$$

където E_e е енергията на електроните; ψ_e е вълновата функция на електроните.

За намаляване на променливите в ур. 2 се използва **валентната апроксимация**. Приема се, че всички електрони на атома, освен валентните, заедно с ядрото образуват неподвижен положителен йон. Тогава ур. 2 се записва само за валентните електрони, движещи се в полето на неподвижните положителни йони.

3. Едноелектронно приближение

Уравнение (2) не може да бъде решено точно, т.к. се отнася за много частици. Задачата за много частици се свежда до задача за една частица – електрон, чрез едноелектронното приближение по метода на Хартри-Фок. Същността на метода е в това, че **потенциалната енергия на взаимодействието на всички електрони по двойки се замества с взаимодействието на всеки електрон с усредненото поле на останалите електрони**.

Нека потенциалната енергия на i -тия електрон в това поле е Ω_i , което не само определя движението на дадения електрон, но и самото поле зависи от неговото движение. Затова полето се нарича **самосъгласувано**.

Потенциалната енергия на взаимодействие на електроните с ядрата може да се представи във вид на сума:

$$U = \sum_i U_i(r_i),$$

където $U_i(r_i)$ е потенциалната енергия на i -тия електрон в полето на всички ядра.

От уравнение (2) при направените опростявания се получава уравнението на Шрьодингер за електроните:

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \right) \right\} \psi_e = E_e \psi_e. \quad (3)$$

Уравнение (3) може да се запише така:

$$\hat{H} \psi_e = \left\{ \sum_i \hat{H}_i \right\} \psi_e = E_e \psi_e.$$

От последните две уравнения следва, че хамелтониянт на i -тия електрон е:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i). \quad (4)$$

Следователно хамелтониянт на кристала \hat{H} е сума от хамелтонияните на електроните \hat{H}_i , всеки от които зависи от координатата на една частица. Т.к. хамелтониянт от ур. (4) не съдържа енергия на взаимодействие на електроните, то вълновата функция на системата от електрони може да се представи като произведение от вълновите функции на отделните електрони:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots = \prod_i \psi_i(r_i).$$

Това означава, че електроните се държат като независими един от друг, т.е. не взаимодействат помежду си. Пълната енергия на системата е равна на сумата от енергии на отделните електрони:

$$E_e = E_1 + E_2 + \dots = \sum_i E_i.$$

Въвеждането на самосъгласувано поле позволява електроните в кристала да се разглеждат като невзаимодействащи частици, т.е. движещи се независимо една от друга. Следователно електроните на проводимост при тези приближения могат да се разглеждат като идеален газ.

Вместо ур. (3) може да се запише система от уравнения от вида:

$$\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1, \quad \hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2 \quad \text{и т.н.}$$

Всяко от тези уравнения се отнася за един електрон, т.е. въвеждането на самосъгласуваното поле позволява задачата за много частици да се сведе до задача за един електрон:

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

където $\hat{H}, \psi(r), E$ са съответно хамелтонова, вълновата функция и енергията на електрона в кристала.

Ако потенциалната енергия на електрона в кристала се запише така:

$$V(r) = U(r) + \Omega(r),$$

то уравнението на Шрьодингер за електрон в кристала ще се запише така:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (5)$$

Потенциалната енергия на електрона в кристала притежава тримерната периодичност на кристалната решетка с основен вектор a_n , представен на фигурата в началото на темата:

$$V(r) = V(r + a_n),$$

което означава, че точките с радиус вектори r и $r + a_n$ са физически еквивалентни.

