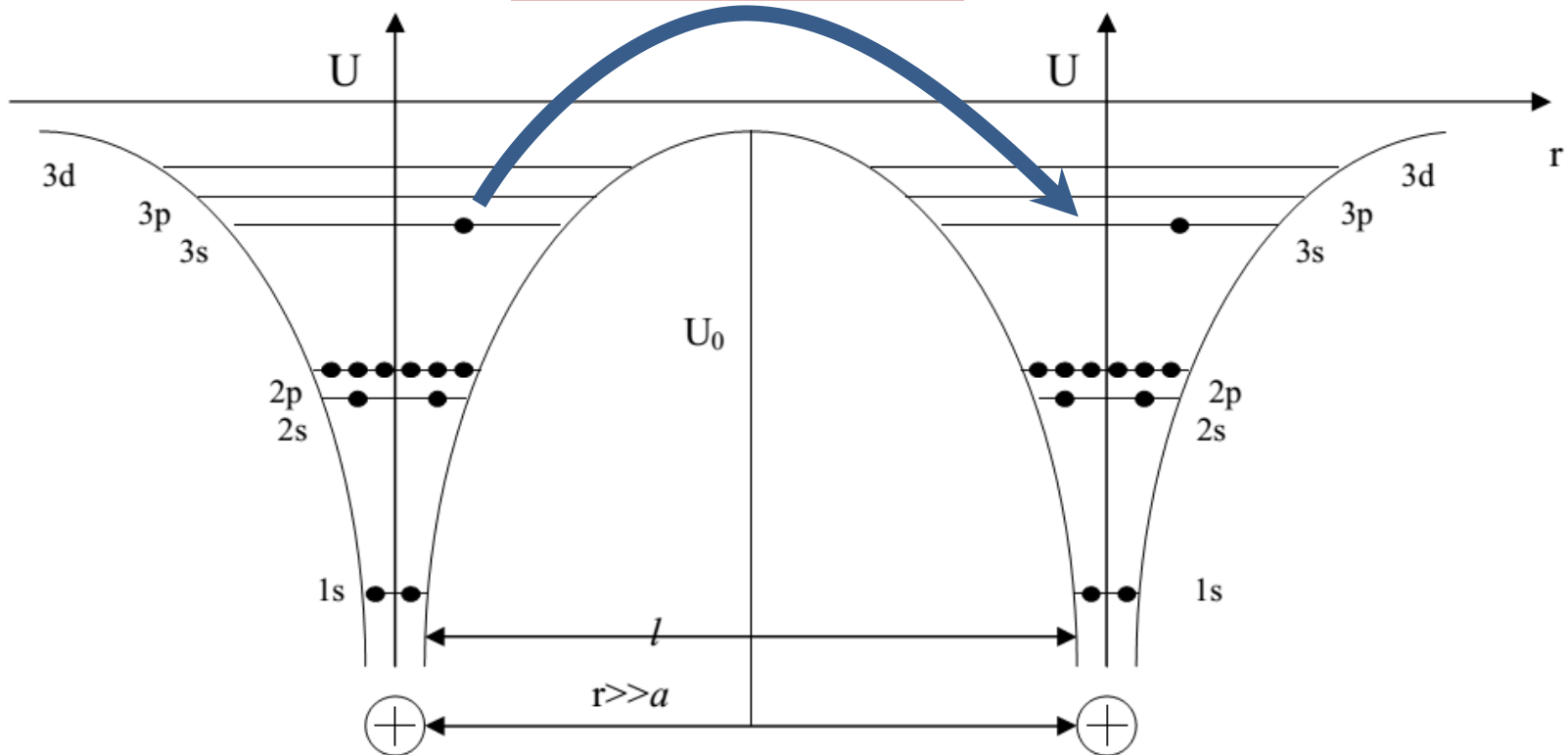


Влияние плотности вещества на электронное строение

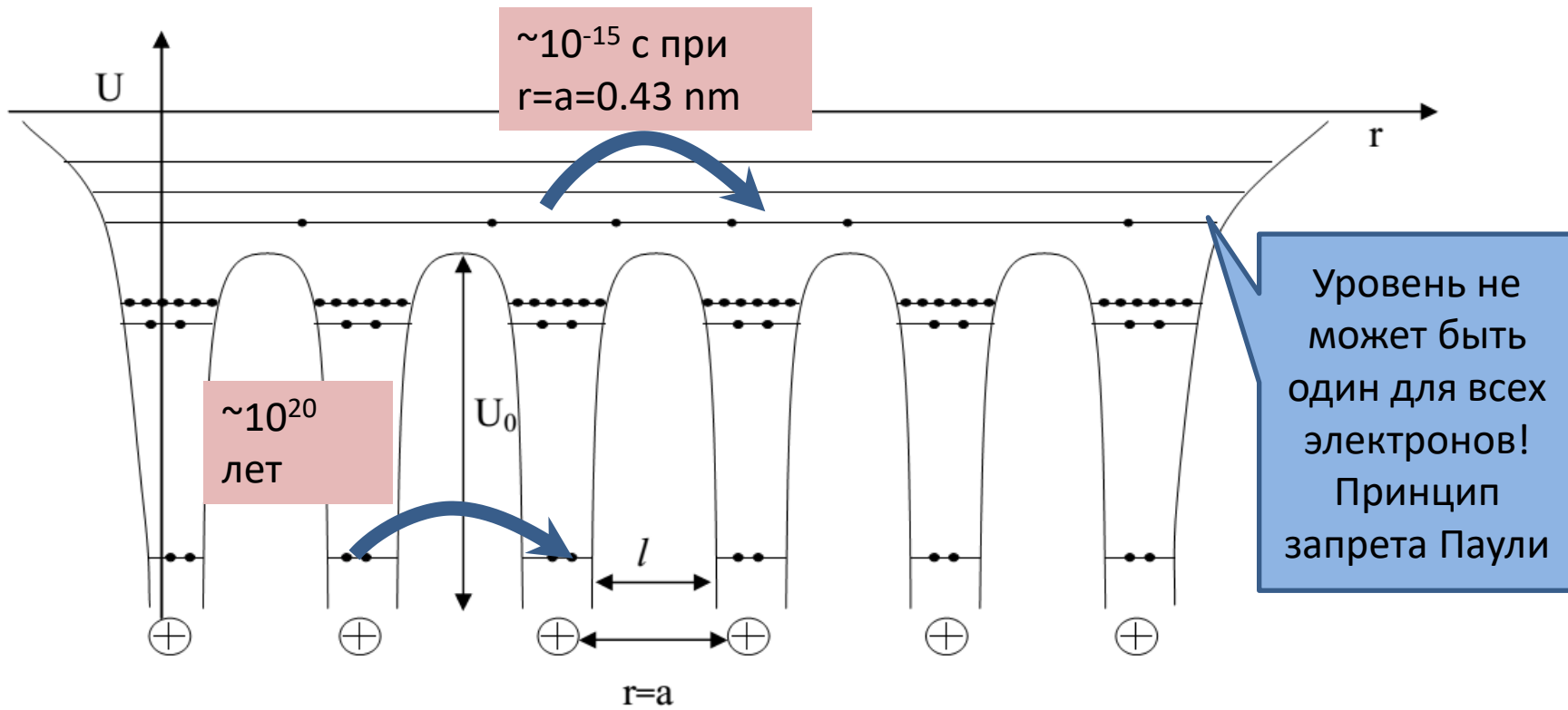
Атомы натрия, удаленные друг от друга на большое расстояние

$\sim 10^{20}$ лет при $r=3$ нм

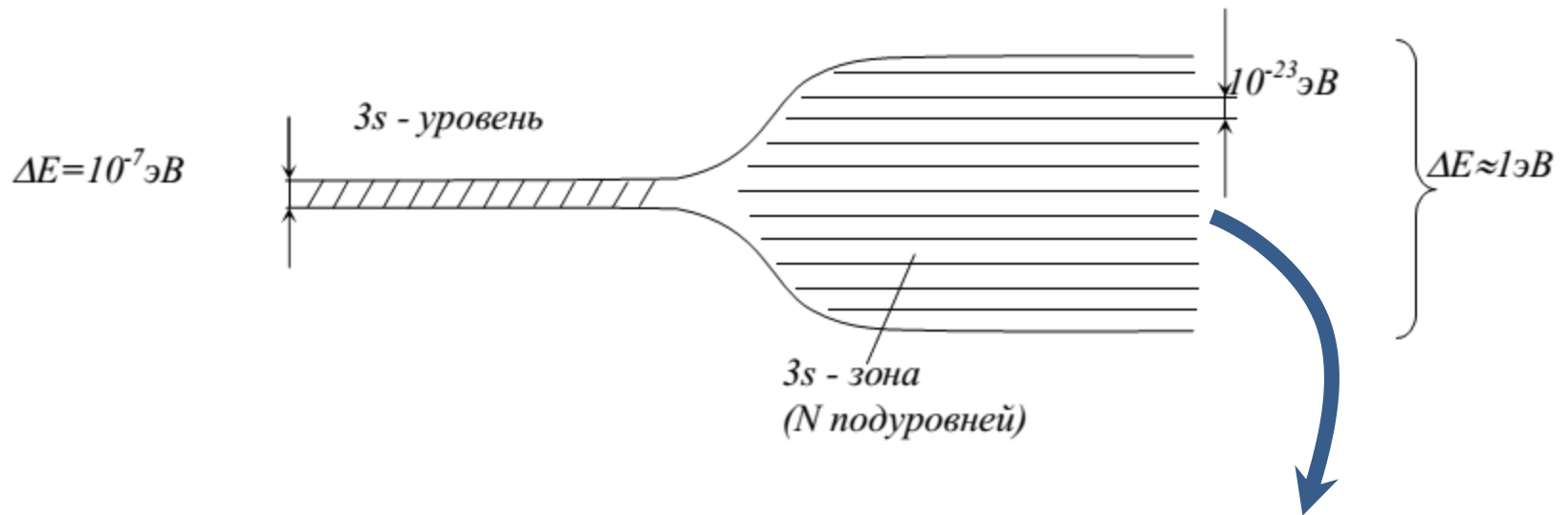


Влияние плотности вещества на электронное строение

Атомы натрия, сближенные до расстояния a – параметра кристаллической структуры



Влияние плотности вещества на электронное строение

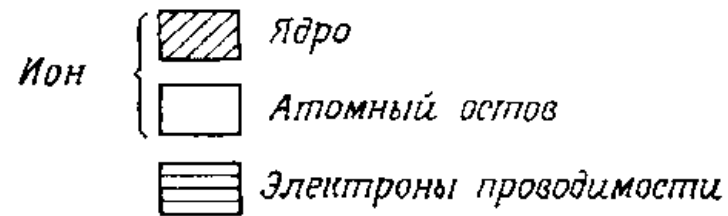
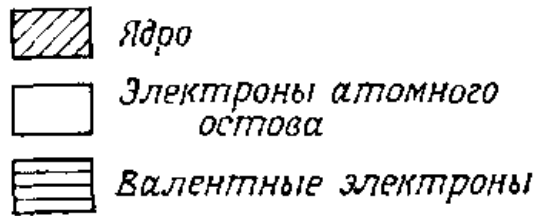
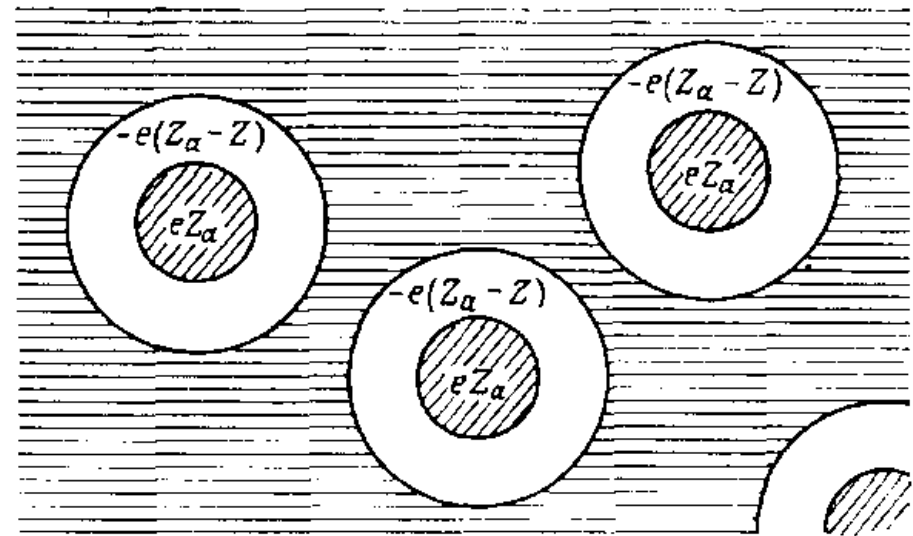
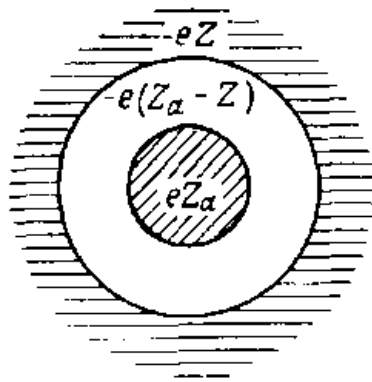


$$\Delta E \Delta t > \hbar$$

Состояния, связанные с движением электронов в кристалле с различными импульсами

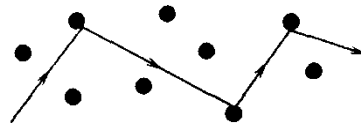
Представления о строении металлов до квантовой механики. Теория Друде 1900 год

