

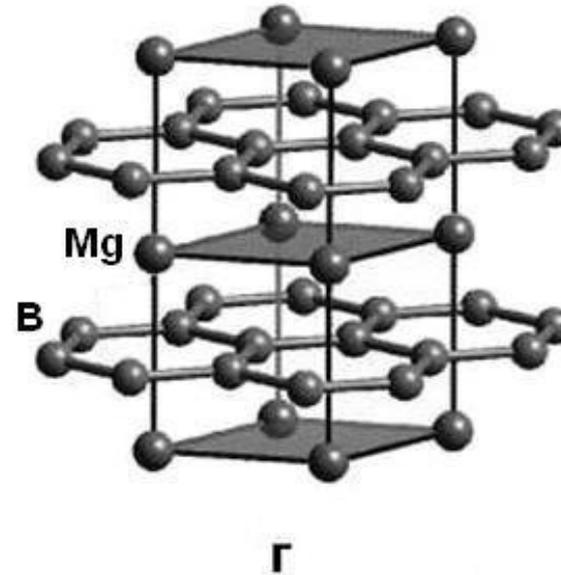
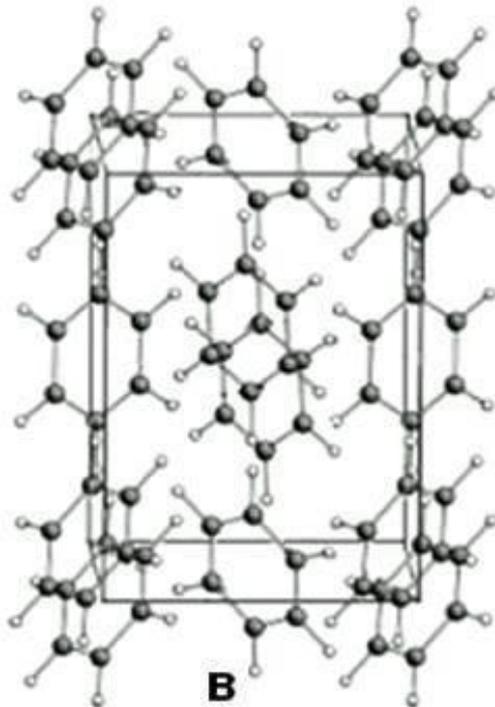
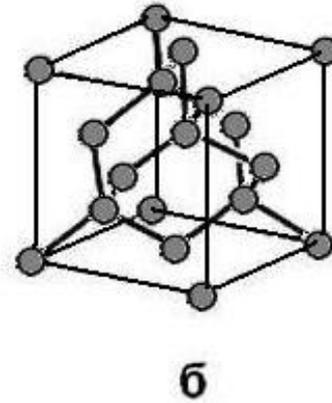
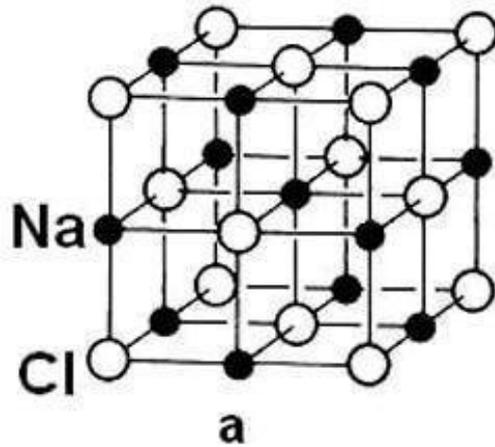
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердое тело можно рассматривать как очень большую молекулу, в которой соблюдается дальний или ближний порядок расположения атомов или молекул. Дальний порядок отвечает идеально регулярным кристаллам, пространственная симметрия которых описывается 230 федоровскими группами. Ближний порядок характерен для реальных кристаллов с дефектами кристаллической решетки, аморфных тел, полимеров и т.д.: для них характерно проявление лишь локальной симметрии в определенных фрагментах структуры – кластерах. Для каждого из этих случаев существуют свои способы описания электронной структуры. Идеальные регулярные кристаллы рассматриваются как бесконечно протяженные (наличие поверхности игнорируется), и их электронные волновые функции определяются с явным учетом симметрии кристалла. Структуры некоторых идеальных атомных и молекулярных кристаллов представлены на рис.

В твердых телах с ближним порядком, нестехиометрических кристаллах и при изучении поверхностных эффектов часто достаточно использовать модифицированные молекулярные модели, выделив некоторый атомный или молекулярный кластер.

