

Тема 2.

Электронный энергетический спектр как фундаментальная характеристика твердого тела.

Перестройка энергетического спектра под влиянием внешних воздействий.

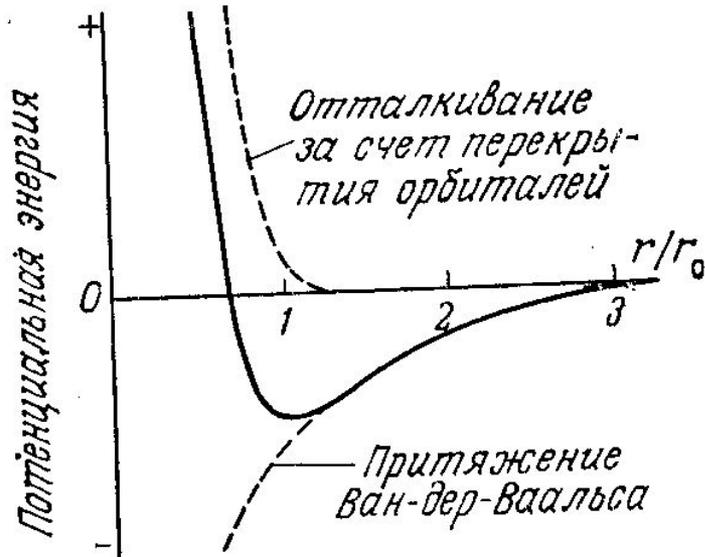
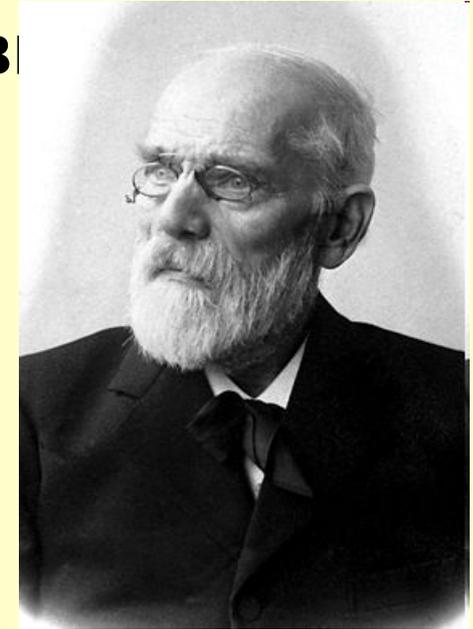
Твердое тело - не есть совокупность невзаимодействующих атомов

Разность энергии конфигурации атомов образующих Тв. Тело по сравнению с энергией системы из изолированных атомов называется энергией связи.

Она варьируется от **0,1 эВ на атом, в кристаллах, в которых атомы связаны Ван дер Ваальсовским взаимодействием до **~7 эВ** на атом в ионных кристаллах.**

Типы межатомных связей

Ван дер Ваальсово взаимодействие



$$A/r^6$$

$$U = -A/r^6 + B \cdot \exp(-r/\rho)$$

**ограничения на
направления
образования связей
отсутствуют**

**Дипольный
момент
нулевых
колебаний
заряда**



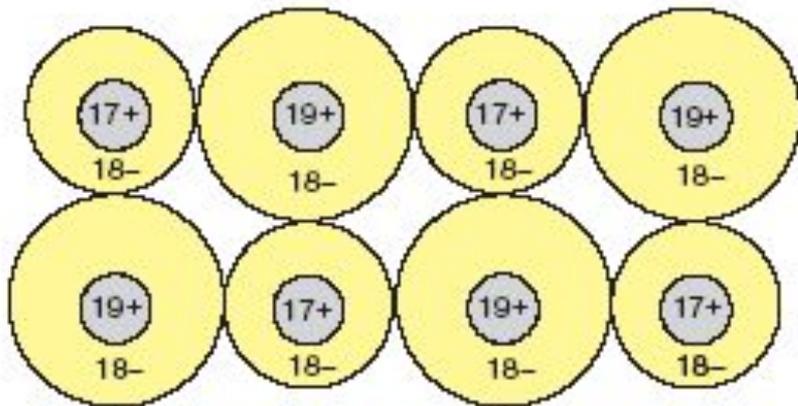
Типы междоатомных связей

Ионная связь

Практически полная передача электрона
от аниона к катиону

Кулоновское взаимодействие

$$U = - \frac{e^2}{r} + B \cdot \exp(-r/\rho)$$



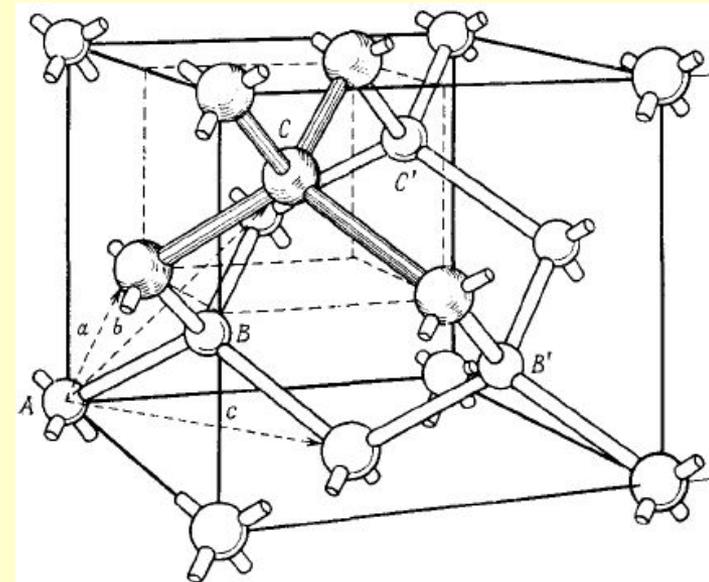
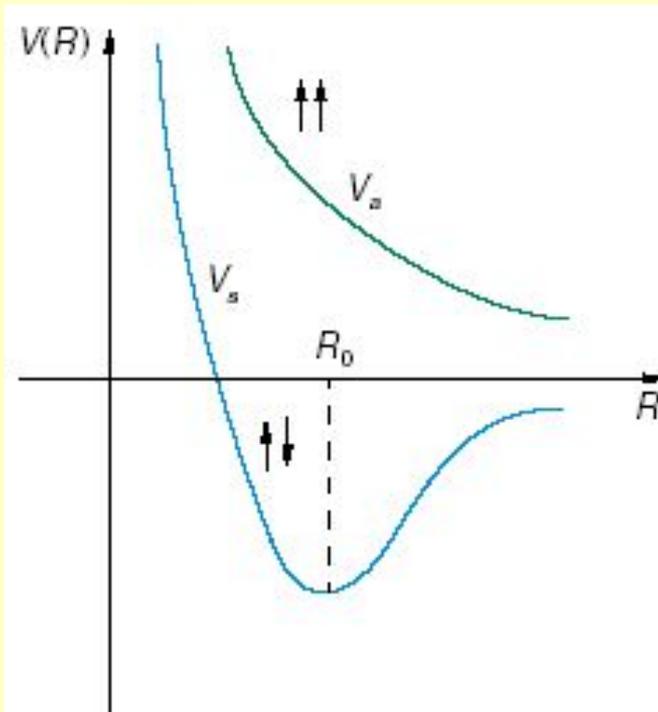
Энергетически наиболее
выгодная структура
кристалла определяется
соотношением между
радиусами аниона и катиона

Типы межатомных связей

Ковалентная связь

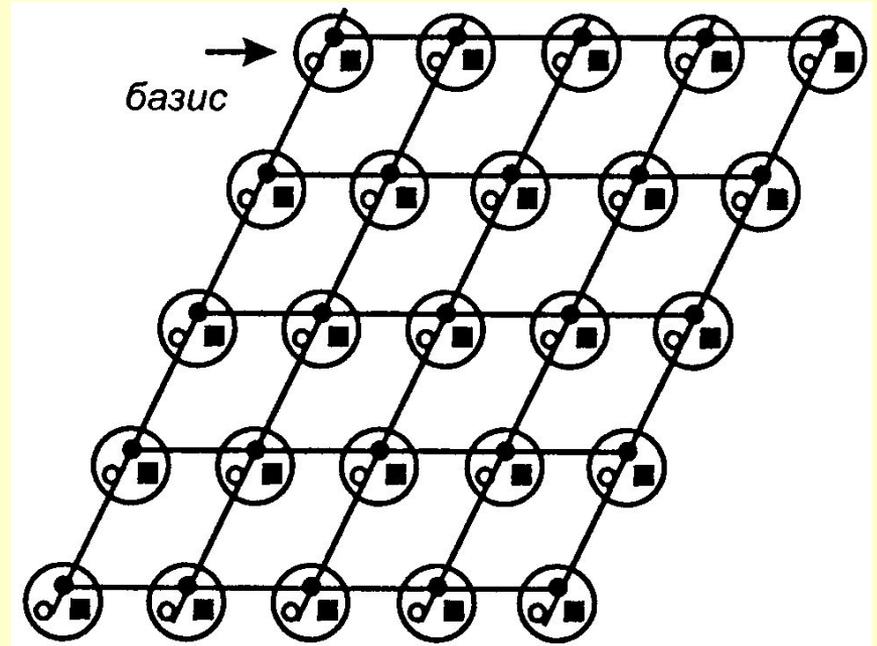
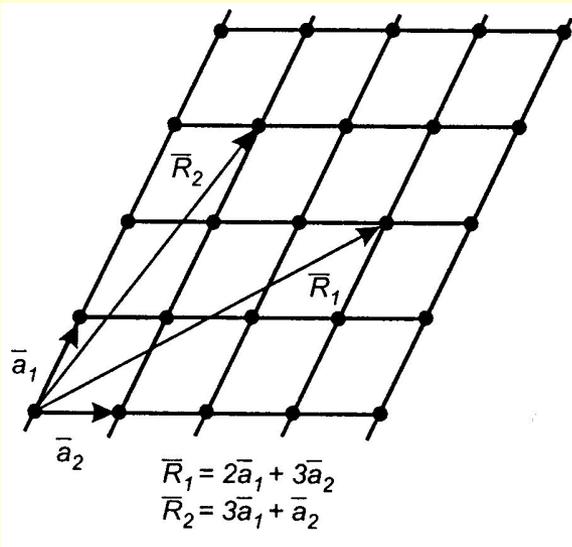
обобществление электронов
парой соседних атомов

Имеет ярко
выраженную
направленность



Особенность кристаллов – периодичность

Весь кристалл можно построить на основе решеток Браве



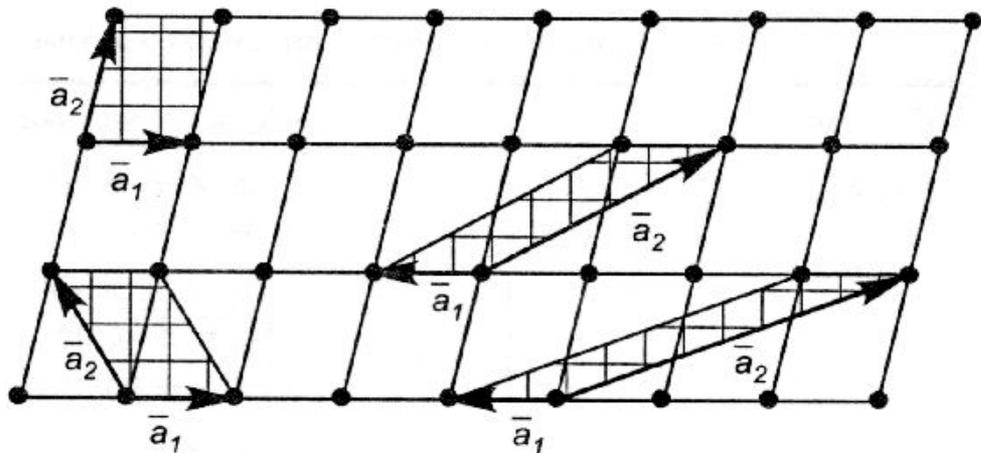
Решетка Браве, образована всеми точками

с радиус-векторами $\bar{R} = n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3$

где $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ вектора трансляции

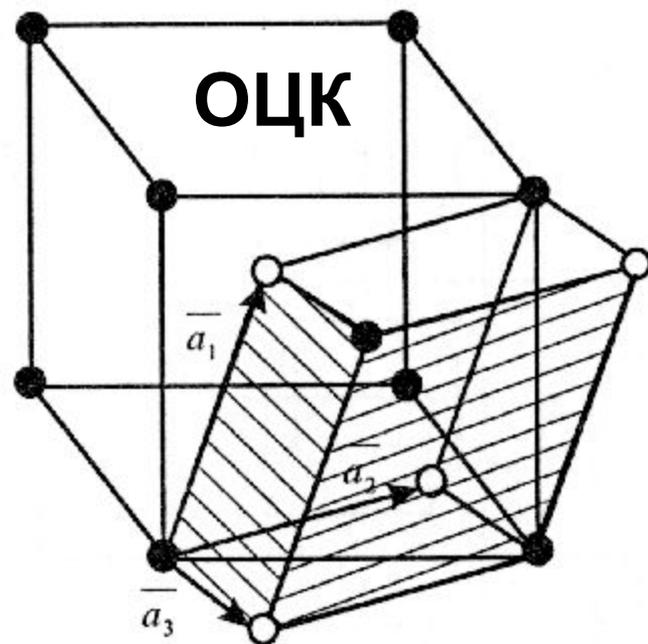
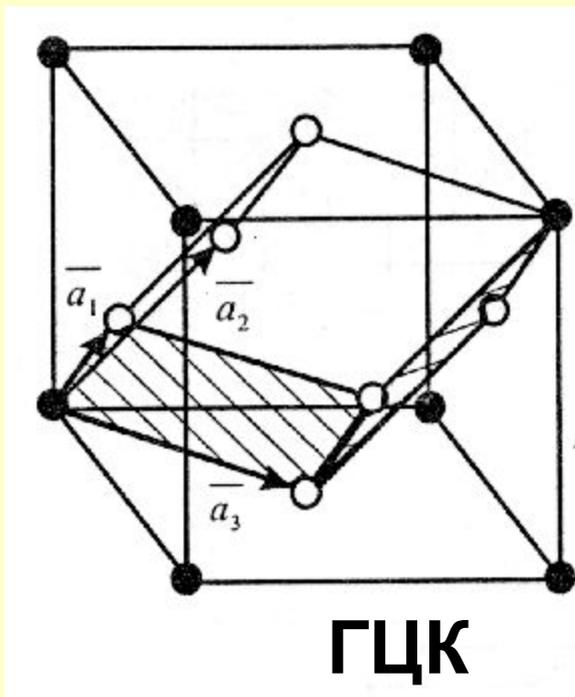
n_1, n_2, n_3 все возможные целые числа

Элементарная ячейка



Наименьшая часть кристалла
повторением которой вдоль
трех независимых
направлений можно построить
весь кристалл

Примитивная ячейка



Решетки Браве

7 кристаллических систем

1. Триклинная $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
2. Моноклинная $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
3. Ромбическая $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Тетрагональная $a_1 = a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5. Гексагональная $a_1 = a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
6. Тригональная $a_1 = a_2 = a_3; 120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
7. Кубическая $a_1 = a_2 = a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Элементарная ячейка, 14 типов решеток

1. Примитивная 7
2. Объёмноцентрированная 4 (М,Р,Те,К)
3. Гранецентрированная 2 (Р,К)
4. Базоцентрированная 1 (Р)

элементарные ячейки

Триклинная а

Моноклинные б, ж

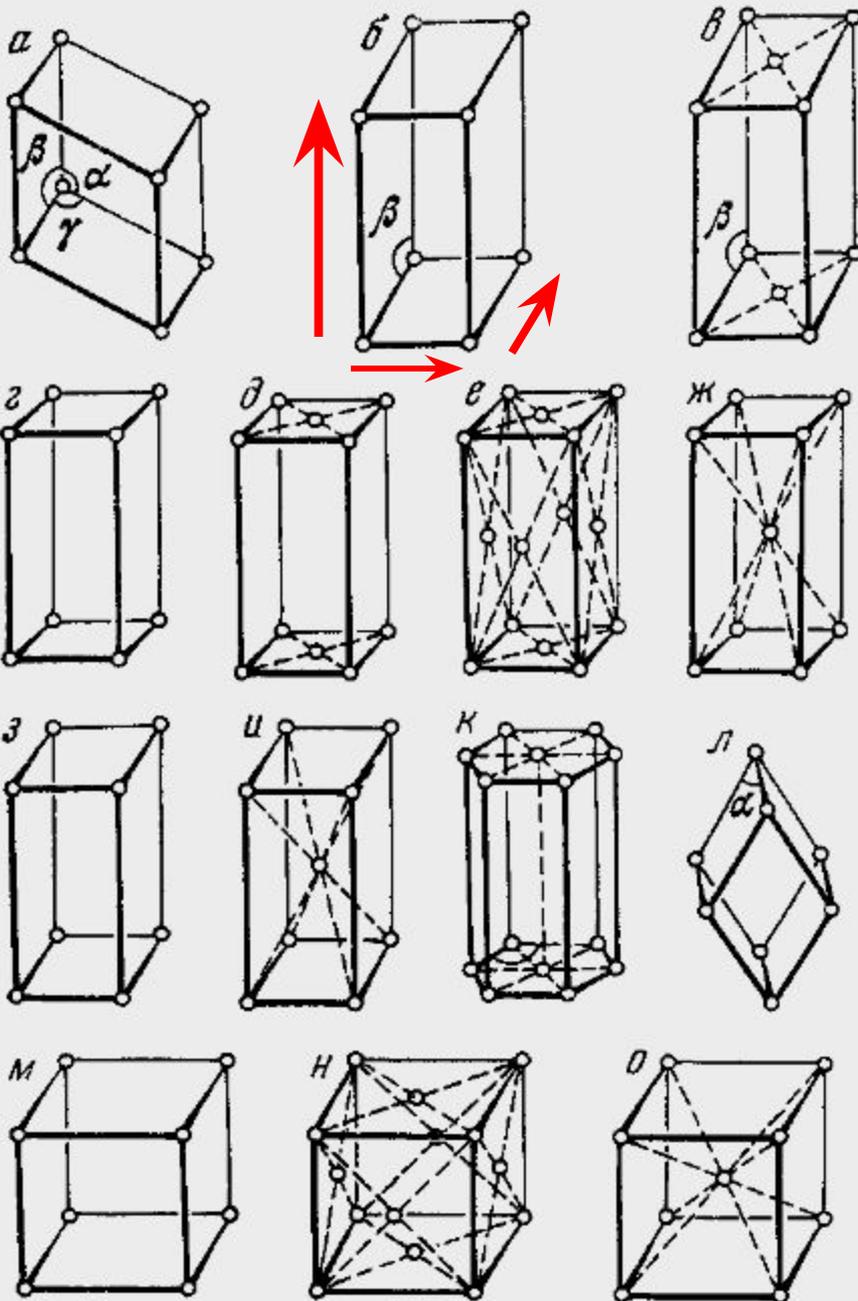
Ромбические г, д, е, ж

Тетрагональные з, и

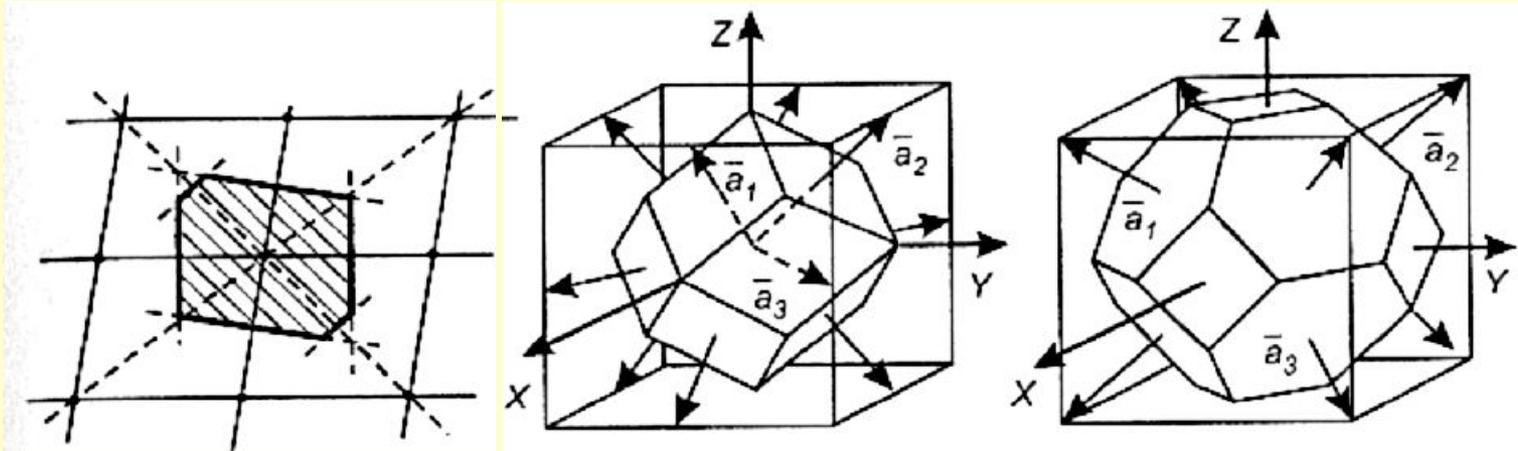
Гексагональная к

Тригональная л

Кубические м, н, о



Элементарная ячейка – Вигнера - Зейтца



Двумерная
решетка

ОЦК

ГЦК

$$\left(\begin{array}{c} \boxtimes \boxtimes \\ aR \end{array} \right) - \frac{\left| \begin{array}{c} \boxtimes \\ R \end{array} \right|^2}{2} = 0$$

