



ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

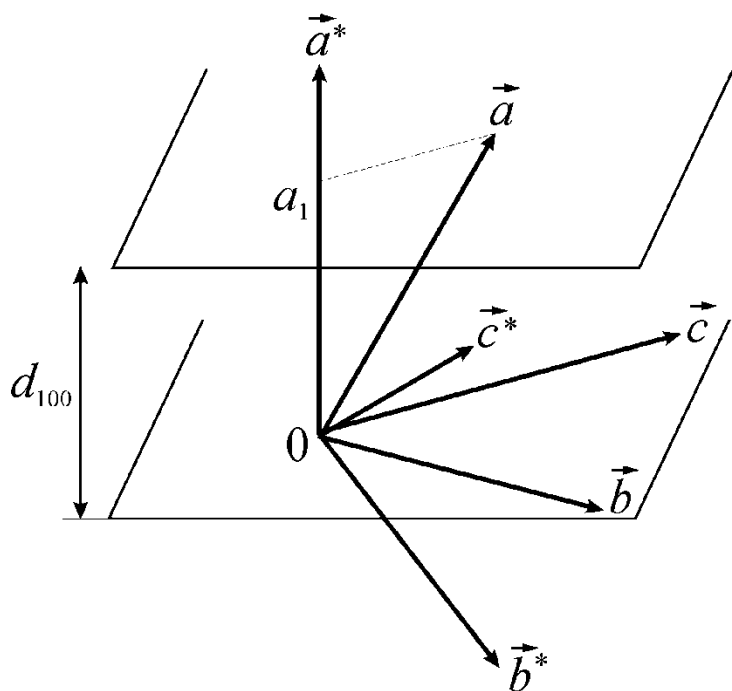
ЛЕКЦИЯ № 9

ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

- Обратное пространство и решетка.
- Зоны Бриллюэна.
- Твердое тело как газ квазичастиц (фононы, электроны проводимости, плазмоны, поляроны, экситоны, магноны).
- Основы зонной теории твердых тел.

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Обратная решетка представляет собой удобную абстракцию, позволяющую математически просто описать условия протекания того или иного явления в твердом кристаллическом теле.



Семейство плоскостей, параллельных векторам \mathbf{b} и \mathbf{c} (плоскости (100), можно изобразить точкой на конце вектора \mathbf{a}^* , перпендикулярного к этим плоскостям.

Длина этого вектора = величине, обратной соответствующему межплоскостному расстоянию

$$d_{100} = |Oa_1|$$

Длина вектора \mathbf{a}^* - из условия:

$$a^* \cdot |Oa_1| = 1$$

$$(\vec{a} \vec{a}) = 1; \quad (\vec{a} \vec{b}) = 0; \quad (\vec{a} \vec{c}) = 0$$

$$(\vec{b} \vec{a}) = 0; \quad (\vec{b} \vec{b}) = 1; \quad (\vec{b} \vec{c}) = 0;$$

$$(\vec{c} \vec{a}) = 0; \quad (\vec{c} \vec{b}) = 0; \quad (\vec{c} \vec{c}) = 1.$$

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

По аналогии с прямой кристаллической решеткой можем теперь определить нормаль к плоскости (hkl) как *точку* в элементарной ячейке, заданной векторами \underline{a}^* , \underline{b}^* и \underline{c}^* , где

$$\underline{a}^* = 2\pi \cdot \frac{[\underline{b} \times \underline{c}]}{\underline{a} \cdot [\underline{b} \times \underline{c}]} \quad \text{ортогонален к } \underline{b} \text{ и } \underline{c}$$

$$\underline{b}^* = 2\pi \cdot \frac{[\underline{c} \times \underline{a}]}{\underline{a} \cdot [\underline{b} \times \underline{c}]} \quad \text{ортогонален к } \underline{c} \text{ и } \underline{a}$$

$$\underline{c}^* = 2\pi \cdot \frac{[\underline{a} \times \underline{b}]}{\underline{a} \cdot [\underline{b} \times \underline{c}]} \quad \text{ортогонален к } \underline{a} \text{ и } \underline{b}$$

Из этих определений следует, что:

$$\underline{a}^* \cdot \underline{b} = 0 \quad \underline{a}^* \cdot \underline{c} = 0 \quad \underline{a}^* \cdot \underline{a} = 2\pi$$

$$\underline{b}^* \cdot \underline{c} = 0 \quad \underline{b}^* \cdot \underline{a} = 0 \quad \underline{b}^* \cdot \underline{b} = 2\pi$$

$$\underline{c}^* \cdot \underline{a} = 0 \quad \underline{c}^* \cdot \underline{b} = 0 \quad \underline{c}^* \cdot \underline{c} = 2\pi$$

Решетка, построенная на элементарных векторах трансляций \underline{a}^* , \underline{b}^* и \underline{c}^* , называется **Обратной Решеткой**, а \underline{a}^* , \underline{b}^* и \underline{c}^* *векторами обратной решетки*

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Угловые параметры ячеек прямой и обратной решеток связаны уравнениями:

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}; \quad \cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\chi\sin\alpha}; \quad \cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}.$$

На векторах \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* в обратном пространстве можно построить решетку так же, как строили решетку кристалла в прямом пространстве. Получится *обратная решетка*, в которой так же, как и в прямой, можно определить *векторы трансляции*:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (h, k, l - \text{целые числа})$$

При этом всегда справедливо:

- 1 Произведение вектора трансляции обратной решетки на вектор трансляции прямой решетки кратно 2π .

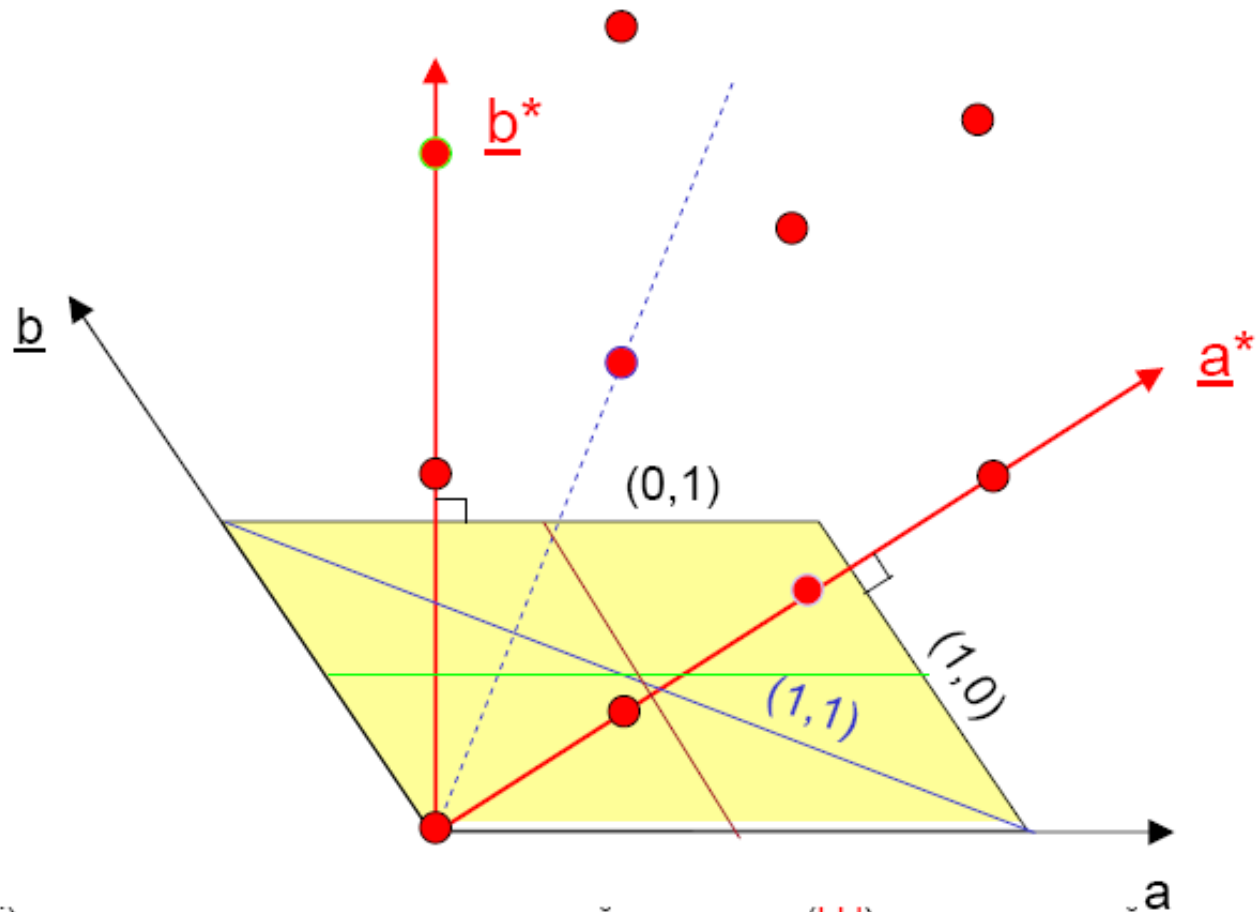
$$\mathbf{TG} = 2\pi \times \text{целое число}$$

Произведение любых векторов прямой и обратной решеток кратно 2π :

$$\mathbf{GT} = 2\pi m \quad (m = g_1 n_1 + g_2 n_2 + g_3 n_3, \text{ целое число}).$$

- 2 Вектор обратной решетки с индексами g_1 , g_2 , g_3 перпендикулярен плоскостям прямой решетки с теми же индексами Миллера.

ПОСТРОЕНИЕ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ



(i) проводим перпендикуляр к каждой плоскости (hkl) из узла прямой решетки, выбранного как начало координат

(ii) На линии перпендикуляра ставим точку на расстоянии $1/d_{hkl}$ от начала координат

Кристаллографические плоскости могут быть заданы как набор точек в обратном пространстве

БРЭГГОВСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ

В периодических кристаллических структурах могут свободно распространяться лишь те волны, длина которых велика по сравнению с постоянной решетки a .

