

Лекция 8.

Одноэлектронное приближение. Уравнение Шредингера для электрона в поле периодического потенциала. Зонная структура спектра. Статистика заполнения электронами состояний в зонах. Классификация кристаллов. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Волновые функции Блоха. Движение в классических электрическом и магнитном полях. Эффективные массы электронов.

Одноэлектронные собственные состояния в кристалле (в жесткой неколеблущейся решетке).

Рассмотрим характерные особенности поведения одного электрона в периодическом потенциале.

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(\vec{r}),$$

$$\hat{U}(\vec{r} + \vec{n}) = \hat{U}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

$$\hat{U}(\vec{r} + \vec{n}) = \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) e^{i\vec{G}(\vec{r} - \vec{n})}$$

В таком разложении свойство периодичности выполняется автоматически.

Произведение $\vec{G}\vec{n}$ всегда дает целое число (2π) , то есть лишняя \exp просто дает множитель 1.

Будем искать волновую функцию электрона в периодической решетке в виде

$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}_1} C(\vec{q}_1) e^{i\vec{q}_1\vec{r}}$. Подействуем на эту функцию оператором кинетической энергии

$$\hat{T}\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \left(\sum_{\vec{q}_1} C(\vec{q}_1) e^{i\vec{q}_1\vec{r}} \right) = \sum_{\vec{q}_1} C(\vec{q}_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left(\nabla \nabla e^{i\vec{q}_1\vec{r}} \right)}_{e^{i\vec{q}_1\vec{r}} (i\vec{q}_1)^2} \right)$$

Таким образом, первое слагаемое 1) $T\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}_1} C(\vec{q}_1) \frac{\hbar^2 q_1^2}{2m} e^{i\vec{q}_1 \vec{r}}$.

Вклад от оператора потенциальной энергии

$$\begin{aligned} U(\vec{r})\psi(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \sum_{\vec{q}_1} C(\vec{q}_1) e^{i\vec{q}_1 \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}_1} U(\vec{G}) C(\vec{q}_1) e^{i(\vec{G} + \vec{q}_1) \vec{r}} = \\ &= \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) C(\vec{q} - \vec{G}) e^{i\vec{q} \vec{r}} \end{aligned}$$

(в последней формуле мы сделали замену $\vec{G} + \vec{q}_1 \rightarrow \vec{q}$)

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}} \left\{ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} C(\vec{q}) + \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) C(\vec{q} - \vec{G}) \right\} = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}} C(\vec{q}) E \quad \text{- это уравнение -}$$

полный аналог уравнения Шредингера. Получили равенство рядов Фурье; экспоненты образуют полную ортонормированную систему, следовательно, коэффициенты должны совпадать:

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) C(\vec{q}) + \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) C(\vec{q} - \vec{G}) = 0$$

Вместо дифференциального уравнения Шредингера мы получили алгебраическую систему уравнений на коэффициенты.

\vec{q} мы предполагаем независимой величиной; в данном уравнении она фиксирована;

количество неизвестных $\left\{ C(\vec{q} - \vec{G}) \right\}$ зависит от количества векторов обратной решетки.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}_1} C(\vec{q}_1) e^{i\vec{q}_1 \vec{r}} \rightarrow \sum_{\vec{G}} C(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \vec{r}}$$

(все неизвестные коэффициенты C отличаются друг от друга только добавкой своего фиксированного \vec{G})

В результате можно получить ограниченный ряд. Заменяем $\vec{q} \rightarrow \vec{q} + \vec{G}_1$, где \vec{G}_1 - любой вектор обратной решетки из набора \vec{G} , и подставим в исходное уравнение:

$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G}_1)^2}{2m} - E \right) C(\vec{q} + \vec{G}_1) + \sum_{\vec{G}} U(\vec{G}) C(\vec{q} + \vec{G}_1 - \vec{G}) = 0$$