Като се използва условието за периодичност на потенциалното поле на кристала, след определени преобразувания, за стационарната вълнова функция на електрона в периодичното поле на кристала се получава, че зависи от вълновия вектор k и има вида:

$$\psi_k(r) = e^{ikr} U_k(r),$$

където e^{ikr} е плоска бягаща вълна в направление k , а $U_k(r)$ е функция на координатите, зависеща от вектора k и имаща периодичността на решетката. Вълнова функция на електрона $\psi_k(r)$ се нарича вълна или функция на Блох. Ако се замести в ур. (5) се получава:

$$\hat{H}\psi_k(r) = E\psi_k(r).$$

От равенството следва, че енергията на електрона в кристала зависи от вълновия вектор k , т.е. $E = E(k)$.

Решението на уравнението на Шрьодингер за електрон в периодичното поле на кристала е бягаща плоска вълна, модулирана с периодичността на кристалната решетка, а енергията на електрона зависи от вълновия вектор k .

4. Енергетичен спектър на електроните в кристала

Записваме уравнението на Шрьодингер за електрон в изолиран атом:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_a(r) \right] \psi_a(r) = E_a \psi_a(r), \quad (6)$$

където $U_a(r)$ е потенциалната енергия на електрон в изолиран атом, E_a и ψ_a са съответно енергията и вълновата функция за определено енергетично ниво.

Сравняваме хамелтояна на изолиран атом:

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_a(r)$$

с хамелтояна на кристала:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

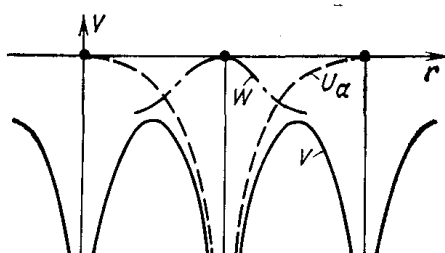
и получаваме:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + W(r).$$

Изменението на енергията на електрона в кристала $V(r)$ в сравнение с тази на електрона в изолиран атом $U_a(r)$ означаваме с:

$$W(r) = V(r) - U_a(r). \quad (7)$$

На фигурата са изобразени трите потенциални енергии.



След определени преобразувания за енергията на електроните в кристала се получава следният израз:

$$E = E_a + D \left(\sum_g e^{ikq} \right).$$

Енергията на електрона в кристала се получава от неговата енергия на съответното ниво в изолирания атом E_a и добавъчен член D , който е периодична функция на вълновия вектор k . Добавъчният член D се определя от обменния интеграл A , зависещ от степента на прекриване на вълновите функции на атомите и енергията на изменение $W(r)$.

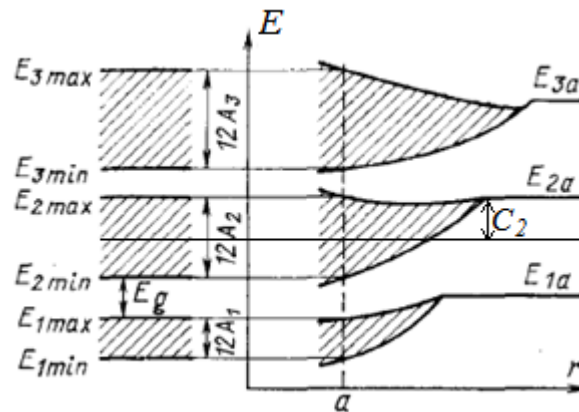
Така за електроните в кристала вместо едно атомно ниво се получава енергетична зона, границите на която се определят от минималните и максимални стойности на втория член D .

За енергията на електрон в s -състояние в периодичното поле на проста кубична решетка с основен вектор a се получава:

$$E = E_a + C + 2A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (8)$$

Анализът на уравнение (8) дава няколко основни положения за енергетичния спектър на електроните в кристала. На фигурата е изобразено образуването на

енергетичните зони от енергетичните нива на атомите при сближаването им на разстояние a – константата на кристалната решетка.



а) При образуване на кристалната решетка, когато атомите се доближат на много малко разстояние a един от друг, енергетичното ниво на изолирания атом E_a вследствие на взаимодействието на атомите се отмества на разстояние C . Направлението на отместване зависи от знака на C .