Излучение с длиной волны λ испытывает брэгговское отражение от одной из атомных плоскостей кристалла, если он падает на плоскость под углом θ , причем, согласно закону Брэгга

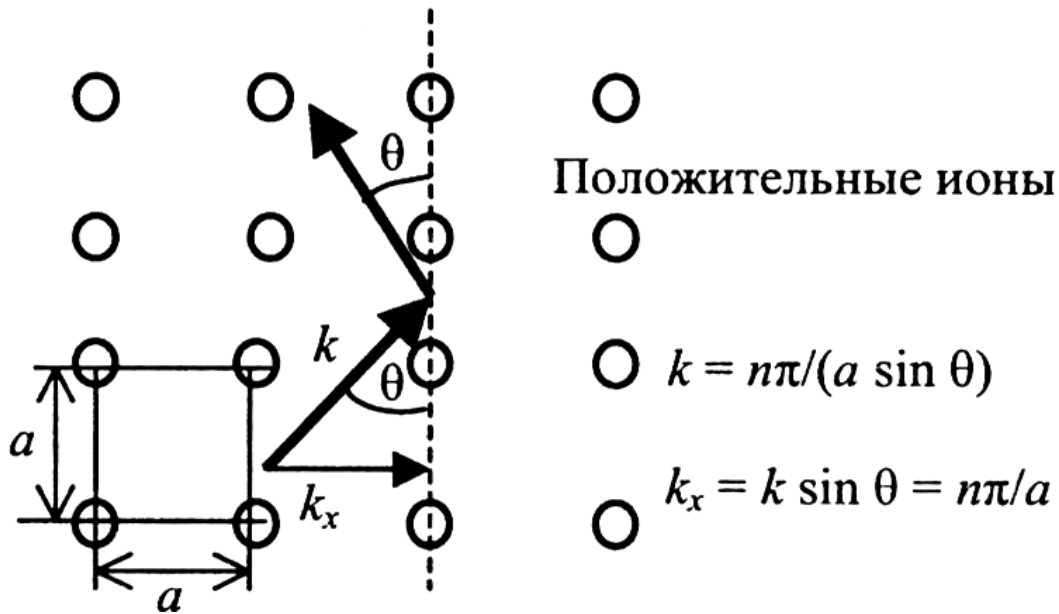
$$n\lambda = 2a \sin \theta, n=1, 2, 3, \dots$$

Волновой вектор $k = 2\pi / \lambda$

Тогда формула Брэгга через k выразится следующим образом:

$$k = n\pi / (a \sin \theta)$$

БРЭГГОВСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ ОТ ВЕРТИКАЛЬНЫХ РЯДОВ ИОНОВ



Брэгговское условие: отражение от вертикальных рядов ионов происходит в случае, если составляющая k в направлении x равна $k_x = n_1\pi/a$

Аналогично отражение от горизонтальных рядов будет происходить, когда $k_y = n_2\pi/a$

ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Если k меньше π/a , то волна может двигаться по решетке свободно в любом направлении.

Когда $k = \pi/a$, дифракция не позволяет ей двигаться в направлениях x или y .

Чем больше k превышает π/a , тем более ограничены возможные направления движения, пока при

$$k = (\pi/a) \sin 45^\circ = (\sqrt{2}/2)(\pi/a)$$

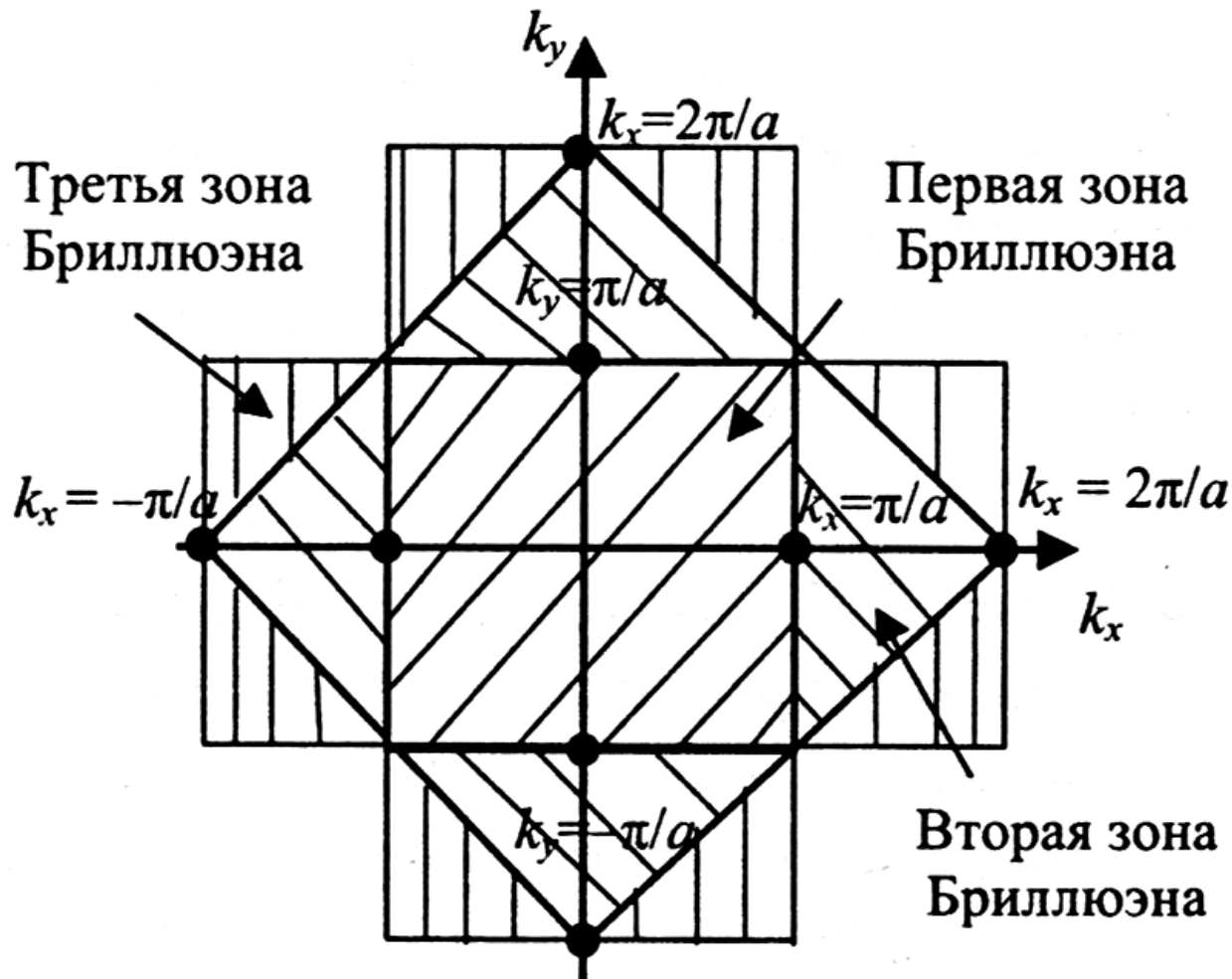
не окажется, что все волны и частицы дифрагируют, даже когда они движутся вдоль диагонали решетки.

Область в k -пространстве, которую могут занимать волны и частицы с малыми k , не испытывая дифракции, называется *первой зоной Бриллюэна*.

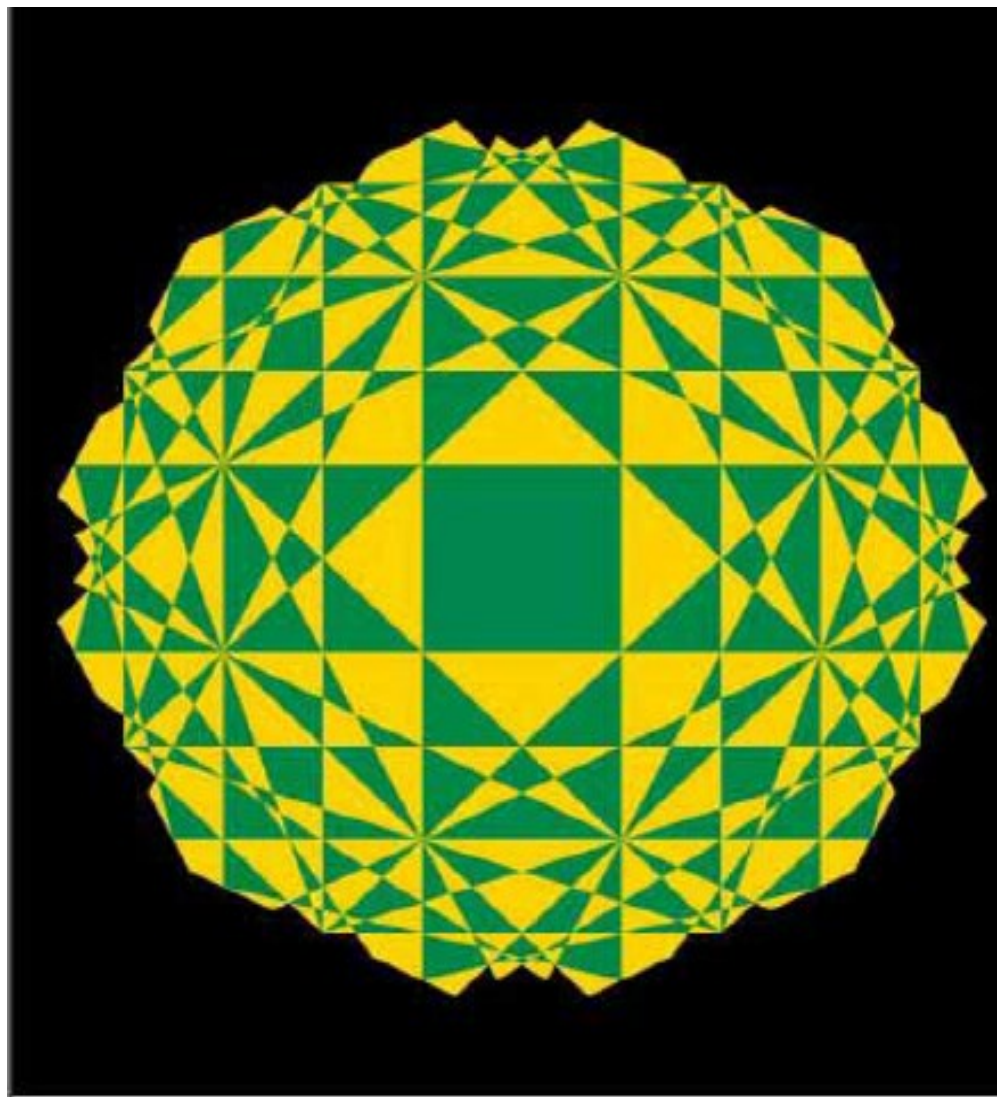
Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера - Зейтца в обратной решетке.