Или, вынося знак суммы за общую скобку, имеем

$$\sum_{\vec{G}} \left\{ \left[\frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G}_1)^2}{2m} - E_n \right] \delta_{\vec{G},0} + U(\vec{G}) \right\} C_n(\vec{q} + \vec{G}_1 - \vec{G}) = 0.$$

Вспомним линейную алгебру – уравнение $\sum_j a_{ij} x_j = 0 \rightarrow \det \|\hat{a}\| = 0$

У нас $j \rightarrow \vec{G}$; $i \rightarrow \vec{G}_1$ и уравнение на собственные значения будет таким:

$$\det \left\| \left[\frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G}_1)}{2m} - E \right] \delta_{\vec{G},0} + U(\vec{G}) \right\| = 0.$$

Ограничиваясь конечным числом столбцов и строк, получаем

$D_0 + D_1 E + D_2 E^2 + \dots = 0$, ряд обрывается в зависимости от нужной нам точности.

Найдем $E_n(\vec{q})$ (они все существуют в силу Теоремы существования и единственности решения системы линейных уравнений) $n = 1, 2, \dots$ - в общем случае, разные.

Итак, в принципе можно найти энергии и волновые функции электрона с заданной точностью.

$$1) E_n(\vec{q}) \quad n=1,2,\dots$$

$$2) \psi_{n,\vec{q}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_n(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} = e^{i\vec{q}\vec{r}} U_{n\vec{q}}(\vec{r}); \quad - \text{ это теорема Блоха.}$$

$$U_{n\vec{q}}(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{n}} C_n(\dots) e^{i\vec{G}\vec{r}}; \rightarrow U_{n\vec{q}}(\vec{r}) \equiv U_{n\vec{q}}(\vec{r} + \vec{n})$$

Итак, для одноэлектронной задачи в периодической решетке имеем

$$\sum_{\vec{G}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G}_1)^2}{2m} - E \right) \delta_{\vec{G},0} + U(\vec{G}) \right\} C(\vec{q} + \vec{G}_1 - \vec{G}) = 0.$$

Условия разрешимости

$$\det \left\| \left[\frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G}_1)^2}{2m} - E \right] \delta_{\vec{G},0} + U(\vec{G}) \right\| = 0$$

$$E_n(\vec{q}), n=1,2,\dots$$

\vec{G}_1 нумерует строки (количество уравнений).

\vec{G} нумерует столбцы.

\vec{G}, \vec{G}_1 определены на одном множестве.

Хотя формально \vec{G}, \vec{G}_1 принимают бесконечное множество значений, ряд всегда можно обрезать так, что последующие члены заведомо меньше предыдущих.

$$E_n(\vec{q})$$



Теорема Блоха:

$$\begin{cases} \psi_{n\vec{q}} = e^{i\vec{q}\vec{r}} U_{\vec{q}n}(\vec{r}) \\ U_{\vec{q}n}(\vec{r} + \vec{n}) \equiv U_{\vec{q}n}(\vec{r}) \end{cases}$$

Если в системе заменить $\vec{q} \rightarrow \vec{q} + \vec{G}'$, то просто получим циклическую перестановку строк, следовательно, определитель может только если знак поменять.

$\det = 0$, следовательно, он не изменится и, следовательно, набор корней не поменяется.

$$E_n(\vec{q} + \vec{G}') \equiv E_n(\vec{q})$$

Период изменения волнового вектора - \vec{G} ;

$$-\frac{\pi}{a_\alpha} = -\frac{G_{\min}^\alpha}{2} < q_\alpha \leq \frac{G_{\min}^\alpha}{2} = \frac{\pi}{a_\alpha}$$

Собственные функции эрмитового оператора образуют полную ортогональную систему:

$$\int d\vec{r} \psi_{\vec{q}n}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{q}_1s}(\vec{r}) = \delta_{\vec{q}\vec{q}_1} \delta_{ns}$$

$$\text{При } \vec{q} = \vec{q}_1 \rightarrow \int d\vec{r} U_{\vec{q}n}^*(\vec{r}) U_{\vec{q}s}(\vec{r}) = \delta_{ns}$$