Кристаллические структуры NaCl (а), алмаза (б), бензола (в)

и диборида магния (г)



Одноэлектронные волновые функции в бесконечных

периодических кристаллах и методы их расчета

Трансляционная симметрия кристалла

В идеальном кристалле можно ввести три *вектора трансляций* a , b и c так, что физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке r точно воспроизводятся в любой другой точке r' удовлетворяющей условию

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{T} = \mathbf{r}' + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c},$$

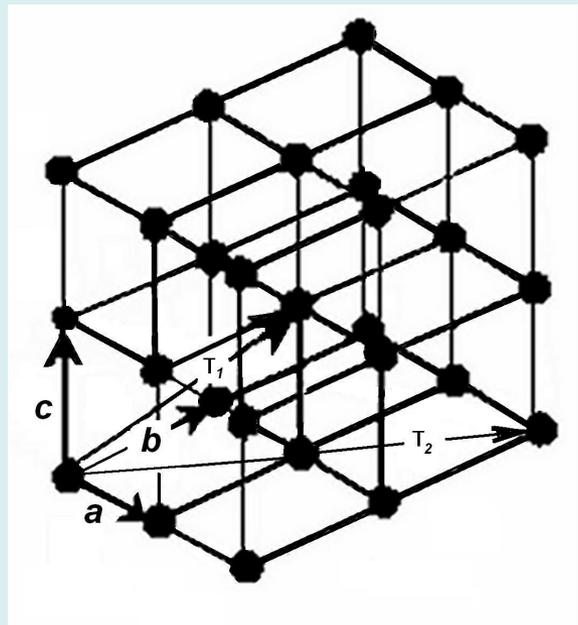
где n_1, n_2, n_3 – произвольные целые числа. Совокупность точек r , определяемая выражением (58), при различных n_1, n_2, n_3 дает кристаллическую решетку, которая является геометрическим образом регулярного периодического расположения атомов в пространстве.

Параллелепипед, имеющий в качестве ребер векторы a, b и c , называется *элементарной ячейкой* кристалла. Перемещение в пространстве ячейки как целого, описываемое вектором $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, называется *трансляцией*. Вектор трансляции связывает любые две соответственные точки кристаллической решетки (рис. 49). Посредством операций трансляции элементарной ячейкой можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Такое свойство кристалла называется *трансляционной симметрией*.

Посредством соответствующих операций трансляций элементарной ячейкой можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Такое свойство кристалла названо *трансляционной симметрией*.

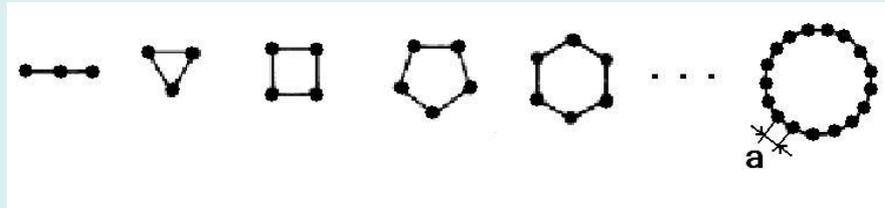
Трансляционная симметрия предполагает бесконечную протяженность кристалла. Конечно, регулярные структуры не являются бесконечными, а при отсутствии бесконечности теряется важное свойство трансляционной симметрии.

Один из способов сохранения трансляционной симметрии конечных систем - наложение *циклических граничных условий* (условия Борна-фон-Кармана). Суть их в том, что эквивалентные группы атомов отождествляются друг с другом так, чтобы граница отсутствовала.



Электрон в периодическом поле кристалла

Рассмотрим случай одномерных систем. Для цепочки точек, изображающих атомы, периодичность равносильна изгибу цепочки в окружность большого радиуса и соединению между собой концевых точек.



Образование периодической системы на примере одномерной цепочки атомов с периодом a

Если движение электрона, например, вдоль оси x , ничем не ограничено (свободный электрон), его волновая функция есть бегущая волна e^{ikx} . Кинетическая энергия свободного электрона равна

$$E_{\text{кин}} = p^2/2m = (kh)^2/8\pi^2m,$$

(p – импульс, а λ – длина волны электрона), потенциальная энергия равна нулю, а волновое число $k = 2\pi/\lambda$ может принимать любые значения.

Движение электрона ограничено в пространстве элементарной ячейкой кристалла. Граничные условия, накладываемые на волновую функцию электрона: $\Psi(0)=\Psi(a) = 0$ (a – размер ящика). Движение электрона в ящике можно описать как суперпозицию волн, бегущих в противоположных направлениях. Волновые функции различных состояний электрона, движущегося в периодическом пространстве, имеют вид

$$u_1(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{-1/2} \sin(kx) \quad u_2(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{-1/2} \cos(kx)$$

т.е. представляют собой стоячие волны. Из-за граничных условий волновое число и энергия электрона могут принимать лишь дискретные значения: $k = \pm (\pi/a)n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; $n = 0$ исключается как противоречащее условию нормировки волновых функций). Энергия электрона теперь зависит от волновых чисел и записывается следующим образом:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2.$$

Стоячие волны, энергия которых пропорциональна u^2 , имеют узлы и пучности в разных областях пространства по отношению к атомным остовам: каждая из волн указывает места концентрации электронов в точках пространства, отвечающих различным значениям потенциальной энергии.