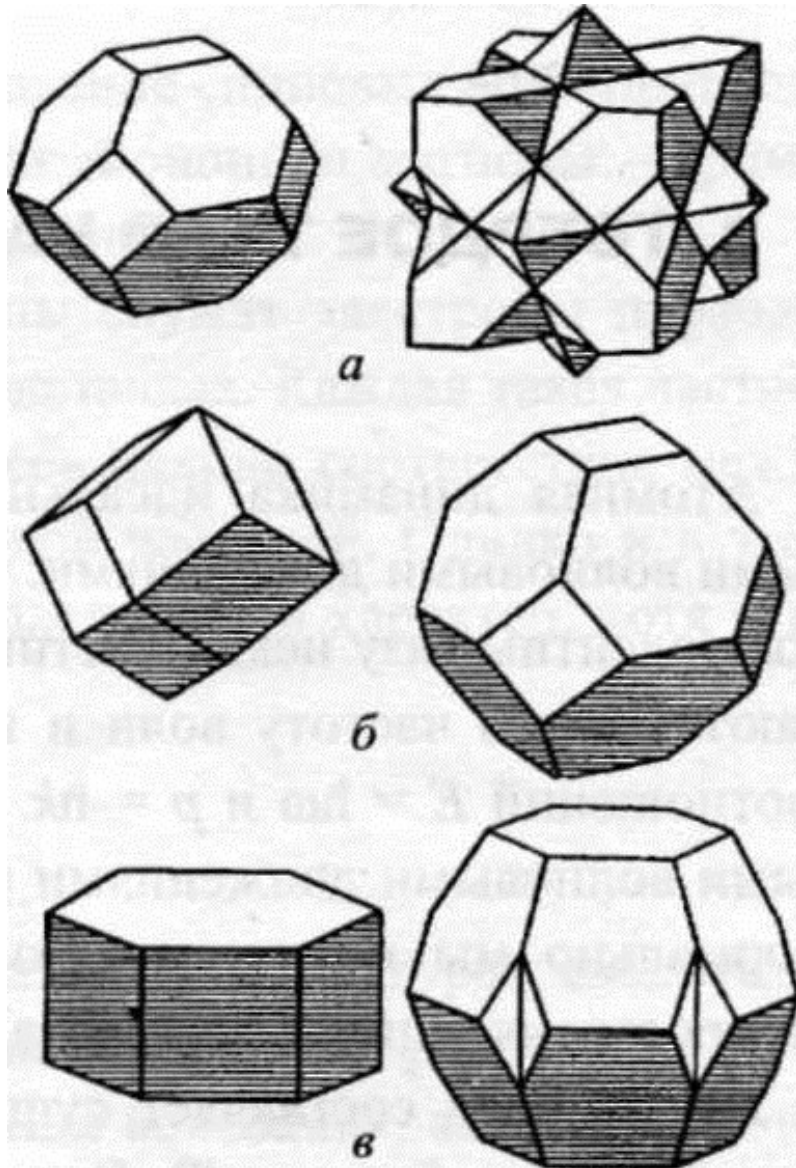
БРИЛЛЮЭНА ЗОНЫ, области значений волнового вектора k , при которых энергия электронов изменяется непрерывно, а на границах претерпевает разрыв.

ПЕРВАЯ И ВТОРАЯ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА ДЛЯ ДВУХМЕРНОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКИ



ВСЕ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА: КВАДРАТНАЯ РЕШЕТКА





Первая и вторая зоны Бриллюэна:
для гранецентрированной кубической
структуры (а),
для объёмцентрированной
кубической структуры (б)
для гексагональной
плотнупакованной структуры (в).

Построение Бриллюэна показывает
волновые векторы k всех падающих
лучей, которые могут быть отражены
кристаллом посредством брэгговской
дифракции.

ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Для простой прямоугольной решетки в двух измерениях с координатами x и y и постоянными решетки a и b обратное пространство так же двумерно с волновыми векторами k_x и k_y . По аналогии со случаем простой решетки зона Бриллюэна в этом двумерном обратном пространстве имеет длину $2\pi/a$ и ширину $2\pi/b$.

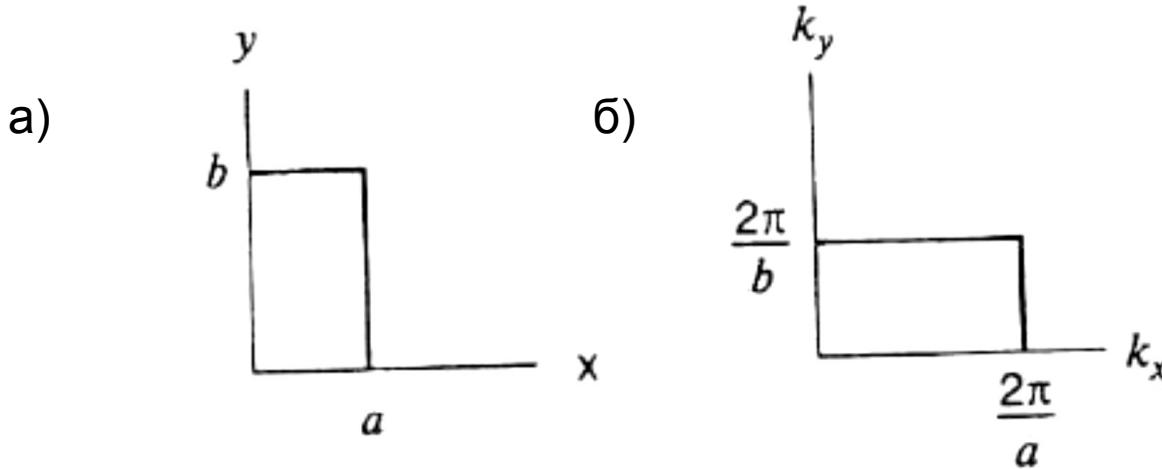


Схема элементарной ячейки (а) в двумерном пространстве x, y и соответствующая зона Бриллюэна (б) в обратном пространстве k_x, k_y для прямоугольной решетки Бравэ

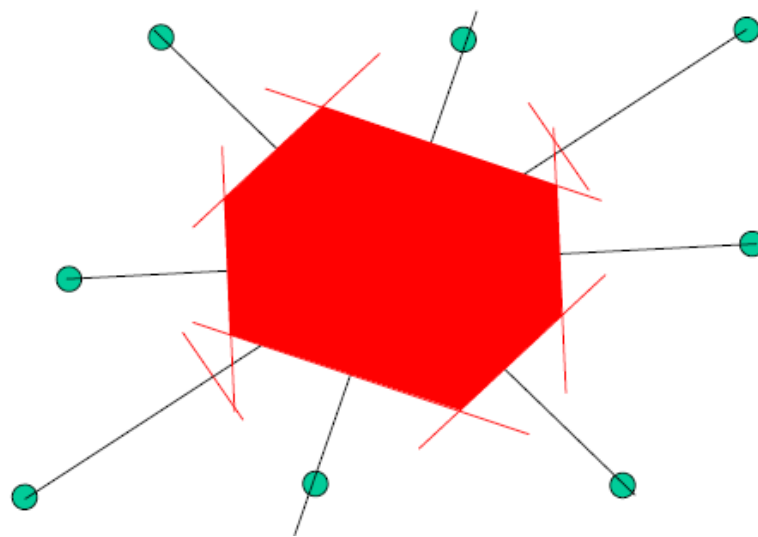
Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца в обратной решетке.

Примитивная ячейка Вигнера-Зейтца конструируется следующим образом

(а) Строятся линии, соединяющие ближайшие узлы решетки

(б) проводим перпендикуляры к этим линиям в их середине

(в) получившийся многоугольник (многогранник), наименьшей площади (объема) называется ячейкой Вигнера-Зейтца

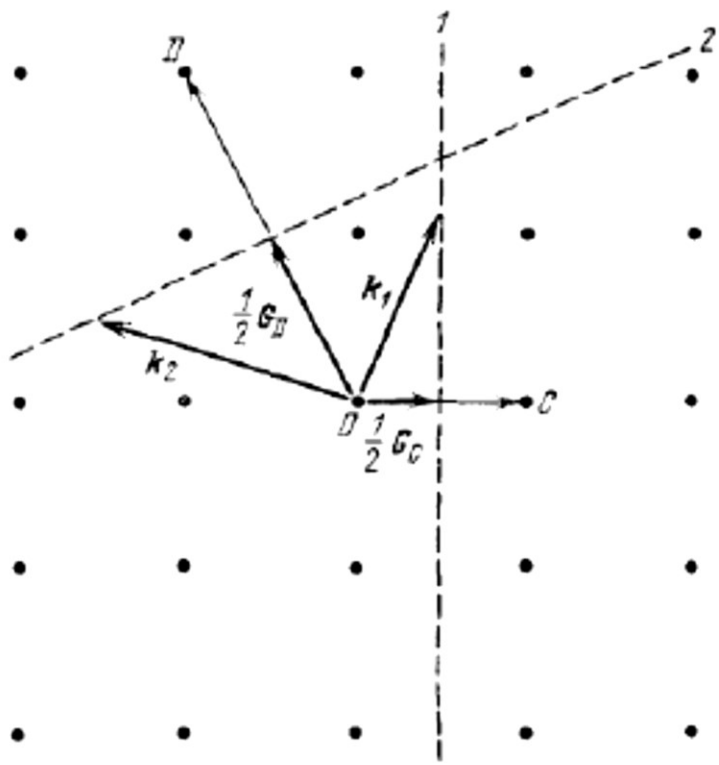


Ячейка Вигнера-Зейтца имеет ту же площадь (объем), что и обычная примитивная ячейка и содержит только один узел решетки. Если подвергнуть эту ячейку трансляциям, определяемым всеми векторами решетки, то она заполнит все пространство без перекрытия и разрывов.