Теория металлов Друде



Представления о строении металлов
до квантовой механики.
Теория Друде 1900 год

1. Электроны образуют газ свободных частиц.
Не взаимодействуют друг с другом и с ионными остовами атомов.
2. Все электроны обладают одинаковым средним классическим импульсом $p = (3mk_B T)^{1/2}$.
(В модели Лорентца учитывалось Максвелловское распределение по скоростям – результат хуже, чем в модели Друде)
3. Газ приходит в равновесие за счет рассеяния на ионах. Среднее время свободного пробега τ



Проводимость

Электроны разгоняются в постоянном электрическом поле в течение времени τ . Средняя скорость становится ненулевой, что дает электрический ток с плотностью $\mathbf{j} = nev_{\text{ср}}$

$$\mathbf{v}_{\text{ср}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}, \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E}.$$

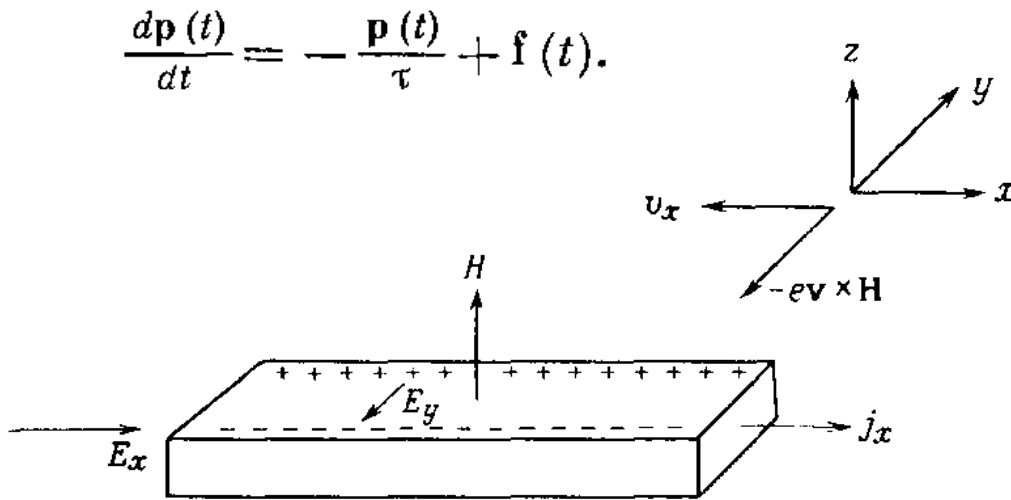
Теория объясняет закон Ома и позволяет определить время релаксации τ

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}; \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

Средняя длина пробега $l = v_0\tau$ оказывается \gg межатомного расстояния при низких температурах

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}$$
$$l = \tau v_0 = \frac{\sqrt{3mk_B T}}{\rho ne^2} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$$

Эффект Холла



$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t).$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}.$$

$$0 = -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau},$$

$$0 = -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau},$$

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}.$$

$$\sigma_0 E_x = \omega_c \tau j_y + j_x,$$

$$\sigma_0 E_y = -\omega_c \tau j_x + j_y,$$

Реально, эта величина R_H достигается только в сильных магнитных полях.

Знак коэффициента Холла иногда не соответствует заряду электрона и зависит от величины поля.

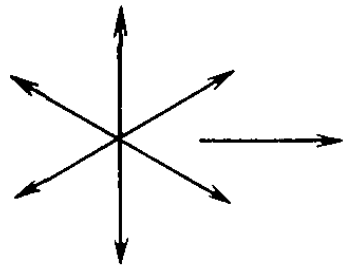
$$E_y = -\left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} \right) j_x = -\left(\frac{H}{nec} \right) j_x$$

$$R_H = -\frac{1}{nec}$$

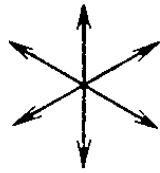
Эффект магнитосопротивления отсутствует

$$j_x = \sigma_0 E_x$$

Теплопроводность



Высокая температура



Низкая температура

$$j^q = \frac{1}{2} n v [\mathcal{E}(T[x - v\tau]) - \mathcal{E}(T[x + v\tau])]$$

$$j^q = n v^2 \tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right)$$

$$j^q = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T)$$

$$c_v = \frac{3}{2} n k_B$$

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} \ell v c_v,$$

Почти правильный результат из-за взаимной компенсации двух ошибок.

Реальная величина C_v электронного газа в 100 раз меньше, а v^2 в 100 раз больше.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1/3 c_v m v^2}{n e^2}.$$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

$$C_{\text{мет}} = C_{\text{реш}} + C_{\text{эл}} = 3R + \cancel{3/2R} = 9/2R = 3R = C_{\text{реш}} !$$

Эффект Зеебека

Смещение электронов в градиенте температуры приводит к возникновению электрического поля

$$\mathbf{E} = Q \nabla T$$

$$v_Q = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right)$$

Скорость, вызываемая градиентом температуры

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T).$$

Скорость, вызываемая возникающим полем E

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}$$

$$\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0.$$

$$Q = -\left(\frac{1}{3e}\right) \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne}$$

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0,43 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$$

В 100 раз больше реальной величины

Из-за неправильной c_v

Основная причина недостатков теории Друде – некорректная функция распределения электронов по скоростям

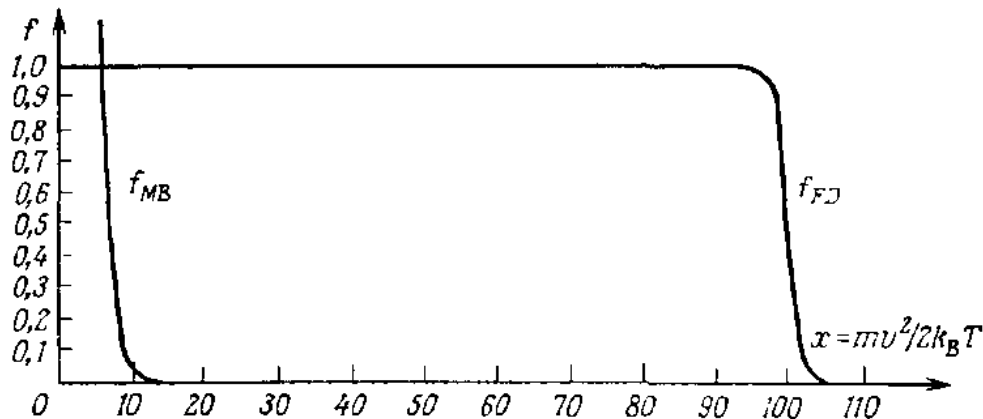
$$f_B(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}$$

Теория Друде основана на распределении
Максвелла-Больцмана (МВ)
для классических частиц

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left[\left(mv^2/2 - k_B T_0\right)/k_B T\right] + 1}$$

Электроны подчиняются статистике
Ферми-Дирака (FD)
для квантовых частиц,
фермионов

$$n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v})$$



Теория Зоммерфельда

Свободные электроны - квантовые частицы

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{r})$$

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

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

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z).$$

Периодические граничные условия
(условия Борна-Кармана)

$$1 = \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2$$

Нормировка – электрон находится внутри куба $LxLxL$ с вероятностью 1

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Волновая функция,
удовлетворяющая уравнению
Шредингера

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Энергия электрона
с волновым вектором \mathbf{k}

Теория Зоммерфельда

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Электрон, как волна с волновым вектором \mathbf{k} .

Длина волны де Бройля

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

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \hbar \mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Собственное значение оператора импульса – физически наблюдаемая величина импульса электрона

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

Импульс электрона

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$$

Классическая скорость и энергия электрона

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2$$

Система состояний в k-пространстве

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z).\end{aligned}$$



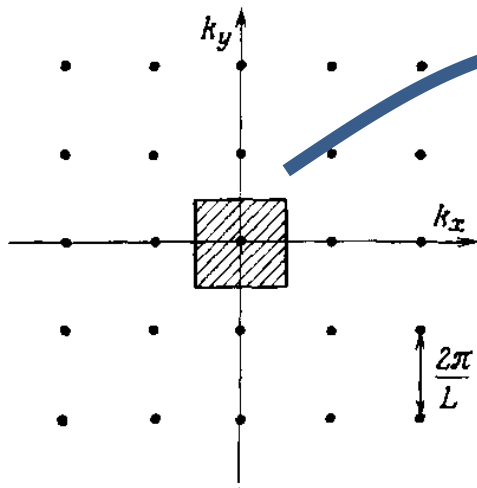
$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

$$\Delta p \Delta x > \hbar$$



$$\hbar \Delta k L > \hbar \Rightarrow \Delta k_{\min} \sim \frac{1}{L}$$



$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

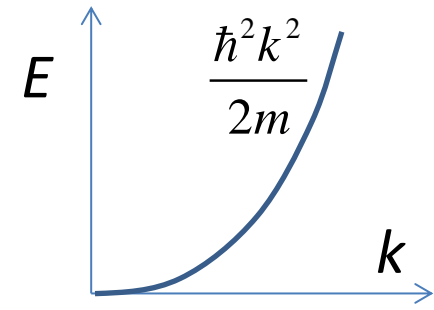
$$\frac{V}{8\pi^3}$$

Объем, приходящийся на одно состояние
В k-пространстве

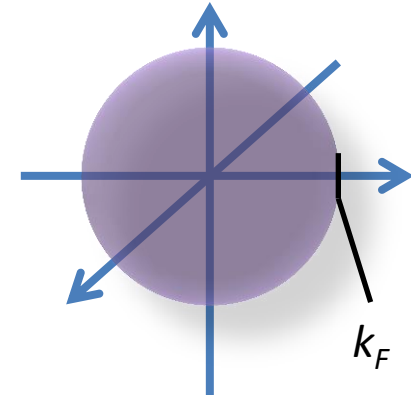
Плотность состояний
(уровней)

Система свободных электронов в основном состоянии (T=0)

Для минимизации энергии N электронов нужно разместить на нижних N/2 уровнях. Самый верхний занятый уровень соответствует некоторому волновому вектору k_F



Так как $N \gg 1$ ($\sim 10^{23}$) область $k < k_F$ неотличима от шара условие $k = k_F$ соответствует поверхности сферы (сфера Ферми)
В кристаллах поверхность Ферми имеет несферическую форму.



$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right) \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V \quad \text{Число разрешенных уровней с } k < k_F$$

$$N = 2 \cdot \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V \quad \text{Число электронов, которые можно разместить с учетом спина } \frac{1}{2} \text{ (по два электрона на уровень)}$$

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

k_F - волновой вектор Ферми, максимальная длина волнового вектора для электронного газа с плотностью n в основном состоянии.

Характеристики основного состояния системы свободных электронов

$$\frac{1}{\sqrt[3]{n}} \sim a \sim 1\text{\AA}$$

В веществе плотность электронного газа связана с межатомным расстоянием a (типичная плотность $\sim 10^{22}$ электронов/см³)

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} = \frac{2}{\sqrt[3]{3n/\pi}} \approx \frac{2}{\sqrt[3]{n}}$$

Длина волны электронов на поверхности Ферми также порядка межатомного расстояния (Должны быть дифракционные эффекты!)

$$\mathcal{E}_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$$

Энергия Ферми $\sim 1 - 10$ eV для металлов

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B}$$

Температура Ферми $\sim 10^4 - 10^5$ K

Характеристики основного состояния системы свободных электронов

$$\hbar k_F \equiv p_F$$

Импульс Ферми

$$v_F = p_F/m$$

Скорость Ферми

$\sim 10^8$ см/с в основном состоянии

(... и слабо зависит от температуры ...)

