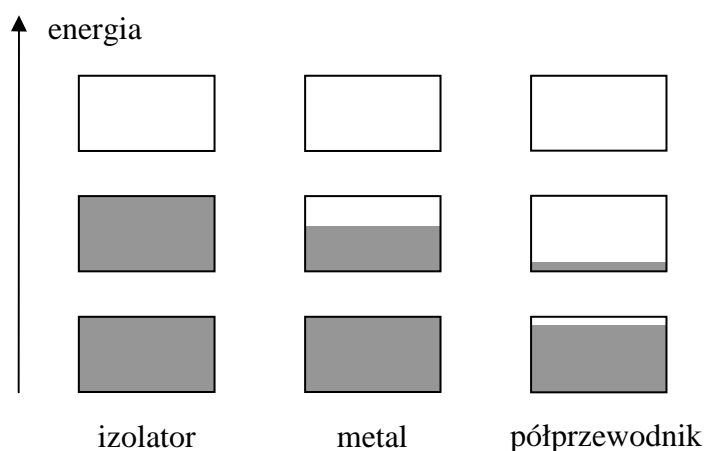


Temat 16. Model elektronów prawie swobodnych.

16.1. Braki modelu elektronów swobodnych

Model elektronów swobodnych pozwala dość dobrze opisać np. ciepło właściwe, przewodność cieplną i rozszerzalność cieplną. Model ten nie wyjaśnia jednak skąd biorą się obserwowane różnice między metalami, półprzewodnikami i izolatorami. W tym celu konieczne jest uwzględnienie periodycznej struktury kryształu, co prowadzi do periodycznie zmieniającego się potencjału, w którym poruszają się elektrony w kryształach. Najważniejszą cechą rozszerzonego modelu jest przewidywanie **pasem energetycznych** elektronów, rozdzielonych **przerwami wzbronionymi**. Kryształ jest izolatorem gdy dozwolone pasma energetyczne są całkowicie puste albo całkowicie obsadzone. Jeżeli jedno z pasm dozwolonych jest wypełnione częściowo, to kryształ zachowuje się jak metal. W przypadku gdy jedno lub dwa pasma są obsadzone tylko w nieznacznym stopniu albo w bardzo małym stopniu nie obsadzone kryształ jest półprzewodnikiem.



Rys. 16.1. Schematyczne obsadzenie dozwolonych pasm energii dla izolatora, metalu i półprzewodnika. Obszary pocieniowane oznaczają poziomy obsadzone przez elektrony.

16.2. Rachunek zaburzeń niezależnych od czasu dla stanów zdegenerowanych

Niech \hat{H}_0 będzie hamiltonianem układu niezaburzonego. Równanie Schrödingera bez czasu dla układu niezaburzonego ma postać

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (16.1)$$

Założmy, że równanie (16.1) zostało już rozwiązane i znane są wartości własne $E_n^{(0)}$ oraz odpowiadające im funkcje własne. W dalszych rozważaniach dopuścimy **degenerację stanów**, tzn. przyjmujemy, że jednej wartości własnej $E_n^{(0)}$ może odpowiadać wiele różnych funkcji własnych $\psi_{n1}^{(0)}, \psi_{n2}^{(0)}, \dots, \psi_{nm}^{(0)}$. Dowolną funkcję falową $\psi_n^{(0)}$ układu o energii $E_n^{(0)}$ można przedstawić w postaci kombinacji liniowej funkcji własnych

$$\psi_n^{(0)} = \sum_j a_{nj} \psi_{nj}^{(0)}. \quad (16.2)$$

Równanie Schrödingera dla układu, w którym hamiltonian ulega niewielkiemu zaburzeniu $\lambda \hat{H}'$ przyjmie postać

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n. \quad (16.3)$$

Funkcję falową oraz wartości własne w równaniu (16.3) rozwijamy w szeregi potęgowe względem parametru λ , przy czym ograniczymy się tutaj do poprawek pierwszego rzędu

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)}, \quad (16.4)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}. \quad (16.5)$$

Ponieważ nie wiemy którą funkcję własną $\Psi_{nj}^{(0)}$ wybrać we wzorze (16.4) jako $\Psi_n^{(0)}$, weźmiemy ich kombinację liniową. Po podstawieniu wzorów (16.2), (16.4) i (16.5) do równania (16.3) otrzymujemy

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \left(\sum_j a_{nj} \Psi_{nj}^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} \right) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}) \left(\sum_j a_{nj} \Psi_{nj}^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} \right). \quad (16.6)$$