Обратная решетка

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad f(\vec{R})$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{(a_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3])}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{(a_2 [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1])}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{(a_3 [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2])}$$

$$\Omega = (a_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3])$$

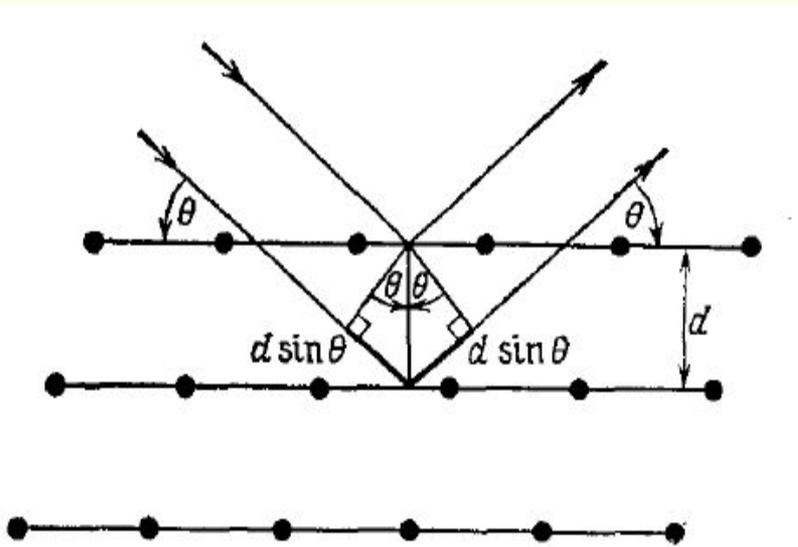
$$\vec{b} = q_1 \vec{b}_1 + q_2 \vec{b}_2 + q_3 \vec{b}_3$$

Вектор обратной решетки

Дифракционный максимум имеет место когда разность хода волновых векторов падающей и рассеянной волны равен вектору обратной решетки.

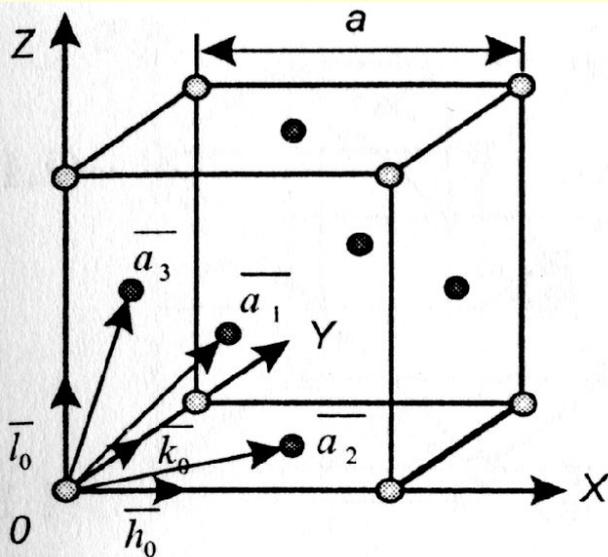
$$\vec{b}_n = \vec{K}' - \vec{K}$$

Это условие эквивалентно условию Вульфа Брэга



$$2d \sin \Theta = n\lambda = \frac{2\pi n}{|K|}$$

Пример построения обратной решетки



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (h_0 + l_0)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (h_0 - k_0 + l_0)$$

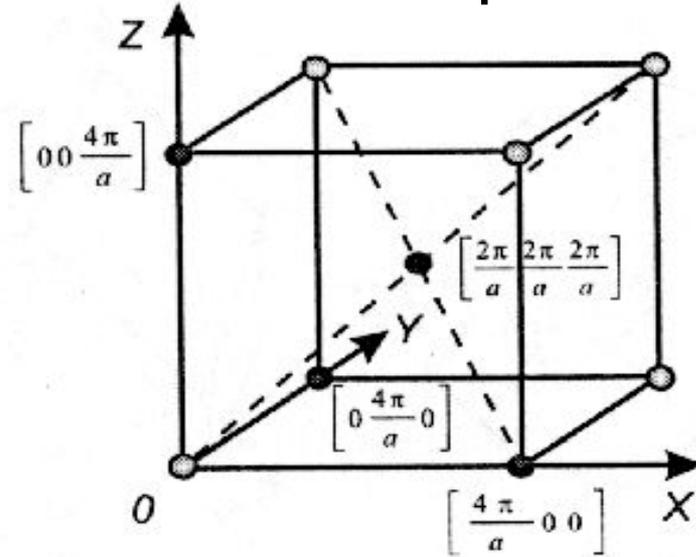
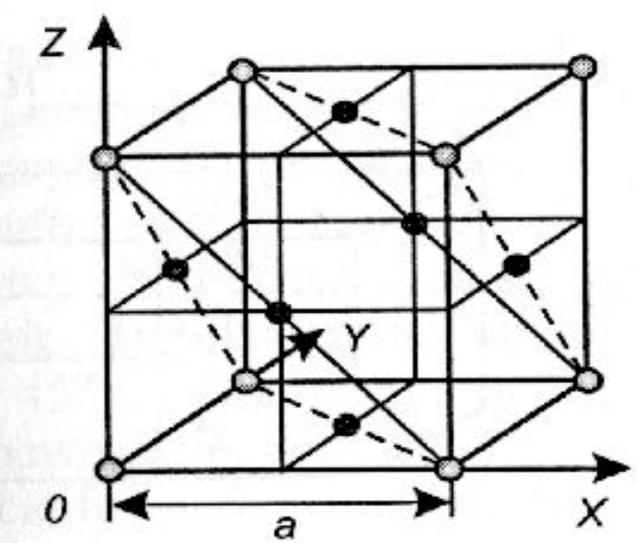
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (h_0 + k_0)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (h_0 + k_0 - l_0)$$

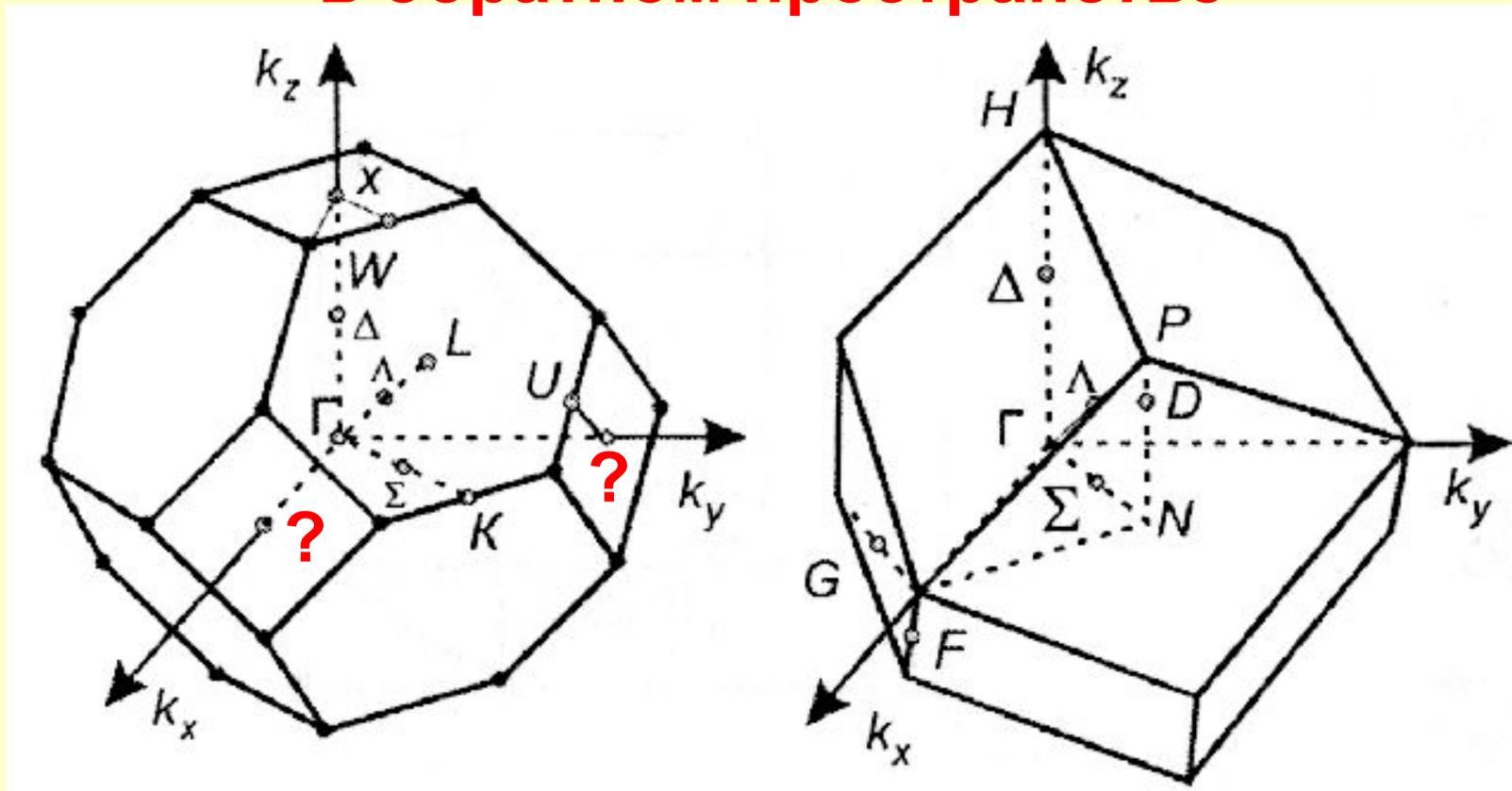
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (k_0 + l_0)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (-h_0 + k_0 + l_0)$$

$$\Omega = (\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]) = \frac{a^3}{4}$$



Зона Бриллюэна – Ячейка Вигнера Зейтца в обратном пространстве



ГЦК

ОЦК

Описание кристалла

r_i координаты электронов R_α координаты ионов

Уравнение Шредингера для кристалла

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_e \psi(r_i, R_\alpha) - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \Delta_\alpha \psi(r_i, R_\alpha) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \psi(r_i, R_\alpha) + [W(r_e, R_\alpha) + U(R_\alpha)] \psi(r_i, R_\alpha) = \\ & = E \psi(r_i, R_\alpha) \end{aligned}$$

Адиабатическое

приближение

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \chi(r_i, R_\alpha) \xi(R_\alpha)$$

~~$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \xi(R_\alpha) \Delta_e \chi(r_i, R_\alpha) - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \chi(r_i, R_\alpha) \Delta_\alpha \xi(R_\alpha) - \\
 & -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \xi(R_\alpha) \Delta_\alpha \chi(r_i, R_\alpha) - \frac{\hbar^2}{M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha \chi(r_i, R_\alpha) \nabla_\alpha \xi(R_\alpha) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \xi(R_\alpha) \chi(r_i, R_\alpha) +
 \end{aligned}$$~~

$$+ [W(r_e, R_\alpha) + U(R_\alpha)] \xi(R_\alpha) \chi(r_i, R_\alpha) = E \xi(R_\alpha) \chi(r_i, R_\alpha)$$

$$\nabla^2 \xi \chi = \nabla (\nabla \xi \chi) = \nabla (\chi \nabla \xi + \xi \nabla \chi) = 2 \nabla \chi \nabla \xi + \chi \nabla^2 \xi + \chi \nabla^2 \psi$$

Адиабатическое приближение

$\chi(r_i, \mathbf{R}_\alpha)$ Параметрическая зависимость от \mathbf{R}

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_e \chi(r_i, R_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \chi(r_i, R_\alpha) + W(r_e, R_\alpha) \chi(r_i, R_\alpha) = N(R_\alpha) \chi(r_i, R_\alpha)$$

~~$$-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \Delta_\alpha \xi(R_\alpha) + [N(R_\alpha) + U(R_\alpha)] \xi(R_\alpha) = E \xi(R_\alpha)$$~~

Координаты ядер полагаются постоянными и равными своим средним значениям.
 $R_\alpha = \text{const}$

Адиабатическое приближение

Координаты ядер полагаются постоянными и равными своим средним значениям.

Одноэлектронное приближение

$$\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \Omega_c = \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\chi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j \quad \text{Хартри}$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_e^2 \chi(r) + [\Omega(r) + U(r)] \chi(r) = \varepsilon \chi(r),$$

Для каждого электрона!!!!

Хартри-Фок $\Omega_{ex}(r_1) = - \sum_j \int \frac{\chi_j(r_1)}{\chi_i(r_1)} \frac{e^2 |\chi_j(r_2) \chi_i(r_2)|^2}{|r_2 - r_1|} dr_2$

Свободный электрон в бесконечном пространстве

$$-\frac{1}{2m} \hbar^2 \nabla^2 \psi(r) = E \psi(r)$$

$$k^2 = (2m \cdot E) / \hbar^2$$

$$\left(-\nabla^2 + k^2\right) \psi(r) = 0$$

$$k = k_x + k_y + k_z$$

Общее решение

$$\psi(r) = A \exp[i(kr - \omega t)]$$

$$k = 2\pi/\lambda, \quad p = \hbar k, \quad E =$$

$$\hbar \omega$$



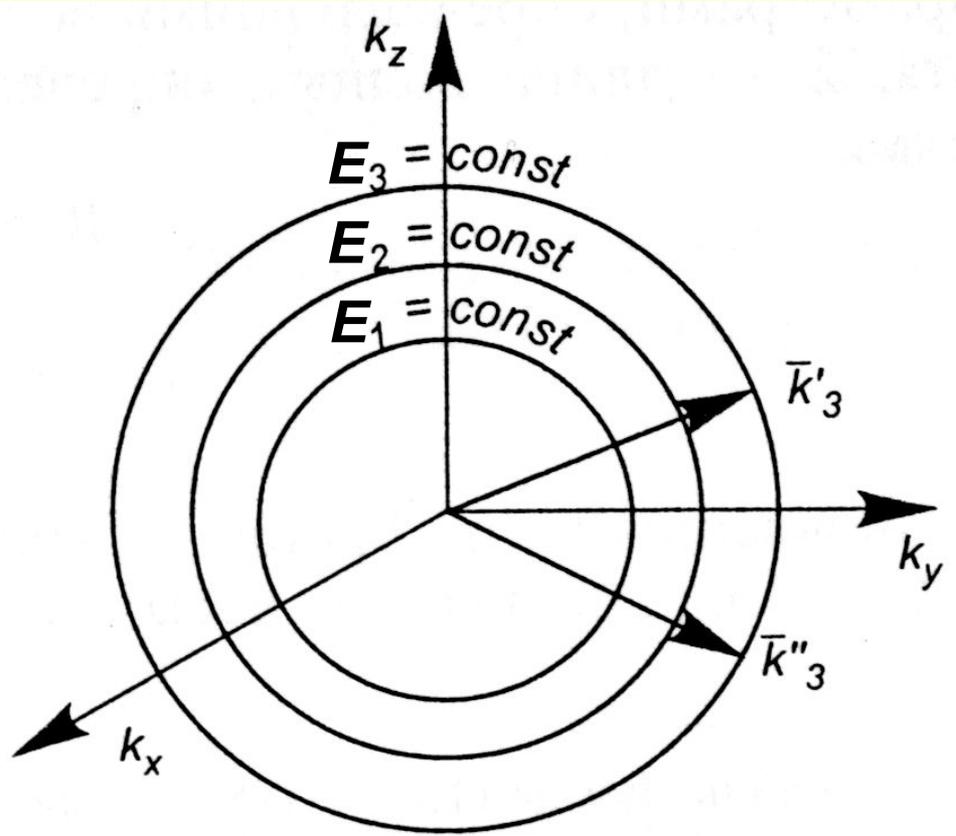
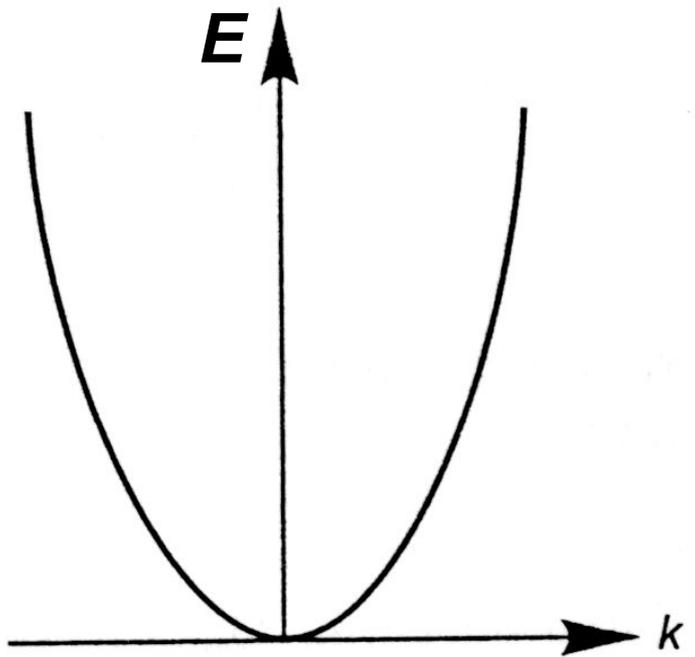
Длина волны Де Бройля

$$\psi(\mathbf{r}) = A \exp[i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar]$$

$$v_{gp} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$$

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

Бесконечное вырождение!