В классическом газе
(распределение Максвелла-Больцмана)
средняя скорость частиц:

$$(3k_B T/m)^{1/2}$$

0 см/с при $T=0$,

$\sim 10^7$ см/с при $T=300$ К

Разница в скоростях электронов
в ~ 10 раз для распределений
МВ и FD => разница в энергии
в ~ 100 раз (причина неправильной
оценки теплоемкости электронного
газа в теории Друде)

Характеристики основного состояния системы свободных электронов

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2.$$

Полная энергия системы электронов (сумма по всем состояниям в пределах сферы Ферми)

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} d\mathbf{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10 m}.$$

В пределе большого объема газа можно перейти к интегралу

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F.$$

Средняя энергия на один электрон

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} k_B T_F,$$

В классическом газе $\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T$

=> равная энергия достигается при $T = 2/5 T_F \sim 10^4$ К

Характеристики основного состояния системы свободных электронов

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

Давление электронного газа

$$B = \frac{1}{K} = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

Модуль всестороннего сжатия электронного газа

$$B = \frac{5}{3} P = \frac{10}{9} \frac{E}{V} = \frac{2}{3} n \mathcal{E}_F,$$

$\sim 10^{10}$ Па

соответствует типичным величинам модуля сжатия для металлов

Распределение Ферми-Дирака

Большой канонический ансамбль – физическая система, которая обменивается энергией и частицами с термостатом и находится в с ним равновесии

Химпотенциал системы

$$\mu = \mu_{th}$$

Вероятность состояния n :
 N частиц с энергией E_n

$$W_n = \frac{e^{-\frac{E_n - N\mu}{k_B T}}}{Z}$$

Статсумма системы

$$Z = \sum_N \sum_n e^{-\frac{E_n - N\mu}{k_B T}}$$

Термодинамический потенциал ансамбля

$$\Omega = -k_B T \ln Z$$

Среднее число частиц

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{S, V}$$

Распределение Ферми-Дирака

Большой канонический ансамбль для одного электронного уровня с энергией E .
Только два состояния: либо на уровне есть 1 электрон, либо ни одного

Статсумма системы

$$Z = 1 + e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}$$

Термодинамический потенциал ансамбля

$$\Omega = -k_B T \ln \left(1 + e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} \right)$$

Среднее число частиц
есть вероятность нахождения
электрона на уровне $f(E)$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{S,V} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

$$N = 0 * (1 - f(E)) + 1 * f(E) = f(E)$$

Распределение Ферми-Дирака

Большой канонический ансамбль для набора электронных уровней с энергиями E_i .

Статсумма системы

$$Z = 1 + \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + \sum_{i,j} e^{-\frac{E_i + E_j - 2\mu}{k_B T}} + \sum_{i,j,k} e^{-\frac{E_i + E_j + E_k - 3\mu}{k_B T}} + \dots$$

$$Z = \prod_i \left(1 + e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \right)$$

Термодинамический потенциал ансамбля

$$\Omega = -k_B T \sum_i \ln \left(1 + e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \right)$$

Среднее число частиц

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{S,V} = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} = \sum_i f(E_i)$$

Итого:

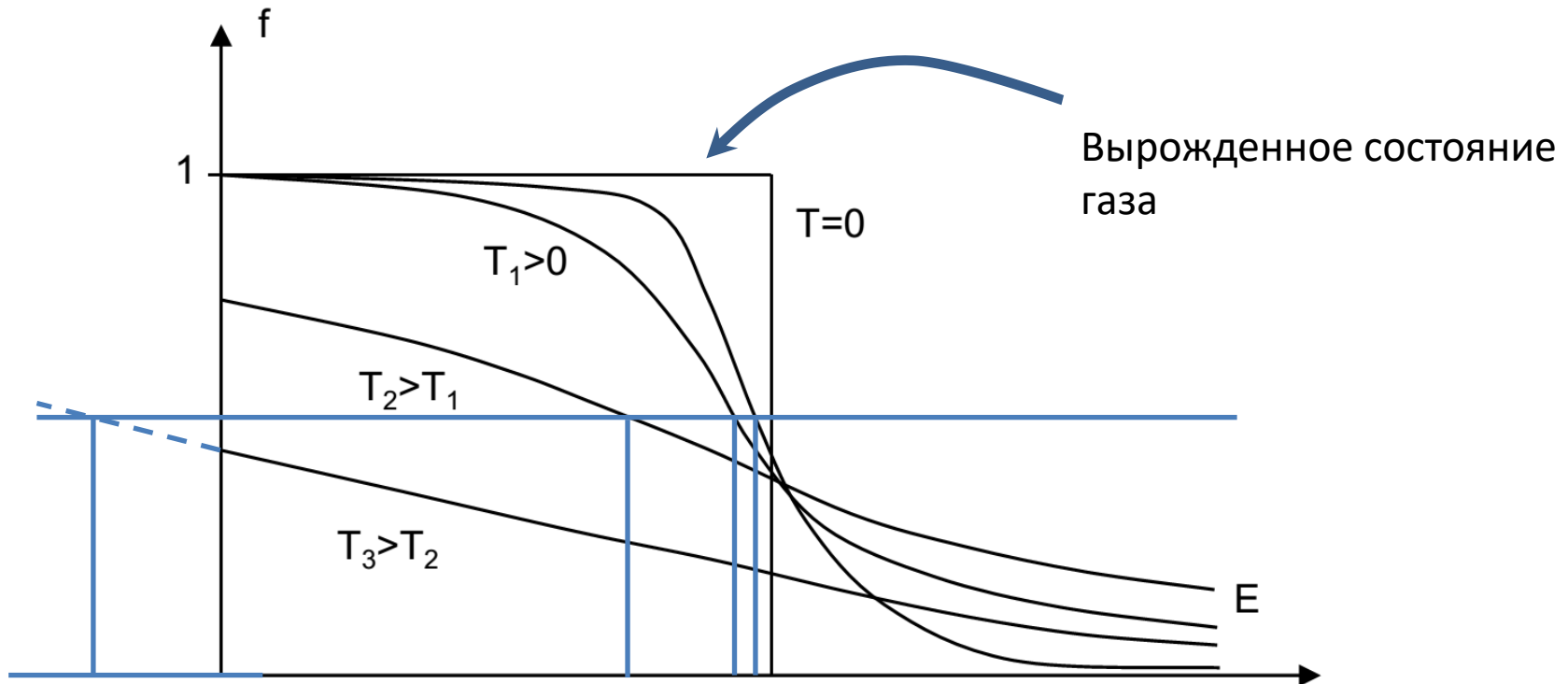
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1}$$

Распределение Ферми-Дирака

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

$$f(E = \mu) = \frac{1}{2}$$

Зависимость распределения от температуры



Теплоемкость газа свободных электронов

Плотность состояний свободных электронов

(количество уровней энергии в единице объема на интервале ΔE)

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

$$N(k) = \frac{k^3}{3\pi^2} V$$

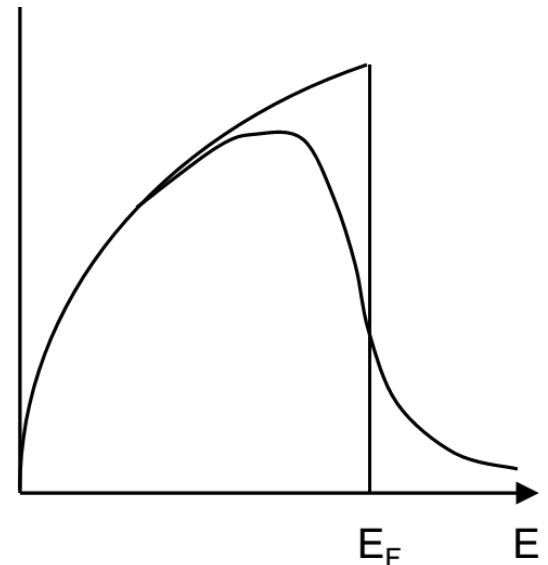


$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$g(\mathcal{E}_F) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_F}$$

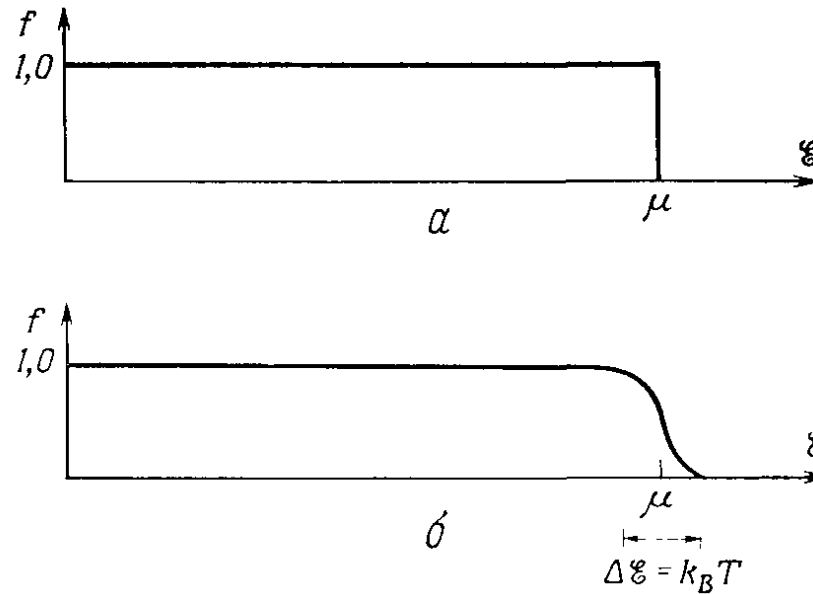
Количество электронов в единице объема на интервале ΔE)

$$g(E) f(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$$



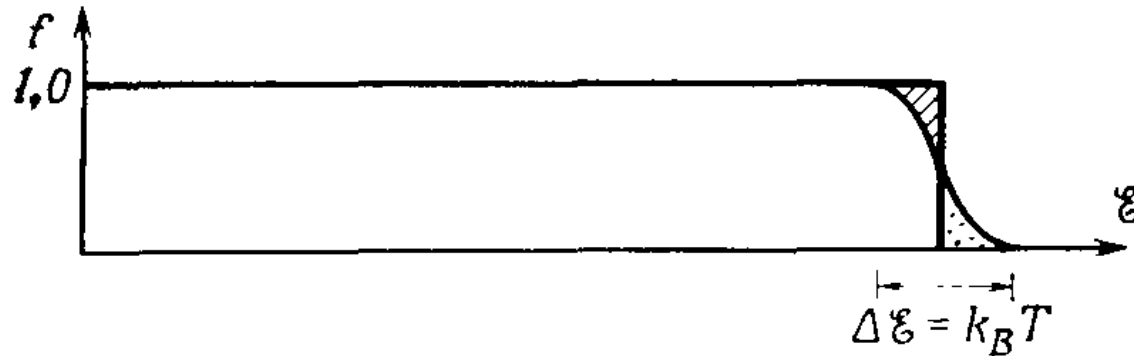
Теплоемкость газа свободных электронов

Типичный вид распределения Ферми-Дирака для металлов при комнатной температуре



$$n = \int_0^{\infty} g(E) f(E) dE \quad \longrightarrow \quad \mu = \mathcal{E}_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\mathcal{E}_F} \right)^2 \right]$$

Теплоемкость газа свободных электронов



$$u = \int_0^{\infty} g(E) f(E) E dE$$



$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\mathcal{E}_F)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mathcal{E}_F)$$

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B \sim 0.01 (c_v \text{ Друде})$$

Электропроводность газа свободных электронов

Теория Зоммерфельда не вносит изменений, по сравнению теорией Друде, так как мы вынуждены предполагать некоторые процессы рассеяния электронов, обеспечивающие поддержание термодинамического равновесия в системе

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}; \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}$$

Релаксация электронной структуры происходит из-за рассеяния электронных волн на дефектах – примесях и фононах (колебаниях решетки)

Длина свободного пробега выше, чем в теории Друде, так как типичная скорость электрона равна v_F

$$l = \tau v_F = \frac{\hbar k_F}{\rho ne^2}$$

Теплопроводность газа свободных электронов

Теория Зоммерфельда не вносит изменений, по сравнению теорией Друде, так как в классической теории две ошибки компенсируют друг друга