Ponieważ równanie musi być spełnione dla dowolnej wartości parametru λ , więc wyrazy stojące przy λ muszą być równe

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}' \sum_j a_{nj} \Psi_{nj}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \sum_j a_{nj} \Psi_{nj}^{(0)}. \quad (16.7)$$

Stąd, po pomnożeniu lewych stron przez $\Psi_{ni}^{(0)*}$ i scałkowaniu po całej przestrzeni otrzymujemy

$$\int \Psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} d^3 r - E_n^{(0)} \int \Psi_{ni}^{(0)*} \Psi_n^{(1)} d^3 r = \int \Psi_{ni}^{(0)*} \left[(E_n^{(1)} - \hat{H}') \sum_j a_{nj} \Psi_{nj}^{(0)} \right] d^3 r. \quad (16.8)$$

Z hermitowskiego charakteru operatora \hat{H}_0 oraz z równania Schrödingera dla stanu niezaburzonego (16.1) wynika związek

$$\int \Psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} d^3 r = \int (\hat{H}_0 \Psi_{ni}^{(0)})^* \Psi_n^{(1)} d^3 r = E_n^{(0)} \int \Psi_{ni}^{(0)*} \Psi_n^{(1)} d^3 r, \quad (16.9)$$

co oznacza, że lewa strona równania (16.8) musi się zerować. Ponadto zakładając ortonormalność funkcji $\Psi_{ni}^{(0)*}$ otrzymujemy

$$\int \Psi_{ni}^{(0)*} \Psi_{nj}^{(0)} d^3 r = \delta_{ij}. \quad (16.10)$$

W rezultacie wzór (16.8) redukuje się do postaci

$$\sum_j (H'_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij}) a_{nj} = 0, \quad (16.11)$$

gdzie H'_{ij} jest nazywane *elementem macierzowym operatora \hat{H}'*

$$H'_{ij} = \int_{R^3} \Psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}' \Psi_{nj}^{(0)} d^3 r. \quad (16.12)$$

Wzór (16.11) przedstawia układ równań jednorodnych, który posiada niezerowe rozwiązania a_{nj} jedynie wtedy, gdy wyznacznik z macierzy współczynników jest równy zero

$$\det [H'_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij}] = 0, \quad (16.13)$$

co po rozwinięciu macierzy można zapisać

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & \dots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & H'_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (16.14)$$

Jest to tzw. *równanie wiekowe*, które umożliwia wyznaczenie poprawek energii $E_n^{(1)}$. W ostatecznym wyniku przyjmujemy $\lambda = 1$ i otrzymujemy wartości własne energii $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$.

16.3. Model elektronów prawie swobodnych

Rozważmy najpierw model elektronów prawie swobodnych w kryształach jednowymiarowym. Określonej wartości energii elektronu $E^{(0)}$ bez uwzględnienia poprawki od potencjału zaburzającego

$$E^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (16.15)$$

odpowiadają dwie wartości liczby falowej k i $-k$, a zatem również dwie funkcje falowe dla elektronów poruszających się w prawo i w lewo osi x

$$\Psi_1 = \frac{1}{L^{1/2}} e^{ikx}, \quad (16.16)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{L^{1/2}} e^{-ikx}, \quad (16.17)$$

gdzie L jest długością kryształu. Równanie wiekowe (16.14) przyjmuje teraz postać

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (16.18)$$

gdzie elementy macierzowe

$$H'_{ij} = \int_0^L \Psi_i^*(x) V(x) \Psi_j(x) dx, \quad (16.19)$$

zaś $V(x)$ jest okresowym potencjałem oddziaływania elektronu z siecią dodatnich jonów o stałej a

$$V(x+a) = V(x) \quad \text{i} \quad \int_0^a V(x) dx = 0. \quad (16.20)$$

Podstawiając funkcje falowe (16.16) i (16.17) do wzoru (16.19) otrzymujemy, że diagonalne elementy macierzowe zerują się ze względu na okresowość potencjału

$$H'_{11} = H'_{22} = \frac{1}{L} \int_0^L V(x) dx = \frac{1}{L} \int_0^{Na} V(x) dx = 0, \quad (16.21)$$

zaś nediagonalne elementy macierzowe są różne od zera

$$H'_{12} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-2ikx} V(x) dx, \quad (16.22a)$$

$$H'_{21} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{+2ikx} V(x) dx. \quad (16.22b)$$