б) В кристалната решетка атомното ниво се разцепва на зона, в която енергията на електрона периодически зависи от вълновия вектор k .

в) Екстремалните стойности на ур. 8 при $\cos k_i a = \pm 1, i = x, y, z$ за $k_i = \pm \pi / a$ са:

$$E_{\max} = E_a + C + 6A$$

$$E_{\min} = E_a + C - 6A$$

Следователно за простата кубична решетка ширината на енергетичната зона е:

$$E_{\max} - E_{\min} = 12A,$$

и зависи от големината на обменния интеграл A .

г) Всяко енергетично ниво на изолирания атом се разцепва в зона в кристала. Тъй като големината на обменния интеграл се определя от препокриването на електронните облаци на съседните атоми, то колкото по-силно се препокриват вълновите функции на атомите, то толкова по-голяма е стойността на A и следователно ширината на енергетичната зона. Затова от по-високите атомни нива се образуват по-широки енергетични зони поради по-голямото препокриване на вълновите функции.

д) В общия случай енергетичните зони се разделят от забранени интервали на енергии E_g , наречени забранени зони.

е) С нарастването на енергията ширината на енергетичните зони се увеличава, а ширината на забранените зони намалява.

ж) Нивото E_a в изолирания атом може да бъде изродено. В кристалната решетка израждането може частично или напълно да бъде отстранено. При това атомното ниво се разцепва на няколко зони, броят на които съответствана на степетна на израждане. Например за р-състоянието факторът на израждане е $g=3$ и от атомното р-състояние могат да се образуват в кристала три зони. За d-състоянието факторът на израждане е $g=5$ и от атомното d-състояние могат да се образуват в кристала пет зони. За f-

състоянието факторът на израждане е $g=7$ и от атомното f -състояние могат да се образуват в кристала седем зони.

з) Енергията на електрона в кристала зависи от вълновия вектор k . Енергията е четна функция на вълновия вектор k и затова:

$$E(k) = E(-k).$$

и) При въздействие върху кристала с изменение на температурата или налягането, което води до изменение на разстоянието между атомите, се изменя препокриването на вълновите функции и следователно и обменния интервал. Това ще доведе до изменение на ширината на енергетичните зони и на ширината на забранените зони между тях.

й) На разрешената енергетична зона в твърдото тяло съответства зона в k -пространството. В енергетична зона, образувана от неизродено атомно ниво, има N енергетични нива и съгласно принципа на Паули $2N$ квантови състояния, които могат да се заемат от $2N$ електрони. Ако зоната е g -кратно изродена, то в нея може да има $2gN$ електрони. N е броят на елементарните клетки в кристала, като в случай на примитивна елементарна клетка, на всяка клетка се пада по една градивна частица, например атом.

Да оценим средното разстояние между съседните енергетични нива в разрешената зона. Нека основният вектор на кубичната кристална решетка е $a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ и тогава обемът на елементарната клетка е $a^3 = 64 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Броят на елементарните клетки в кристал с единичен обем $V = 1 \text{ cm}^3$ е равен на броя на състоянията в зоната:

$$N = \frac{V}{a^3} = \frac{1}{64 \cdot 10^{-24}} \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}.$$

При ширина на разрешената зона 1 eV , средното разстояние между нивата в зоната е от порядъка на 10^{-22} eV , т.е. енергетичната зона е квазинепрекъсната.

5. Квазиимпулс

Състоянието на електрон, свободно движещ се в пространството може да се характеризира с енергия E и импулс p , чиято връзка според класическата физика е:

$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

От друга страна съгласно де Бройл на свободен електрон с маса m , движещ се със скорост v , съответства вълна с дължина:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv},$$

където h е константата на Планк.

Вълновото число k се дефинира като броя дължини на вълната, нанасящи се в интервала 2π cm :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} .$$

Тогава импулсът на свободния електрон е:

$$p = \hbar k ,$$

а неговата енергия е:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} ,$$

като $\hbar = h/2\pi$ е квантът на действието.