Модель Зоммерфельда!

Валентные электроны образуют электронный газ, заключенный в объёме V . Выберем куб, со стороной L .

$$L_x \cdot L_y \cdot L_z = V$$

Надо решить уравнение Шрёдингера для свободных электронов $\sum \partial^2 \psi / \partial x_i^2 + k^2 \psi = 0$

$$k^2 = (2m \cdot E) / \hbar^2 \quad k = k_x + k_y + k_z$$

Общее решение

из условий нормировки

$$\psi(\mathbf{r}) = A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$$

$$A = 2 \sqrt{\frac{2}{V}}$$

Гран. Условия:

$$\psi_x(0) = \psi_y(0) = \psi_z(0) = 0$$

$$\psi_x(L_x) = \psi_y(L_y) = \psi_z(L_z) = 0$$

$$\exp[i k_x L_x] = \exp[i k_y L_y] = \exp[i k_z L_z] = 0$$

Решение удовлетворяющее гран.условиям

Стоячие волны

$$\sin(k_x L_x) = \sin(k_y L_y) = \sin(k_z L_z) = 0$$

$$k_x L_x = \pi n_1$$

$$k_y L_y = k_z L_z = \pi n_2 \quad \pi n_3$$

k , принимает не любые, а дискретные значения

$$k_x = n_1 \pi / L_x$$

$$k_y = n_2 \pi / L_y$$

$$k_z = n_3 \pi / L_z$$

Длина волны

$$\lambda_x = 2 \pi / k_x$$

.....

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right] = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right]$$

Гран. Условия Кармана- Бора

При рассмотрении процессов переноса заряда

От стоячих волн удобно перейти к бегущим

Для этого надо изменить гран.условия на:

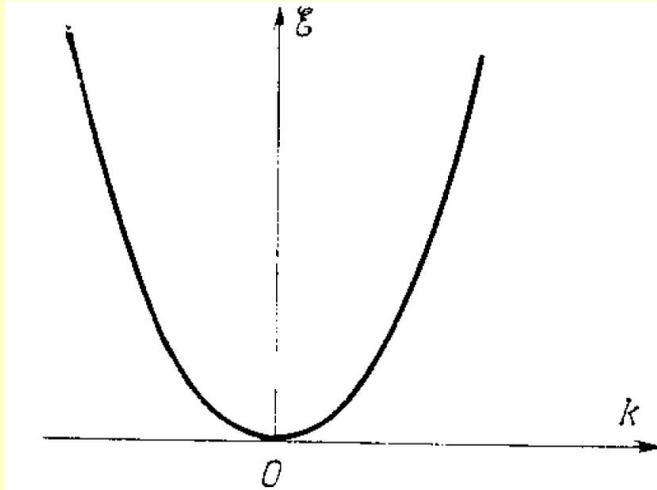
$$\psi (x,y,z) = \psi (x + L_x, y,z)$$

$$\psi (x,y,z) = \psi (x, y + L_y,z)$$

$$\psi (x,y,z) = \psi (x, y,z + L_z)$$

Дискретность решения по k сохранится!!!

Движение свободного электрона



$$E = k^2 \hbar^2 / 2m$$

Движение электрона, локализованного в «ящике»

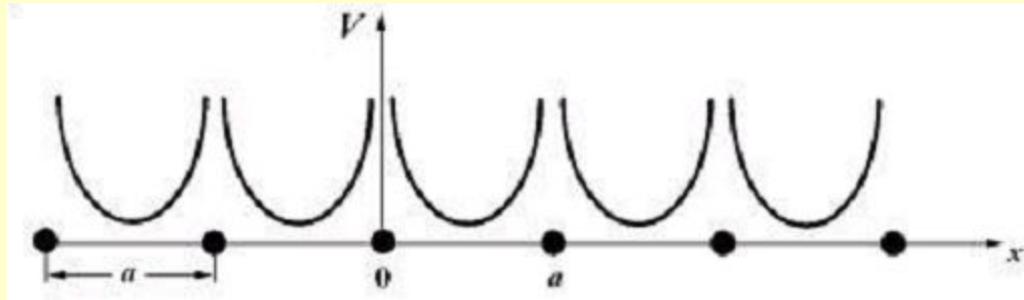
k , принимает не любые, а дискретные значения

$$k_x = n_1 \pi / L_x$$
$$k_y = n_2 \pi / L_y$$
$$k_z = n_3 \pi / L_z$$

$$E = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) / 2m$$

Длина волны

$$\lambda_x = 2 \pi / k_x \dots \dots \ll$$



Учет периодического потенциала

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a})$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_e^2 \chi(\vec{r}) + [\Omega(\vec{r}) + U(\vec{r})] \chi(\vec{r}) = \varepsilon \chi(\vec{r}),$$

$$V(\vec{r}) = \Omega(\vec{r}) + U(\vec{r})$$

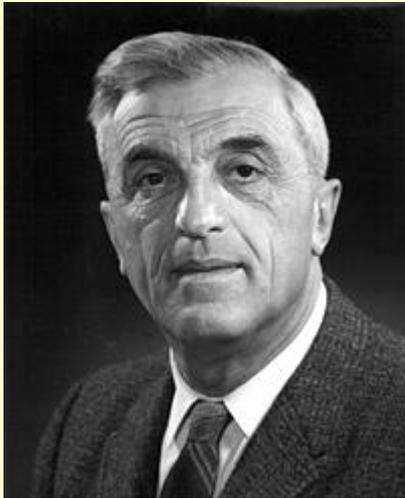
Мы должны изучить свойства гамильтониана с периодическим потенциалом

Теорема Блоха

Собственные функции оператора Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}), \quad U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$
$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

где \mathbf{R} любой вектор решетки Браве, могут быть записаны в виде плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Браве:

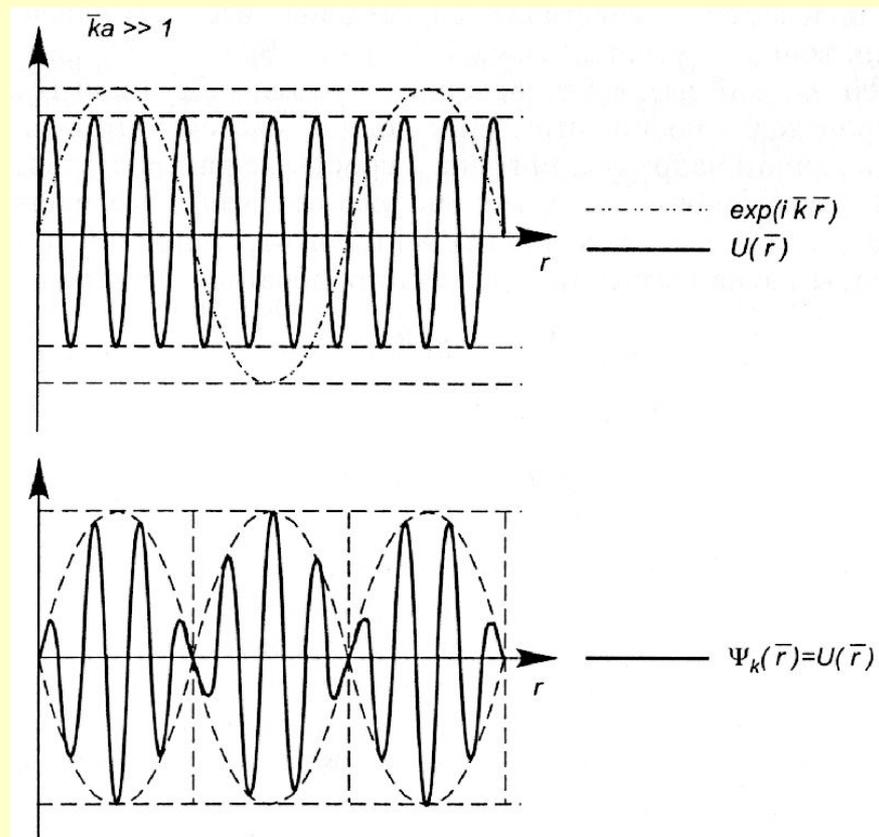
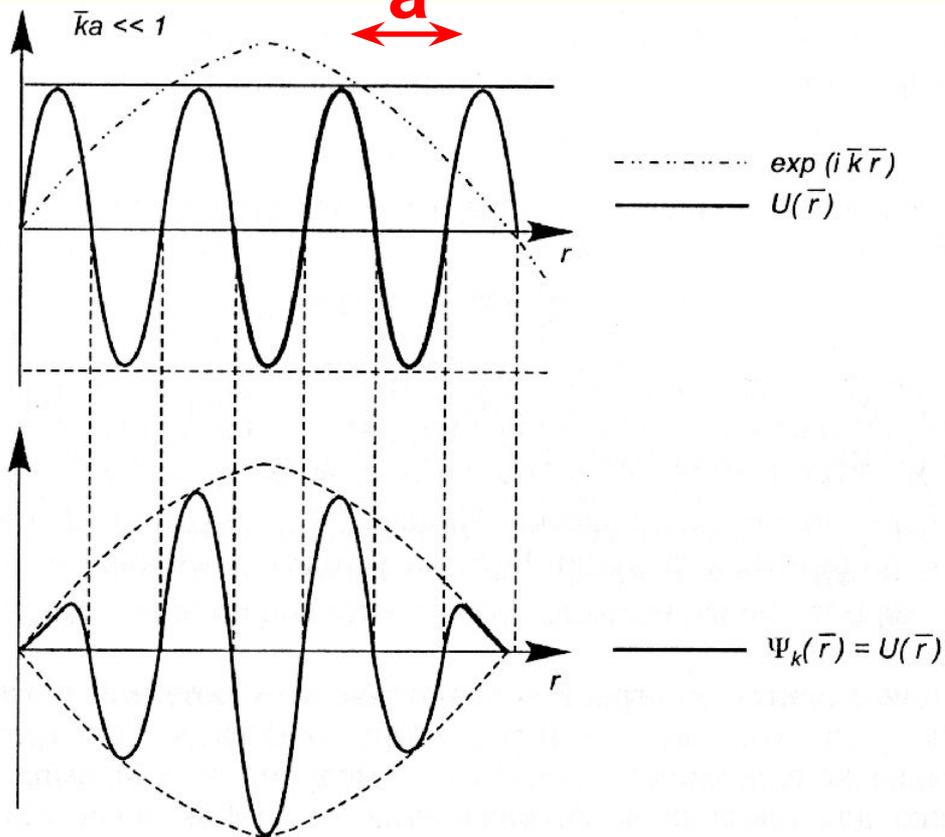


$$\chi_n(\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$
$$u_n(\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

F.Bloch, Z.Physik, **52**, 555 (1928)

Примеры Блоховских функций

a



Образование энергетических зон в модели Кронига-Пенни

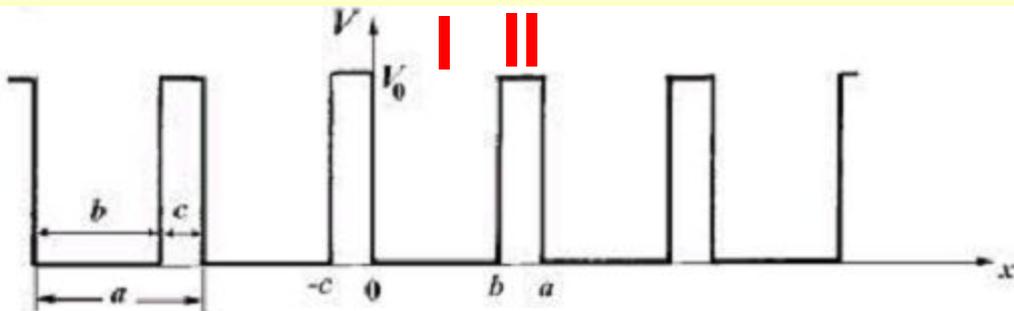
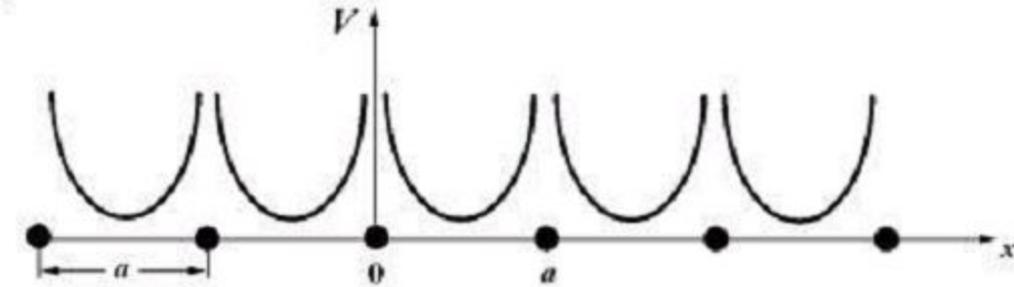
Proc. R. Soc. Lond. A 3 130 (1931)



Ralph de Kronig



William Penney



$$V(x) = V(x+a) = V(x+2a) = \dots$$

$$\begin{cases} V(x) = 0 & \text{для } 0 \leq x \leq b \\ V(x) = V_0 & \text{для } -c \leq x \leq 0 \end{cases}$$

$$d^2\psi_1(x)/dx^2 + \alpha^2\psi_1(x) = 0 \quad \text{I}$$

$$d^2\psi_2(x)/dx^2 + \delta^2\psi_2(x) = 0 \quad \text{II}$$

$$d^2\psi(x)/dx^2 + \{2 \cdot m / \hbar^2\} [E - V(x)] \psi(x) = 0$$

$$\alpha^2 = (2m \cdot E) / \hbar^2 \Leftrightarrow \text{I}; \quad \delta^2 = (2m \cdot (V_0 - E)) / \hbar^2 \Leftrightarrow$$

II

Хотим описать движение электрона в такой системе, т.е. найти зависимость $E(k)$

Модель Кронига-Пенни

Влияние периодичности потенциала на вид в.ф.

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx} \qquad u(x) = u(x+b+c)$$

$$\Psi(x+b+c) = u(x+b+c)e^{ik(x+b+c)} = \Psi(x)e^{ik(b+c)} = e^{ika}\Psi(x)$$

После подстановки в.ф. в ур.Ш. Получаем систему ур.

$$\begin{cases} \frac{d^2 u_1}{dx^2} + 2ik \frac{du_1}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u_1 = 0, & 0 \leq x \leq b \\ \frac{d^2 u_2}{dx^2} + 2ik \frac{du_2}{dx} + (\delta^2 + k^2)u_2 = 0, & -c \leq x \leq 0 \end{cases}$$

Решение этой системы ур. имеет вид:

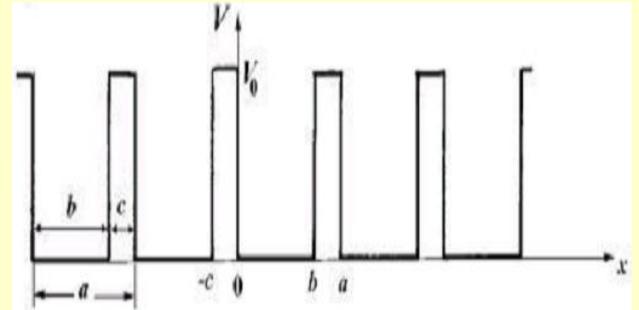
$$u_1(x) = Ae^{i(\alpha - k)x} + Be^{-i(\alpha + k)x} = e^{-ikx} (Ae^{i\alpha x} + Be^{i\alpha x})$$

$$u_2(x) = Ce^{(\delta - ik)x} + De^{-(\delta + ik)x} = e^{-ikx} (Ce^{\delta x} + De^{-\delta x})$$

Модель Кронига-Пенни

$$\psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad 0 \leq x \leq b$$

$$\psi_2(x) = Ce^{\delta x} + De^{-\delta x} \quad -c \leq x \leq 0$$



Граничные условия на в.ф.