В случае нечетных n $\cos^2[(\pi/a)nx]=1$ при $x = a$: стоячая волна u_2 описывает концентрации электронов вблизи атомных остовов, где отрицательная потенциальная энергия взаимодействия «электрон-остов» максимальна по абсолютной величине.

В случае четных n функции u_1 описывают концентрации электронов между остовами, где потенциальная энергия электрона не столь отрицательна. В среднем по периоду энергия волны u_1 выше, а волны u_2 – ниже, чем у бегущей волны, описывающей свободный электрон. Разность этих энергий, возникающая при $k_i = \pm (\pi/a)n_i$, как следствие трансляционной симметрии, называется *энергетической щелью* и обозначается E_g .

Рис. иллюстрирует сказанное для случая $n = 1$ и $n = 2$: поведение волновых функций позволяет заключить, что u_2 соответствует связывающим, а u_1 – разрыхляющим кристаллическим волновым функциям.

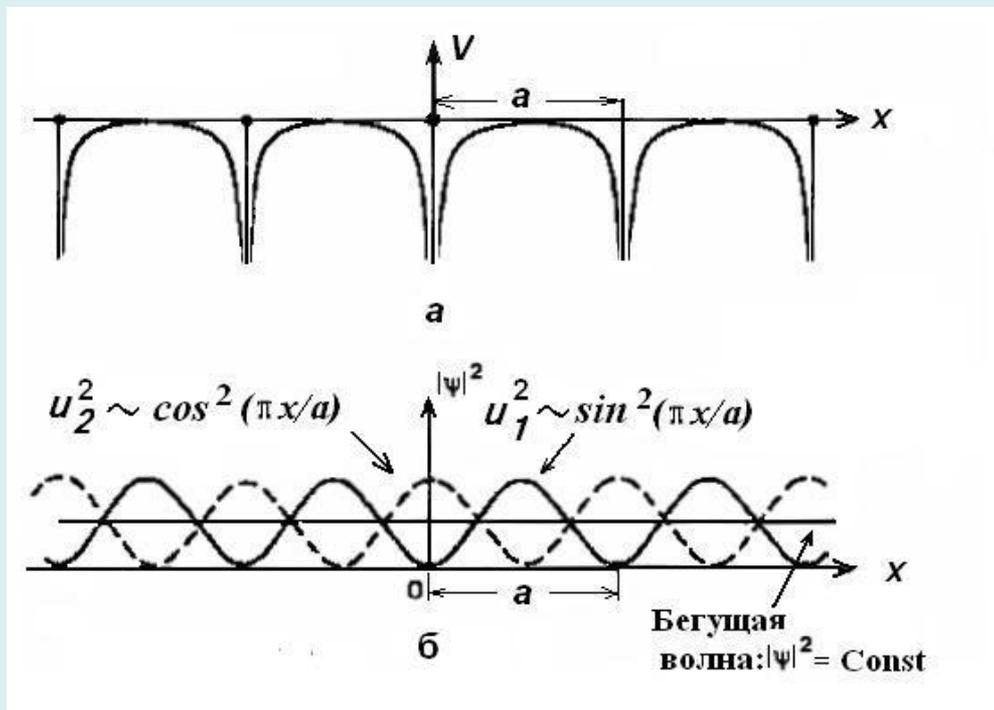
В кристалле электроны движутся в трехмерном периодическом потенциале с периодом $a \sim 1 \text{ \AA}$: $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + a)$, в этом случае волновая функция электрона, обладающая трансляционными свойствами и являющаяся собственной функцией одноэлектронного гамильтониана, имеет вид

$$u_k(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \phi_k(\mathbf{r}),$$

где $\phi_k(\mathbf{r})$ – периодическая в кристаллической решетке функция, N – нормировочный множитель. Одноэлектронная функция u_k называется *функцией Блоха*. Кристаллические орбитали $\phi_k(\mathbf{r})$ – аналоги МО – строятся как линейные комбинации функций Блоха (62):

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum c_j(k) u_{kj}(\mathbf{r}).$$

Функции Блоха $\phi_k(\mathbf{r})$, таким образом, играют в кристалле роль базисных функций.



Вследствие трансляционной симметрии волновые функции электронов кристалла оказываются зависящими от волновых векторов, пробегающих дискретные («разрешенные») значения. Энергии соответствующих электронных состояний называются *энергетическими уровнями*, а их совокупности формируют *энергетические полосы* или *энергетические зоны*. Симметрия прямого пространства определяет симметрию пространства волновых векторов, которое называется обратным пространством. Важно, что в обратном пространстве также можно выделить наименьшую область, из которой операциями симметрии строится все обратное пространство. Эта область в k -пространстве называется первой зоной Бриллюэна; в одномерном случае она лежит между $-\pi/a$ и $+\pi/a$ (рис. 52). Зависимость энергии электронов от k в более высоких зонах Бриллюэна, охватывающих все k -пространство, получают из информации о первой зоне. Для этого достаточно сдвинуть кривую, описывающую эту зависимость, вдоль оси k на величину, кратную $2\pi/a$ (рис.). Такое представление называется схемой приведенных зон Бриллюэна.