Po podstawieniu wzoru (16.21) do równania wiekowego (16.18) otrzymujemy

$$\left(E_n^{(1)}\right)^2 = H'_{12} H'_{21} \quad (16.23)$$

i celem dalszych przekształceń będzie wyznaczenie H'_{12} i H'_{21} . Potencjał $V(x)$ ze względu na jego okresowość rozwinieśmy w szereg Fouriera

$$V(x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} C_q \exp\left(\frac{2\pi i q x}{a}\right), \quad (16.24)$$

przy czym $C_0 = 0$, a jest stałą sieci. Ponadto z warunku Borna-Karmana $\Psi_j(x) = \Psi_j(x+L)$ i funkcji falowych (16.16) i (16.17) wynika, że liczba falowa może przyjmować tylko wybrane wartości

$$k = \frac{2\pi}{L} n = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \in \mathbf{C}. \quad (16.25)$$

Po podstawieniu wzorów (16.24) i (16.25) do (16.22a) otrzymujemy

$$H'_{12} = \frac{1}{L} \int_0^L \exp\left(-2i \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} x\right) \left[\sum_{q=-\infty}^{+\infty} C_q \exp\left(\frac{2\pi i q x}{a}\right) \right] dx =$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \int_0^L C_q \exp \left[\frac{2\pi i x}{a} \left(-2 \frac{n}{N} + q \right) \right] dx. \quad (16.26)$$

W ostatniej sumie zerują się wszystkie całki z funkcji o okresie będącym całkowitą wielokrotnością a . Niezerowe pozostają tylko całki z funkcji stałych dla

$$q = 2 \frac{n}{N}, \quad (16.27)$$

przy czym dla wymaganych całkowitych wartości n i $q \neq 0$ związek może być spełniony tylko dla n będącego całkowitą wielokrotnością $N/2$. Ze wzorów (16.25)-(16.27) wynika więc, że niezerowa wartość $H'_{12} = C_q$ pojawia się tylko dla liczb falowych

$$k = \frac{\pi}{a} q, \quad q \in \mathbf{C} \text{ i } q \neq 0, \quad (16.28)$$

co odpowiada granicom stref Brillouina. Analogiczne postępowanie przeprowadzone dla elementu H'_{21} prowadzi także do warunku (16.28). Wartość pierwszej poprawki do energii elektronu wynosi

$$E_n^{(1)} = \pm |H'_{12}| = \pm |H'_{21}| = \pm |C_q|. \quad (16.29)$$

Poprawka ta pojawia się tylko na granicach stref Brillouina, gdzie całkowita energia elektronu zmienia się skokowo pomiędzy wartościami

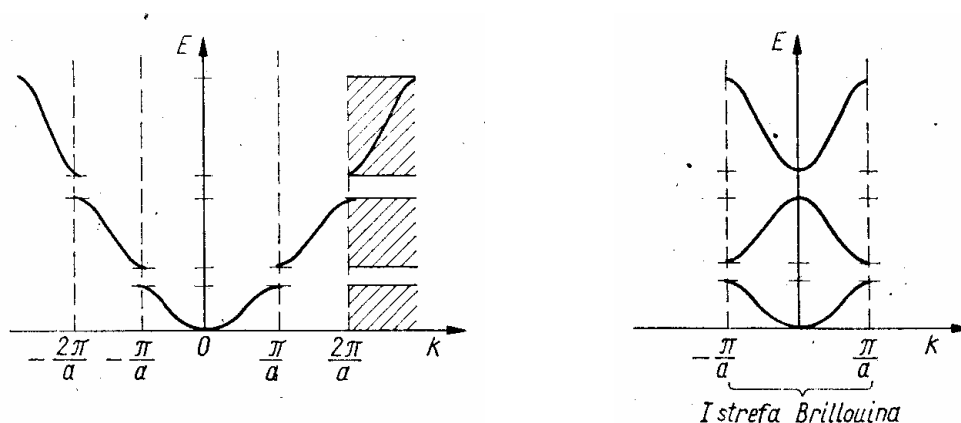
$$E = E^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi q}{a} \right)^2}{2m} \pm |C_q|. \quad (16.30)$$

Tak więc na samej granicy strefy szerokość przerwy energetycznej ma wartość

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2 |C_q|. \quad (16.31)$$

Zależność $E(k)$ wynikająca z modelu elektronów prawie swobodnych została przedstawiona na rys. 16.2.a. Zależność ta jest paraboliczna jak dla elektronów swobodnych $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ za wyjątkiem nieciągłości na granicach stref, gdzie obowiązuje wzór (16.30). W otoczeniu punktów nieciągłości nie można stosować drugiego przybliżenia rachunku zaburzeń.