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v.$$

$$\left(\frac{v_F}{v} \right)^2 = \frac{E_F}{k_B T}$$

$$\frac{c_v \text{ Зоммерфельд}}{c_v \text{ Друде}} = \frac{k_B T}{E_F}$$

Соотношение между теплопроводностью и электропроводностью
Подчиняется закону Видемана - Франца

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} / \text{К}^2.$$

Эффект Зеебека

Электрическое поле, вызываемое
Градиентом температуры

$$\mathbf{E} = Q \nabla T$$

Теория Зоммерфельда не вносит изменений в выражение для Q

$$Q = - \left(\frac{1}{3e} \right) \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = - \frac{c_v}{3ne}$$

Но теплоемкость электронного газа в теории Зоммерфельда на два порядка ниже

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B \sim 0.01 (c_v \text{ Друде})$$

Величина Q согласуется с экспериментом
 $\sim 10^{-6}$ В/К

Друде vs Зоммерфельд

- Теория Друде оказалась очень удачной
- Теория Зоммерфельда, фактически, оказалась лучше только в предсказаниях, связанных с теплоемкостью электронного газа

Недостатки теории свободных электронов

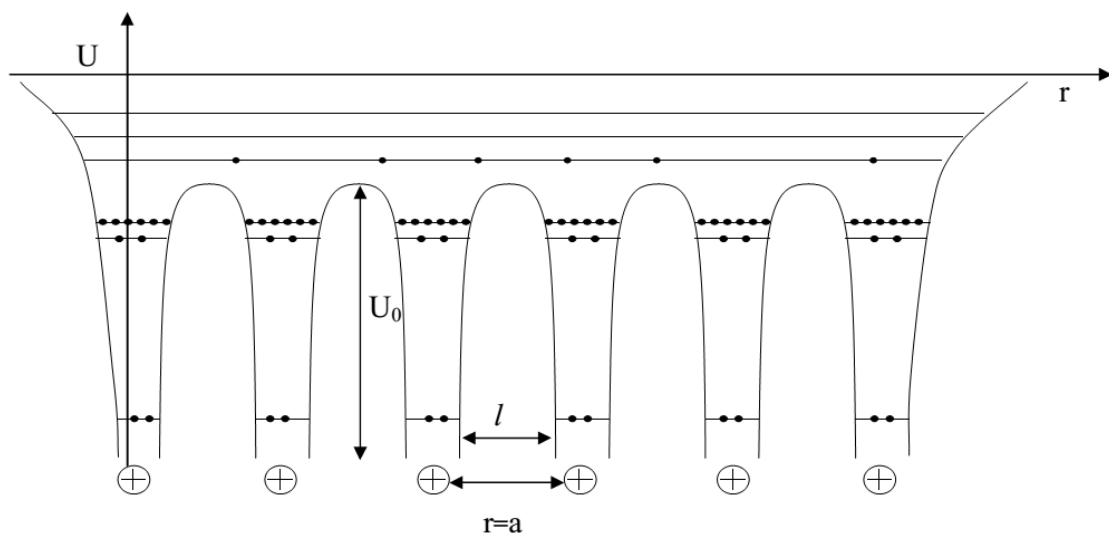
- Коэффициент Холла зависит от температуры, величины поля, может менять знак. Теория дает отрицательную константу (знак заряда электрона).
- Константа термо э.д.с. Также может быть разного знака. Теория дает отрицательную величину.
- Теория дает нулевое магнитосопротивление. В эксперименте – не нулевое.
- Температурная зависимость электропроводности требует искусственного введения переменного времени релаксации τ
- Нет объяснения оптических свойств (цвет, спектры поглощения, отражения)
- Чем определяется число электронов проводимости?
- Почему не все вещества – металлы? Почему одни и те же элементы могут быть металлами или диэлектриками в различных модификациях?

Причины недостатков теории свободных электронов

- Не учитываются взаимодействия электронов с ионами (приближение свободных электронов)
- Не учитываются взаимодействия между электронами (приближение независимых электронов)
- Грубость приближения времени релаксации

Основные улучшения появляются после учета взаимодействия с ионами кристалла

Роль взаимодействия электронов с ионами в образовании энергетических зон (модель сильной связи)



Вероятность туннельного прохождения барьера зависит от его высоты и ширины

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2\ell}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right).$$

$$D_0 \sim 1$$

Время перехода от иона к иону
 V – скорость электронов порядка скорости Ферми

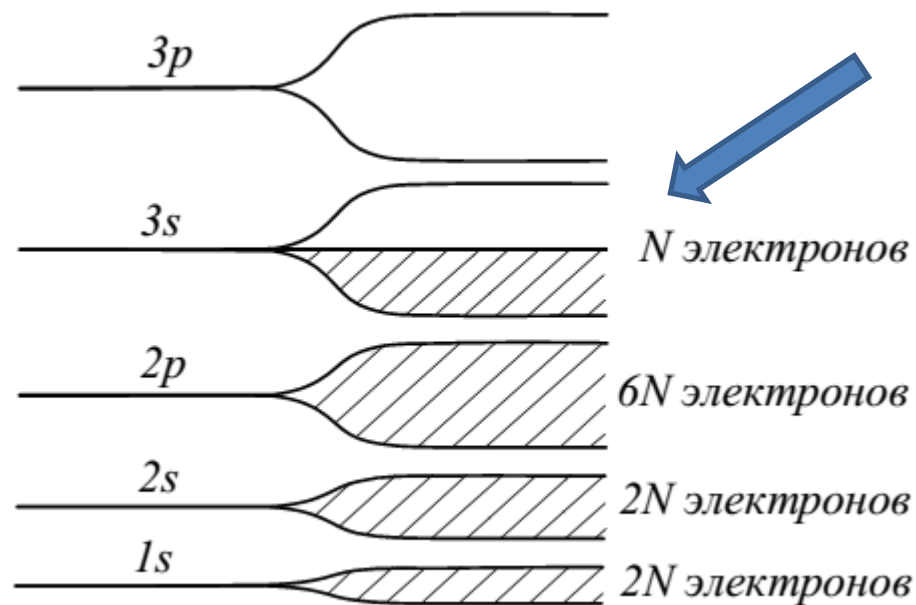
$$\Delta t = \frac{r}{V} \exp\left(\frac{2\ell}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right)$$

Расщепление атомных уровней оценивается из принципа неопределенности

$$\Delta E \sim \hbar / \Delta t$$

Зависимость ширины зоны от глубины уровня

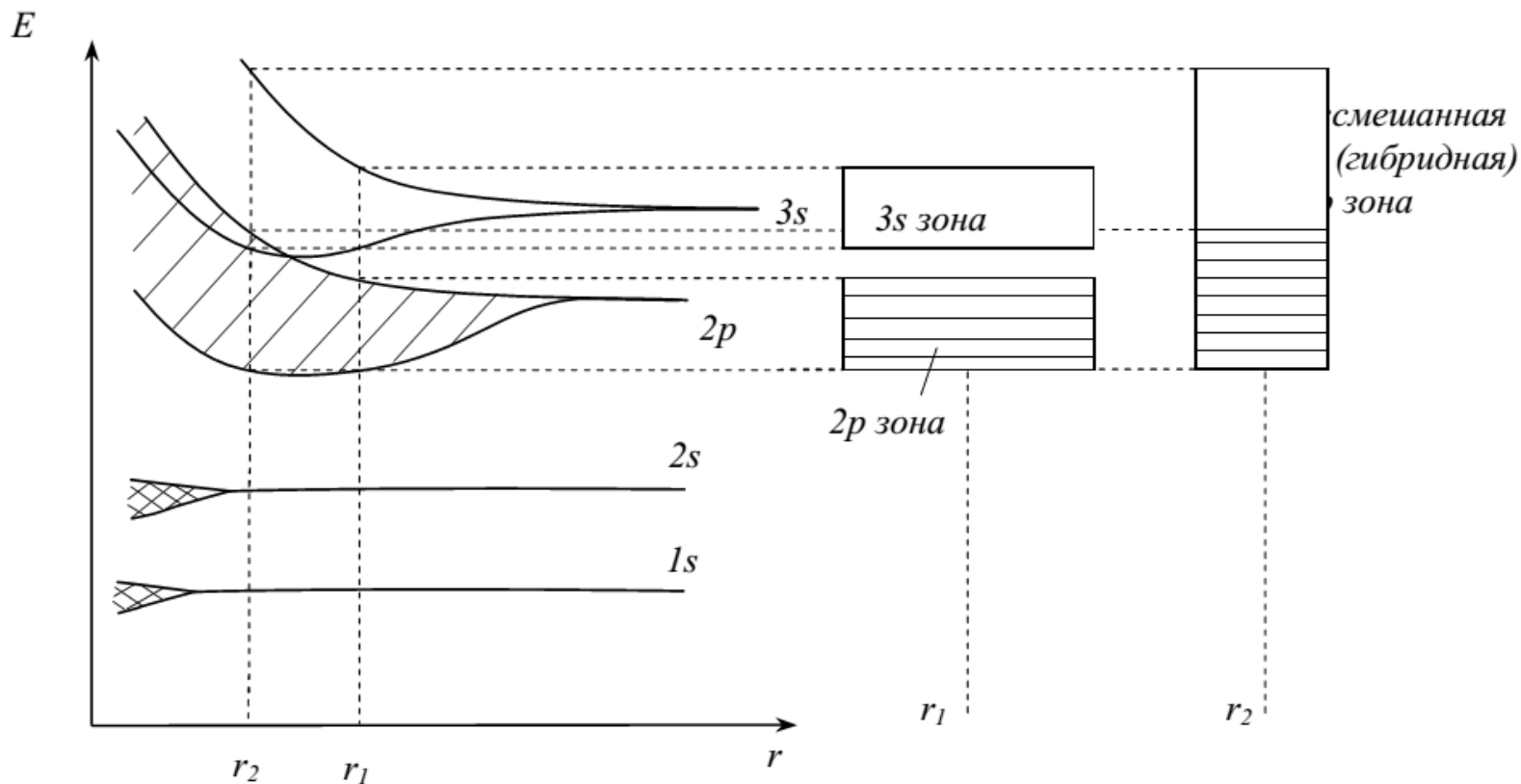
Чем глубже по энергии лежит уровень,
Тем слабее он расщепляется



Если электроны занимают не все
Состояния валентных орбиталей,
То валентная зона заполнена
не полностью.

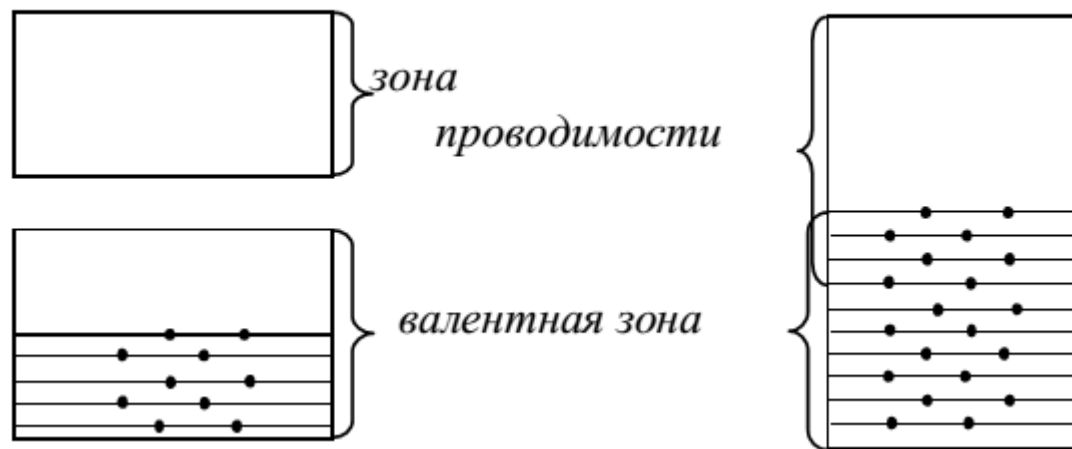
Влияние глубины уровня и плотности вещества на расщепление и перекрытие зон

Глубокие уровни почти не расщепляются, остаются прочно связанными с ядрами. Зоны могут перекрываться.