Энергетические зоны кристалла: E_g – щель в энергетическом спектре электронов

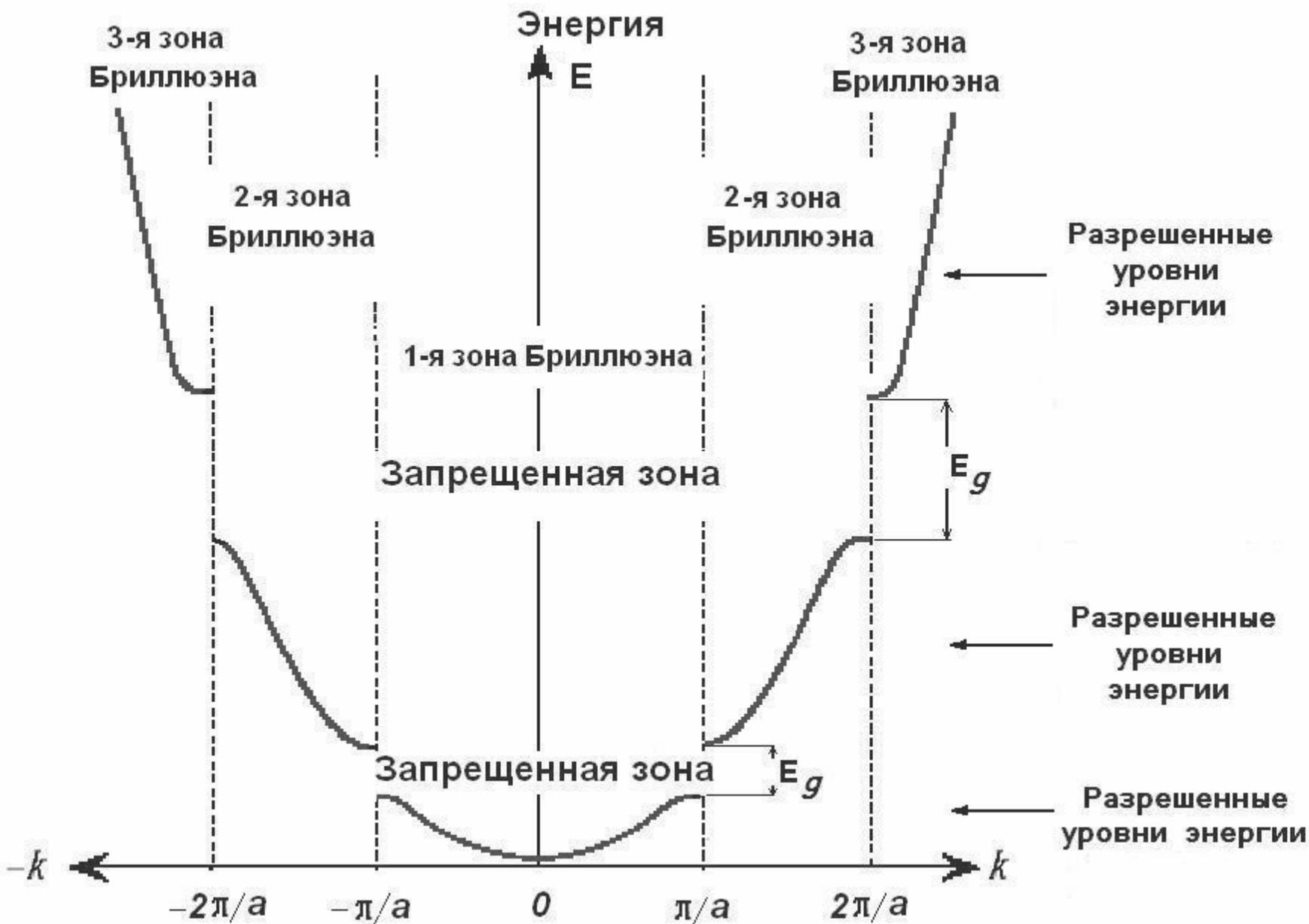