Собственные значения энергии располагаем в порядке возрастания

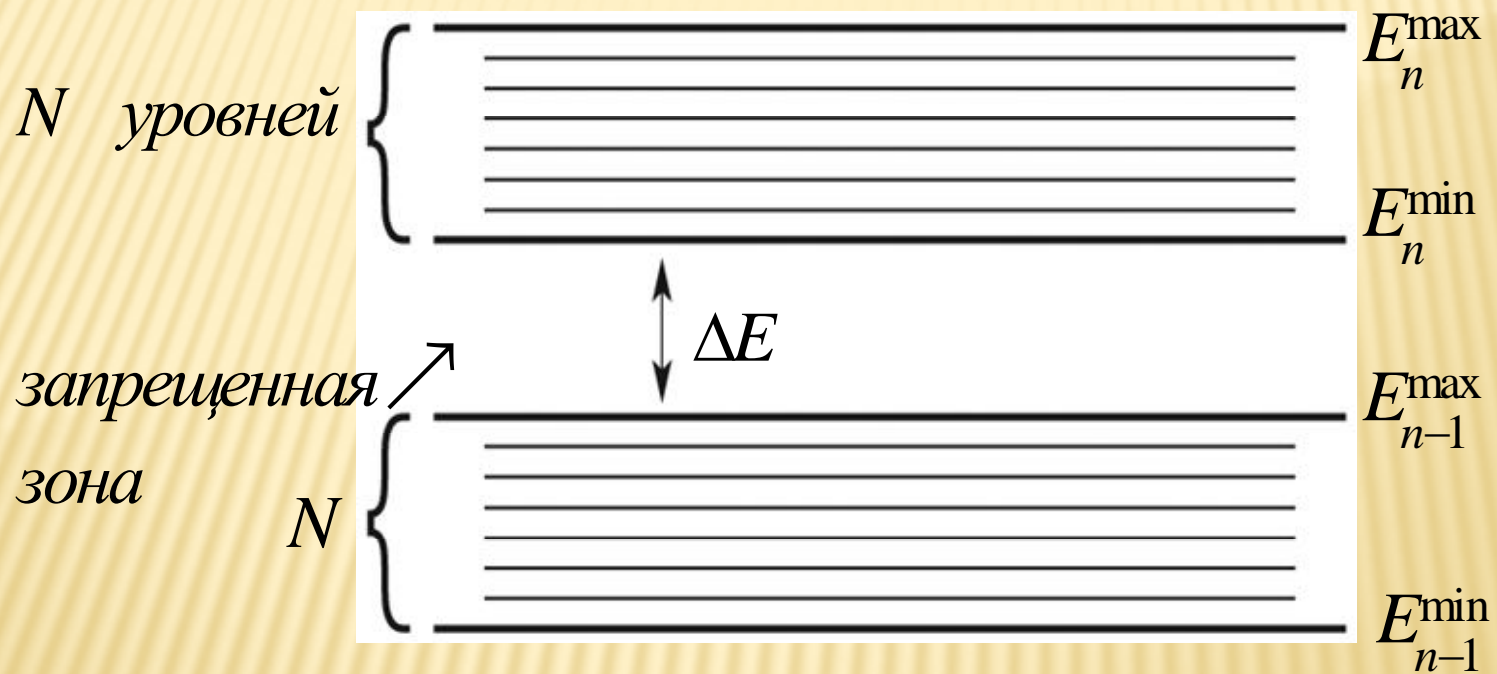
(при фиксированном \vec{q}):

