

4.Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΙΣΧΥΡΑ ΔΕΣΜΙΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ

Ως ένα παράδειγμα υπολογισμού των ενεργειακών επιπέδων για ένα ηλεκτρόνιο μέσα σ' ένα στερεό θα συζητήσουμε μια ειδική προσέγγιση, την προσέγγιση του ισχυρά δέσμιου ηλεκτρονίου. Κανείς ξεκινά από την κυματοσυνάρτηση για ένα ηλεκτρόνιο σ' ένα ελεύθερο άτομο και μετά φτιάχνει ένα κρυσταλλικό τροχιακό δηλαδή μια συνάρτηση Bloch, η οποία περιγράφει το ηλεκτρόνιο μέσα στο περιοδικό πεδίο ολόκληρου του κρυστάλλου.

Αρχικά θεωρούμε ένα ηλεκτρόνιο μέσα σ' ένα ελεύθερο άτομο. Υποθέτουμε, ότι η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου μέσα στο πεδίο του πυρήνα συν τα πεδία των άλλων ηλεκτρονίων στο άτομο δίνεται ως $V_a(r)$, όπου r είναι η απόσταση από τον πυρήνα.

Εστω $\Phi(r)$ η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου μέσα στο ελεύθερο άτομο και E_0 η ιδιοενέργειά του. Τότε ικανοποιείται η εξίσωση του Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi + V_a(r)\Phi = E_0\Phi \quad (4.1)$$

Θα υποθέσουμε ότι το ενεργειακό επίπεδο E_0 δεν είναι εκφυλισμένο, δηλαδή ότι υπάρχει μόνο μία κυματοσυνάρτηση που αντιστοιχεί στο E_0 . Επιπλέον θα υποθέσουμε ότι η κυματοσυναρτήσεις μας είναι κανονικοποιημένες.

Εστω τώρα, ότι όμοια άτομα φέρονται μαζί για να σχηματίσουν έναν κρύσταλλο. Αν $V(r)$ είναι η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου στον κρύσταλλο, το $V(r)$ θα έχει την περιοδικότητα του πλέγματος.

Παίρνοντας ένα ιδιαίτερο άτομο ως την αρχή του συστήματος συντεταγμένων μας, η θέση κάθε ατόμου μπορεί να παρασταθεί από ένα διάνυσμα $\mathbf{R}_j$, όπου $\mathbf{R}_j$ είναι ένα πλεγματικό διάνυσμα. Στη μέθοδο που αναπτύσσουμε υποτίθεται ότι:

«το ηλεκτρόνιο στη γειτονιά του συγκεκριμένου πυρήνα j επηρεάζεται ελαφρά από την παρουσία των άλλων ατόμων, δηλαδή, όταν το τέλος του r βρίσκεται στη γειτονιά του $\mathbf{R}_j$, τότε η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου, που δίνεται ως $\Phi(r-\mathbf{R}_j)$, θα δέχεται ιδιοτιμή πολύ κοντά στην E_0 του ελεύθερου ατόμου».

Εδώ, η κυρίαρχη ιδέα είναι, ότι το πλησίασμα των απομακρυσμένων ατόμων, προκειμένου να σχηματίσουν τον κρύσταλλο, επιφέρει την επικάλυψη των ηλεκτρονικών νεφών (κυματοσυναρτήσεων), πράγμα που σημαίνει διαταραχή για την ατομική κατάσταση. Όμως, η επικάλυψη γίνεται σε μικρό βαθμό, ώστε να επιβάλλει διόρθωση της εικόνας του απομονωμένου ατόμου, χωρίς να αλλοιώνει ριζικά αυτή την εικόνα.

Συγκεκριμένα, στην περιοχή κάθε πυρήνα η κυματοσυνάρτηση έχει την αρχική ατομική μορφή (το ηλεκτρόνιο σχεδόν δεν αισθάνεται την παρουσία των άλλων ατόμων), ενώ ενδιάμεσα είναι μηδέν.

Κατά συνέπεια υπολογίζει κανείς την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου με κυματάνυσμα k μέσα σε ένα κρύσταλλο με βάση ένα γραμμικό συνδυασμό της μορφής:

$$\psi_k(r) = \sum_j c_j(k) \Phi(r-\mathbf{R}_j) \quad (4.2)$$

επειδή αυτή η έκφραση ικανοποιεί την προσέγγιση που αναφέραμε. Δηλαδή εάν το $\mathbf{r}$ βρίσκεται κοντά στο $\mathbf{R}_j$, όλες οι συνεισφορές στο άθροισμα θα είναι μικρές, εκτός από αυτή του $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$. Επειδή ενδιαφερόμαστε για ένα ηλεκτρόνιο μέσα σ' ένα περιοδικό δυναμικό, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι Bloch-τύπου και αυτό περιορίζει την εκλογή των c_j . Εάν πάρουμε

$$c_j = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$$

τότε

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$$

η οποία είναι Bloch-τύπου, διότι

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_m) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \Phi\{\mathbf{r}-(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)\} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)} \Phi\{\mathbf{r}-(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)\} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Τώρα θα υπολογίσουμε την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου μέσα σ' έναν κρύσταλλο με βάση τη κυματοσυνάρτηση

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$$

Ξεκινάμε από την έκφραση

$$E(\mathbf{k}) = \int \psi_{\mathbf{k}}^* H \psi_{\mathbf{k}} d\tau / \int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\tau \quad (4.3)$$

όπου H η Hamiltonian του ηλεκτρονίου στον κρύσταλλο. Ο παρονομαστής

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\tau = \sum_j \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_m)} \int \Phi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\tau$$

Οι $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)$ και $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ έχουν εκτιμητέα τιμή μόνο, όταν το τέλος του $\mathbf{r}$ βρίσκεται στη γειτονιά του m και j , αντίστοιχα, δηλαδή υπάρχει πολύ μικρή υπέρθεση μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων, ακόμα και για τους εγγύτατους γείτονες.