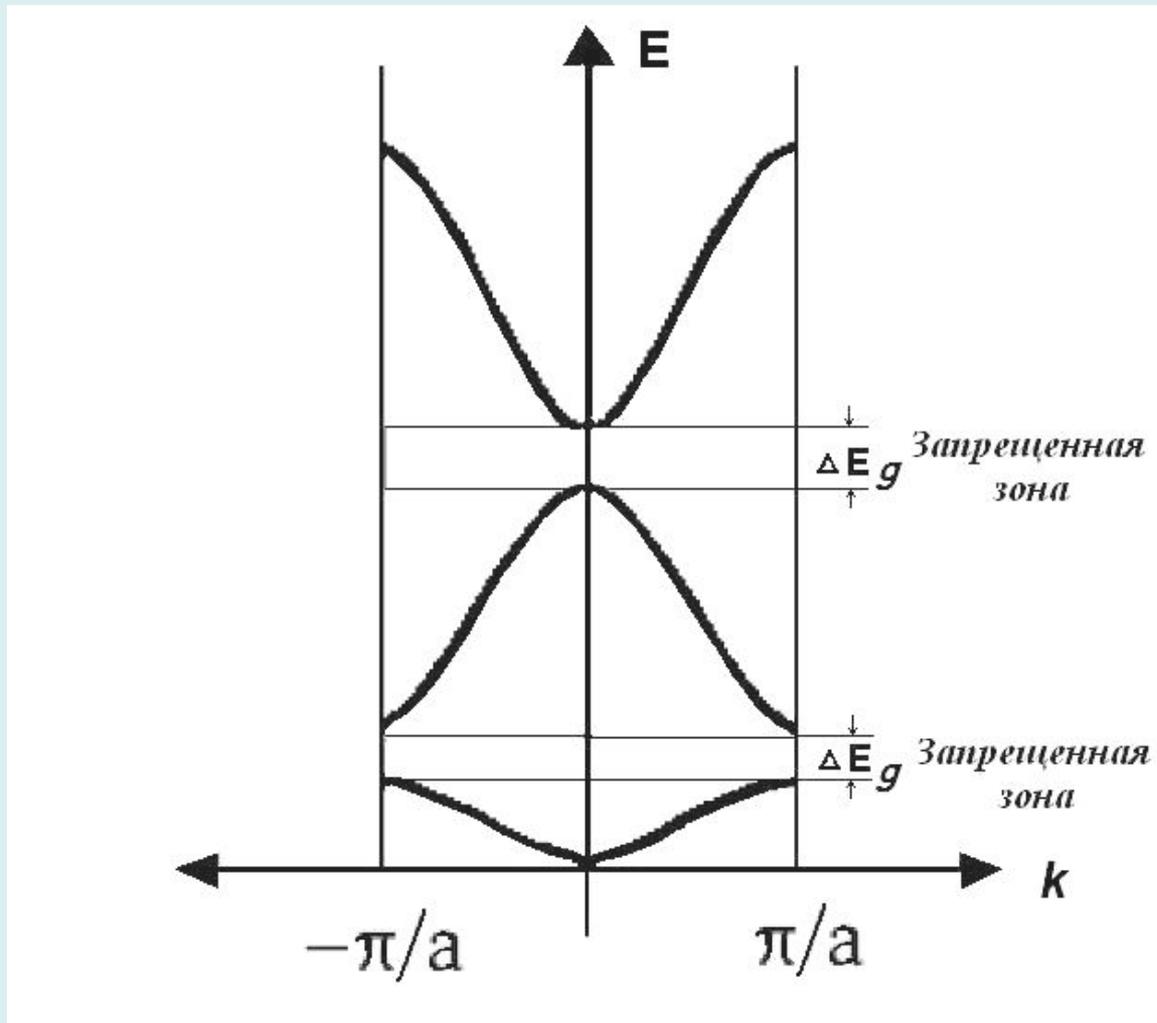
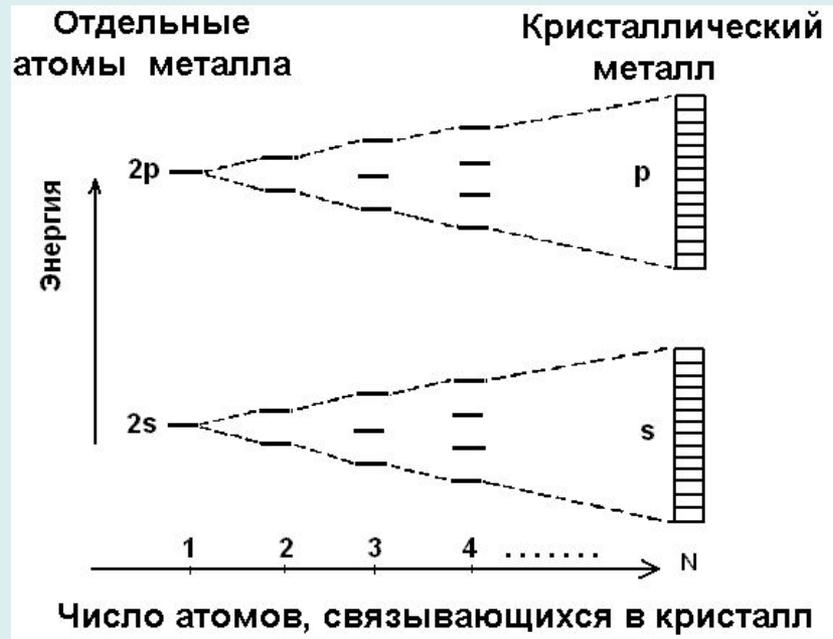