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0) \end{cases} \quad \begin{cases} \psi_1(b) = \psi_2(b) = \psi_2(-c+a) = \psi_2(-c)e^{ika} \\ \psi_1'(b) = \psi_2'(-c)e^{ika} \end{cases}$$

Подстановкой гран.условий получаем систему ур.

$$A + B - C - D = 0$$

$$i\alpha A - i\alpha B - \delta C + \delta D = 0$$

$$Ae^{i\alpha b} + Be^{-i\alpha b} - Ce^{-\delta c}e^{ika} - De^{\delta c}e^{ika} = 0$$

$$i\alpha Ae^{i\alpha b} - i\alpha Be^{-i\alpha b} - \delta C e^{-\delta c}e^{ika} + \delta D e^{\delta c}e^{ika} = 0$$

Модель Кронига-Пенни

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\delta & \delta \\ e^{i\alpha b} & e^{-i\alpha b} & -e^{-\delta c} e^{ika} & -e^{\delta c} e^{ika} \\ i\alpha e^{i\alpha b} & -i\alpha e^{-i\alpha b} & -\delta e^{-\delta c} e^{ika} & \delta e^{\delta c} e^{ika} \end{vmatrix} = 0$$

$$\cos(ka) = \{(\delta^2 - \alpha^2)/2\alpha\delta\} \operatorname{sh}(\delta c) \sin(\alpha b) + \operatorname{ch}(\delta c) \cos(\alpha b)$$

Подставим в ур. $\alpha^2 = (2m \cdot E) / \hbar^2$; $\delta^2 = (2m \cdot (V_0 - E)) / \hbar^2$

$$\frac{V_0 - 2E}{2\sqrt{(V_0 - E)E}} \sin\left\{b\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right\} \operatorname{sh}\left\{c\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\right\} + \cos\left\{b\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right\} \operatorname{ch}\left\{c\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\right\} = \cos\{k(b + c)\}$$

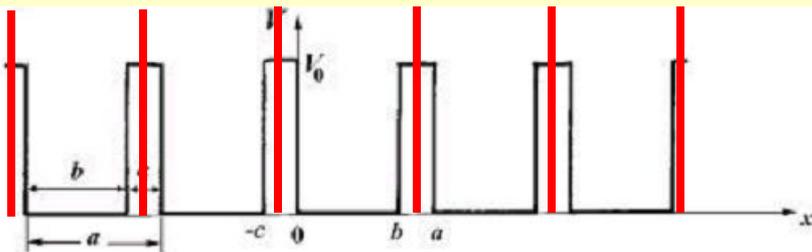
$$V_0 \rightarrow \infty, c \rightarrow 0 \quad cV_0 = \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad V(x) = V_0 c \delta(ax)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0; V_0 \rightarrow \infty} \left[\frac{V_0 - 2E}{2\sqrt{(V_0 - E)E}} \right] \rightarrow \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_0}{E}} = \frac{\sqrt{2m} \sqrt{V_0}}{2\hbar \sqrt{\alpha}}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0; V_0 \rightarrow \infty} \left[\text{sh} \left\{ c \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \right\} \right] = \lim_{c \rightarrow 0; V_0 \rightarrow \infty} \left[\text{sh} \left\{ \sqrt{c} \sqrt{\frac{2mcV_0}{\hbar^2}} \right\} \right] \rightarrow \sqrt{c} \sqrt{\frac{2mcV_0}{\hbar^2}}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0; V_0 \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar \sqrt{\alpha}} \sqrt{V_0} c \frac{\sqrt{2mcV_0}}{\hbar} \rightarrow \frac{m c V_0}{\alpha \hbar^2} = \frac{P}{b}$$

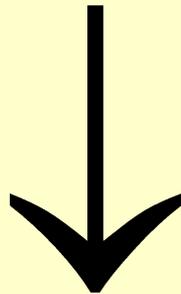
$$\lim_{c \rightarrow 0; V_0 \rightarrow \infty} \left[\text{ch} \left\{ c \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \right\} \right] = \lim_{c \rightarrow 0; V_0 \rightarrow \infty} \left[\text{ch} \left\{ \sqrt{c} \sqrt{\frac{2mcV_0}{\hbar^2}} \right\} \right] \rightarrow 1$$



$$\leftarrow V(x) = V_0 c \delta(ax)$$

$$\frac{V_0 - 2E}{2\sqrt{(V_0 - E)E}} \sin \left\{ b \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right\} \operatorname{sh} \left\{ c \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \right\} + \cos \left\{ b \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right\} \operatorname{ch} \left\{ c \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \right\} = \cos \{k(b + c)\}$$

$$V(x) = V_0 c \delta(ax)$$



$$P = \frac{m c V_0 b}{\alpha \hbar^2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

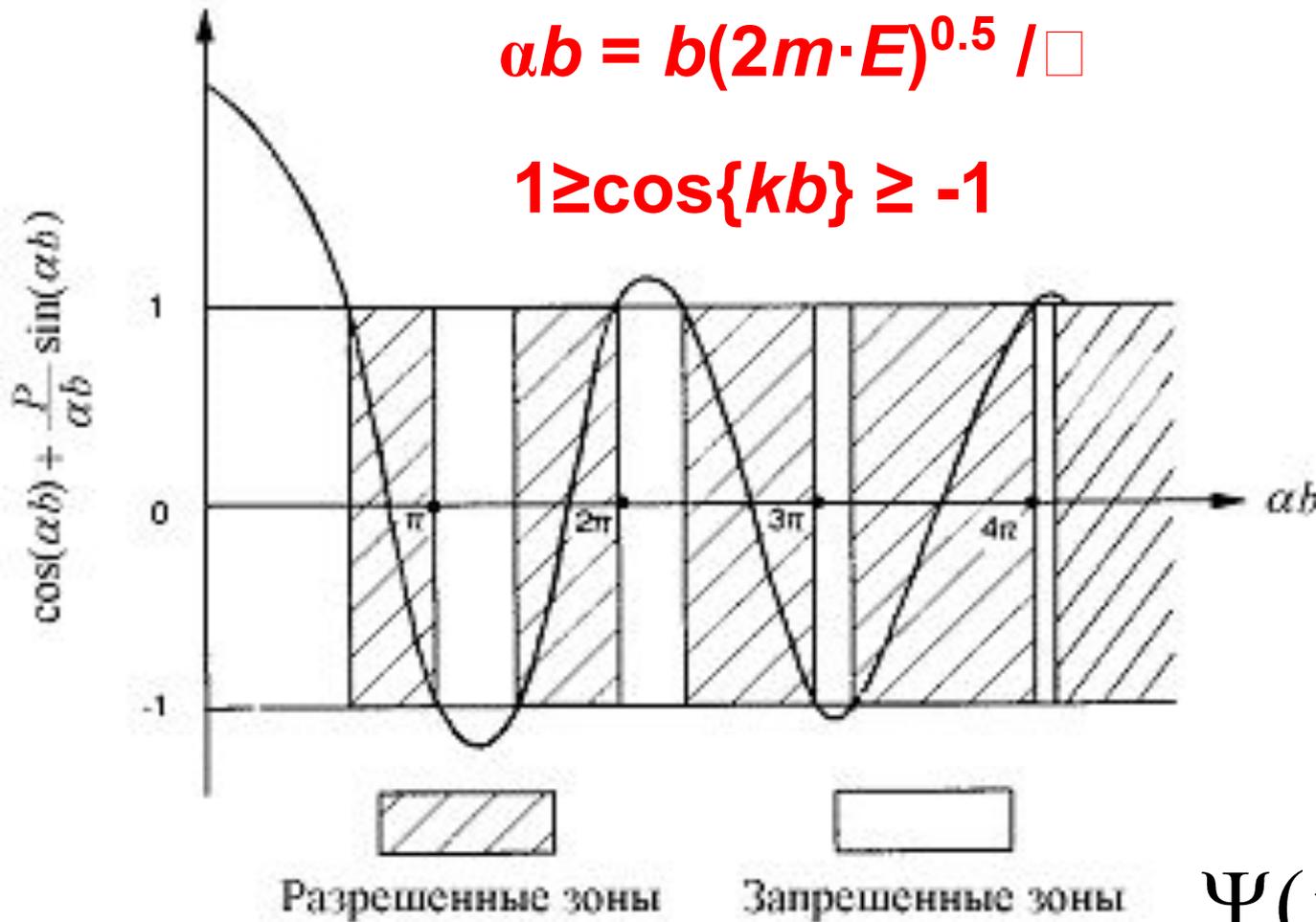
$$\cos\{kb\} = \{P / b\alpha\} \sin\{b\alpha\} + \cos\{b\alpha\}$$

Получили закон дисперсии –
уравнение, связывающее E с k

$$\cos\{kb\} = \{P / b\alpha\} \sin\{b\alpha\} + \cos\{b\alpha\}$$

$$\alpha b = b(2m \cdot E)^{0.5} / \hbar$$

$$-1 \leq \cos\{kb\} \leq 1$$



$$P \rightarrow 0$$

$$V_0 c \rightarrow 0$$



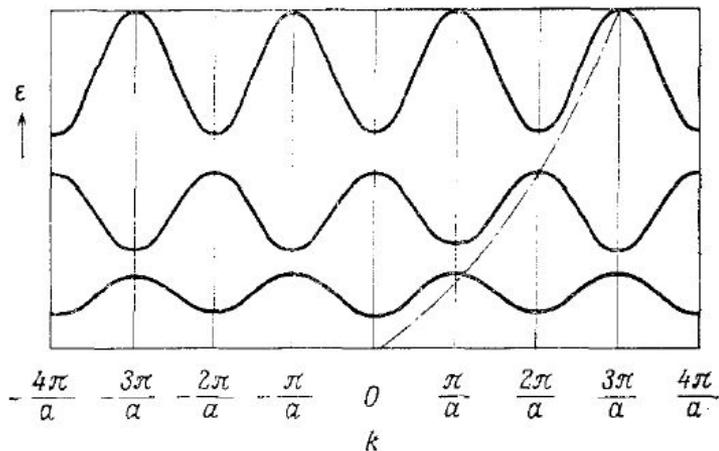
$$b\alpha = kb$$



$$E = \hbar^2 k^2 / 2m$$

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$$

Для мнимого k , ψ экспоненциально затухает!!!



$$2a / \lambda = n$$

$$a = n\lambda/2$$

$$ka = n\pi$$

$$k = 2\pi/\lambda$$

$$2\pi a / \lambda = n\pi$$

Переход к запрещенной зоне при $\cos\{ka\} = \pm 1$

$$2a \sin \theta = n\lambda$$

Условие Вульфа-Брэггов при нормальном $\theta = \pi/2$ падении волн на кристаллограф. плоскость. Т.е. электрон с λ , удовлетворяющей этому условию НЕ может двигаться в кристалле.

Модель Кронига-Пенни

$$\cos\{kb\} = \{P/b\alpha\} \sin\{b\alpha\} + \cos\{b\alpha\}$$

$P \rightarrow \infty$ $V_0 c \rightarrow \infty$ электрон сильно связан в яме

$$P \rightarrow \infty \quad \sin\{b\alpha\} \rightarrow 0 \quad b\alpha \rightarrow \pi n \quad P \gg 1 \quad b\alpha = \pi n + o(b\alpha)$$

$$\cos\{kb\} = \{P/\pi n\} \sin\{\pi n + o(b\alpha)\} + \cos\{\pi n + o(b\alpha)\}$$

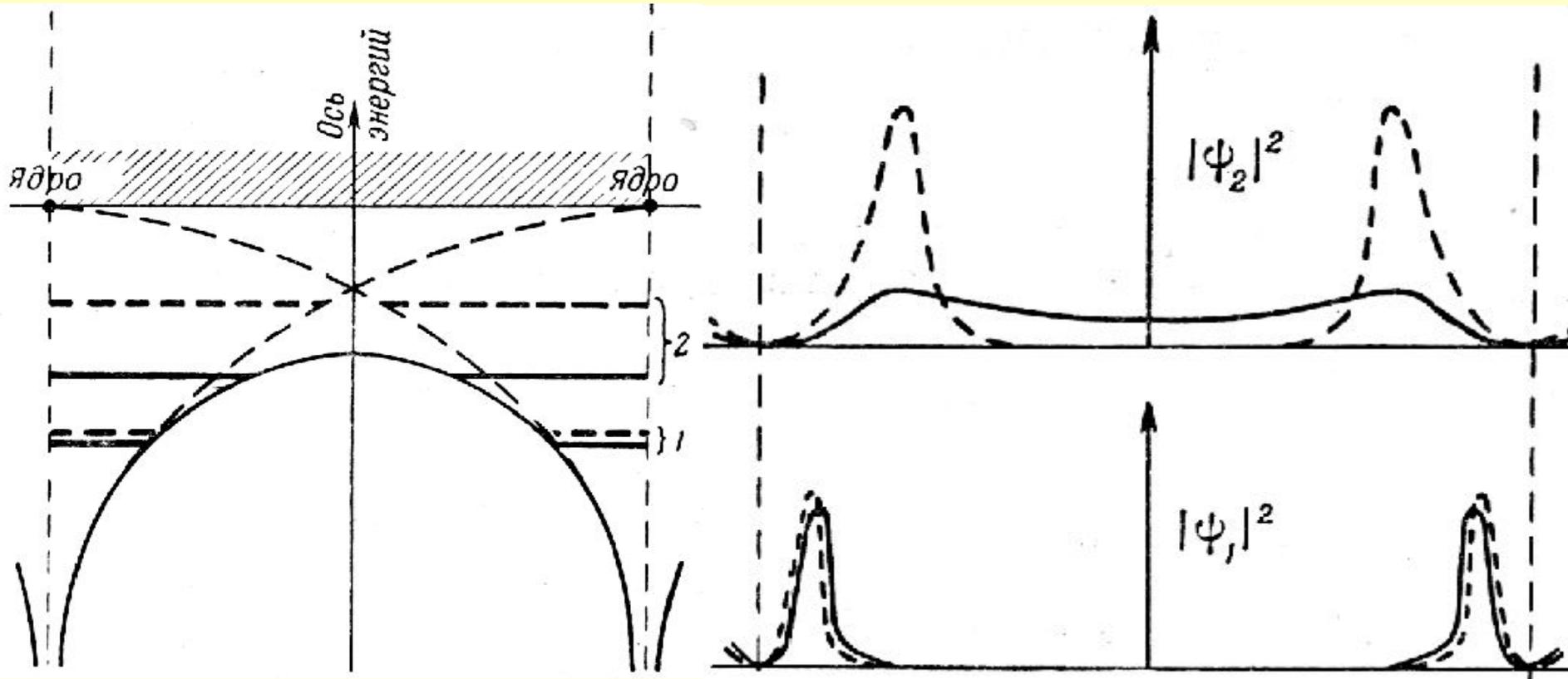
$$\begin{aligned} \sin\{\pi n + o(b\alpha)\} &= \sin\{\pi n\} + \cos\{\pi n\} \cdot (\pi n + o(b\alpha) - \pi n) \\ &= (-1)^n o(b\alpha) \end{aligned}$$

$$\cos\{\pi n + o(b\alpha)\} = \cos\{\pi n\} + \sin\{\pi n\} \cdot (\pi n + o(b\alpha) - \pi n) = (-1)^n$$

$$(-1)^n \{1 + [P/\pi n] o(b\alpha)\} = \cos\{kb\}$$

$$o(b\alpha) = -[\pi n/P](1 + (-1)^n \cos\{kb\})$$

Модель Кронига-Пенни



$$E_n = (\pi n \hbar / 2mb)^2 \{ 1 - 2/P - [(-1)^n \cdot 2/P] \cos\{kb\} \}$$

A_n

B_n

Для ограниченного кристалла

$k = n\pi/L$, где $n=0,1,\dots,N$ т.е. принимает N значений
и лежит в пределах $2\pi/a \geq k \geq 0$

т.е. В каждой зоне N дискретных состояний

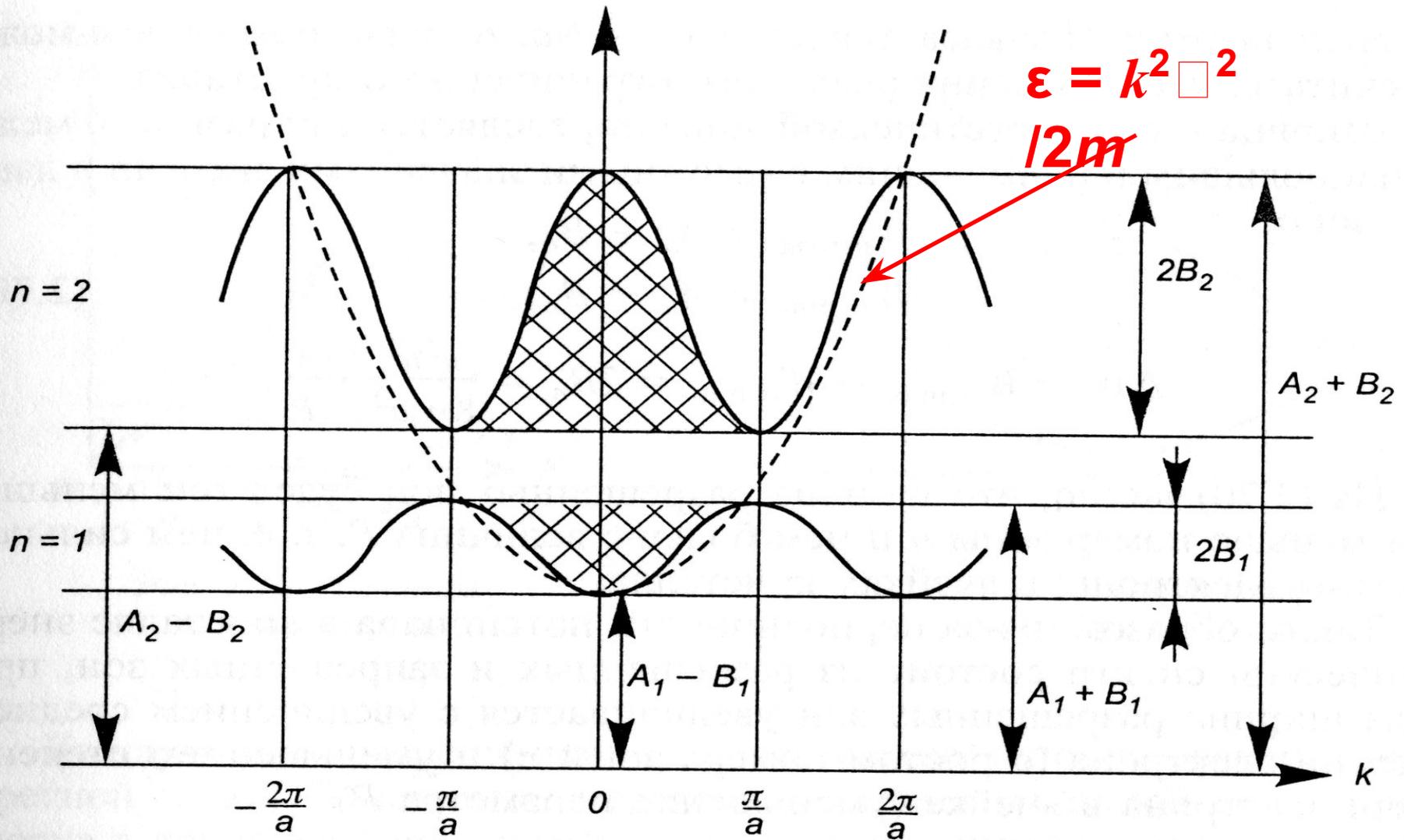
$$E_n = A_n + (-1)^n B_n \cos\{ka\} \quad E_{\max} = A_n + B_n \quad E_{\min} = A_n - B_n$$