Σε πρώτη προσέγγιση θα παραλείψουμε όλες τις υπερθέσεις, κι' έτσι στην άθροιση πάνω στα j θα κρατηθεί μόνο ο όρος $j=m$.

Επειδή έχουμε υποθέσει ότι οι ατομικές κυματοσυναρτήσεις είναι κανονικοποιημένες, τότε ο παρονομαστής

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\tau = \sum_m \int \Phi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) d\tau = N \quad (4.4)$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των ατόμων στον κρύσταλλο.

Ο αριθμητής:

Η Hamiltonian H για ένα ηλεκτρόνιο στον κρύσταλλο γράφεται:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) - V_a(r-R_j) + V_a(r-R_j) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V'(r-R_j) + V_a(r-R_j)$$

Οπου $V'(r-R_j) \equiv V(r) - V_a(r-R_j)$ είναι η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου στον κρύσταλλο στο σημείο r , μείον τη δυναμική ενέργειά του στο ίδιο σημείο, εάν υπήρχε μόνο ένα απλό άτομο στη θέση R_j . Το $V'(r-R_j)$ παριστά τη δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου στο R_j ως αποτέλεσμα όλων των ατόμων, εκτός από εκείνο που βρίσκεται στο R_j . Δηλαδή είναι κατάμια έννοια το διαταράσσον δυναμικό.

Λόγω της

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi(r-R_j) + V_a(r) \Phi(r-R_j) = E_0 \Phi(r-R_j)$$

η (5.3) δίνει

$$E(k) = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_j \sum_m e^{ik \cdot (R_j - R_m)} \int \Phi^*(r - R_m) [E_0 + V'(r - R_j)] \Phi(r - R_j) d\tau$$

Επειδή η υπέρθεση είναι μικρή ξεχνάμε την άθροιση ως προς m εκτός από $m=j$. Τότε

$$\left(\frac{1}{N} \right) \sum_j \int \Phi^*(r - R_j) E_0 \Phi(r - R_j) d\tau = E_0$$

Ξεχνώντας την υπέρθεση, εκτός από τους άμεσους γείτονες, και ορίζοντας

$$\alpha \equiv - \left(\frac{1}{N} \right) \int \Phi^*(r - R_j) V'(r - R_j) \Phi(r - R_j) d\tau \quad (4.5)$$

και

$$\gamma \equiv - \left(\frac{1}{N} \right) \int \Phi^*(r - R_m) V'(r - R_j) \Phi(r - R_j) d\tau \quad (4.6)$$

παίρνουμε

$$E(k) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_m e^{ik \cdot (R_j - R_m)} \quad (4.7)$$

Οπου η άθροιση στα m αναφέρεται στους άμεσους κοντινούς γείτονες.

Παρατηρούμε ότι η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σ' ένα πλέγμα διαφέρει από την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σ' ένα ελεύθερο άτομο κατά ένα σταθερό παράγοντα α συν ένα όρο που εξαρτάται από το k .

Αυτός ο τελευταίος όρος μετασχηματίζει το διάκριτο ατομικό ενεργειακό φάσμα σε ζώνη σε ένα στερεό.

Στο απλό κυβικό πλέγμα ένα δεδομένο άτομο έχει 6 άμεσους κοντινούς γείτονες στις θέσεις :

$$\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_m = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$

Τότε η (5.7) δίνει

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (4.8)$$

Συμπεράσματα

1. Το μέρος του $E(\mathbf{k})$, που εξαρτάται από το $\mathbf{k}$, είναι περιοδικό σε σχέση με το $\mathbf{k}$.
2. Επειδή οι συνημιτονοειδείς όροι παίρνουν τιμές ανάμεσα στο ± 1 , τα ενεργειακά επίπεδα περιέχονται μέσα σε μία ενεργειακή ζώνη πλάτους 12γ :

$$\begin{aligned} E_{\text{πυθμένα}} &= E_0 - \alpha - 6\gamma, & (\mathbf{k}=0) \\ E_{\text{κορυφής}} &= E_0 - \alpha + 6\gamma, & (\mathbf{k}=\pi/a) \end{aligned}$$

3. Από τον ορισμό του γ έπεται ότι το πλάτος της ζώνης αυξάνεται καθώς η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων σε γειτονικά άτομα αυξάνεται. Έτσι τα εσωτερικά ηλεκτρονικά επίπεδα των ελευθέρων ατόμων δίνουν στενές ζώνες. Προχωρώντας σε εξωτερικούς φλοιούς τα αντίστοιχα πλάτη των ζωνών αυξάνονται.

Στον πυθμένα της ζώνης:

$$\cos k_x a = \cos k_y a = \cos k_z a = 1, \quad \text{ενώ για μικρό } \mathbf{k}, \quad \cos ka = 1 - (k^2 a^2 / 2)$$

Τότε

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha + \gamma a^2 k^2 \ll \gamma$$

Δηλαδή στον πυθμένα της ζώνης $E(\mathbf{k}) \sim k^2$, όπως στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας είναι σφαίρες. Εδώ

$$m^* = \hbar^2 / 2\gamma a$$

Καθώς το πλάτος της ζώνης ελατώνεται (ελαττωμένου του γ) η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων κοντά στον πυθμένα της ζώνης αυξάνεται. Αυτό είναι συνεπές με την ποιοτική παρατήρηση ότι τα ισχυρά δέσμια ηλεκτρόνια δεν κινούνται από ένα άτομο σε ένα άλλο. Έχουν μεγάλη ενεργό μάζα και επιτάχυνση που παράγεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο είναι σχετικά μικρή.