Определенная таким образом зона Бриллюэна является наглядной геометрической интерпретацией условия дифракции $2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$

$$2 \mathbf{kG} = G^2$$

$$\mathbf{k}(1/2\vec{G}) = (1/2\vec{G})^2$$



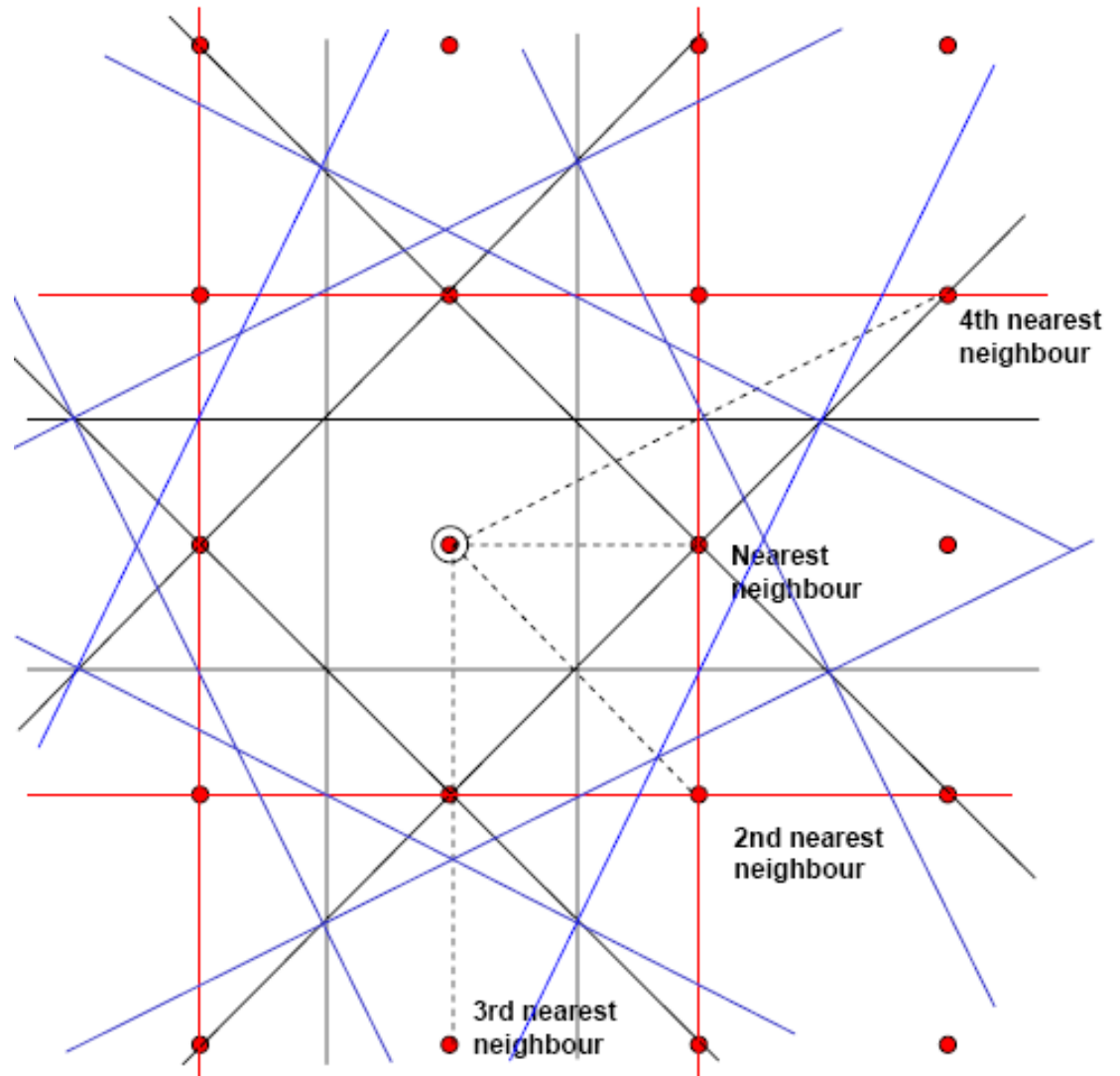
Узлы обратной решетки в окрестности точки O, выбранной за начало координат

Вектор обратной решетки \mathbf{G}_c связывает между собой два узла обратной решетки – O и C, а вектор \mathbf{G}_D – узлы O и D. Плоскости 1 и 2 проведены таким образом, что они перпендикулярны соответственно к векторам \mathbf{G}_c и \mathbf{G}_D и делят их пополам. Произвольные векторы, проведенные из начала координат и оканчивающиеся на плоскостях 1 и 2, например, векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 будут удовлетворять условиям дифракции $\mathbf{k}_1(\mathbf{G}_c/2) = (\mathbf{G}_c/2)^2$,

$$\mathbf{k}_2(\mathbf{G}_D/2) = (\mathbf{G}_D/2)^2,$$

ПОСТРОЕНИЕ ЗОН БРИЛЛЮЭНА

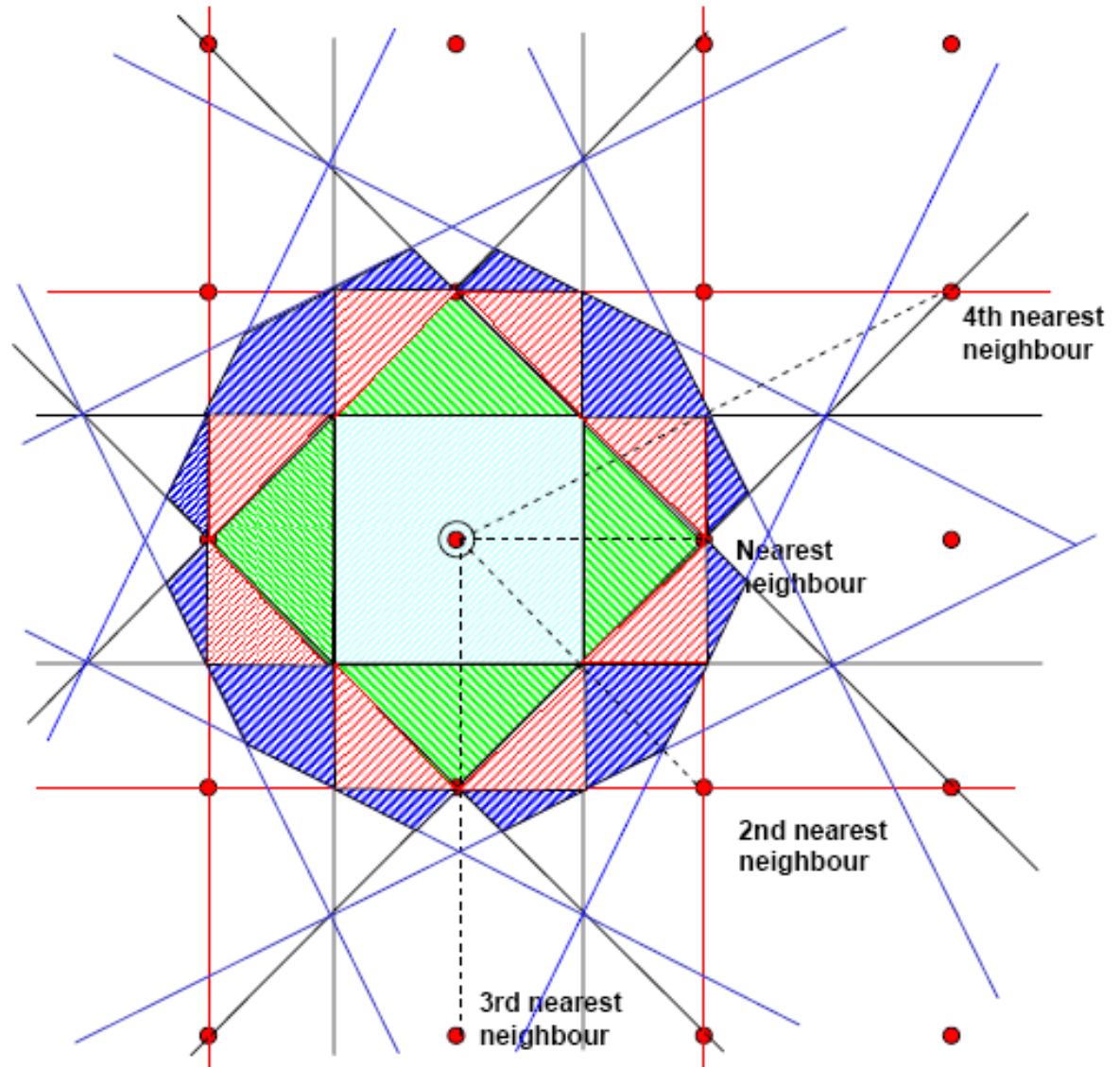
Строим перпендикуляры к серединам линий, соединяющих ближайшие узлы обратной решетки, затем то же самое для следующих за ближайшими и т.д.