W przypadku jednowymiarowym odcinek $(-\pi/a, +\pi/a)$ wyznacza I strefę Brillouina. Wartości wektora \mathbf{k} spoza tej strefy można zredukować do I strefy przez dodanie pewnego wektora sieci odwrotnej. Po redukcji przedstawionej na rys. 16.2.b otrzymujemy szereg pasm energii pooddzielanych przedziałami energii wzbronionych, równymi kolejno $2|C_1|, 2|C_2|, \dots$



(a) bez redukcji do I strefy Brillouina,

(b) po redukcji.

Rys. 16.2. Wykres zależności energii elektronu E od jego liczby falowej k przewidywanej na podstawie modelu elektronów prawie swobodnych dla kryształu jednowymiarowego [3].

Rozważmy teraz model elektronów prawie swobodnych dla kryształu trójwymiarowego. Danej energii $E^{(0)}$ odpowiada nieskończenie wiele wektorów \mathbf{k}

$$E^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2, \quad (16.32)$$

przy czym dla ustalonego kierunku fali możliwe są dwa przypadki \mathbf{k} oraz $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$, odpowiadające falom rozchodzącym się w przeciwne strony

$$\psi_1 = \frac{1}{V^{1/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad \psi_2 = \frac{1}{V^{1/2}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (16.33)$$

Potencjał oddziaływania elektronu z siecią ma periodyczność sieci, zatem można go rozwinąć w szereg Fouriera

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (16.34)$$

gdzie sumowanie przebiega po wektorach \mathbf{G} sieci odwrotnej i $V_0 = 0$. Elementy macierzowe

$$H'_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (16.35)$$

są różne od zera wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{G}, \quad \mathbf{G} \neq 0. \quad (16.36)$$

Biorąc pod uwagę, że $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ można zapisać warunek (16.36) w postaci obejmującej obie fale o przeciwnych wektorach falowych

$$\boxed{\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} \pm \mathbf{G})^2}. \quad (16.37)$$

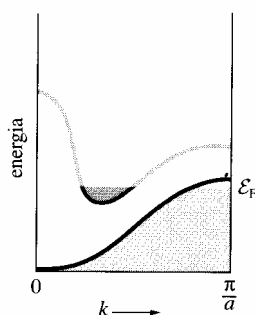
Otrzymany warunek opisuje granice stref Brillouina, na których pojawiają się nieciągłości energii elektronu, a szerokości przerw energetycznych wynoszą

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_{\mathbf{G}}|. \quad (16.38)$$

Warunek (16.37) pokrywa się z warunkiem Bragga dla dyfrakcji promieni X lub neutronów na kryształach, przy czym wektory \mathbf{k} i \mathbf{k}' odpowiadają fali padającej i odbitej. Nieciągłość energii jest więc związana z odbiciem elektronów od płaszczyzn sieciowych, które są prostopadłe do wektorów \mathbf{G} sieci odwrotnej.

Cykliczne warunki brzegowe Borna-Karmana prowadzą dla N atomowej próbki do N dozwolonych stanów energetycznych w ramach jednej strefy Brillouina, której odpowiada jedno pasmo dozwolonych energii. Biorąc pod uwagę dwie możliwe wartości spinu elektronu otrzymujemy $2N$ niezależnych stanów w każdym paśmie. Tak więc pasma energetyczne mogą być całkowicie zapełnione albo puste tylko w kryształach atomów o parzystej liczbie elektronów walencyjnych. W takiej sytuacji przyłożenie pola elektrycznego nie może doprowadzić do zmian wektorów falowych elektronów, czyli kryształ okazuje się być izolatorem (np. diament).

W przypadku sieci trójwymiarowej może dojść do zróżnicowania kształtu i zakresu pasm energetycznych w różnych kierunkach w przestrzeni \mathbf{k} , co w rezultacie prowadzi do zachodzenia pasm na siebie w skali energii (rys. 16.3). Elektrony o energiach z obszaru nakładania mogą wówczas przechodzić między pasmami w wyniku zderzeń, co umożliwia przewodzenie prądu. Znaczne nakładanie pasm powoduje, że np. berylownce należące do II grupy układu okresowego stają się metalami.



Rys. 16.3. Przykład nakładania się pasm w metalu lub półmetal o parzystej wartościowości [2].