Ширина зоны: $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$

$$A_n = (\pi n \hbar^2 / 2ma)^2 (1 - 2/P) \quad B_n = (\pi n \hbar^2 / 2ma)^2 (2/P)$$

$$\Delta E_n = 2 B_n = (\pi n \hbar^2 / 2ma)^2 (4/P)$$

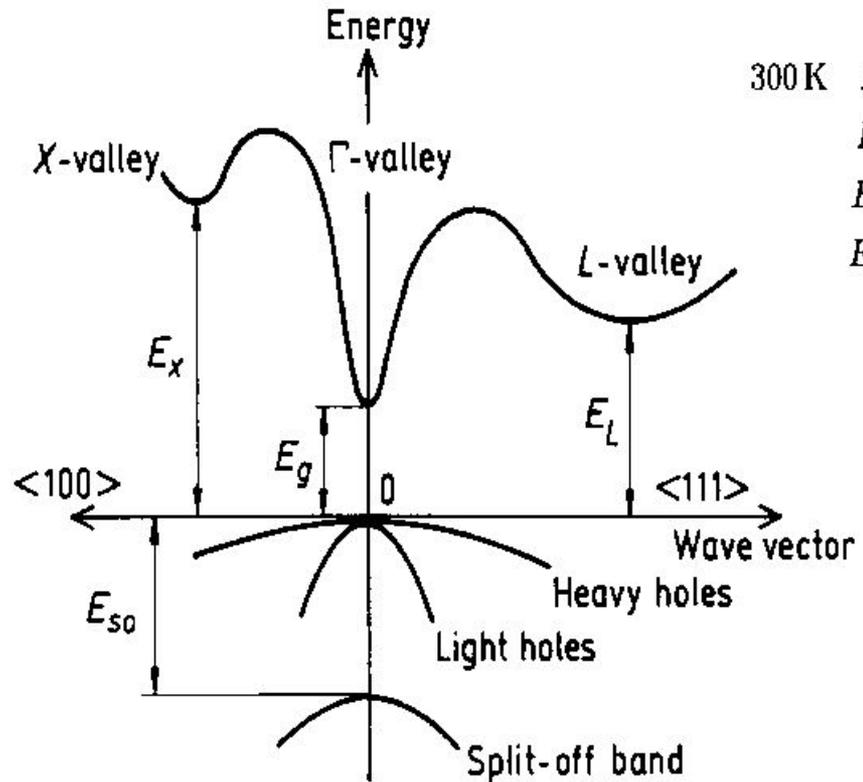
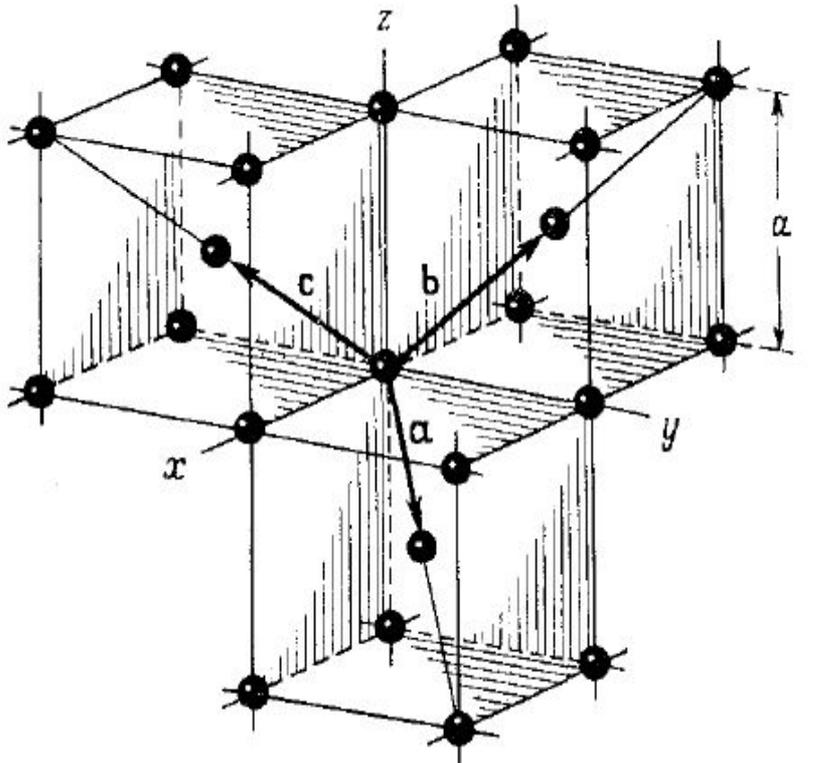
Выбор промежутка изменения k не однозначен,
обычно выбирают $\pi/a \geq k \geq -\pi/a$



$$E_n = A_n + (-1)^n B_n$$

В разных направлениях движения электрона разная ширина зон!!!!

GaAs



Эффективная масса

Разложим функцию $E(k)$ вблизи края зоны в ряд
$$E(k) = E(k_0) + 0.5 \sum [\partial^2 E(k) / \partial k_\alpha \partial k_\beta] (k_\alpha - k_0) (k_\beta - k_0) + \dots$$

Выберем начало отсчета $E(k_0) = 0$ и $k_0 = 0$

Можно ввести тензор $1/m_{\alpha\beta} = [1/\hbar^2] \partial^2 \epsilon(k) / \partial k_\alpha \partial k_\beta$

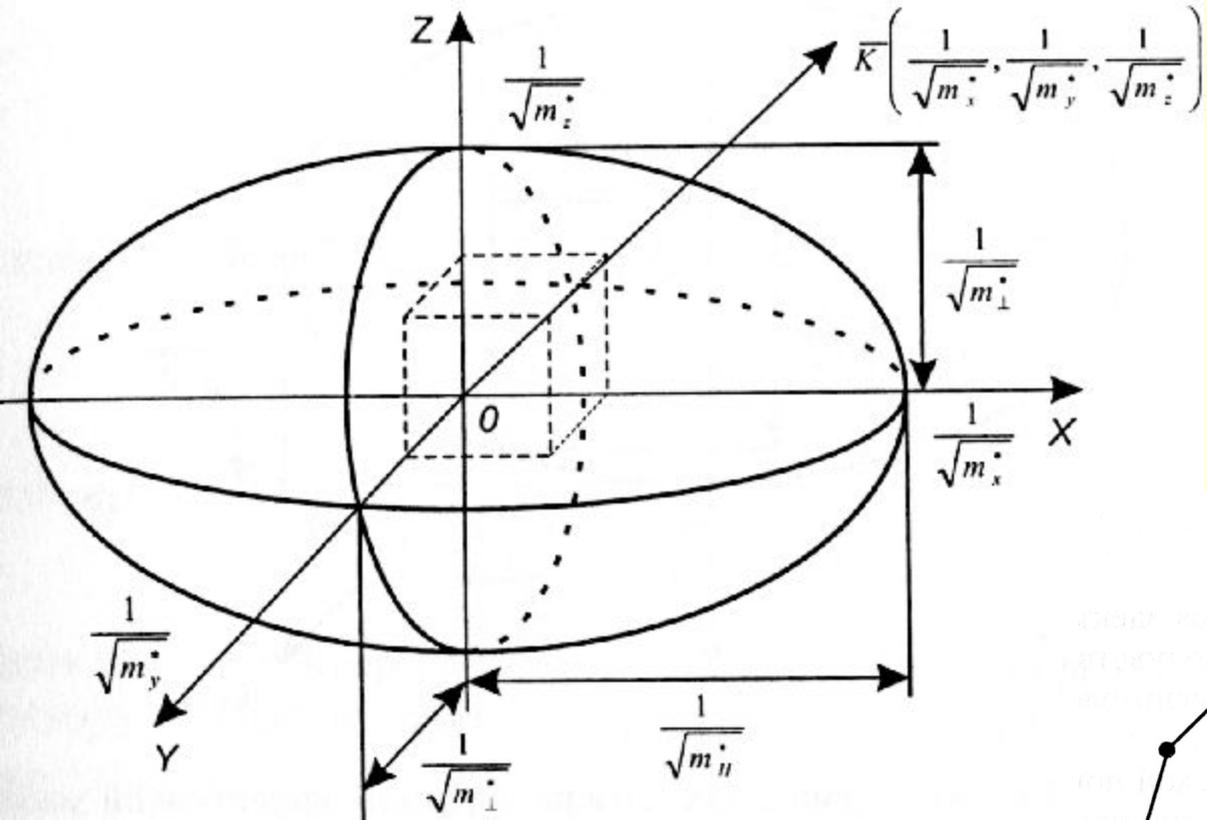
Приведем тензор к главным осям

$$1/m_\alpha = [1/\hbar^2] \partial^2 \epsilon(k) / \partial k_\alpha^2$$

Тогда $E(k) = 0.5 \sum \hbar^2 k_\alpha^2 / m_\alpha$ $p = \hbar k$

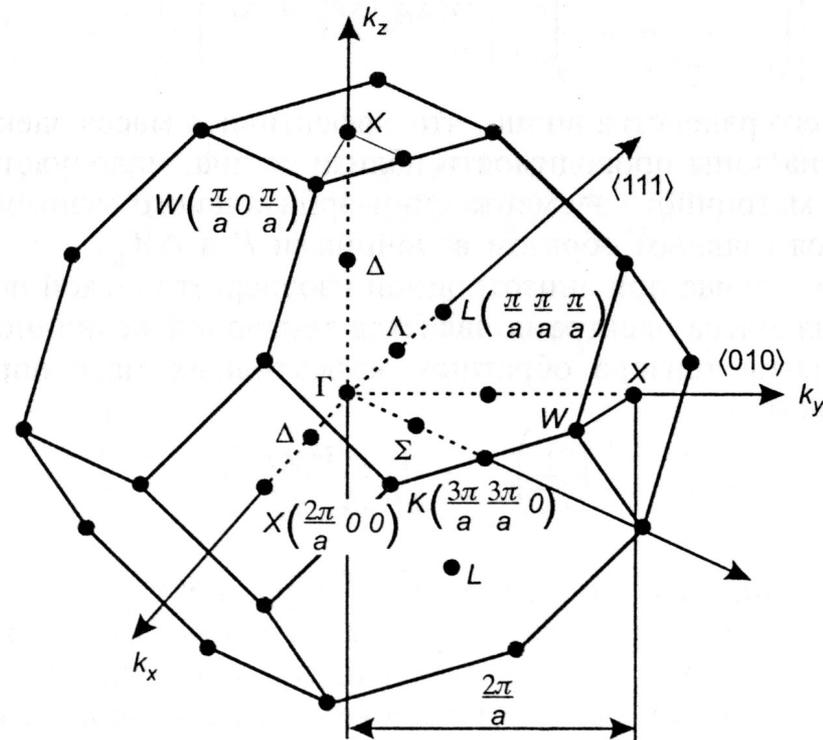
$$E(k) = \sum p_\alpha^2 / 2m_\alpha \longrightarrow E(k) = p^2 / 2m^*$$

Эффективная масса

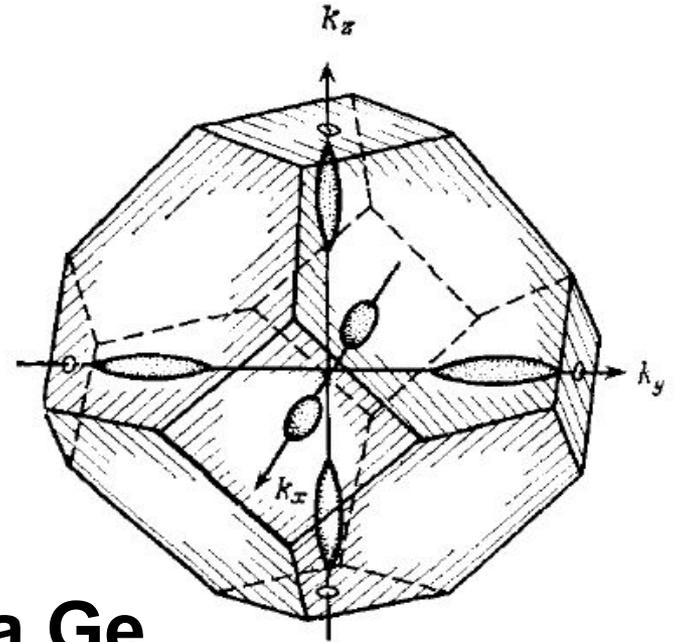
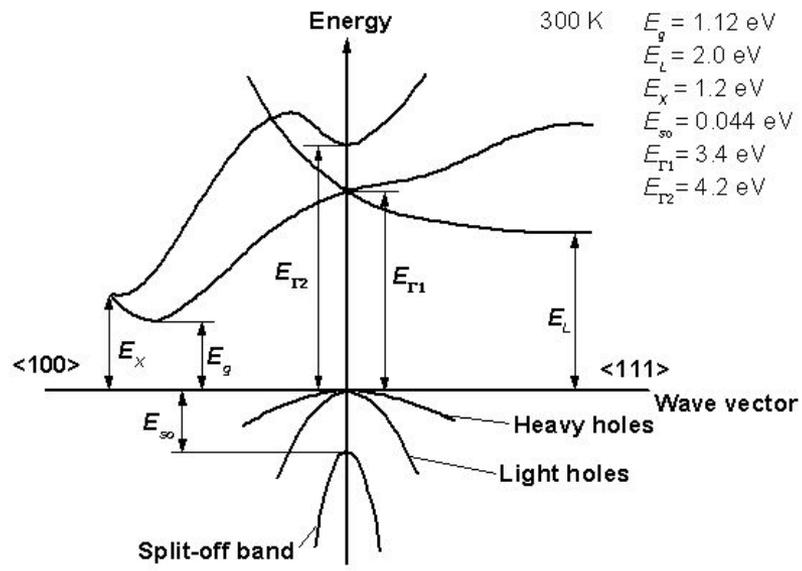


$$\frac{1}{m_{\alpha}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk_{\alpha}^2}$$

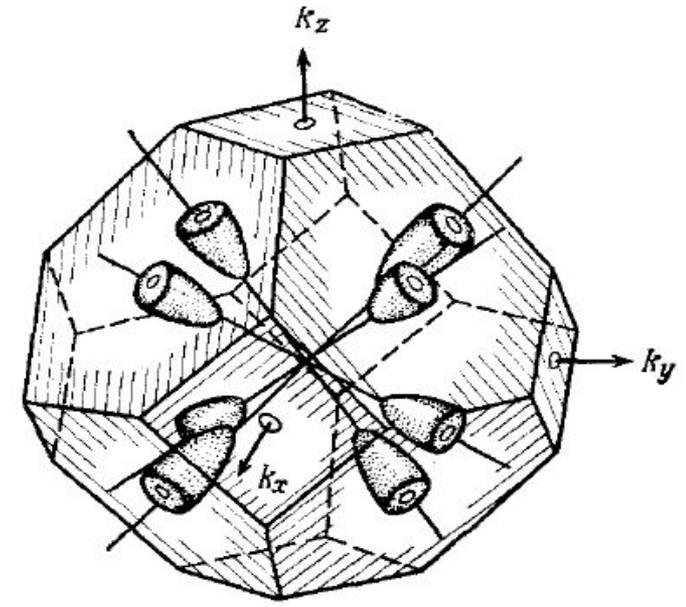
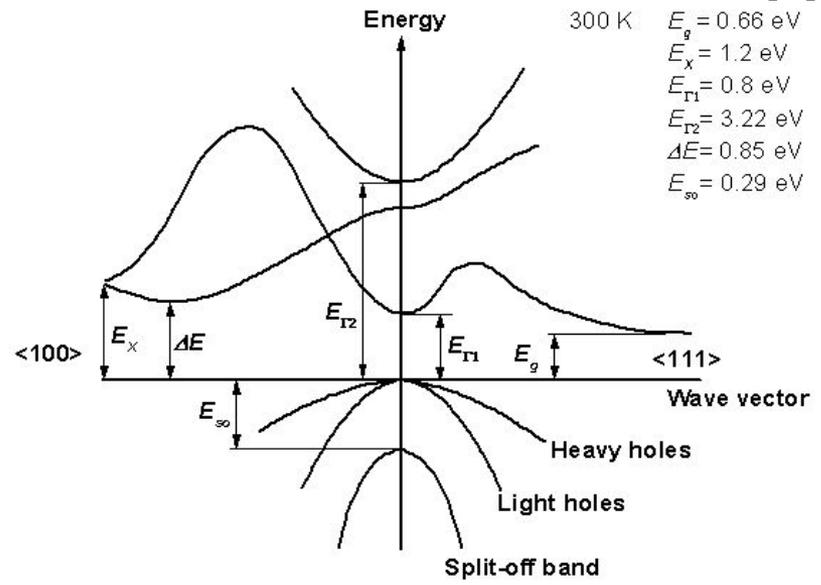
$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_x^2}{m_{\parallel}} + \frac{k_y^2}{m_{\perp}} + \frac{k_z^2}{m_{\perp}} \right]$$



Зонная диаграмма Si



Зонная диаграмма Ge

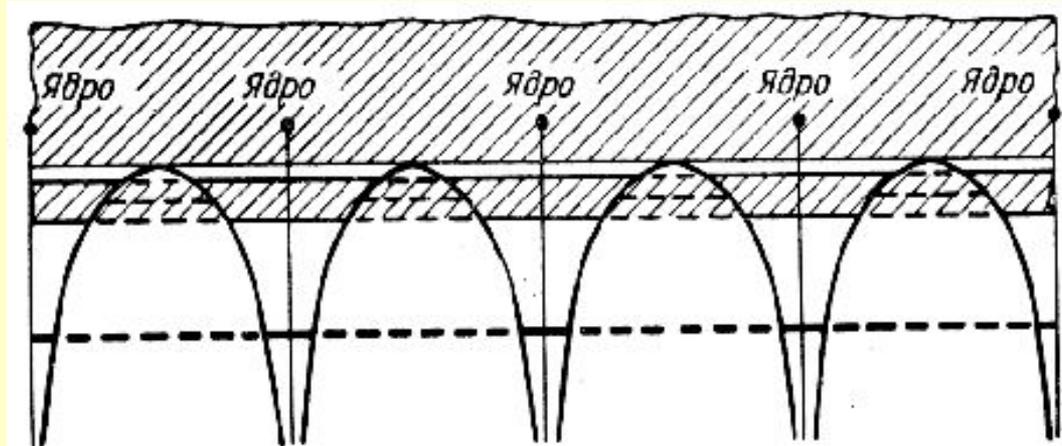


Заполнение зон электронами

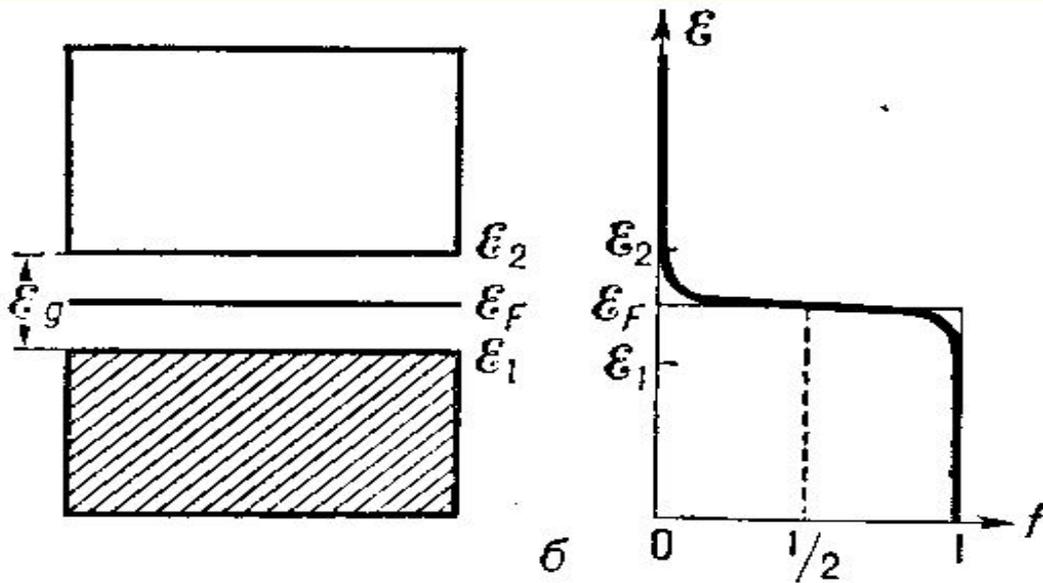
$$E_n = (\pi n \hbar / 2mb)^2 \{ 1 - 2/P - [(-1)^n / P] \cos\{kb\} \}$$