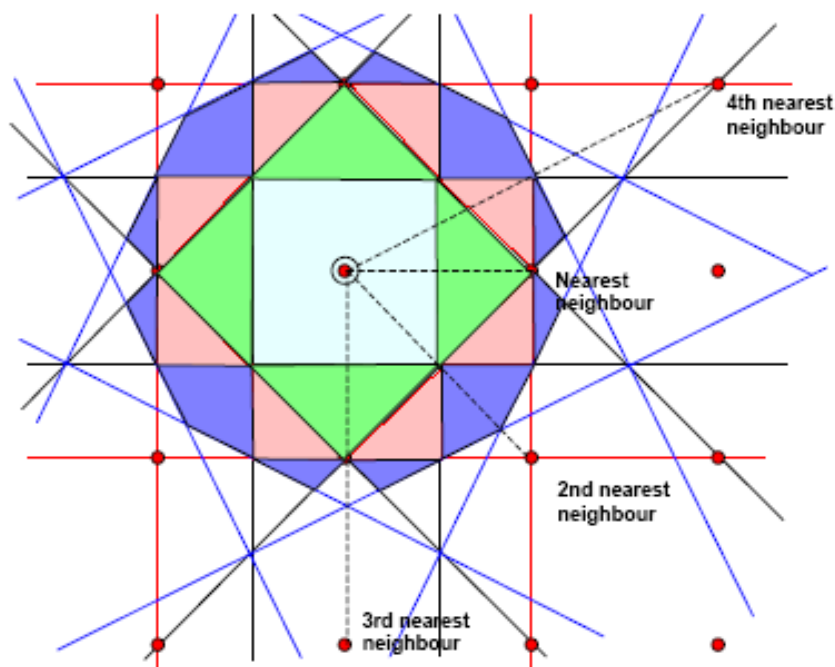
ПОСТРОЕНИЕ ЗОН БРИЛЛЮЭНА

Получившийся квадрат в центре представляет собой примитивную ячейку Вигнера Зейтца для обратной решетки и называется *первой зоной Бриллюэна*

Двигаясь от центра и пересекая Границы Зон Бриллюэна мы попадаем во 2-ю, 3-ю, 4-ю и т.д. зоны Бриллюэна, которые становятся все более фрагментированными

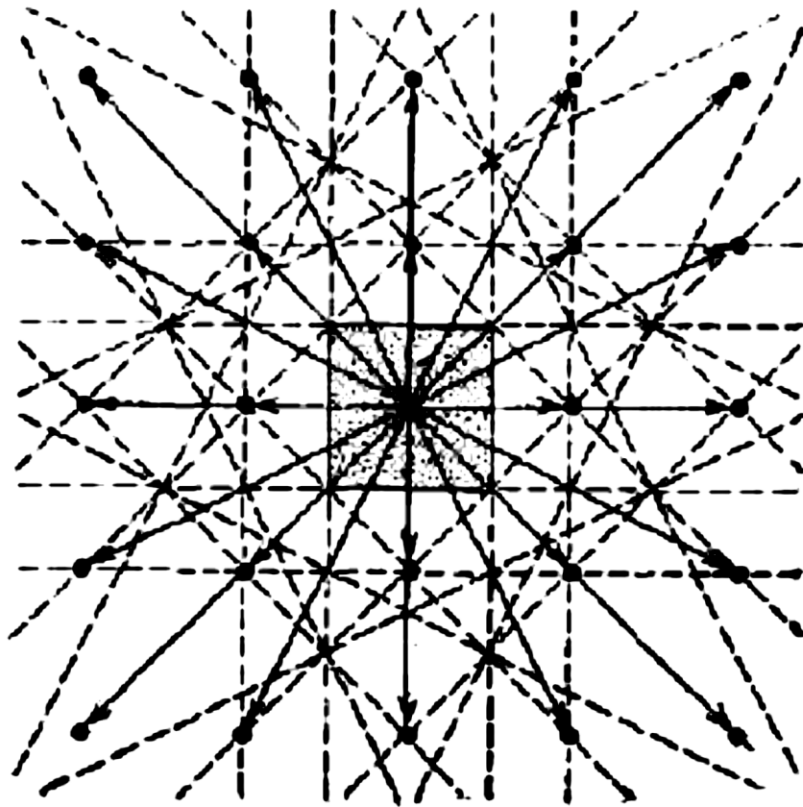


ВЫВОДЫ



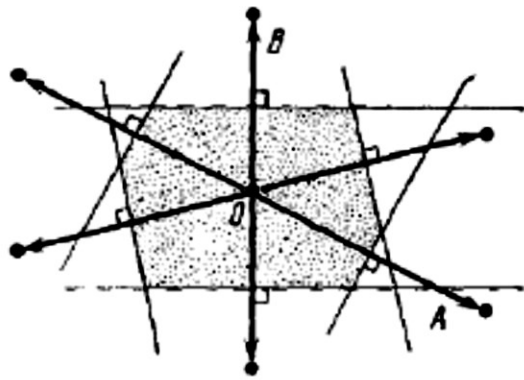
Так же как вся *кристаллографическая или структурная информация* содержится в примитивной ячейке прямой кристаллической решетки, так и *вся информация о распространяющихся в кристалле волновых колебаниях* содержится в примитивной (Вигнера-Зейтца) ячейке обратной решетки, т.е. в *первой зоне Бриллюэна*.

Каждая волна может быть определена через соответствующий волновой вектор, $\kappa=2\pi/\lambda$, поэтому обратную решетку также называют *пространством волновых векторов или k -пространством*.

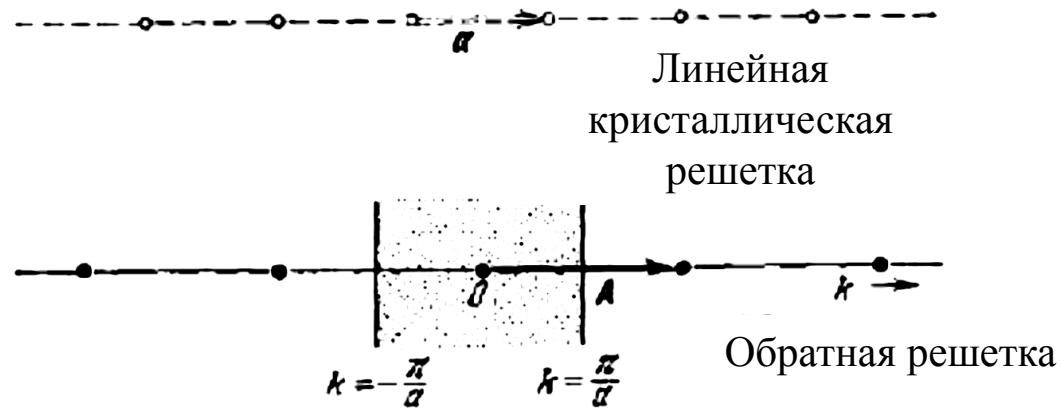


Тонкими сплошными линиями показаны векторы обратной решетки. Пунктирные линии перпендикулярны к этим векторам и делят их пополам. Квадрат, расположенный в центре рисунка, имеет наименьшую площадь из всех квадратов, расположенных в окрестности начала координат, и полностью замкнут пунктирными линиями. Этот квадрат является примитивной ячейкой Вигнера – Зейтца в обратной решетке.

Квадратная обратная решетка



Построение первой зоны Бриллюэна для двумерной косоугольной решетки



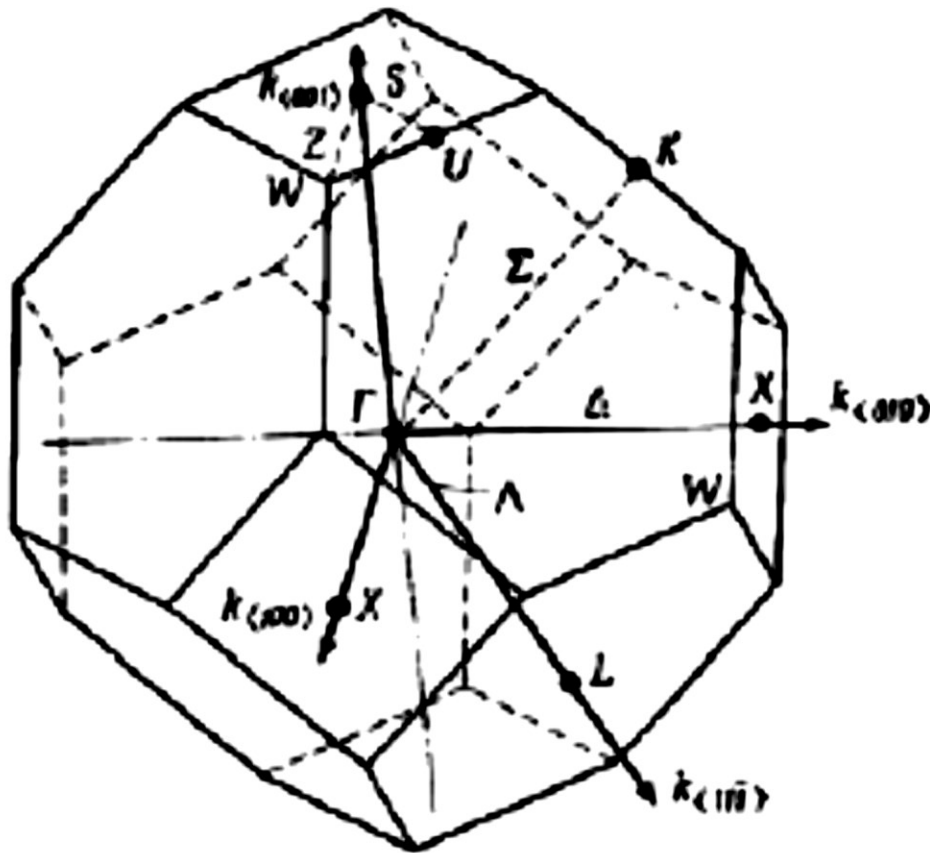
Одномерная кристаллическая и обратная решетки

Границами зоны линейной решетки являются значения $k = \pm\pi/a$, где a – модуль вектора примитивной трансляции кристаллической решетки.