За електрон, движещ се в периодичното поле на кристала се въвежда векторната величина квазиимпулс $p = \hbar k$. Т.к. k има дискретен спектър, то и квазиимпулсът p се квантува.

Енергията на електрона в кристала е четна функция на квазиимпулса:

$$E(p) = E(-p) .$$

6. Зони на Брилуен

На разрешените енергетични зони в твърдото тяло съответстват зони в k -пространството. Във всяка енергетична зона на кристала има N енергетични състояния $E(k)$, които съответстват на компонентите на вълновия вектор:

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_j, \quad i = x, y, z; \quad j = 1, 2, 3 ,$$

където L_i е размерът на кристала в съответното направление, $n_j = 0, 1, 2, \dots (N - 1)$.

Периодичността в структурата на кристалната решетка определя периодичността на енергията:

$$E(k_i) = E\left(k_i + n \frac{2\pi}{a_i}\right), \quad (9)$$

където a_i са основните вектори на кристалната решетка в трите направления.

Достатъчно е да се разглежда функцията $E(k_i)$ в границите:

$$-\frac{\pi}{a_i} \leq k_i < \frac{\pi}{a_i} ,$$

които определят област в k -пространството, наречена **първа зона на Брилуен**. За простата кубична решетка тази област е куб със страна $\frac{2\pi}{a}$.

Останалите области на Брилуен в k -пространството се получават като се добави към k_i членът $n \frac{2\pi}{a_i}$ при $n = 1, 2, 3 \dots$ съответно.

Втората зона на Брилуен (при $n = 2$) се получава при изменение на вълновия вектор в границите:

$$-\frac{2\pi}{a_i} \leq k_i < -\frac{\pi}{a_i} \quad \text{и} \quad \frac{\pi}{a_i} \leq k_i < \frac{2\pi}{a_i}.$$

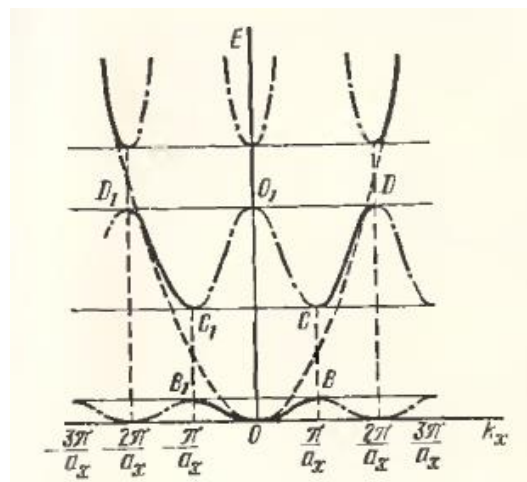
Третата зона на Брилуен (при $n = 3$) се получава при изменение на вълновия вектор в границите:

$$-\frac{3\pi}{a_i} \leq k_i < -\frac{2\pi}{a_i} \quad \text{и} \quad \frac{2\pi}{a_i} \leq k_i < \frac{3\pi}{a_i}.$$

Зоните на Брилуен в k -пространството представляват сложни многостенници, които се вместиат един в друг, като всяка зона има един и същи обем – за проста кубична решетка е $V = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ и еднакъв брой енергетични състояния N . N е броят атоми в дадения обем на кристала.

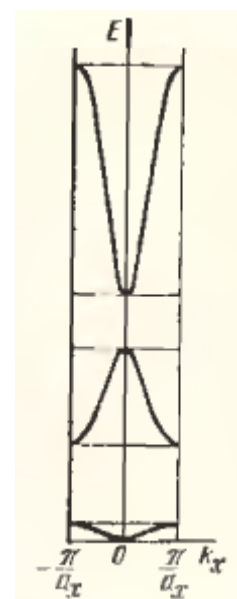
Достатъчно е да се разглеждат енергетичните състояния само в първата зона на Брилуен, т.к. следващите зони на Брилуен определят състояния, физически еквивалентни на тези в първата зона.