2 электрона

1 электрон



Заполнение зон электронами



$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}}}$$

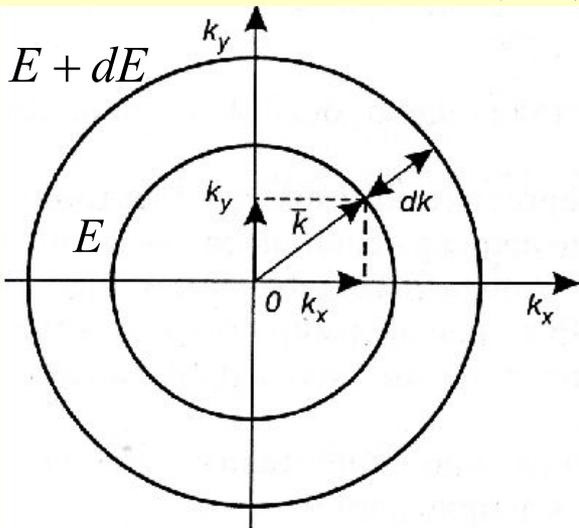
$$n = \alpha \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) f(E, T) dE$$

Плотность состояний

Плотность состояний $g(E)$ - число состояний в

единичном интервале вблизи заданной энергии

$$dG(E) = \alpha \frac{dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{[2\pi\hbar]^3} = \alpha \frac{dV d^3 p}{[2\pi\hbar]^3}$$



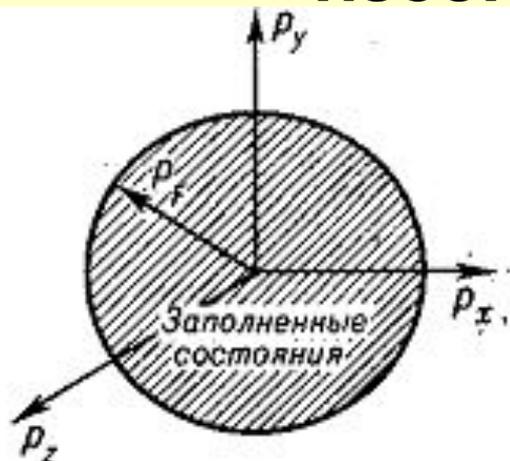
$$G(E) = \frac{\alpha}{V} \int dV \int_0^{p_{\max}} \frac{d^3 p}{[2\pi\hbar]^3}$$

В единице объема

$$G(E) = \alpha \int_0^{p_{\max}} \frac{d^3 p}{[2\pi\hbar]^3}$$

$$g(E) = \frac{dG(E)}{dE}$$

Плотность состояний сферическая изоэнергетическая поверхность

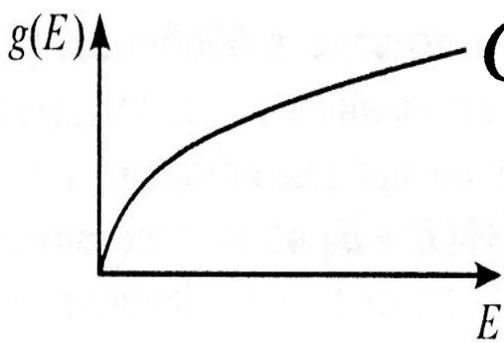


$$G(E) = 2 \int_0^{p_{\max}} \frac{d^3 p}{[2\pi\hbar]^3} d^3 p = 4\pi p^2 dp$$

$$G(E) = 2 \int_0^{p_{\max}} \frac{4\pi p^2 dp}{[2\pi\hbar]^3} = \frac{8\pi}{3} \frac{p_{\max}^3}{[2\pi\hbar]^3}$$

$$E(p) = E_c - \frac{p^2}{2m} \longrightarrow p = \sqrt{2m(E(p) - E_c)}$$

$$G(E) = \frac{8\pi}{3} \frac{p_{\max}^3}{[2\pi\hbar]^3} = \frac{[2m(E - E_c)]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$



$$g(E) = \frac{dG(E)}{dE} = \frac{\sqrt{2m}^{3/2} \sqrt{(E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3}$$



Положительные дырки

$$J_e = \frac{-ev}{S} \quad J_n = \frac{-e}{S} \sum_s v_s \quad \text{Для заполненной зоны } J_n = 0 \quad \sum_s v_s \equiv 0$$

удалим из заполненной зоны один электрон

$$J_n = \frac{-e}{S} \sum_s v_s - \left(\frac{-ev_i}{S} \right) = \frac{+ev_i}{S}$$

т.е. ток равен току одного электрона с зарядом **+e**

В почти заполненной зоне

$$J_p = \frac{e}{S} \sum_s v_s$$

Перестройка энергетического спектра под влиянием:

Давления

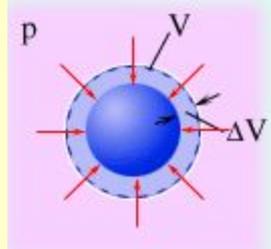
Температуры

Легирования

Электрического поля

Магнитного поля

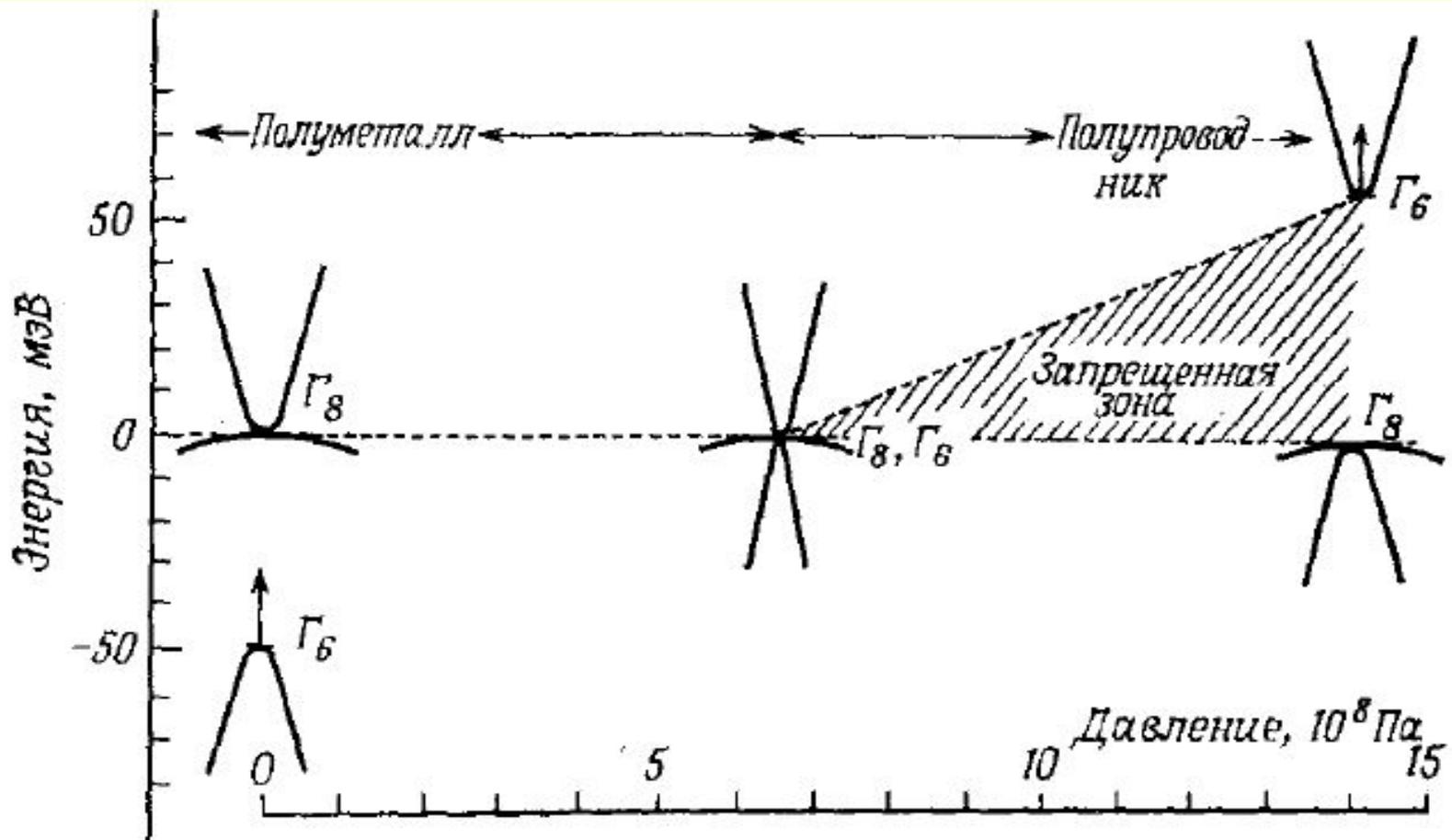
Влияние давления на гидростат. давление запрещенной зоны



$$E_g^\alpha = E_{g0}^\alpha + a^\alpha \frac{\Delta\Omega}{\Omega}$$

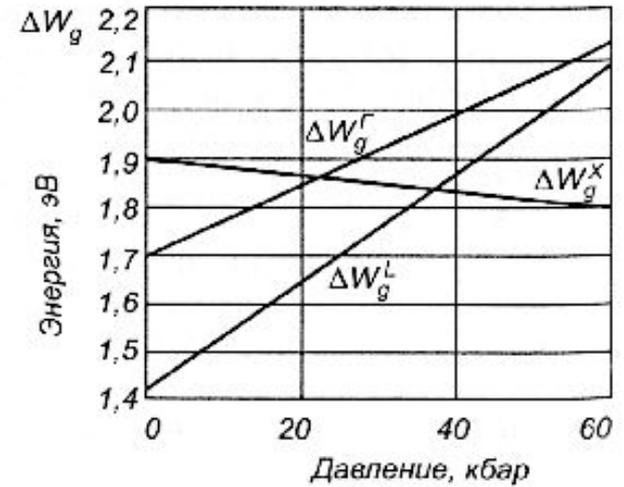
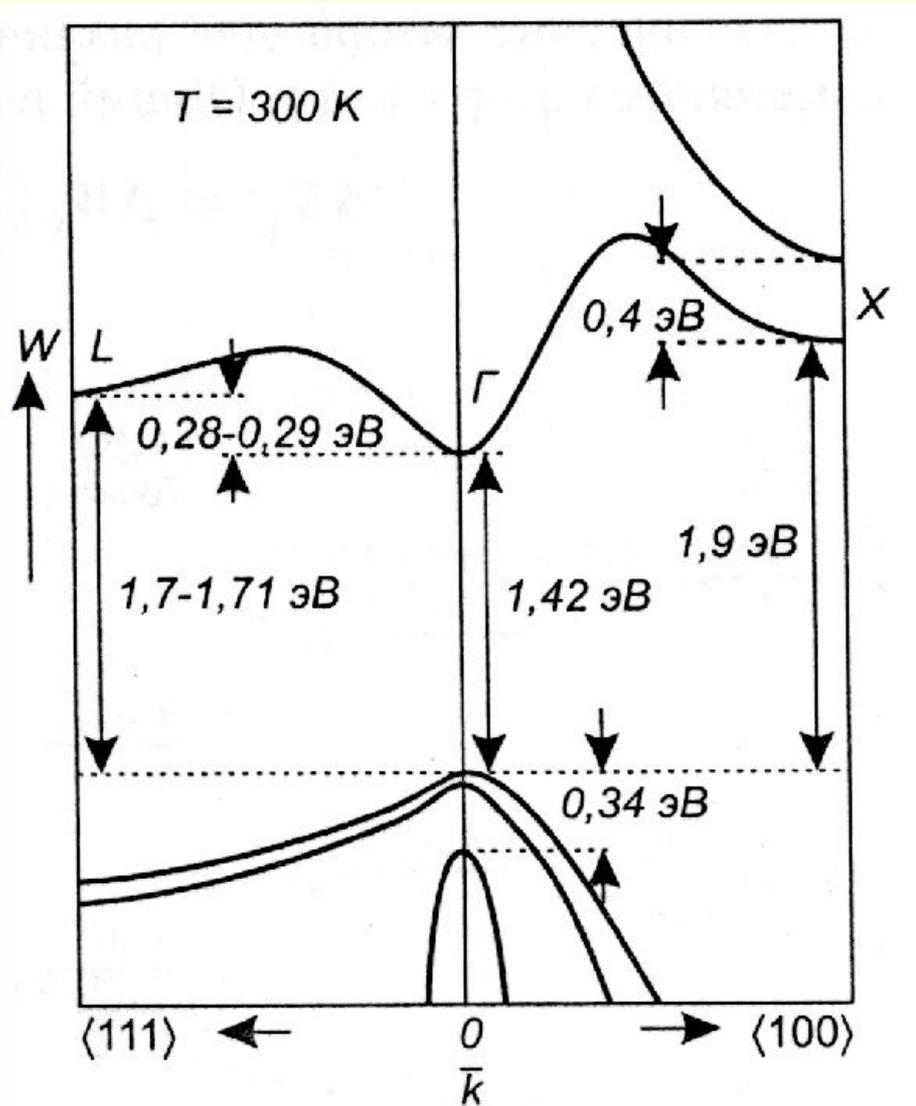
$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = Tr(\gamma) = \gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz}$$

↑
Изменение объёма элементарной ячейки

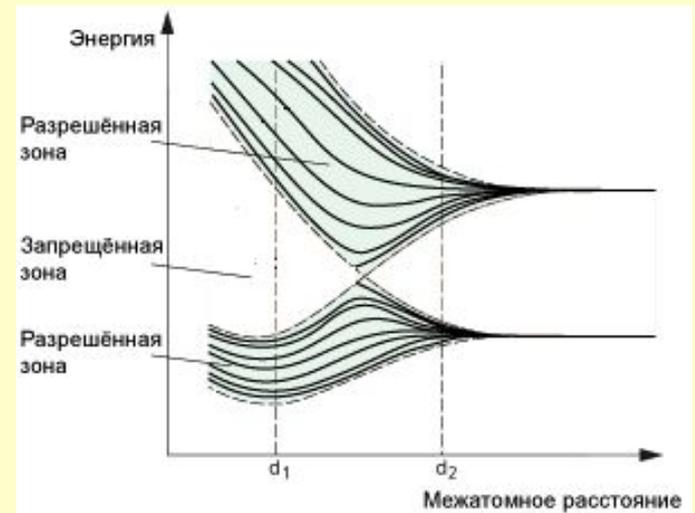


Влияние давления на ширину запрещенной зоны GaAs

$$E_g^\alpha = E_{g0}^\alpha + a^\alpha \frac{\Delta\Omega}{\Omega}$$

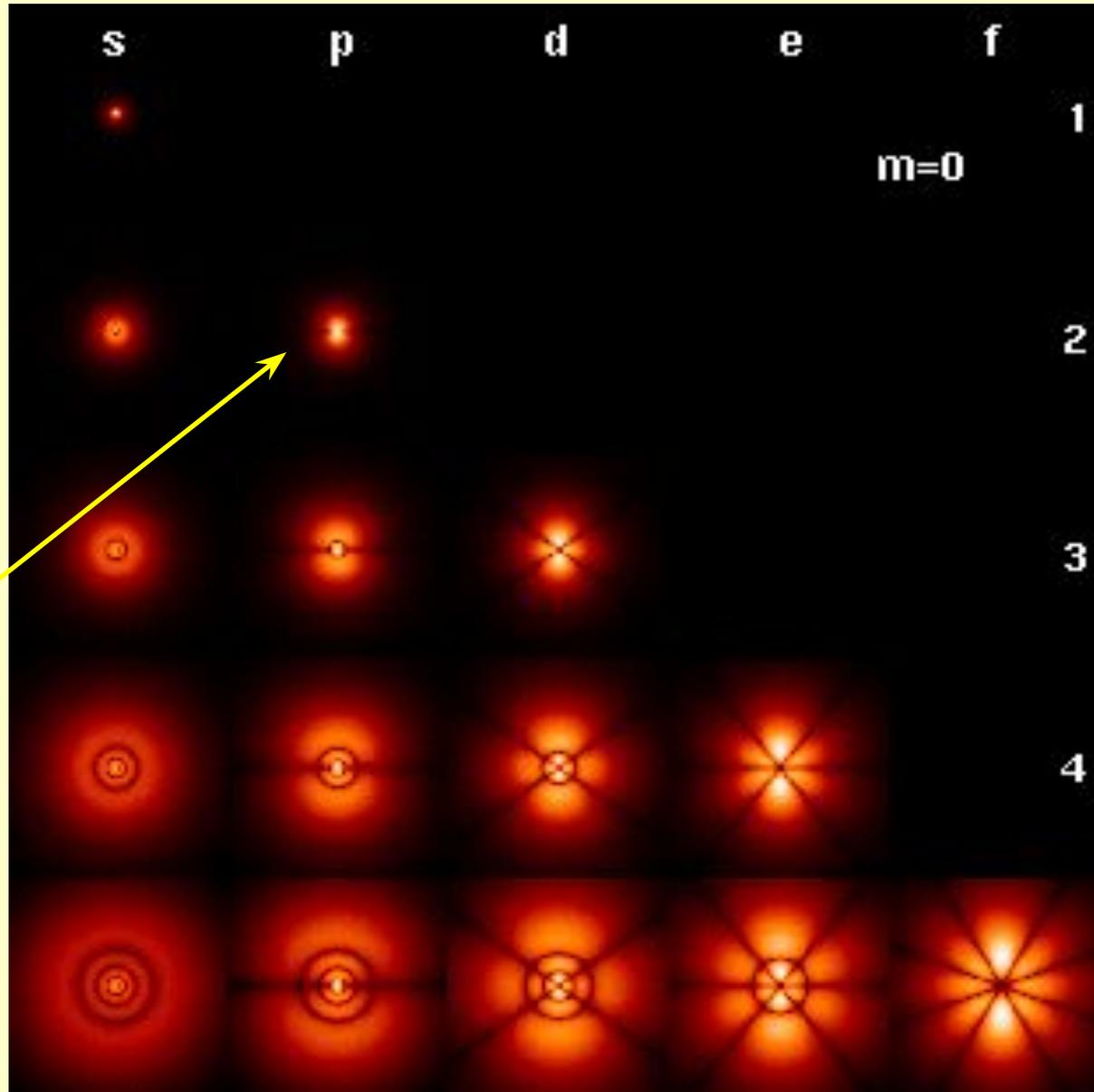
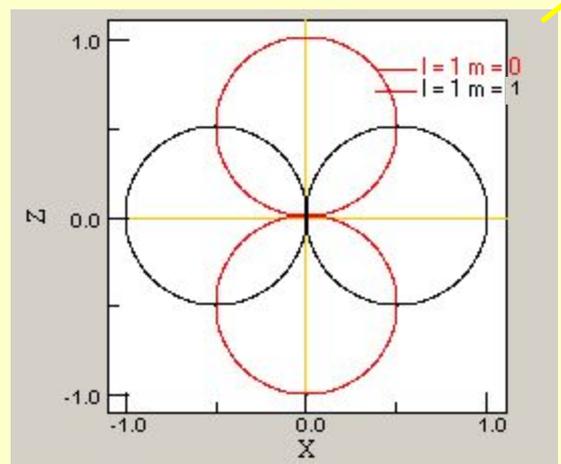
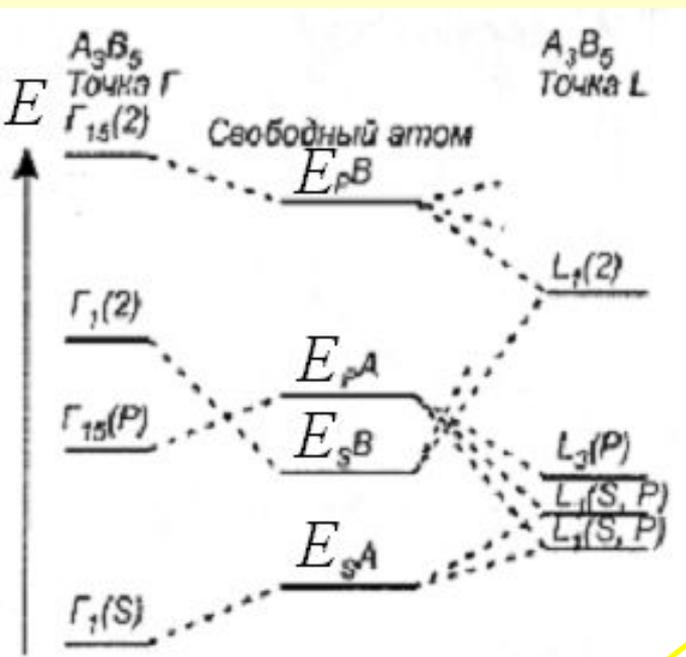


$$a^\Gamma, a^L > 0; \quad a^X < 0$$



Влияние давления на структуру запрещенной зоны «Одно, двух осное давление»