Физический смысл границ зоны Бриллюэна заключается в том, что они показывают такие значения волновых векторов или квазиимпульсов электрона, при которых электронная волна не может распространяться в твердом теле.

ЗОНА БРИЛЛЮЭНА ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ – РЕШЕТКА ВАГНЕРА-ЗЕЙТЦА В ОБРАТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

алмаз, Ge, Si, GaAs, ZnS



Центр зоны Бриллюэна всегда обозначается символом Γ (гамма). Точки на поверхности L , X , K – точки выхода осей вращения соответственно 3-го, 4-го и 2-го порядков. Это, как и точки U , W – точки с однозначно определенными координатами. Символами Λ , Δ , Σ , Z , S обозначаются произвольные точки на определенных направлениях.

ТВЕРДОЕ ТЕЛО КАК ГАЗ КВАЗИЧАСТИЦ

Энергия E и импульс p частиц выражаются через частоту волн и волновой вектор с помощью известных соотношений :

$$E = \hbar\omega \quad p = \hbar k$$

Частицы, сопоставляемые с коллективными волновыми движениями в кристалле, называют *квазичастицами*.

Коллективные движения в кристалле имеют разную физическую природу, в соответствии с этим различают разные типы квазичастиц.

Их можно разбить на две группы: квазичастицы коллективного происхождения и квазичастицы индивидуального происхождения.

ФОНОНЫ

Фонон (от греч. phone – звук), квант колебательного движения атомов кристалла.

Колебания атомов кристалла благодаря взаимодействию между ними распространяются по кристаллу в виде волн, каждую из которых можно охарактеризовать квазиволновым вектором k и частотой ω , зависящей от k : $\omega = \omega_n(k)$, где индекс $n = 1, 2, \dots, 3r$ (r – число атомов в элементарной ячейке кристалла) обозначает тип колебания.

Согласно квантовой механике, энергия и импульс, связанные с каждым нормальным колебанием (каждой волной), квантуются, т. е. могут принимать только дискретные значения; они оказываются кратными ($n = 1, 2, 3, \dots$) величинам, имеющим смысл соответственно энергии и импульса «элементарного возбуждения» колебательного движения в кристалле.

Согласно сказанному ранее, каждое такое элементарное возбуждение можно рассматривать как квазичастицу с квазиимпульсом p и энергией:

$$E(p) = \hbar\omega(p/\hbar)$$

ФОНОНЫ

Модель кристалла металла можно представить как совокупность гармонически взаимодействующих осцилляторов, причем наибольший вклад в их среднюю энергию дают колебания низких частот, соответствующие упругим волнам, квантами которых и являются **фононы**.

Акустический фонон характеризуется при малых волновых векторах линейным законом дисперсии и параллельным смещением всех атомов в элементарной ячейке.

Такой закон дисперсии описывает звуковые колебания решетки (поэтому фонон и называется акустическим).

Оптические фононы существуют только в кристаллах, элементарная ячейка которых содержит два и более атомов.

Эти фононы характеризуются при малых волновых векторах такими колебаниями атомов, при которых центр тяжести элементарной ячейки остается неподвижным. Энергия оптических фононов обычно достаточно велика (порядка 500 см^{-1}) и слабо зависит от волнового вектора.

ЭЛЕКТРОНЫ ПРОВОДИМОСТИ

Электрон проводимости – частица, движущуюся в сопровождении облака других частиц.

Электрон проводимости в отличие от фононов (а также плазмонов, магнонов, см. ниже) – **локализованная квазичастица**.

Ввиду сложности закона дисперсии электронов проводимости удобной его характеристикой является форма поверхности постоянной энергии в пространстве импульсов, т. е. поверхности, определяемой уравнением $E(p) = \text{const}$. Для обычных частиц ($E = p^2/2m_0$) подобная поверхность представляет собой сферу с радиусом $p = \sqrt{2m_0E}$

Для электронов проводимости функция $E(p)$ оказывается периодической и поверхность постоянной энергии может иметь весьма сложную форму.

ПЛАЗМОНЫ

Вследствие кулоновского взаимодействия могут возникать коллективные колебания плотности электронов, так называемые **плазменные колебания**.

Плазмон — квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа.

В пределе больших длин волн частота этих колебаний равна плазменной частоте: $\omega_p = (4\pi n_0 e^2 / m)^{1/2}$ где n_0 — концентрация электронов.

Квант плазменных колебаний $E = \hbar\omega_p$ называют **плазмоном**.

При плотностях электронов, характерных для металлов, плазменная частота соответствует довольно большой энергии (порядка 5–30 эВ), поэтому такие колебания не возбуждаются при тепловых энергиях и, следовательно, плазмоны не оказывают влияния на термодинамические свойства электронной системы.

ПОЛЯРОН

Полярон — квазичастица, состоящая из электрона и сопровождающего поля поляризации.

Поскольку окружающие свободный электрон атомы ионизованы, заряд электрона вызывает поляризацию своего непосредственного окружения, то есть вызывает относительное смещение положительных и отрицательных ионов в решетке, ее локальную деформацию.

Приложим к кристаллу электромагнитное поле. Электрон начнет двигаться, и поле деформации будет перемещаться вместе с ним. Локальную деформацию можно представить как виртуальное испускание и поглощение оптических фононов. Такое представление позволяет говорить, что движущийся электрон сопровождается облаком фононов, которое существенно изменяет его массу. Следовательно, движущийся электрон в ионном кристалле - локализованная квазичастица; ее называют **поляроном**.

ЭКСИТОН

Экситон (лат. *excito* — «возбуждаю») — квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение в диэлектрике или полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы.

Отдельный атом (молекула) может находиться в возбужденном энергетическом состоянии, отделенным от основного (наинизшего) состояния конечной энергией возбуждения. Однако в кристалле, состоящем из большого числа одинаковых, сильно взаимодействующих между собой атомов (молекул), такое локализованное возбуждение является неустойчивым; оно будет передаваться от одного узла решетки к другому.

Элементарное возбуждение в этом случае называют **экситоном**.

По зонной теории экситон — связанное состояние двух квазичастиц - электрона и дырки.

ЭКСИТОН

Различают два основных типа экситонов, соответствующие двум крайним случаям связи электрона и дырки: **экситон Ванье** и **экситон Френкеля**.

Экситон Ванье – сравнительно слабо связанное образование, электрон и дырка находятся на различных узлах решетки, причем расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной кристаллической решетки.

Экситон Френкеля можно представить как предельный случай экситона Ванье, когда связанные электрон и дырка находятся на одном и том же узле. Экситон реализуется в молекулярных кристаллах, в которых связь внутри молекулы (ковалентная) значительно сильнее, чем связь между молекулами (ван-дер-ваальсова).

МАГНОН

Магно́н — квазичастица, соответствующая элементарному возбуждению системы взаимодействующих спинов.

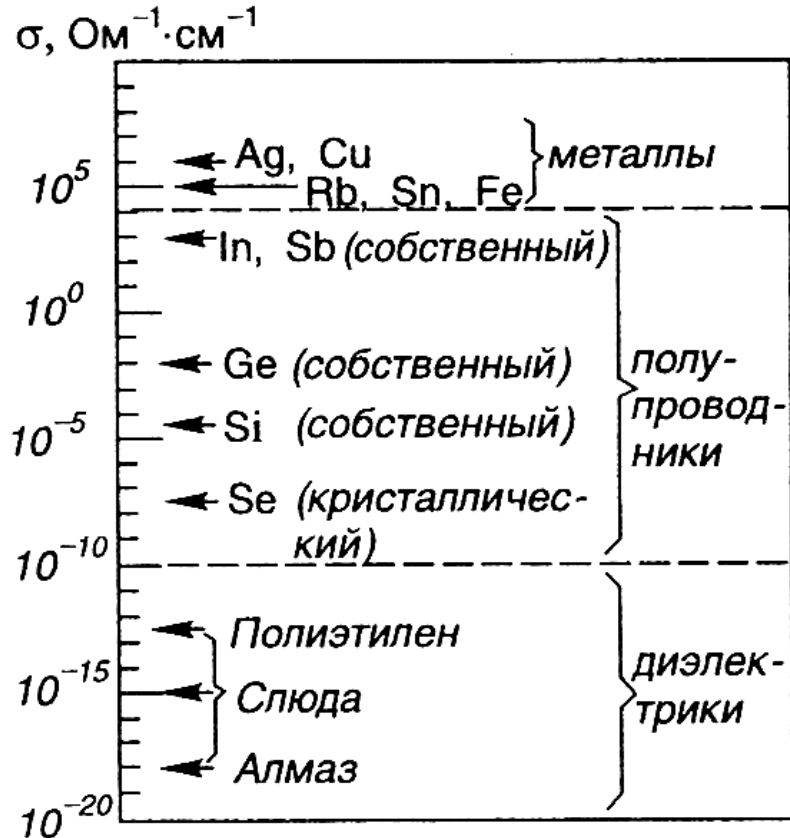
Основное состояние ферромагнетика соответствует тому, что элементарные магнитные моменты (спины) всех атомов решетки одинаково ориентированы и образуют общий магнитный момент участка (домена) ферромагнетика. Состояние магнитного возбуждения связано с полным переворачиванием отдельного момента (спина) относительно всех остальных. Однако, как и в случае экситона, такое локализованное состояние возбуждения в системе одинаковых взаимодействующих атомов является неустойчивым и роль элементарных возбуждений играют волны переворачивания магнитных моментов (спиновые волны), при которых состояние возбуждения как бы переходит последовательно от одного атомного слоя к другому.