Объяснение разделения веществ на проводники и изоляторы

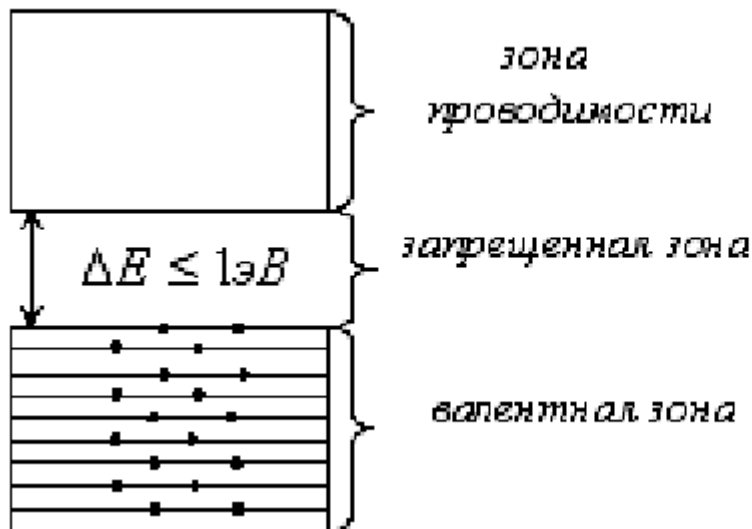
Наличие незаполненных уровней в валентной зоне, или перекрытие Валентной зоны с зоной проводимости позволяет электронам ускоряться в электрическом поле, переходя на более высокие свободные уровни энергии



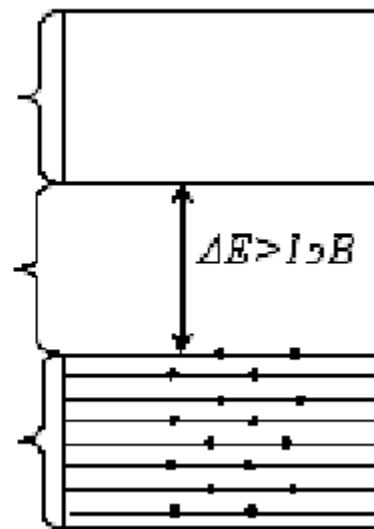
Будет наблюдаться металлическая проводимость

Объяснение разделения веществ на проводники и изоляторы

Если все состояния валентной зоны заполнены, электрическое поле не может вызвать направленного движения электронов – только циклическую перестановку по уровням внутри зоны. Суммарный импульс будет нулевым.



Полупроводники



Диэлектрики

При высокой температуре
Электроны могут переходить
В зону проводимости
И обеспечивать
Слабую проводимость

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Модель почти свободных электронов (модель слабой связи)

- Необходимо учесть периодичность структуры кристалла – потенциалы взаимодействия и волновые функции должны быть периодическими функциями
- Для решения задач о многочастичных состояниях приходится прибегнуть к приближениям
 - Адиабатическое приближение: положения ядер фиксированы при нахождении волновых функций электронов.
 - Одноэлектронное приближение: волновая функция многоэлектронной системы представляется эффективной волновой функцией одного электрона в потенциале, создаваемом всеми остальными частицами. **Такой электрон является квазичастицей.**

Влияние периодичности структуры кристаллов

Теорема Блоха

- Из трансляционной инвариантности кристаллической решётки следует, что волновая функция электрона должна иметь определённый вид:

$$\psi(k, r) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(k, r)$$

где $u(k, r)$ – периодическая функция координаты, k – является параметром для u и ψ

- Это утверждение называется **теоремой Блоха**

Влияние периодичности структуры кристаллов

Одноэлектронная волновая функция в теореме Блоха называется Блоховская волновая функция

$$\psi(k, r) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(k, r) \quad k - \text{Блоховский волновой вектор}$$

Если применить к решению периодические граничные условия на границах кристалла размером $N_1 \times N_2 \times N_3$ элементарных ячеек, то на величины k получится условие похожее на решение в модели свободных электронов

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i - \text{целое.} \quad \mathbf{b}_i - \text{вектора базиса обратной решетки}$$

Влияние периодичности структуры кристаллов

Объем в k -пространстве на одно разрешенное состояние

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3).$$

То есть, число состояний на одну ячейку равно количеству ячеек в кристалле N

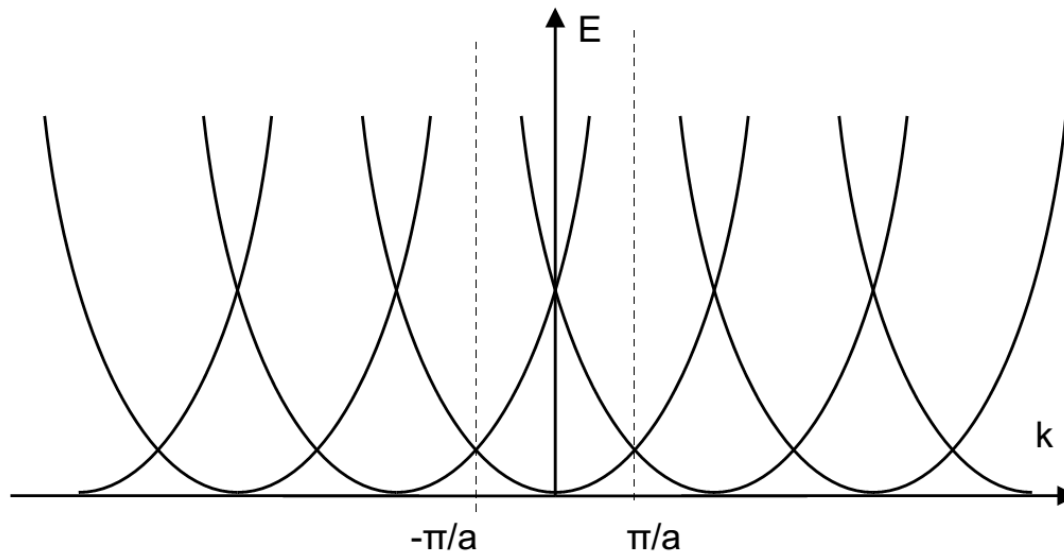
$$\text{Объем ячейки обратной решетки} = \frac{N(2\pi)^3}{V}$$

$$\text{Следовательно, } \Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

В точности, как для свободных электронов

Влияние периодичности структуры кристаллов

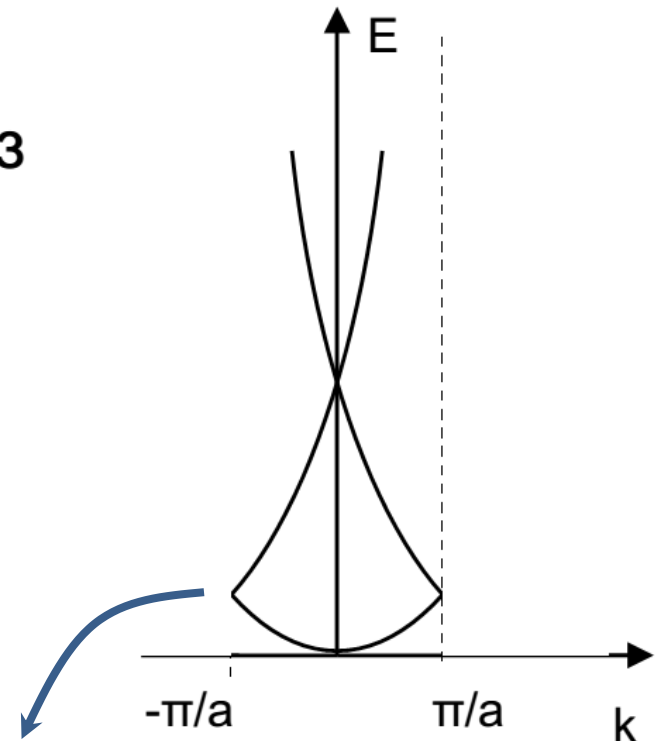
Дальнейшие рассуждения приводят к тому, что величины $\hbar k$ можно рассматривать как **квазиимпульс** для «**квазичастиц электронов**»



Зависимость энергии состояний от волнового вектора k имеет периодический вид в пространстве обратной решетки

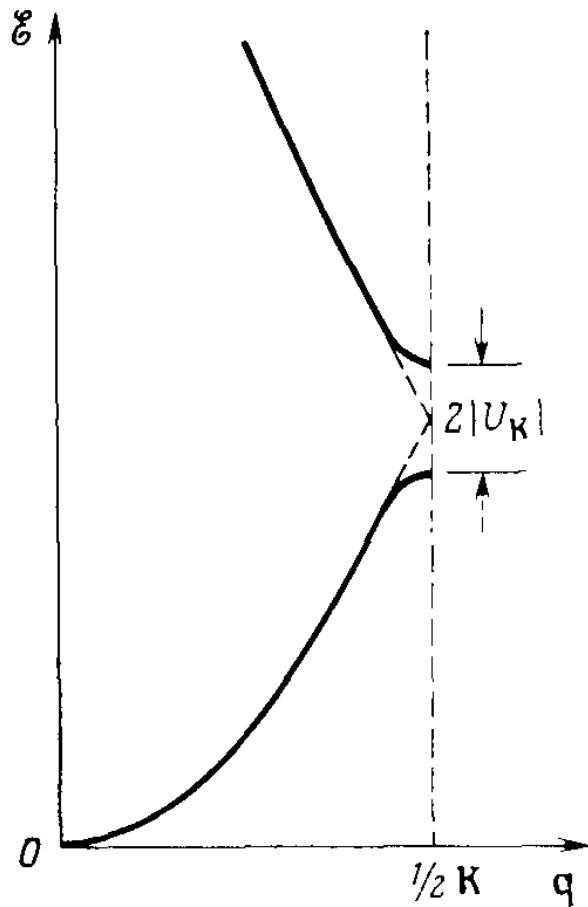
Влияние периодичности структуры кристаллов

- В качестве параметра волновой функции (и энергии) выбирают волновой вектор k из (первой) зоны Бриллюэна
- Это называется «схемой приведённых зон»
- Энергия состояния оказывается неоднозначной функцией волнового вектора



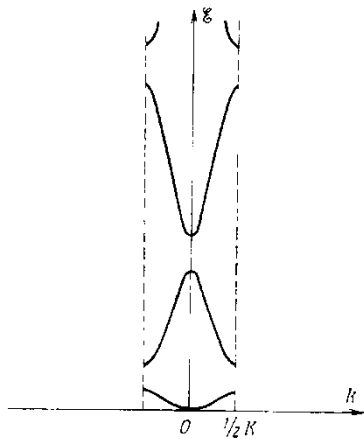
Вырождение - одинаковая энергия у двух состояний

Влияние периодичности структуры кристаллов



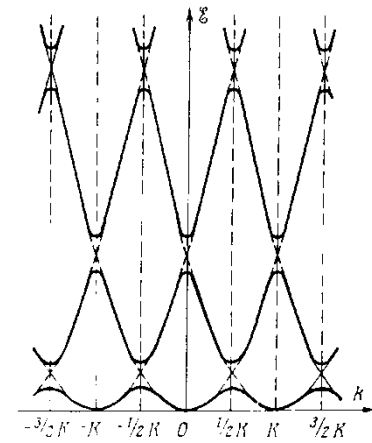
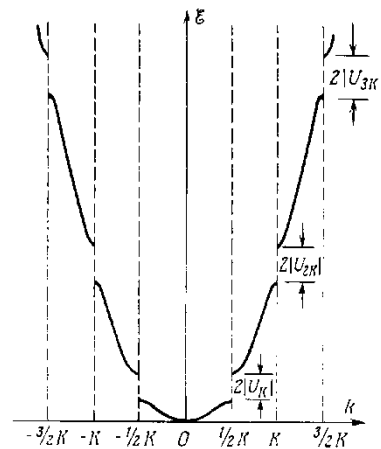
Вырождение снимается благодаря возмущающему действию периодического потенциала

Различные методы изображения зон



Приведенные
зоны

Расширенные зоны



Повторяющиеся
зоны

Понятие эффективной массы

- Вблизи дна (или потолка) разрешённой зоны энергию электрона можно приближённо считать квадратичной функцией волнового вектора
- Эту зависимость можно выразить через параметр, называемый эффективной массой