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

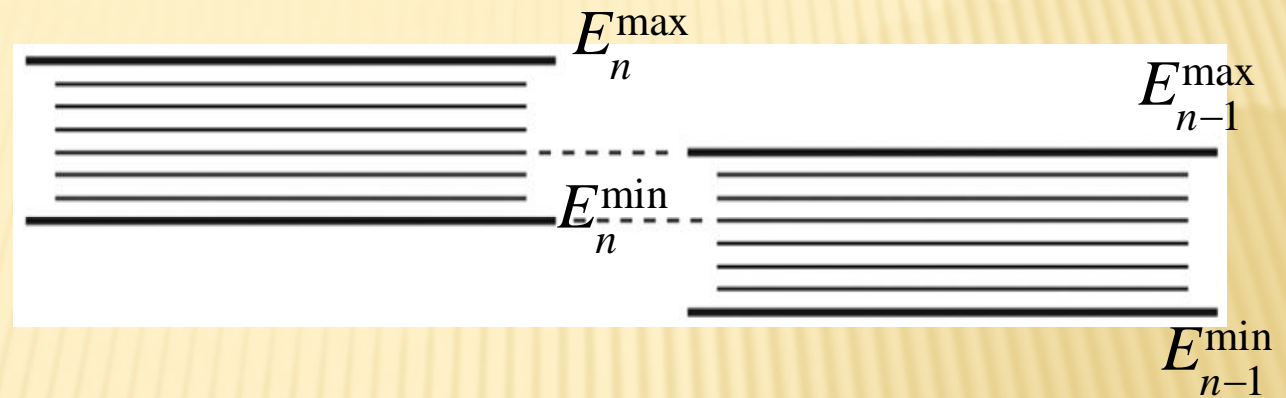
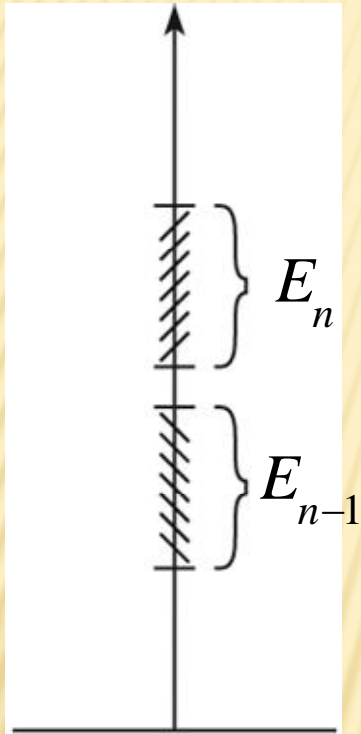
(Множество собственных значений счетно).

$$\text{Набор } \{\vec{q}\} = N$$

$$\underbrace{E_n^{\min} \leq E_n(\vec{q}) \leq E_n^{\max}}$$



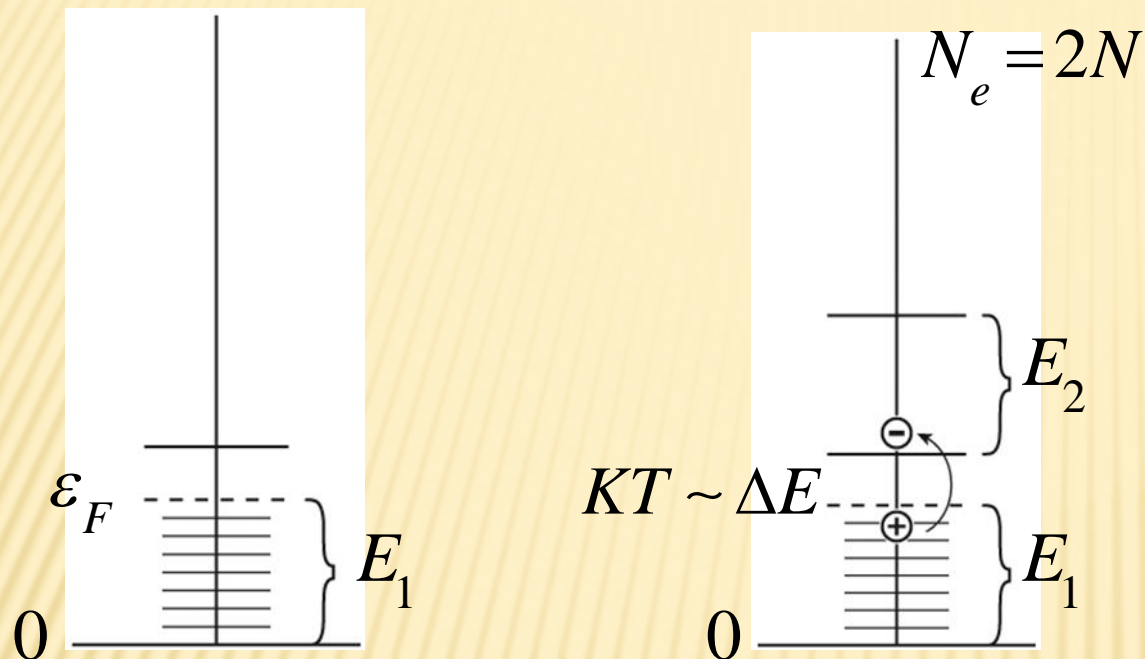
Спектр имеет полосатую (зонную) структуру. Запрещенной зоны может и не быть, зоны могут перекрываться.