Кванты спиновых волн называются магнонами

ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

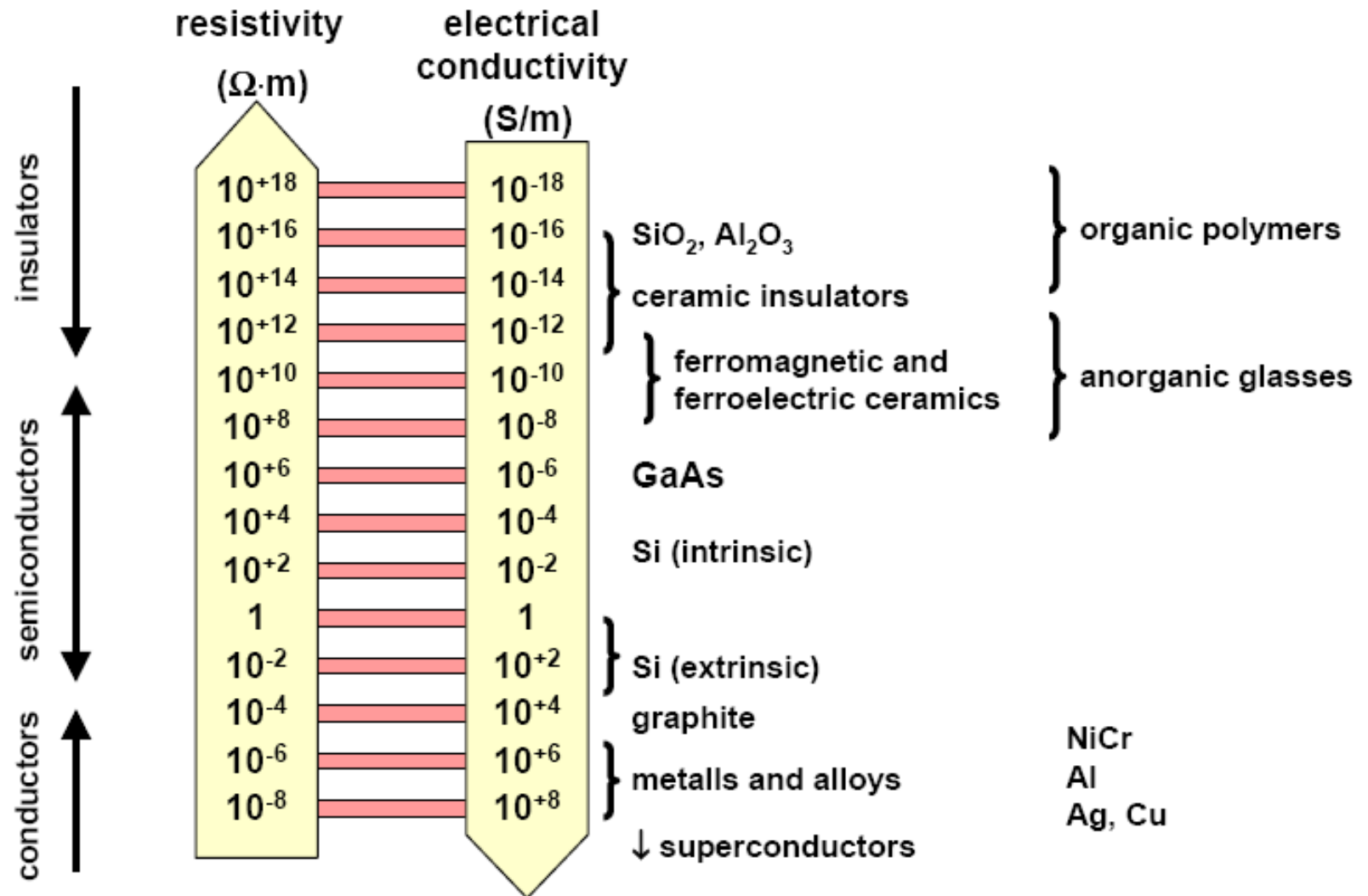
Классификация твердых тел по величине электропроводности

По величине удельной электропроводности все твердые тела можно разделить на три большие группы: *металлы*, *диэлектрики* и *полупроводники*.

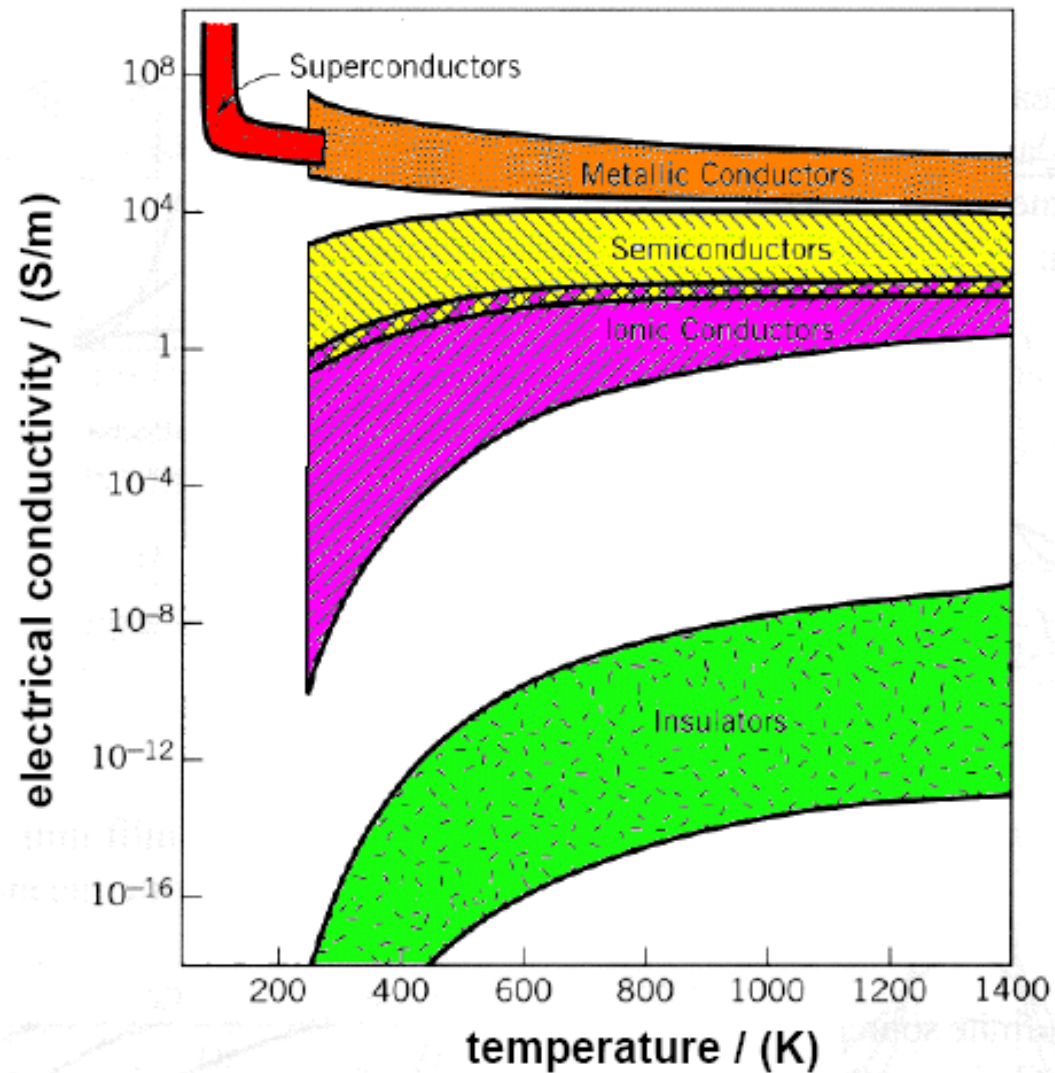


Интервал изменения удельной электропроводности при комнатной температуре для различных твердых тел

Electrical Properties of Solids: Resistivity and Conductivity



Electrical Properties of Solids: Electrical Conductivity vs. Temperature



Различие между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками – с другой проявляется достаточно четко в ходе температурных зависимостей электропроводности.

Для **полупроводников** и **диэлектриков** эта зависимость (в некотором интервале температур) описывается выражением вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