Схема приведенных зон Бриллюэна



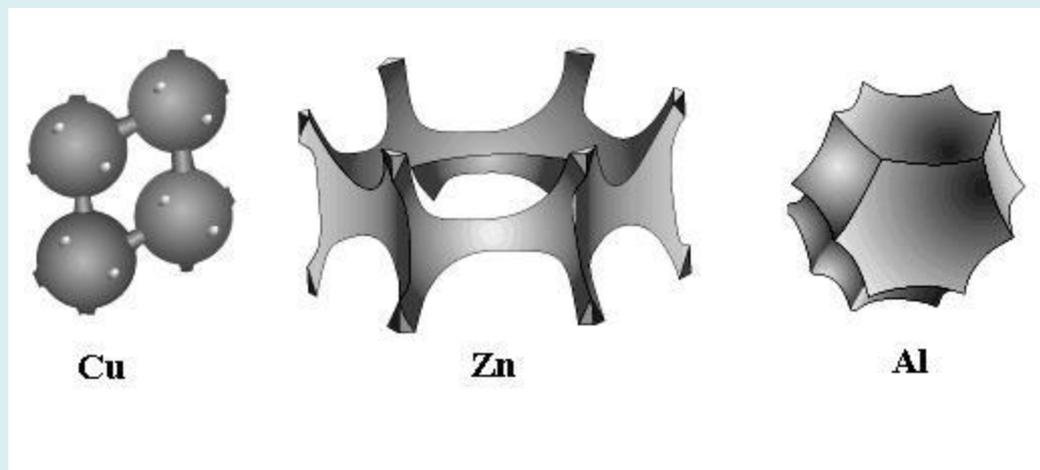
В пределах каждой зоны Бриллюэна выражение для кинетической энергии электрона по-прежнему имеет вид, близкий к таковому для свободного электрона (59). Однако по мере приближения к границам зон из-за влияния периодического потенциала кристалла (и теплового движения атомов)¹ параболическая зависимость энергии от k нарушается.

Схема образования s- и p-зон в щелочных металлах



Число разрешенных значений волнового вектора k в каждой зоне Бриллюэна, при которых функция Блоха $\psi_k(x)$ отлична от нуля, определяется числом элементарных ячеек кристаллической решетки M и числом атомов в одной ячейке σ ; оно равно $M \cdot \sigma$. Рис. 54 иллюстрирует процесс формирования верхней заполненной электронами s-зоны и первой свободной p-зоны в одновалентных щелочных металлах (Li, Na, K, Rb, Cs). Если рассматриваемый уровень энергии в атоме имеет $(2l+1)$ -кратное вырождение, то соответствующая энергетическая зона в кристалле состоит из $(2l+1)$ подуровней. Уровни в каждой зоне расположены довольно близко друг к другу: при ширине зоны ~ 1 эВ, расстояние между уровнями составляет $\sim 10^{-22}$ эВ. Это настолько мало, что можно считать зоны непрерывными.

При абсолютном нуле электроны кристалла в основном состоянии последовательно занимают уровни, начиная с наименьшего по энергии уровня ($n_x = n_y = n_z = 0$) до некоторого граничного. Каждый энергетический уровень, вследствие принципа Паули, может быть занят двумя электронами с противоположными спинами. Высший энергетический уровень, заполненный электронами в твердом теле, называется уровнем Ферми, а его энергия – энергией Ферми. Симметрия обратной решетки кристалла в общем случае такова, что $k_x \neq k_y \neq k_z$, а число занятых электронных состояний с максимальными величинами k в разных кристаллах различно, поэтому говорят о поверхности Ферми, которая может иметь весьма сложный вид в k -пространстве. Примеры поверхности Ферми различных металлов показаны на рис.



Поверхности Ферми различных металлов¹³

Электронные свойства твердых тел зависят от их состава и химической связи. Два предельных случая, которые типичны для металлов.

1) Валентные электроны находятся на внешних s- и p-орбиталях, которые слабо связаны с атомными остовами. Интерференция волновых функций велика и валентные s- и p-электроны коллективизируются и приобретают способность перемещаться в кристаллической решетке. Такие электроны в первом приближении можно считать почти свободными и описывать плоскими волнами, слабо модифицированными периодическим потенциалом решетки. Это приближение в физике твердого тела называют приближением слабой связи.

2) Валентные электроны находятся на внутренних 3d-, 4d-, 5d- и 4f-электронных оболочках, размеры которых существенно меньше, чем внешних s- и p-орбиталей. Интерференция d- и f-орбиталей слабая и локализация d- и f-электронов сохраняется почти в той же степени, что и в атомах. В этом случае для описания волновых функций применяется приближение ЛКАО, которое в физике твердого тела называют

Два основных метода расчета одноэлектронных волновых функций в кристаллах: - *Метод Хартри-Фока-Рутана*. Функции (62) используются как базисные, а периодические в кристаллической решетке функции $\varphi_k(r)$ представляют собой локализованные атомные орбитали (приближение сильной связи), которые строятся из гауссовых орбиталей. Метод переоценивает ширину запрещенной зоны в 1,5-2 раза и неприменим для расчета Ферми-поверхности металлов.