На фигурата са показани зависимостите $E(k_x)$, като с хоризонтални непрекъснати линии са начертани границите на разрешените зони и с вертикални пунктирани линии са разделени зоните на Брилуен.



За всяка разрешена зона е в сила ур. 9, въпреки, че кривите се отличават една от друга, то енергията на електрона е периодична функция при прехода от една зона на Брилуен в друга. За линейната решетка периодът е $2\pi/a$. Това означава, че следващите зони на Брилуен дават състояния еквивалентни на състоянията на първата зона на Брилуен.

Затоа могат да се преместят всички криви $E(k)$ от различните зони на цяло число $2\pi/a$, така че да лежат в първата зона на Брилуен.



Примерно:

Ако отрезъкът CD се отмести наляво на $2\pi/a$ ще заеме положение O_1C_1 ,

Ако отрезъкът C_1D_1 се отмести надясно на $2\pi/a$ ще заеме положение O_1C .

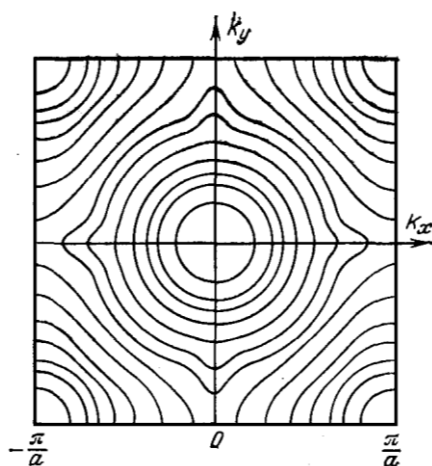
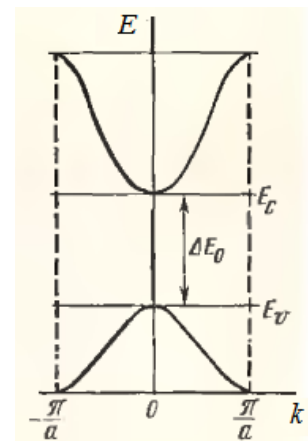
Така втората зона на Брилуен се привежда към първата. Аналогично третата зона на Брилуен може да се привеже към първата и т.н.

Първата зона на Брилуен, в която са пренесени кривите $E(k_x)$ за различните енергетични зони се нарича **приведена зона на Брилуен** за едномерен случай на k -пространството, показано на фигурата.

Удобно е да се разглеждат дисперсионните зависимости $E(k_i)$ за едномерен случай, като за k_i се избира определено кристалографско направление, характерно за дадения кристал.

При анализът на дисперсионните зависимости $E(k_i)$ се разглеждат двете най-високо разположени енергетични зони – валентна и на проводимост, защото свободните носители на заряд се намират в тези зони. Когато се използва приближението на слаба връзка и електроните се разглеждат като квазисвободни в периодичното поле на кристала, се получава валентна зона с максимум при $k = 0$ и зона на проводимост с минимум при $k = 0$.

При това в областта на $k = 0$ двете зони имат параболичен вид. В действителност такива зони се срещат рядко и реалният релеф на зоните в k -пространството е много по- сложен.



В k -пространството повърхността с постоянна енергия или т.н. изоенергетична повърхност се определя от уравнението:

$$E(k) = const.$$

За простата кубична решетка, изоенергетичните повърхности около центъра на зоната на Брилуен при $k = 0$ и около точките $k = \pm\pi/a$ са сфери. С отдалечаване от тези точки сферите се деформират. Вида на изоенергетичните повърхности за квадратна двумерна решетка са показани на фигурата. В центъра и близо до ъглите на квадрата изоенергетичните повърхности са част от окръжности, които се изкривяват с отдалечаването от тези точки.