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

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}$$

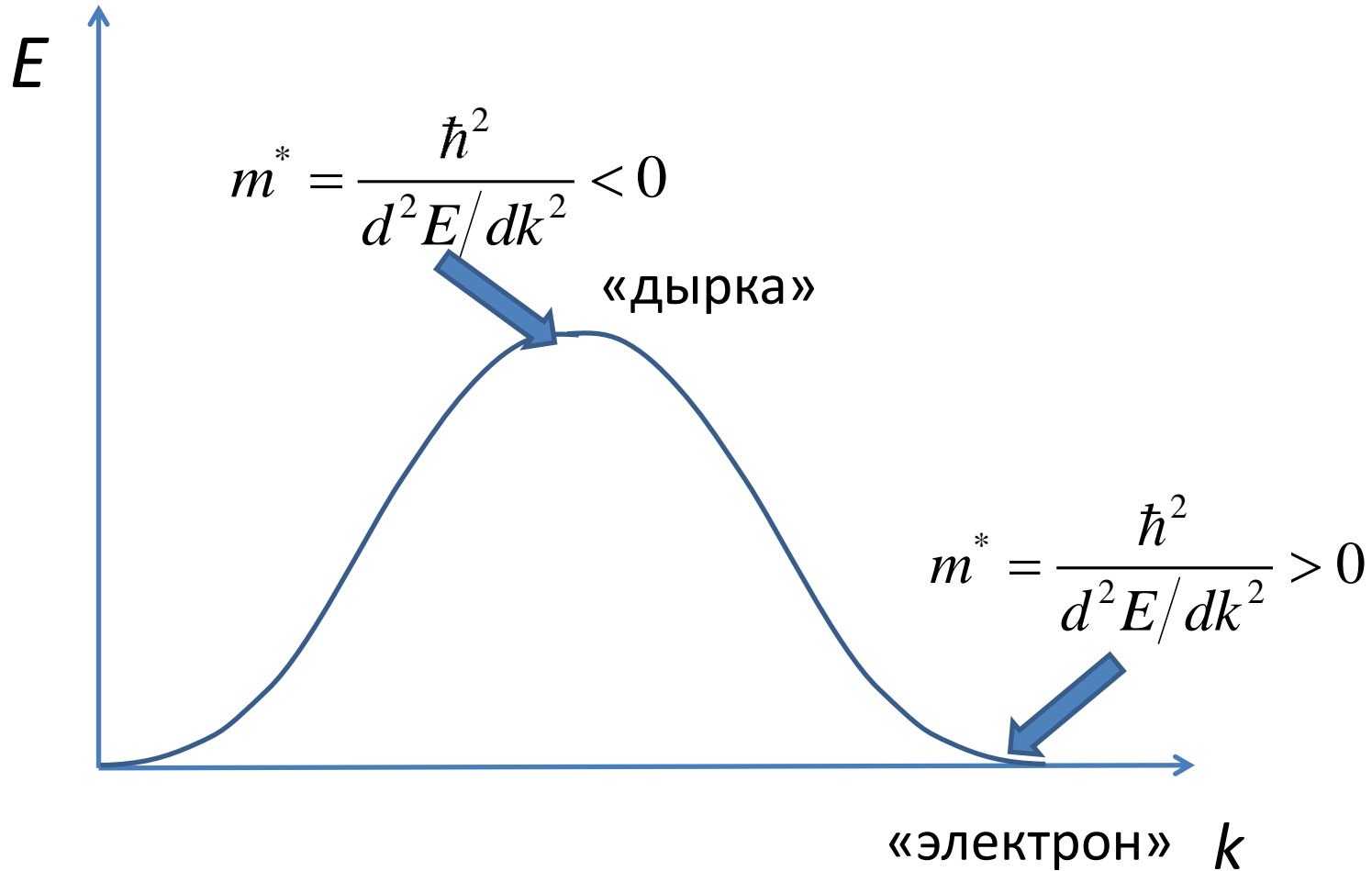
Понятие эффективной массы

В общем случае эффективная масса анизотропная тензорная величина, а квадратичная зависимость энергии вблизи дна или вершины зоны от компонент волнового вектора имеет вид

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left(m_{ij}^* \right)^{-1} k_i k_j$$

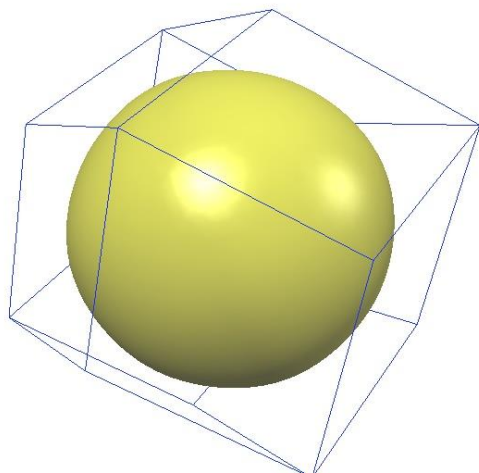
$$m_{ij}^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{vmatrix}$$