$E(n, l, m, s)$



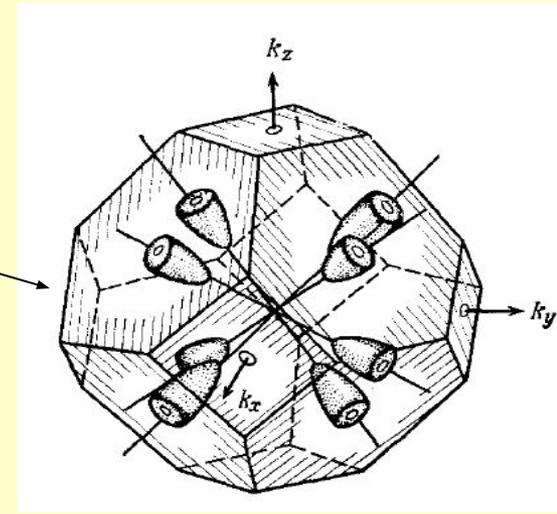
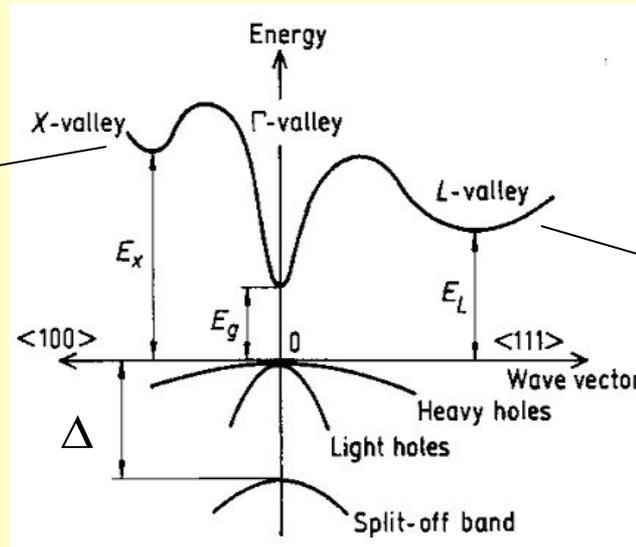
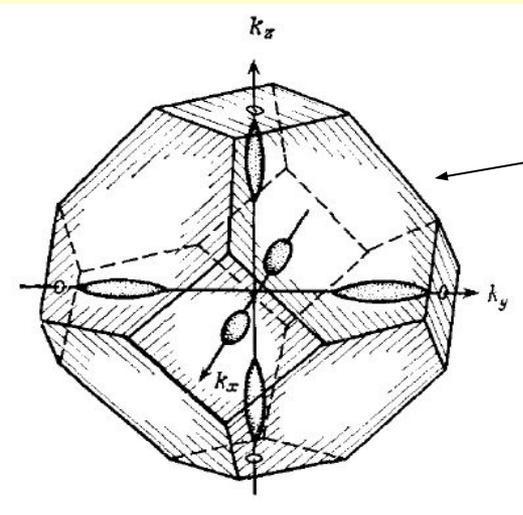
Влияние давления на структуру запрещенной зоны

Одно, двуосное давление - расщепление вырожденных зон

$$\Delta E_{hh-hl} = \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta E_{\beta}}{4} - \sqrt{\Delta^2 + \frac{\Delta \delta E_{\beta}}{2} + \frac{4\delta E_{\beta}^2}{9}}$$

$$\delta E_{001} = 2b(\gamma_{zz} - \gamma_{xx})$$

$$\delta E_{111} = 2\sqrt{3}d\gamma_{xy}$$



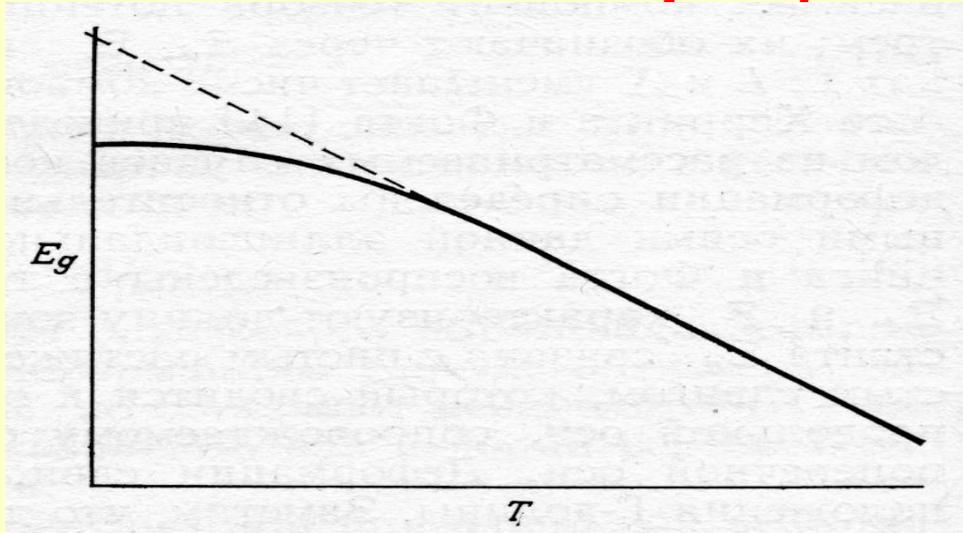
$$\Delta X_{XY} = \frac{2E_2(\gamma_{zz} - \gamma_{xx})}{3}$$

$$\Delta X_Z = \frac{-E_2(\gamma_{zz} - \gamma_{xx})}{3}$$

$$\Delta L_{111} = -\frac{2E_3\gamma_{xy}}{3}$$

$$\Delta L_{111} = 2E_3\gamma_{xy}$$

Влияние температуры на ширину запрещенной зоны



$$E_g = E_g(0) - \alpha \cdot T^2 / (T + \beta)$$

Сглаживание периодического потенциала

Тепловое расширение, обусловленное ангармонизмом колебаний. т.е. Изменение энергетической щели из-за ее зависимости от постоянной решетки.

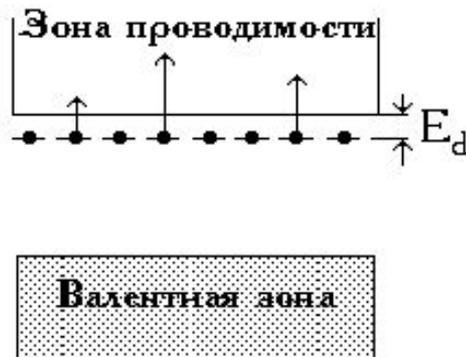
$$E_g = 1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 204) \text{ (eV)},$$

GaAs

$$E_g = 1.17 - 4.73 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 636) \text{ (eV)}, \text{ Si}$$

Примеси в полупроводниках - феноменология

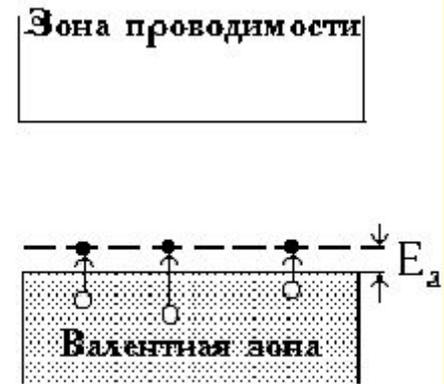
Появление состояний в запрещенной зоне



Донор – отдает электрон
в зону проводимости.

$$\Delta E = E_g - E_D \quad \Delta E = E_g - E_A$$

Акцептор – захватывает
электрон из валентной зоны



Захват электрона эквивалентен выбросу дырки

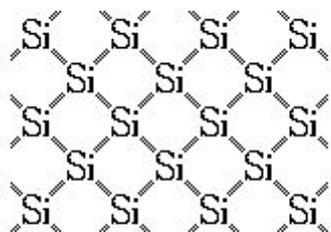
D^+ центр захвата для электронов

A^- центр захвата для дырок

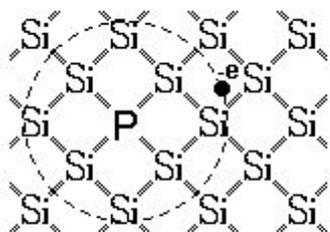
D^0 центр захвата для дырок

A^0 центр захвата для электронов

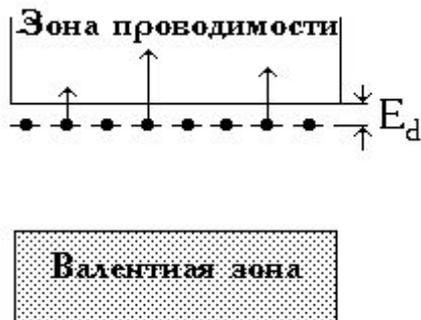
Влияние легирования на энергетический спектр полупроводника



а



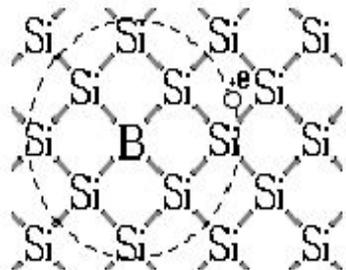
б



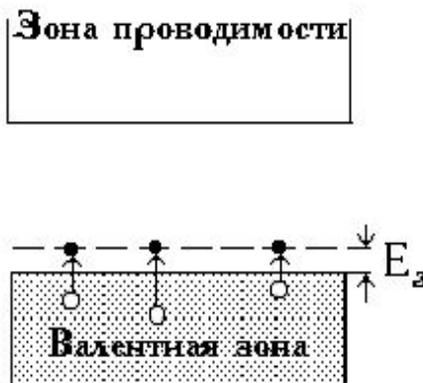
в

"Глубокие"
примесные уровни

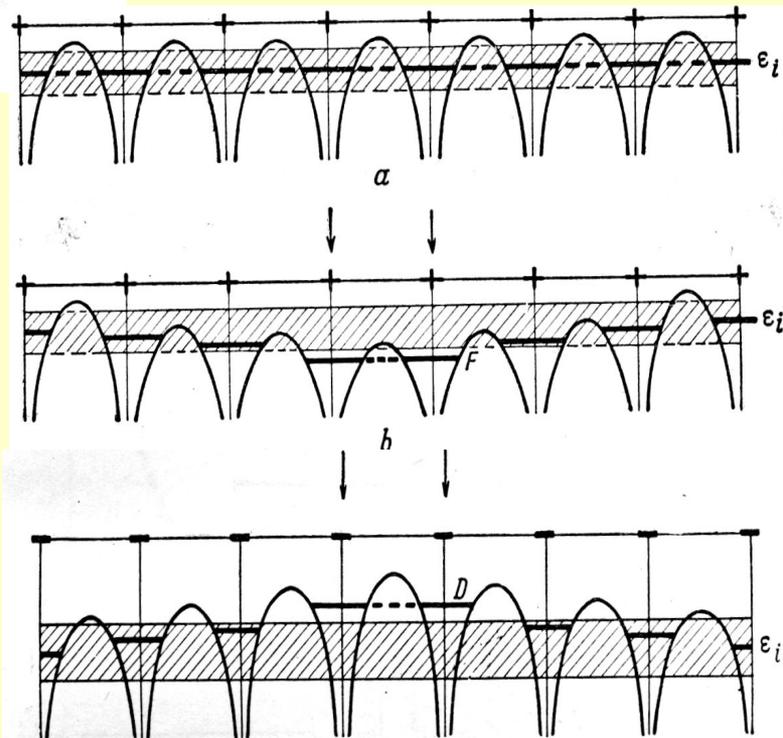
"Мелкие" примесные уровни



а

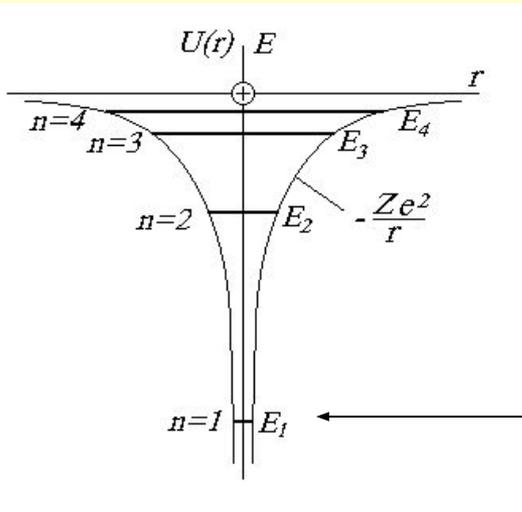


б



Энергетическая структура мелких примесных уровней

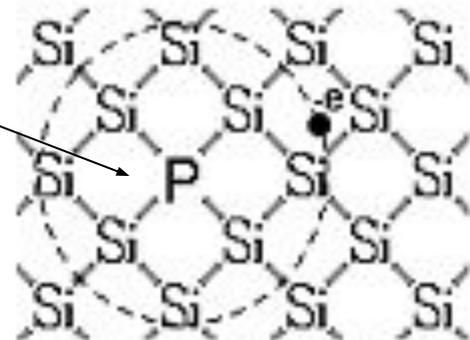
примесных уровней



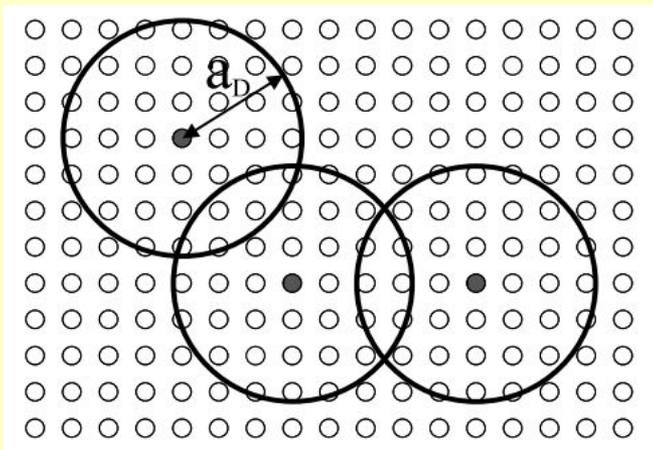
$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m^*}$$

ϵ

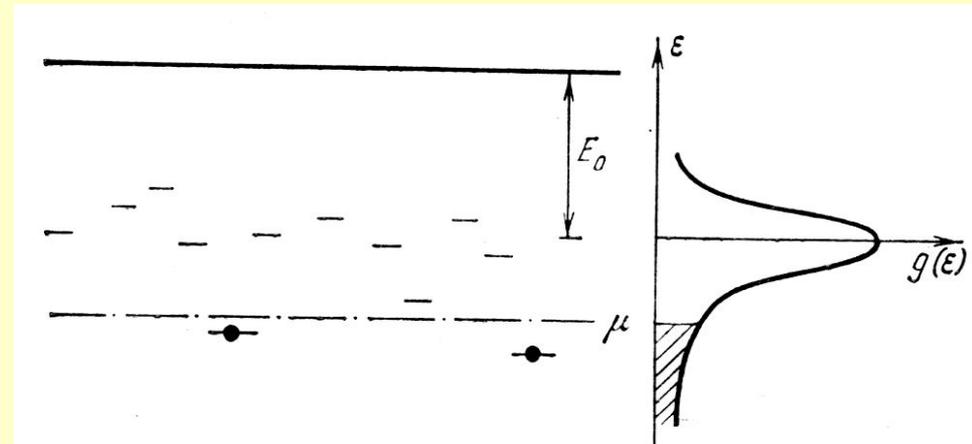
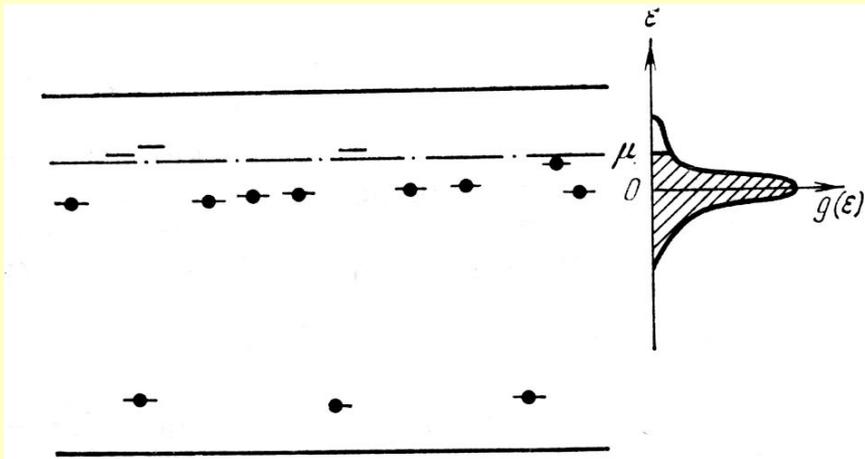
$$E = \frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} = 13,6 \frac{m^*}{m_0 \epsilon^2} \text{ эВ}$$