- *Метод Кона-Шэма* относится к группе методов функционала плотности, основанных на предположении, что электронную плотность можно рассматривать как неоднородный электронный газ. Кинетическая энергия электронов описывается в приближении независимых частиц, а обменные и корреляционные эффекты учитываются с помощью выражений, полученных при анализе свойств однородного электронного газа и модифицированных с учетом неоднородности ЭП. Одноэлектронные уравнения Кона-Шэма имеют вид (в атомных единицах)

$$[-1/2 \nabla^2 + V_N(r) + \int \rho(r')/(r-r') dr' + V_{xc}] \phi_{jk}(r) = E_j(k) \phi_{jk}(r) .$$

Здесь V_N – потенциал ядер, $\rho(r)$ – электронная плотность, а V_{xc} – обменно-корреляционный потенциал; индекс j нумерует уровни с энергией $E_j(k)$. Базисные функции могут строиться из атомных орбиталей, наборов плоских волн, а также из их комбинаций. Недостатком этого метода

Зонная структура и свойства твердых тел

Электроны в кристалле оказываются распределенными по энергетическим зонам, состоящим из уровней энергии, отвечающих волновым функциям с разрешенными симметрией волновыми векторами. Свойства этих зон зависят от квантовых чисел образующих их электронов и от химической связи между атомами. Расстояния между ними на краях зоны меньше, чем в середине. Из-за этого плотность разрешенных уровней (число уровней в единичном интервале энергии) не одинакова по всей зоне: у краев зоны плотность выше. Важной характеристикой является функция $E(k)$, которая описывает закон дисперсии энергии внутри зоны Бриллюэна. Ее называют *структурой зоны (полосы)* и считают непрерывной. Распределение энергетических уровней в зоне характеризует плотность состояний:

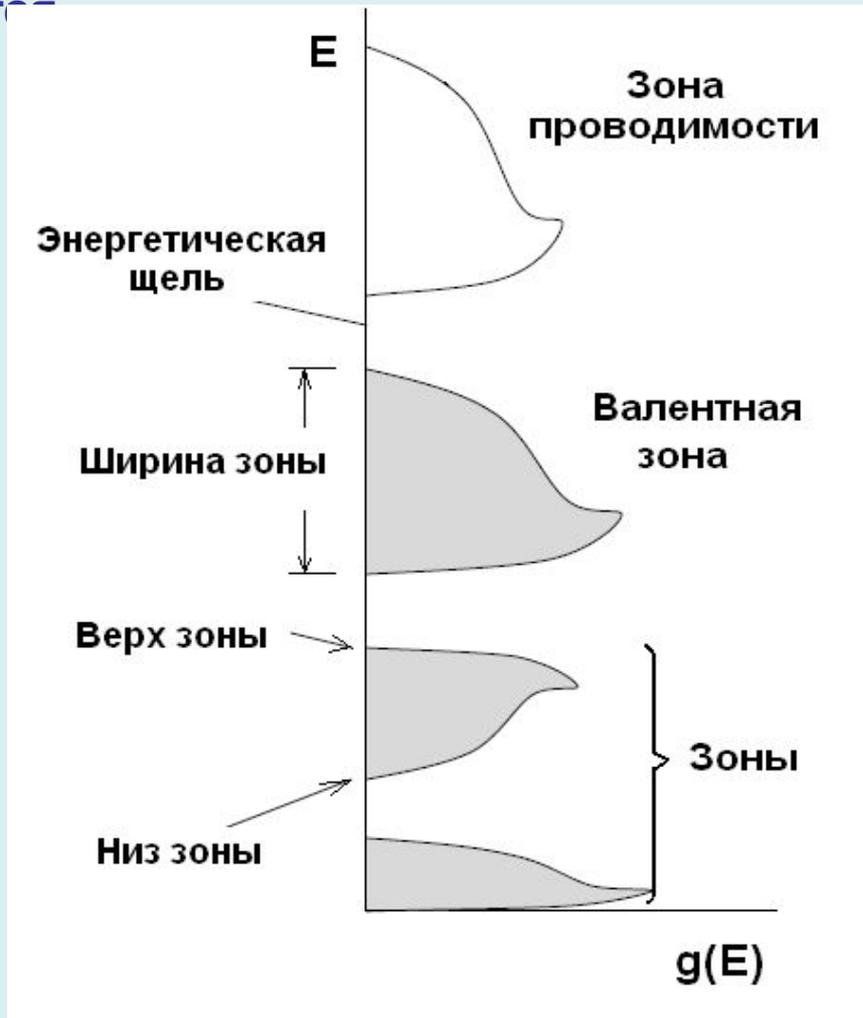
$$g(E) = dN(E)/dE$$

Можно

показать, что при 0 К $g(E) \sim \sqrt{E}$; при температурах, отличных от нуля, эта зависимость носит более сложный характер (рис. 56):

распределение энергетических уровней в разных зонах различно, а функция $g(E)$ отлична от параболы Интегрирование функции $g(E)$ по dE до уровня Ферми дает полное число занятых электронами кристаллических орбиталей N .