При перекрытии хоть уровни и отвечают различным аналитическим функциям \vec{q} , но численно – перекрываются.

Внутри каждой зоны $2N$ состояний. Расселим по ним N электронов одновалентного металла.

Включение электрического поля позволяет (всегда) перевести часть электронов из – под \mathcal{E}_F в область над \mathcal{E}_F . Там – все еще разрешенная зона, это проводник.



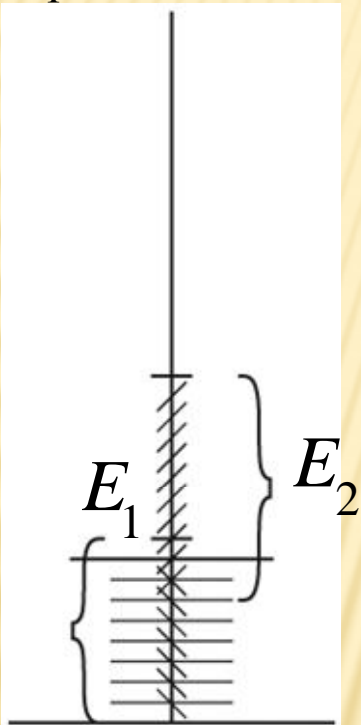
Для двухвалентного металла: $2N$ электронов занимают все $2N$ состояний в первой зоне. Если вторая зона отщеплена, то электрическое поле не позволяет переводить электроны на свободные уровни (нет свободных состояний) – диэлектрик.

Если вторая зона расположена выше первой на расстояние порядка kT , то некоторые электроны могут перескочить и двигаться в разрешенной второй зоне. В свою очередь в первой остались дырки, и там (оставшиеся) электроны тоже имеют не занятые места для “перескоков” → полупроводник с комбинированной проводимостью.

Если за некоторое время в диэлектрике один электрон накопит достаточно энергии от внешнего поля, чтобы перепрыгнуть вверх, возникает пробой диэлектрика; ток возрастает лавинообразно (следующие электроны занимают места перескочивших и сами перескакивают).

В структуре с чередующимися энергетическими зонами нечетно-валентные металлы всегда будут проводниками, четно-валентные – диэлектриками;

При $T = 0$;



Четно-валентный металл может быть проводником, только если зоны перекрываются.

Собственные полупроводники: чистые диэлектрики при $T = 0$, полупроводник – при конечном T .

По типу заполнения зон можно определить структуру и свойства вещества. Таким образом, для любого электрона в поле кристаллической решетки имеется только одно состояние, определяемое квазиволновым вектором \vec{q} и номером энергетической зоны n .