Понятие эффективной массы

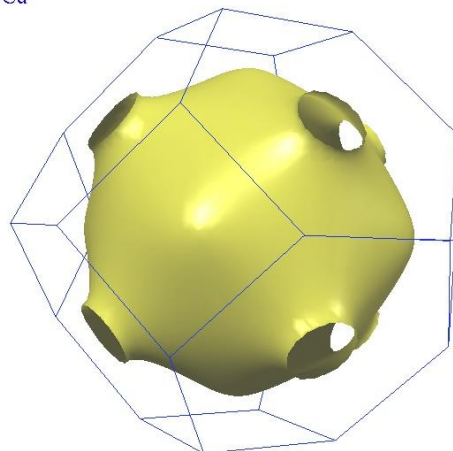


Примеры поверхности Ферми в металлах

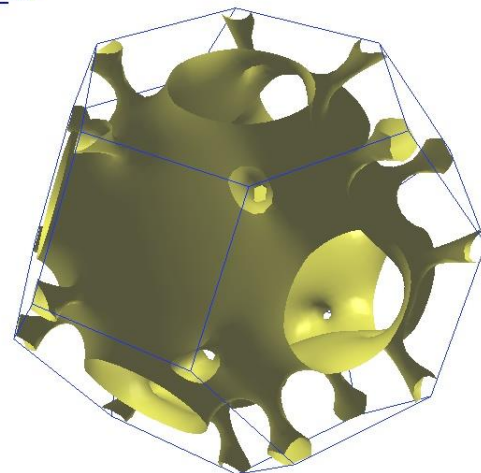
K



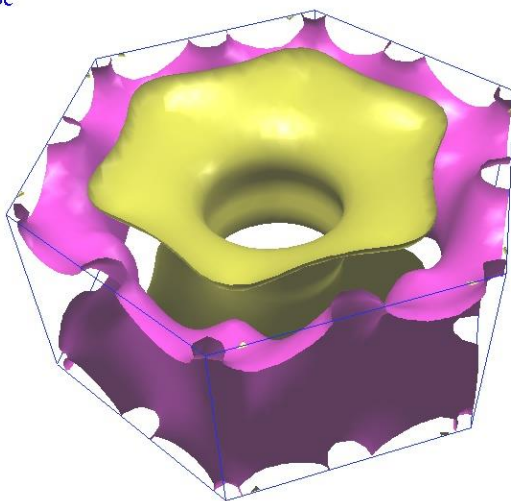
Cu



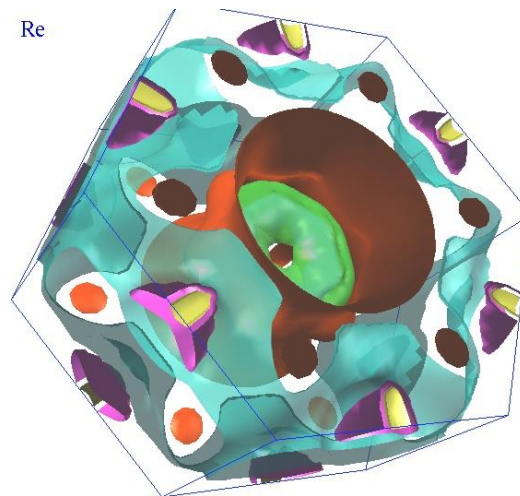
Y_fcc



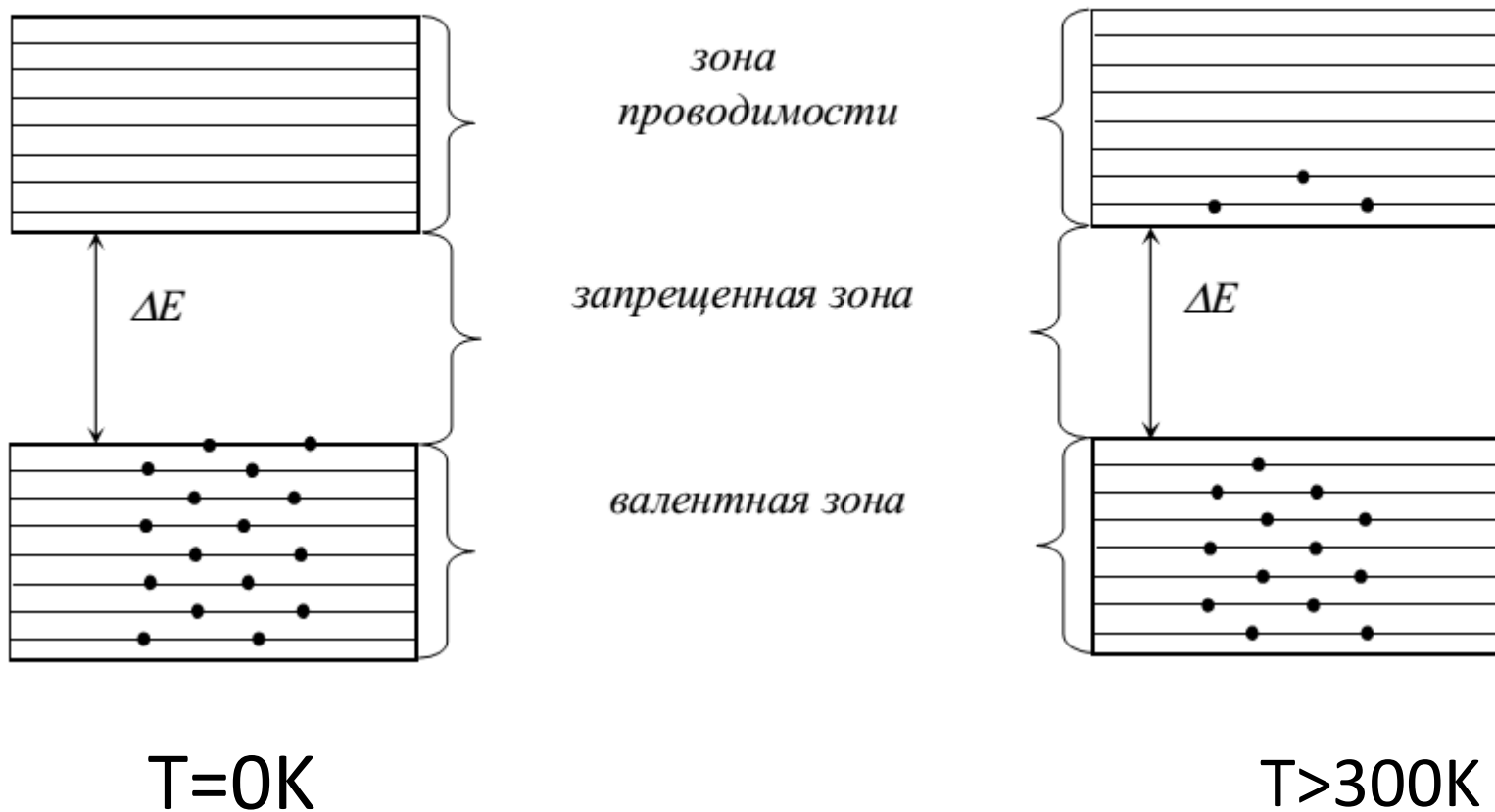
Sc



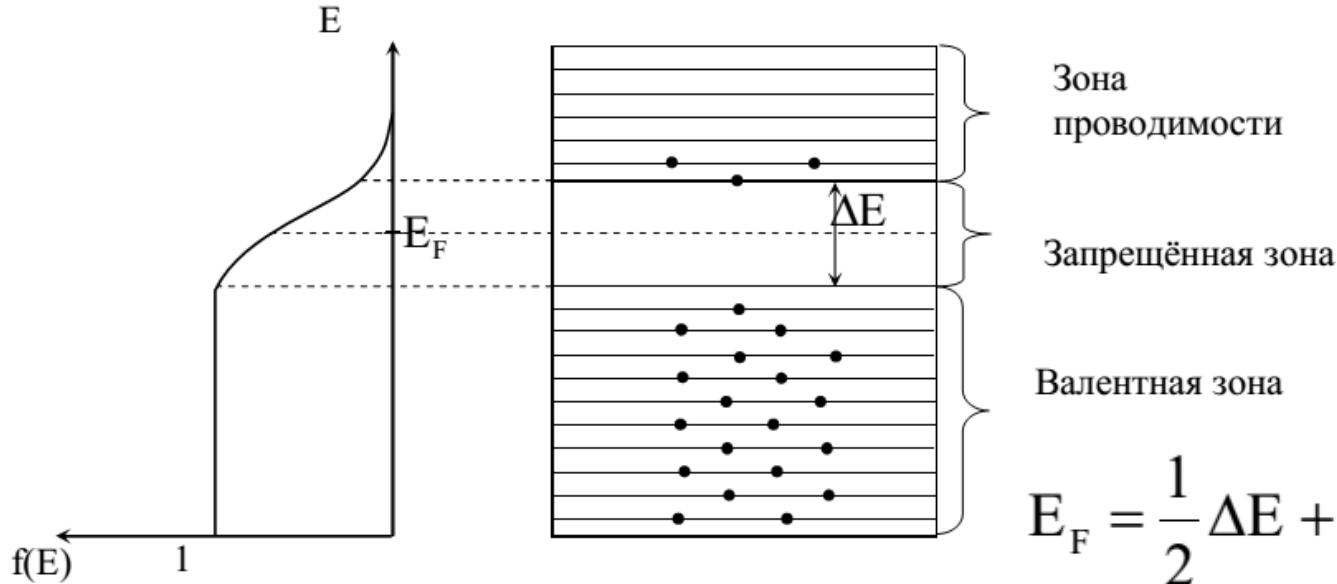
Re



Собственная проводимость полупроводников



Собственная проводимость полупроводников



$$E_F = \frac{1}{2} \Delta E + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_D^*}{m_e^*} \approx 1/2 \Delta E$$

Концентрация свободных электронов и дырок подчиняется распределению МВ

$$f(E) \approx e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$$

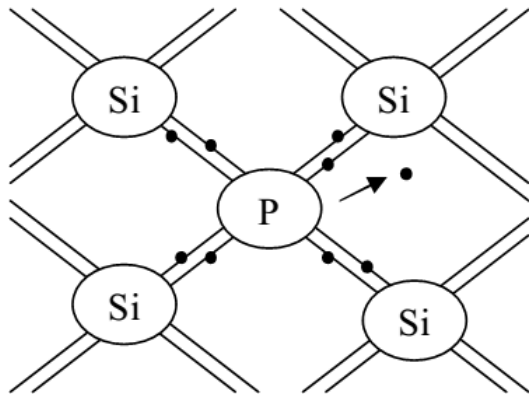
$$f(E) \approx e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

Проводимость $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$

$$"0" \leftrightarrow e' + h^\bullet$$

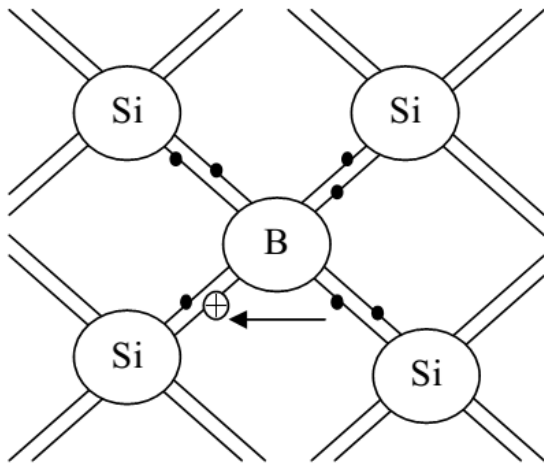
$$n \times p = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Примесная проводимость полупроводников



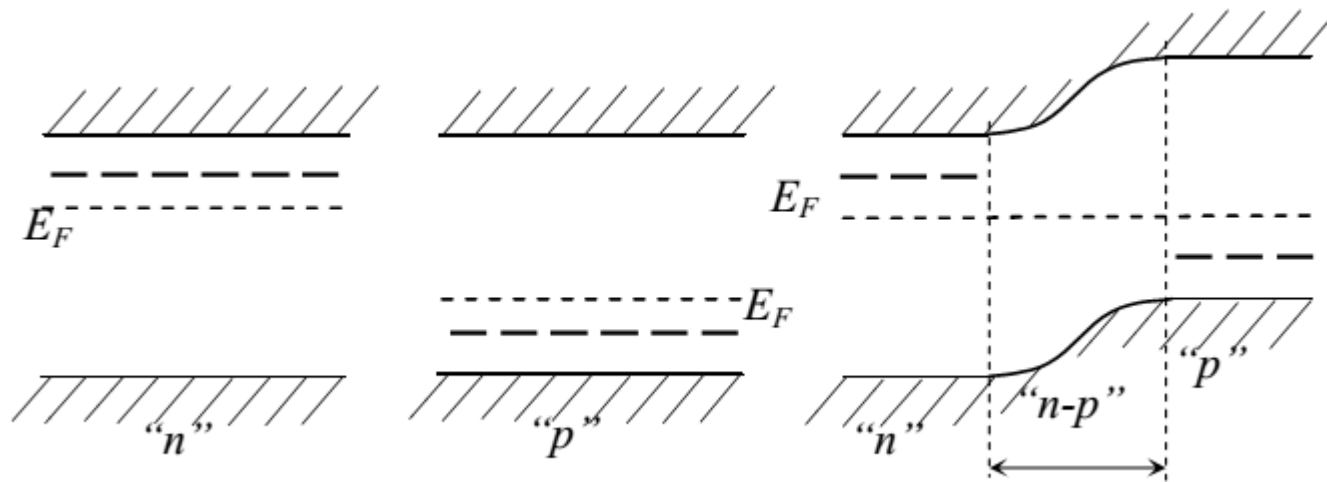
n тип – электронная проводимость

Примесная проводимость полупроводников



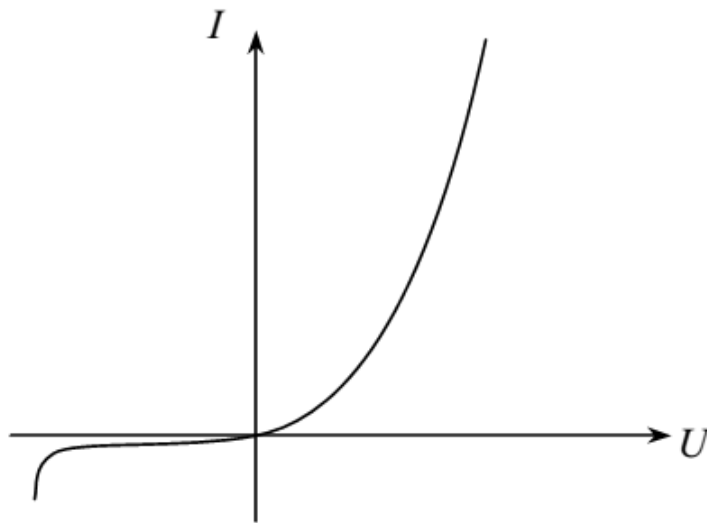
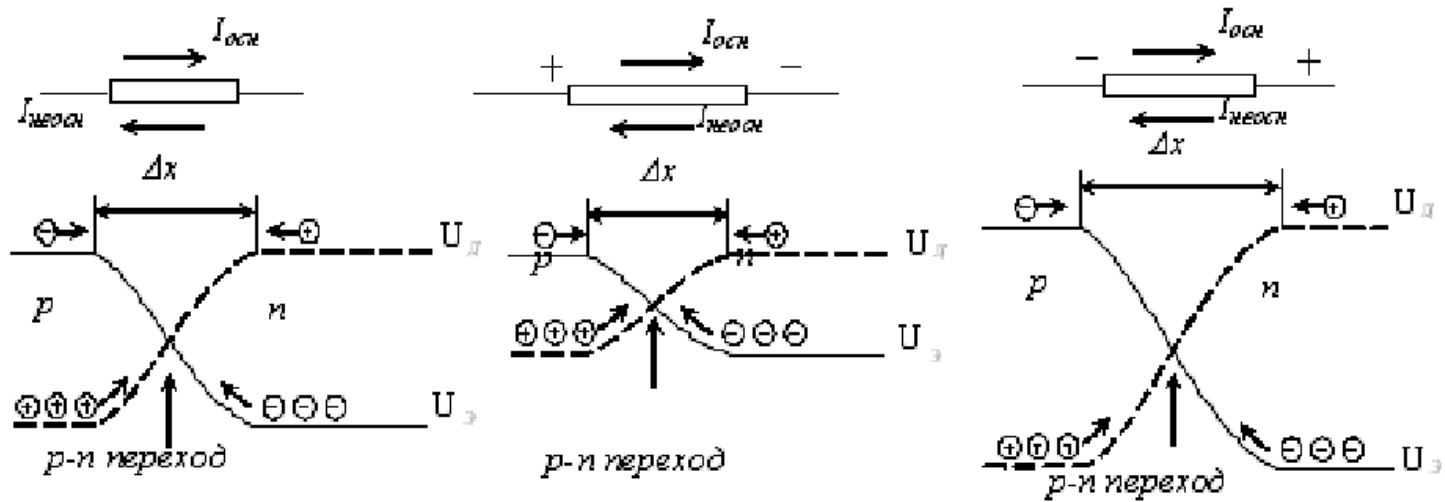
р тип – дырочная проводимость

p-n переход



После образования контакта уровни Ферми выравниваются за счет возникновения внутренней контактной разницы потенциалов

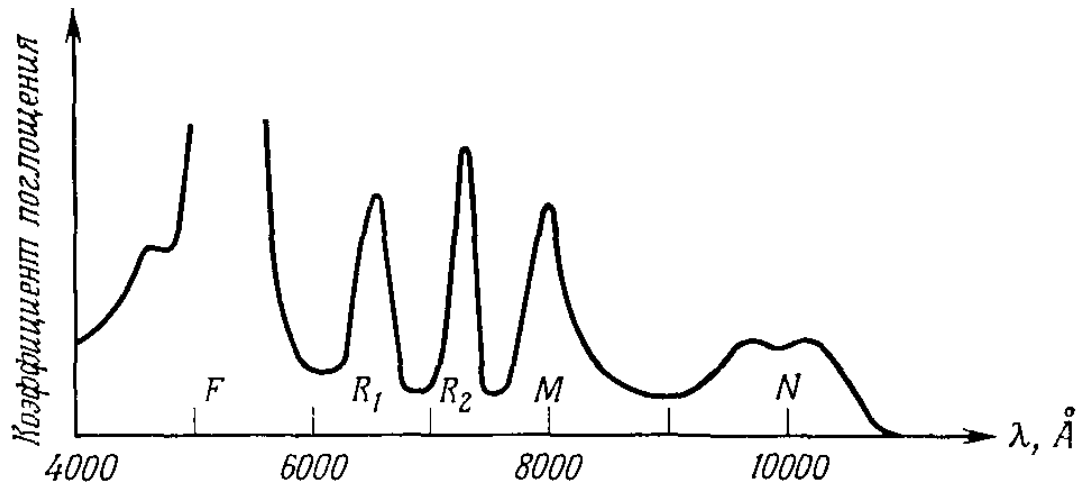
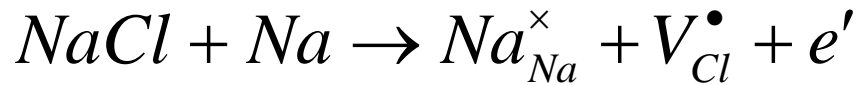
p-n переход