16.4. Granice stref Brillouina jako obszary nieciągłości energii

W rozdziale 16.3 pokazano, że model elektronów prawie swobodnych prowadzi do nieciągłości energii elektronu w przestrzeni \mathbf{k} w miejscach spełniających warunek

$$k^2 = (\mathbf{k} \pm \mathbf{G})^2, \quad (16.39)$$

gdzie \mathbf{G} jest wektorem sieci odwrotnej. Każdy wektor \mathbf{G} jest prostopadły do odpowiedniej płaszczyzny sieciowej. Warunek (16.39) możemy przekształcić do postaci

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \pm G^2. \quad (16.40)$$

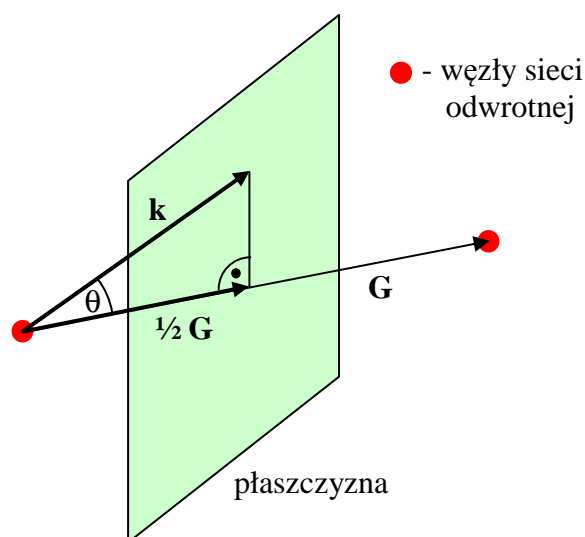
Ponieważ dla każdego wektora sieci odwrotnej \mathbf{G} istnieje wektor $-\mathbf{G}$, który jest także wektorem tej sieci, związek (16.40) możemy zapisać prościej

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (16.41)$$

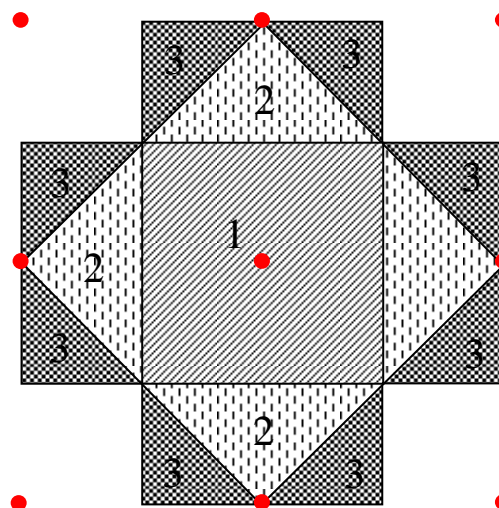
Stąd, po przedstawieniu iloczynu skalarnego w postaci $\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = |\mathbf{k}| |\mathbf{G}| \cos \theta$, otrzymujemy

$$|\mathbf{k}| \cos \theta = \frac{1}{2} |\mathbf{G}|, \quad (16.42)$$

gdzie θ jest kątem pomiędzy wektorami \mathbf{k} oraz \mathbf{G} . Łatwo zauważyć, że końce wektorów \mathbf{k} spełniających równanie (16.42) leżą na płaszczyźnie prostopadłej do danego wektora \mathbf{G} i przechodzącej przez środek tego wektora (rys. 16.4).



Rys. 16.4. Płaszczyzna wyznaczona przez końce wektorów \mathbf{k} spełniających równanie (16.42).



Rys. 16.5. Ilustracja pojęcia pierwszej i dalszych stref Brillouina na przykładzie dwuwymiarowej sieci kwadratowej.

Rozważając różne wektory \mathbf{G} sieci odwrotnej zaczepione w jednym węźle można stwierdzić, że płaszczyzny sieciowe do nich prostopadłe zamykają pewną przestrzeń wokół węzła. Po przejściu przez granice najmniejszej takiej przestrzeni, zwanej *pierwszą strefą Brillouina*, natrafiamy na kolejny obszar ograniczony dalej leżącymi płaszczyznami oraz granicami 1-ej strefy i nazywany *drugą strefą Brillouina*. Analogicznie definiujemy dalsze strefy Brillouina (rys. 16.5). Granica każdego dwóch stref jest obszarem nieciągłości energii elektronu.

Znajdowanie pierwszej strefy Brillouina przebiega następująco:

1. Wybrany punkt środkowy łączymy odcinkami z sąsiadami.
2. Przecinamy te odcinki prostopadłymi płaszczyznami na równe części.
3. Znajdujemy najmniejszy obszar ograniczony płaszczyznami i zawierający punkt środkowy.