Разность между высшим и низшим энергетическими уровнями в зоне называют *шириной зоны*; она также характеризует *дисперсию* энергии. Ширина зоны определяется величиной взаимодействия между атомами в соседних ячейках и зависит от степени интерференции соответствующих АО. При возрастании расстояния между атомами ширина зоны уменьшается.



По характеру электропроводности все вещества делятся на три основных класса: металлы, полупроводники и диэлектрики (рис.).

1. Если валентная зона заполнена электронами частично либо перекрывается с зоной проводимости, то вещество называется металлом. Для металлической проводимости характерно увеличение проводимости при понижении температуры при постоянной концентрации носителей тока.

2. Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g \geq 2$ эВ, вещество называется диэлектриком. В диэлектриках свободные носители тока отсутствуют.

Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g \leq 2$ эВ, то вещество называется полупроводником. У чистых полупроводников их собственная проводимость экспоненциально уменьшается при понижении температуры и обращается в нуль при 0 К.

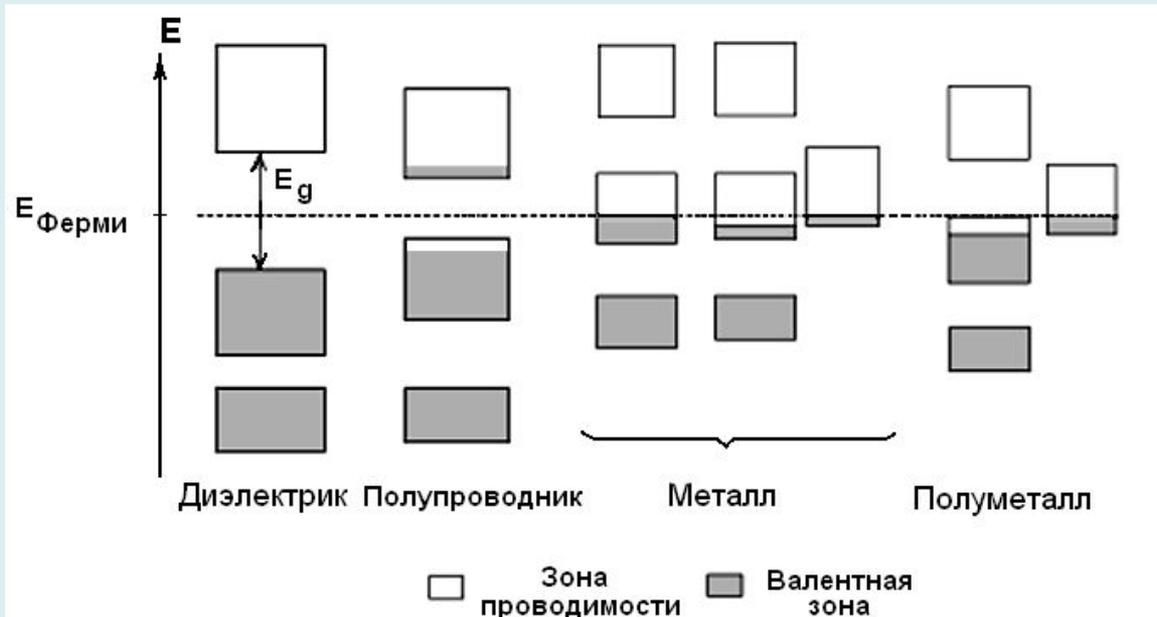


Схема заполнения электронами валентных зон и зон проводимости в диэлектриках, полупроводниках, металлах и полуметаллах

Кластерная модель

Часто (например, при расчетах нестехиометрических кристаллов) целесообразно рассчитать лишь некоторый атомный или молекулярный фрагмент кристалла – кластер. Основным методом, используемым для этой цели – метод Хартри-Фока.

Одна из распространенных его кластерных модификаций – так называемый X_α -метод. Корреляция электронов по-прежнему игнорируется, а обменный потенциал представляется в виде

$$V_x(r) = -3\alpha((3/8\pi)\rho(r))^{1/3} \quad (10)$$

Несмотря на кажущуюся переупрощенность, X_α -метод дает хорошее количественное описание не только локализованных состояний, но и зонной структуры твердых тел. Для этого используют метод «погруженного» кластера: одноэлектронные функции раскладывают по базису из локализованных орбиталей и функций Блоха. Метод успешно применяется для изучения магнитных свойств веществ, химической связи и др.