Асимметричная ВАХ

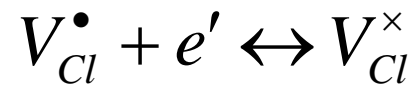
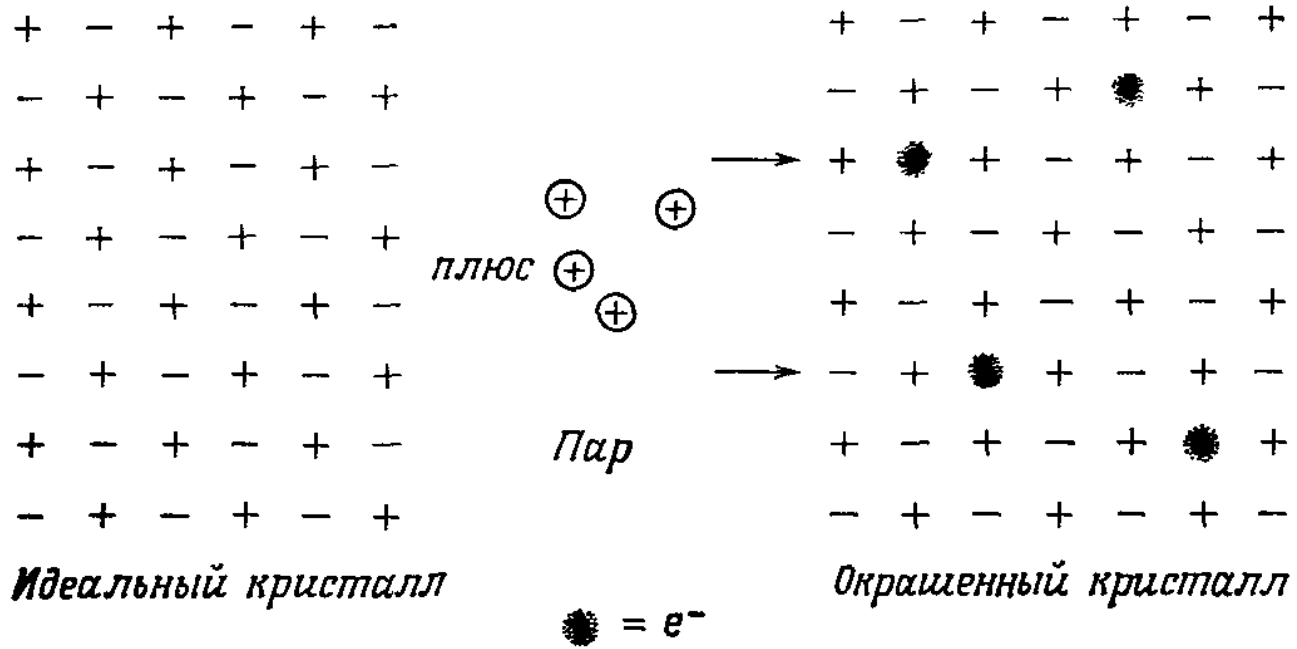
Центры окраски

Нестехиометрия в NaCl при выдерживании в парах Na



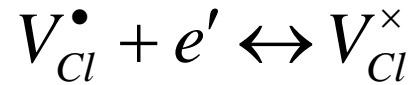
Образование вакансий подтверждается снижением плотности вещества
Спектр поглощения не меняется если проводить выдерживание в парах
Другого щелочного металла

Центры окраски



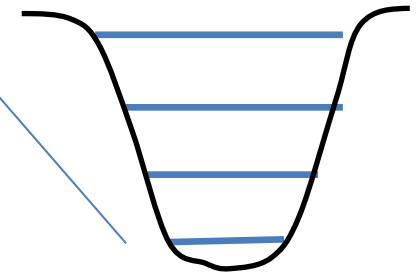
F-центр

Зона проводимости

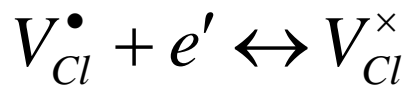


Запрещенная зона

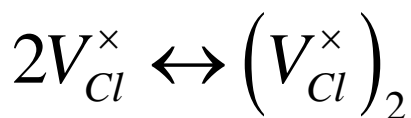
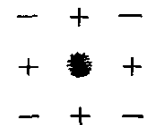
Валентная зона



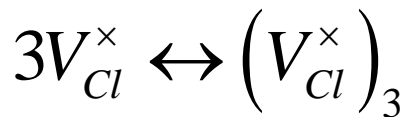
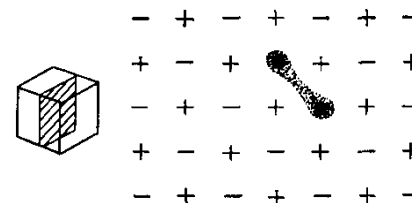
Водородоподобный атом, обладающий спектром электронных оптических переходов



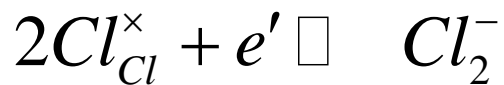
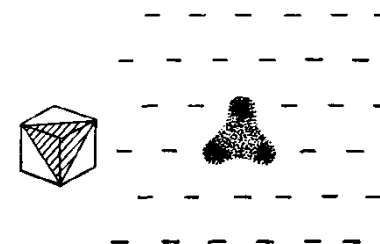
F-центр



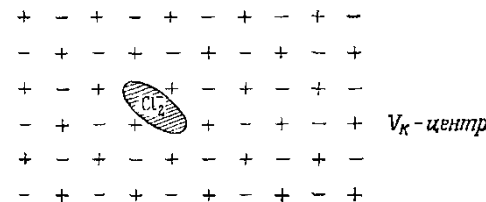
M-центр

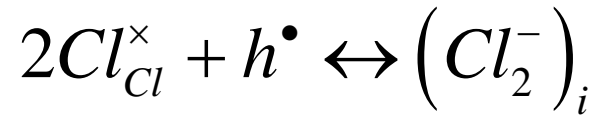
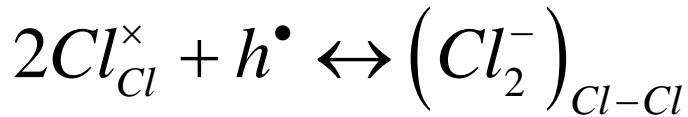
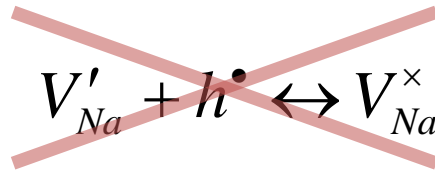
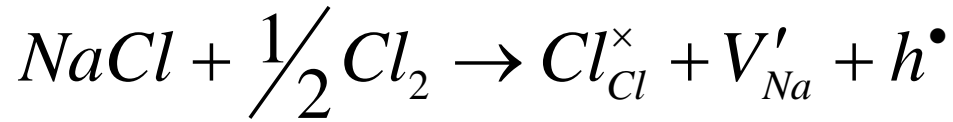


R-центр

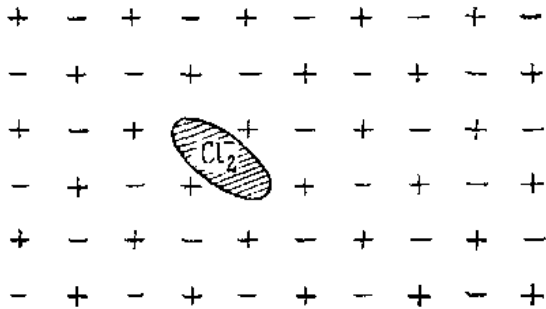


V_K -центр



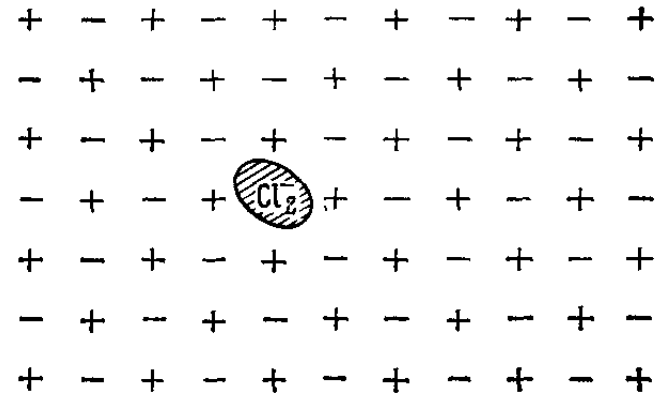


V_K -центр

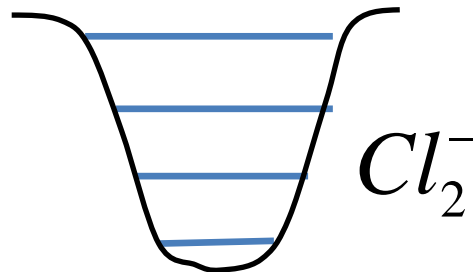


V_K -центр

H-центр



H-центр



V_k -центр и H-центр

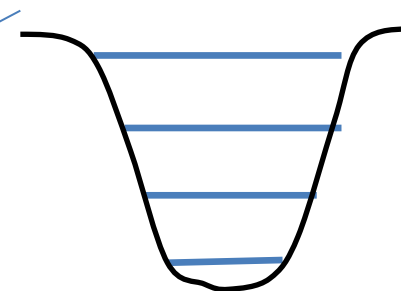
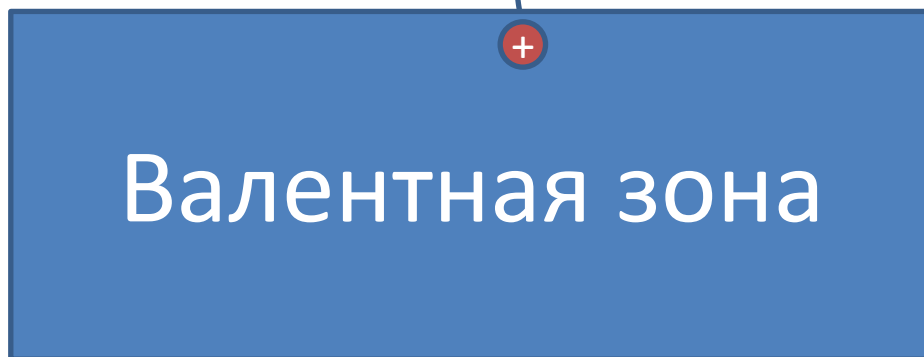
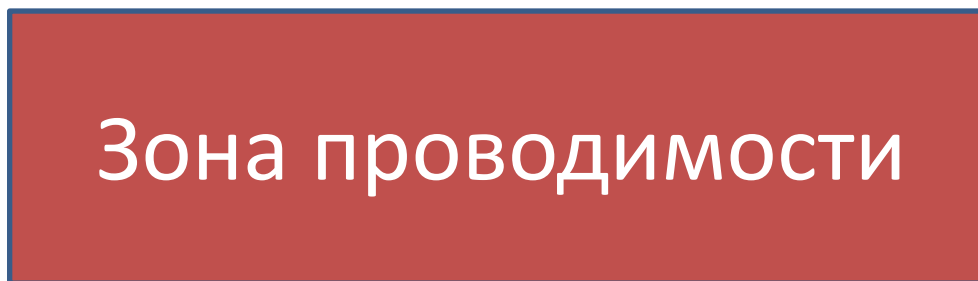
Зона проводимости

Запрещенная зона

Валентная зона



Ионизованная молекула,
обладающая
спектром электронных
оптических переходов



Контрольные вопросы

- Перечислите основные предположения теории металлов Друде.
- В чем отличие теорий Друде и Зоммерфельда
- В чём заключается модель свободных электронов?
- К каким результатам приводит модель свободных электронов?
- В чём состоит значение принципа Паули?

Контрольные вопросы

- Что такое химический потенциал (электронов)? Как он определяется?
- В каких пределах изменяется функция распределения Ферми-Дирака?
- Может ли химический потенциал электронного газа быть отрицательным?
- Каков порядок величины температуры Ферми электронного газа в металлах?
- Что означает вырожденность электронного газа?

Контрольные вопросы

- К чему приводит вырожденность электронного газа в металлах?
- Как связана температура Ферми с плотностью электронного газа?
- Как зависит теплоёмкость электронного газа от температуры? Почему?
- В чём заключается закон Видемана-Франца?
- В чём недостаток модели свободных электронов?

Контрольные вопросы

- В чём заключается адиабатическое приближение?
- В чём заключается одноэлектронное приближение?
- В чём заключаются теорема Блоха?
- Какое следствие имеет периодичность решётки кристалла для его электронной структуры?
- В чём заключается приближение слабой связи?

Контрольные вопросы

- В чём заключается приближение сильной связи?
- Какова природа рассеяния электронов в модели почти свободных электронов?
- Привести классификацию твёрдых тел на основе их электронной структуры
- Что такое эффективная масса?
- Почему понятие эффективной массы имеет важное значение?

Контрольные вопросы

- Какие носители заряда являются основными для примесных полупроводников с примесями донорного и акцепторного характера?
- Где располагаются примесные уровни донорных и акцепторных примесей в полупроводниках?
- В чем заключена причина появления окраски в нестехиометричных щелочно-галогидных соединениях?