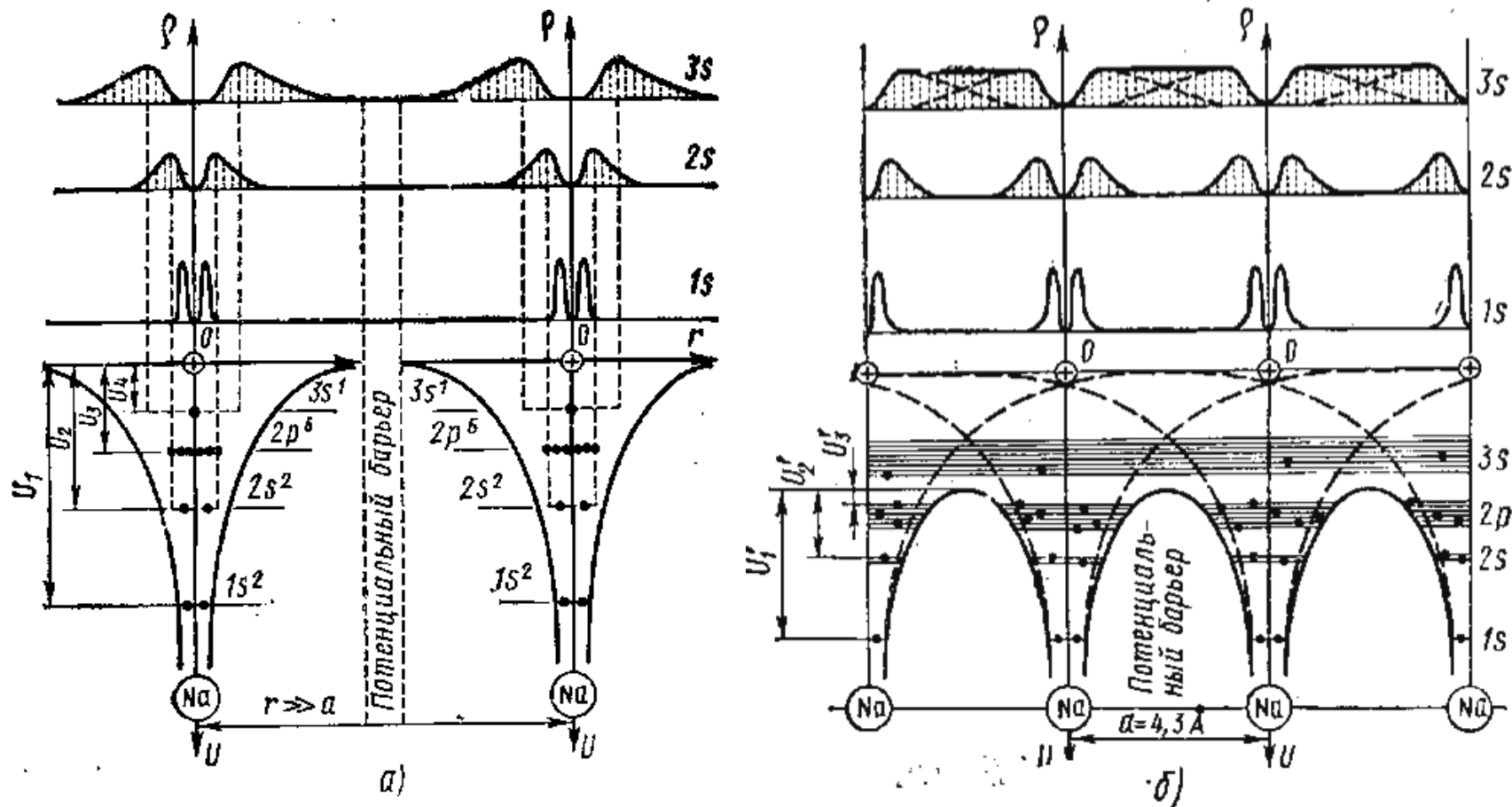
В то же время в металлах электропроводность уменьшается с ростом температуры:

$$\sigma = \sigma_{01} \frac{T_0}{T}$$

σ_0 , σ_{01} , T_0 – некоторые константы.

Обобществление электронов в кристалле

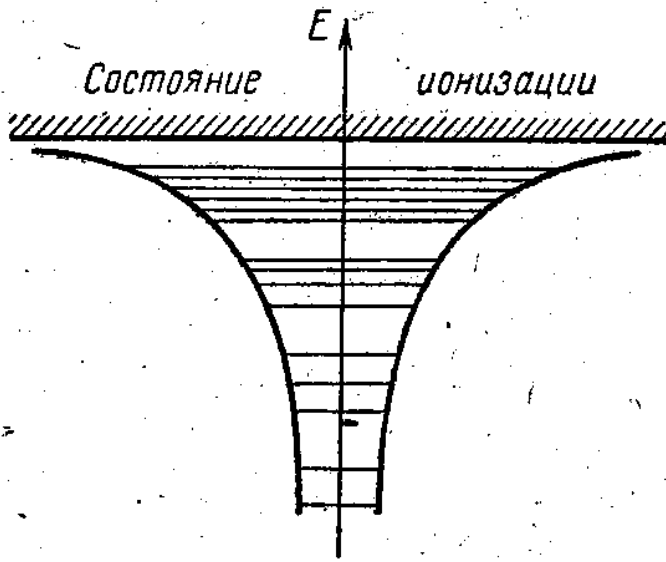
В твердом теле расстояния между атомами настолько малы, что каждый из них оказывается в достаточно сильном поле соседних атомов.



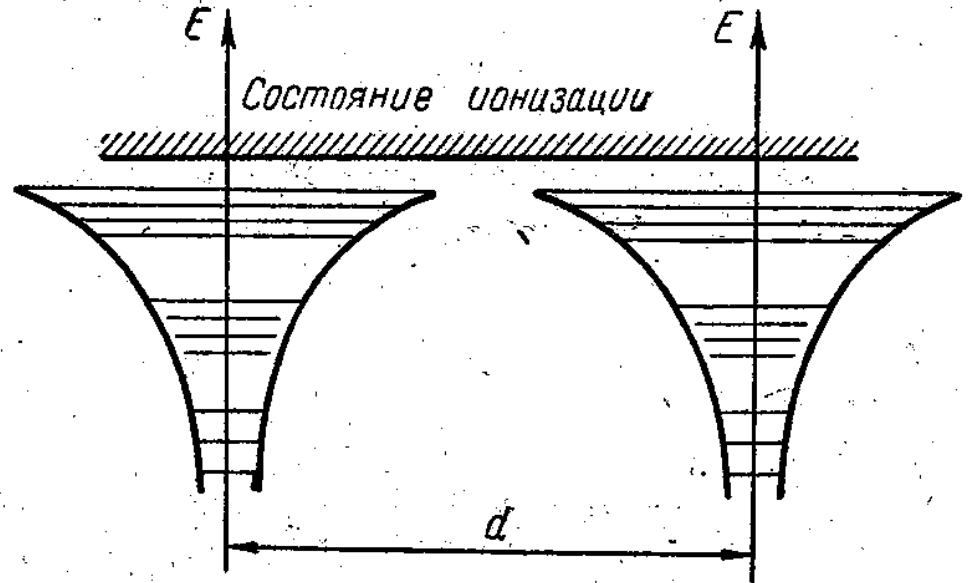
Энергетическая схема двух атомов

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Изолированный атом является потенциальной ямой, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний.



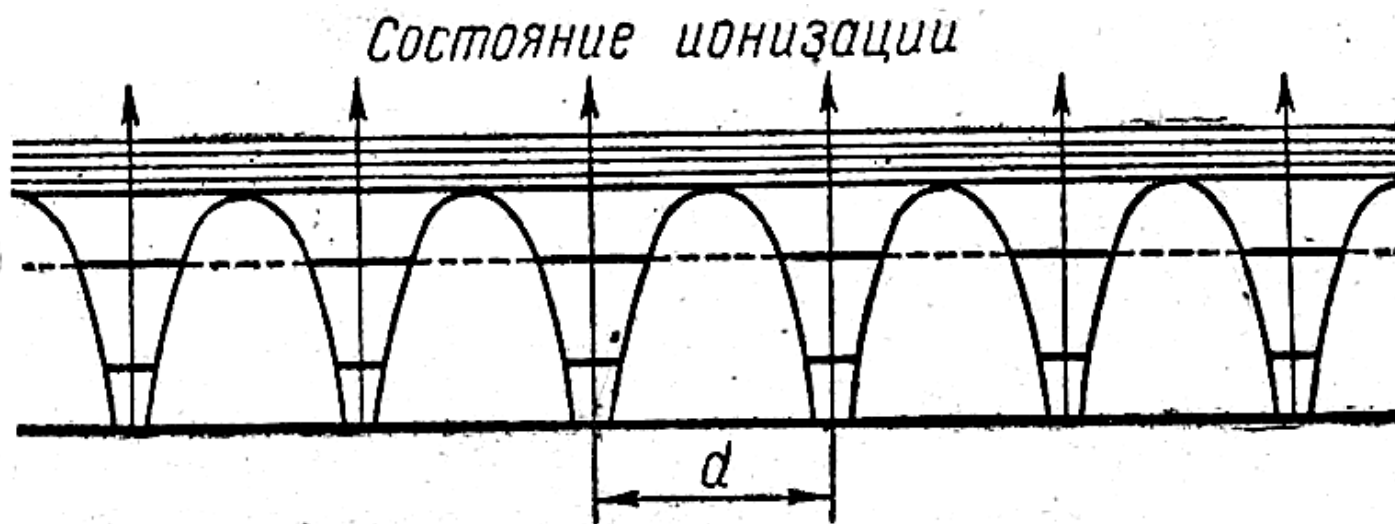
Энергетическая схема
изолированного атома



Энергетическая схема двух атомов,
находящихся на расстоянии $d > 10^{-9}$ м

В кристаллах атомы расположены на расстояниях $d < 10^{-9}$ м, и потому между ними существует сильное взаимодействие. Это взаимодействие и вызывает снижение потенциальных барьеров между атомами.

Расстояния между соседними атомами в кристалле различны в различных направлениях, но для любого из направлений расстояния между соседними атомами строго одинаковы (периодическая структура). Благодаря этому можно изобразить энергетическую схему кристалла (для определенного в нем направления) в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами.



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Валентные электроны в кристалле не локализованы в конкретном атоме, а переходят от одного атома к другому, т. е. перемещаются от узла к узлу кристаллической решетки.

Скорость этого движения электронов $v \approx 10^5$ м/сек, и потому валентный электрон находится в данном узле кристаллической решетки в течение 10^{-15} сек (размер атома $\sim 10^{-10}$ м).

При образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты потенциального барьера между атомами, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах.

Соотношение неопределенностей для энергии $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$

Δt – время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от E до $E \pm \Delta E$

В возбужденном состоянии электрон в изолированном атоме находится в течение времени $\Delta t \approx 10^{-8}$ сек, и потому ширина возбужденного энергетического уровня (по порядку величины)

$$\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t} \approx 10^{-7} \text{ эВ}$$

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Энергетический уровень электрона при образовании кристалла из отдельных атомов *расщепляется в энергетическую зону.*

Расщеплению в зону подвержены и нормальные и возбужденные энергетические уровни.

Вместо системы дискретных энергетических уровней энергии, которыми характеризуется отдельный атом, в кристалле появляется система энергетических зон. Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, а определяется природой атомов, образующих кристалл, и строением кристалла (межатомными расстояниями в нем). Ширина энергетической зоны в одном и том же кристалле различна в различных направлениях, поскольку различны межатомные расстояния.

Энергетическая зона не является непрерывным рядом значений энергии электрона, а представляет собой систему дискретных энергетических уровней.