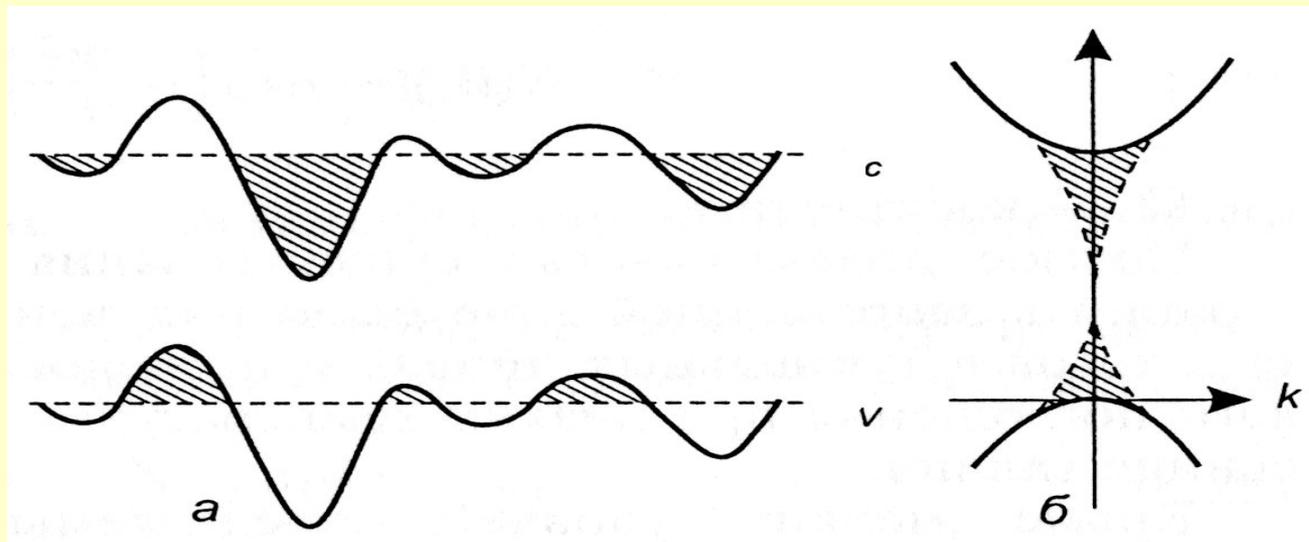
Перекрывание состояний отдельных примесей Примесные зоны



Заполнение примесных зон носителями



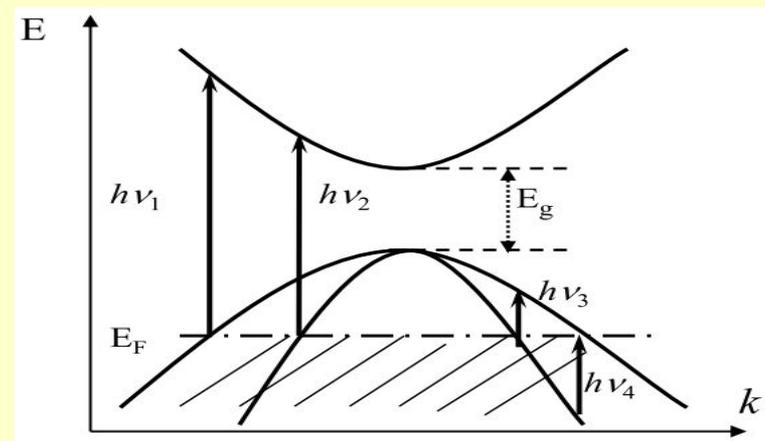
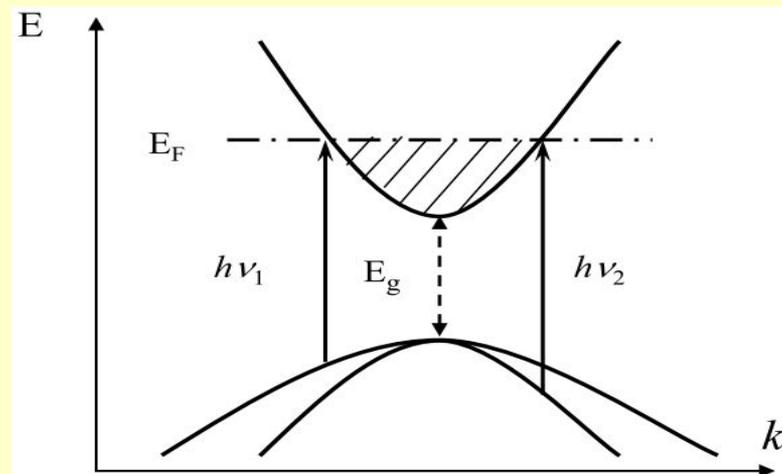
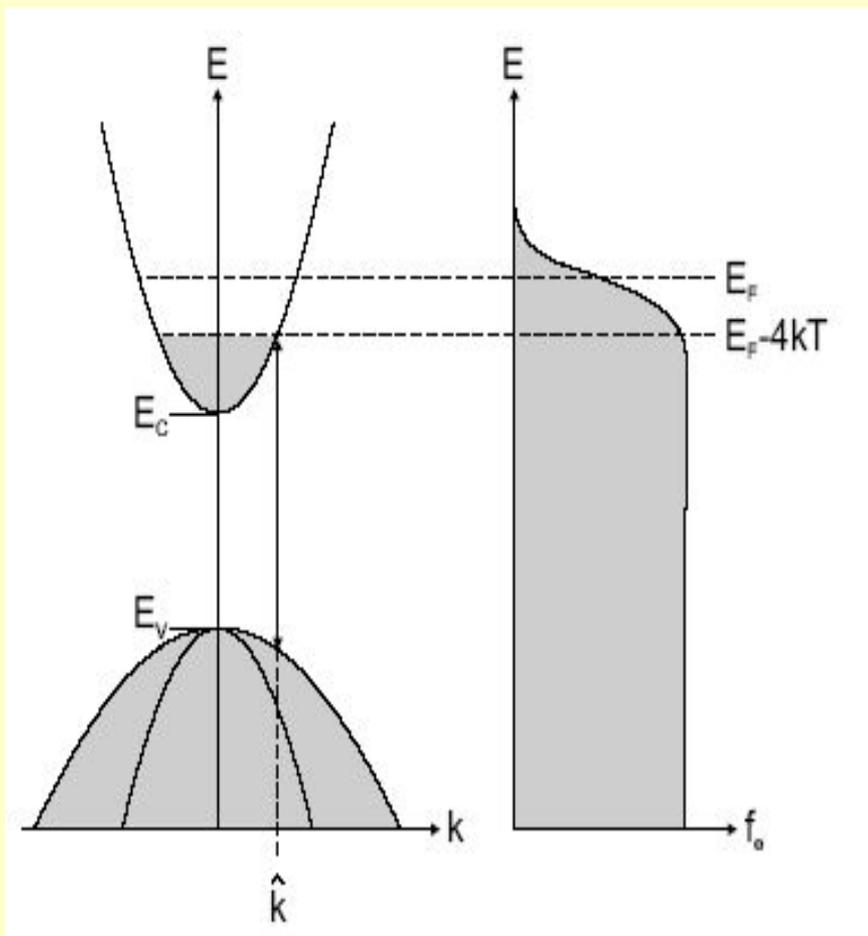
**«Хвосты» плотности состояний –
эффективное сужение запрещенной зоны**



Влияние сильного легирования на энергетический спектр полупроводника

Заполнение зон носителями заряда

Эффект Бурштейна-Мосса



Энергетический спектр в электрическом поле

Стационарные состояния электрона в эл. поле

Добавка к потенциальной энергии - eEz

$\varepsilon = \varepsilon(p) + eEz$ т.е. зоны должны наклониться

Это справедливо и для неоднородного эл. поля
когда масштаб изменения поля $\gg \lambda_e$

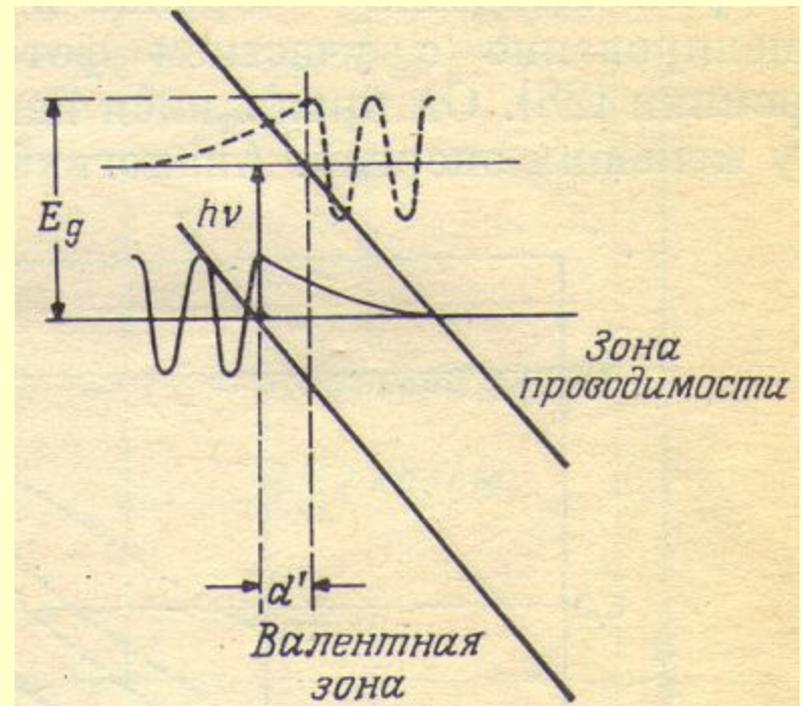
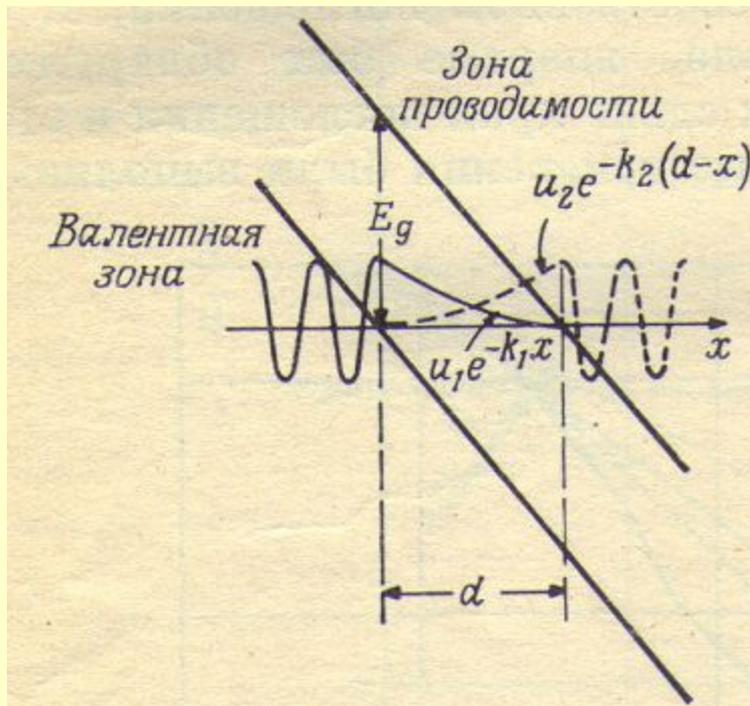
Между зонные переходы!

Запрещенной зоне соответствуют значения энергии с мнимым k

Туннельные переходы $S \sim \exp(-\alpha/E)$

$$\alpha = \pi E_g^{3/2} m_r^{1/2} / 2 \hbar e \quad m_r = m_e m_h / (m_e + m_h)$$

Эффект Франца-Келдыша



Энергетический спектр в магнитном поле

$$\left[\frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + U \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad \text{без поля}$$

В магнитном поле: $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \quad U \rightarrow U + \delta U$

Энергия спина в поле

$$\delta U = g \mu_B (\sigma, \vec{B}) \quad \mu_B = \frac{e \hbar}{2m_0 c}; \quad \sigma \text{ матрицы Паули}$$

$$\frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A \right)^2 \chi \pm g \mu_B (\sigma, B) \chi = E \chi$$

$$\chi = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{bmatrix}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A \right)^2 \pm g\mu_B (\sigma, B)$$

$$\left(p - \frac{e}{c} A \right)^2 = -(\nabla^2) - \frac{e}{c} A i \nabla - i \nabla \frac{e}{c} A + \left[\frac{e}{c} A \right]^2$$

$$A i \nabla - i \nabla A = i \operatorname{div} A$$

$$\left(p - \frac{e}{c} A \right)^2 = -(\nabla^2) - i \frac{e}{c} (2A \nabla + \operatorname{div} A) + \left[\frac{e}{c} A \right]^2$$

Кулоновская калибровка: $\operatorname{div} A = 0$, $\phi = 0$

Выберем $\vec{B} = (0, 0, B_z)$ $\vec{B} = \operatorname{rot} \vec{A}(r)$

$$A_z = A_y = 0 ; A_x = -yB_z = -yB$$

Нет явной зависимости коэффициентов от x и z

Ищем решение в виде: $\chi = e^{i(k_x x + k_z z)} f_{\pm}(y) \quad \omega_c = \frac{eB}{mc}$

$$H = -\frac{(\nabla^2)}{2m} - i \frac{e\hbar}{mc} yB \frac{d}{dx} + \frac{1}{2m} \left[\frac{eBy}{c} \right]^2 \pm g\mu_B(\sigma, B)$$

$$H = -\frac{(\nabla^2)}{2m} - i\hbar y \omega_c \frac{d}{dx} + \frac{m}{2} [\omega_c y]^2 \pm g\mu_B(\sigma, B)$$

Получаем два уравнения, для разных проекций спина

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2 f_{\pm}}{dy^2} + (k_z^2 + k_x^2) f_{\pm} \right) + \xi = y + y_0 = y + \frac{c\hbar k_x}{eB}$$

$$+ (\hbar y \omega_c k_x + \frac{m}{2} [\omega_c y]^2 \pm g\mu_B(\sigma, B) - E_{\pm}) f_{\pm} = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f_{\pm}(\xi)}{dy^2} + \frac{m\omega_c^2 \xi^2}{2} f_{\pm}(\xi) =$$

$$= (E_{\pm} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \pm g\mu_B(\sigma, B)) f_{\pm}(\xi)$$

Уравнение для осциллятора!!!

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \pm g\mu_B(\sigma, B) + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

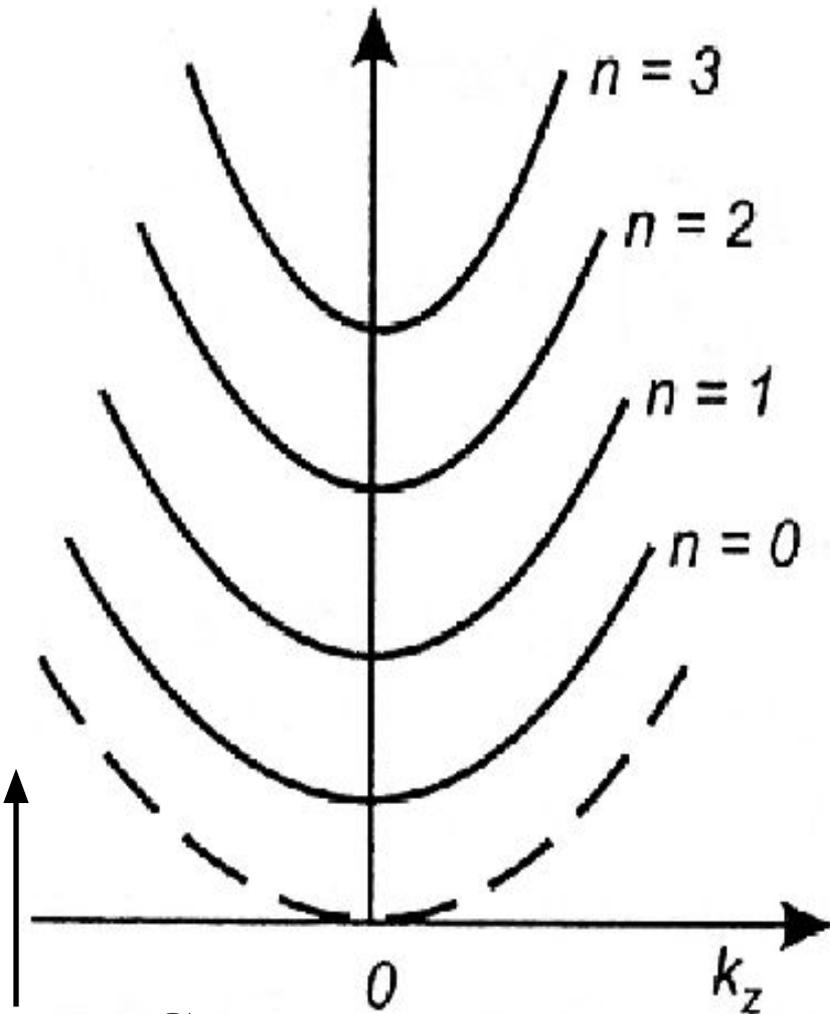
↑ Полная энергия электрона в

$$f_{\pm} = \frac{H_n\left(\frac{y-y_0}{\gamma}\right)}{\sqrt{\gamma}} e^{\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{y-y_0}{\gamma}\right)^2\right\}}$$

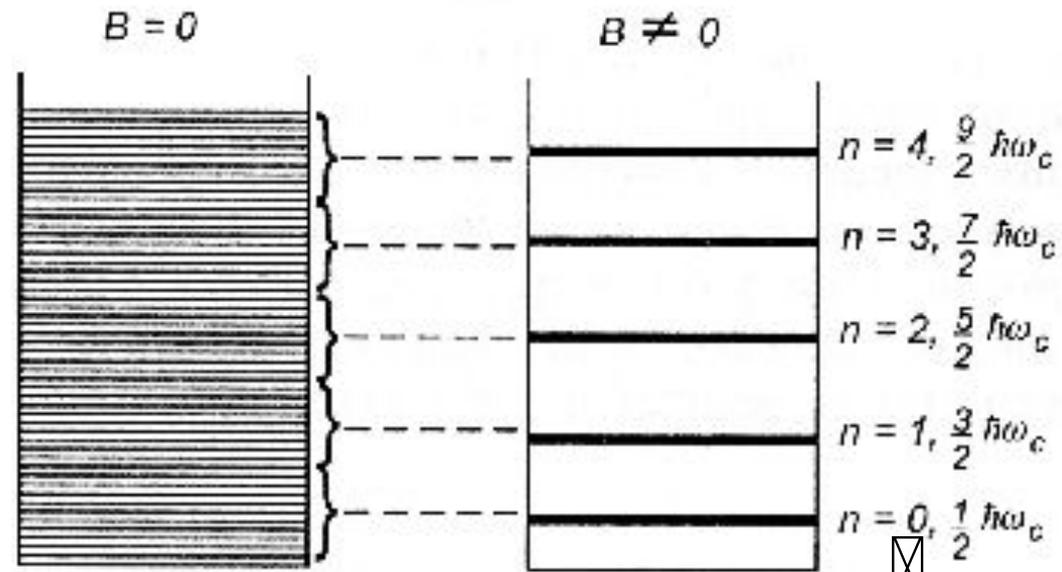
$$\gamma = \sqrt{\frac{\hbar c}{Be}}$$

Магнитная

Энергетический спектр в магнитном поле



Спектр электрона в
отсутствии
магнитного поля



$$\hbar \omega_c \gg kT$$

$$\hbar \omega_c > \frac{\hbar}{\tau}$$

$$\alpha = \frac{m \omega_c L_y L_x}{2\pi \hbar} = \frac{1}{2\pi} \frac{L_y L_x}{\gamma^2}$$

$$= \frac{eB}{2\pi \hbar \tilde{n}} L_y L_x$$

Кратность вырождения

Влияние химической природы атомов на зонную структуру.

