

5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердое тело можно рассматривать как очень большую молекулу, в которой соблюдается дальний или ближний порядок расположения атомов или молекул. Дальний порядок отвечает идеально регулярным кристаллам, пространственная симметрия которых описывается 230 федоровскими группами. Ближний порядок характерен для реальных кристаллов с дефектами кристаллической решетки, аморфных тел, полимеров и т.д.: для них характерно проявление лишь локальной симметрии в определенных фрагментах структуры – кластерах. Для каждого из этих случаев существуют свои способы описания электронной структуры. Идеальные регулярные кристаллы рассматриваются как бесконечно протяженные (наличие поверхности игнорируется), и их электронные волновые функции определяются с явным учетом симметрии кристалла. Структуры некоторых идеальных атомных и молекулярных кристаллов представлены на рис. 48. В твердых телах с ближним порядком, нестехиометрических кристаллах и при изучении поверхностных эффектов часто достаточно использовать модифицированные молекулярные модели, выделив некоторый атомный или молекулярный кластер.

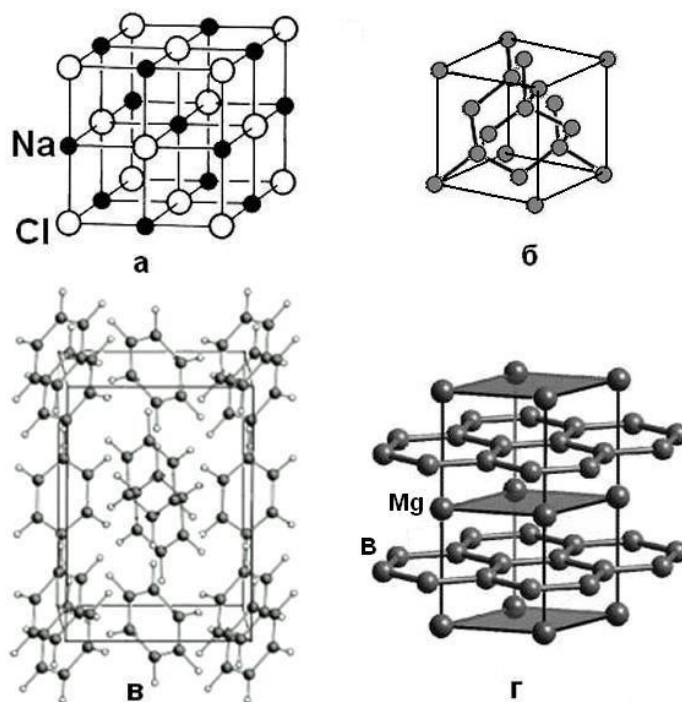


Рис. 48. Кристаллические структуры NaCl (а), алмаза (б), бензола (в) и диборида магния (г)

Рассмотрим подробнее, как оба этих подхода используются при описании химической связи в твердых телах.

5.1. Одноэлектронные волновые функции в бесконечных периодических кристаллах и методы их расчета

5.1.1. Трансляционная симметрия кристалла

Свойства симметрии идеальных кристаллов проявляются в следующем. В идеальном кристалле можно ввести три *вектора трансляций* \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} так, что физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке \mathbf{r} точно воспроизводятся в любой другой точке \mathbf{r}' удовле-

творяющей условию

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{T} = \mathbf{r}' + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (58)$$

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

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

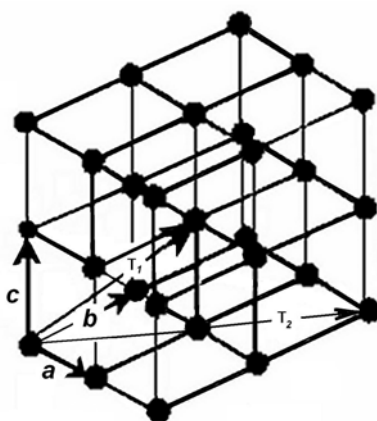


Рис.49 Пример кристаллической решетки, описывающей структуру кристалла: $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – векторы элементарной ячейки, \mathbf{T}_1 и \mathbf{T}_2 – векторы трансляций

Трансляционная симметрия предполагает бесконечную протяженность кристалла. В реальных конечных кристаллах это свойство теряется и, чтобы сохранить трансляционную симметрию при описании конечных систем, используют *циклические граничные условия* (условия Борна-фон-Кармана). Суть их в том, что симметрично эквивалентные группы атомов совмещаются друг с другом так, чтобы граница между ними отсутствовала.

5.1.2. Электрон в периодическом поле кристалла

Важнейшие электронные свойства идеальных периодических кристаллов видны уже в случае одномерных систем. Для цепочки точек, изображающих атомы, периодичность равносильна изгибу цепочки в окружность большого радиуса и соединению между собой концевых точек (рис. 50).

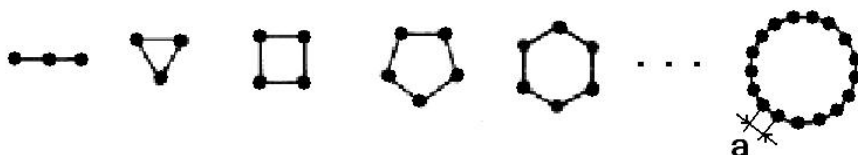


Рис. 50. Образование периодической системы на примере одномерной цепочки атомов с периодом a

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

$$E_{\text{кин}} = \mathbf{p}^2/2m = (kh)^2/8\pi^2 m, \quad (59)$$

(\mathbf{p} – импульс, а λ – длина волны электрона), потенциальная энергия равна

нулю, а волновое число $k = 2\pi/\lambda$ может принимать любые значения.

При наличии трансляционной симметрии движение электрона даже в отсутствие внешнего потенциала уже ограничено в пространстве элементарной ячейкой кристалла. Этот случай рассматривался в курсе физики (задача о движении электрона в ящике с бесконечно высокими потенциальными стенками). Граничные условия, накладываемые на волновую функцию электрона, в этом случае хорошо известны: $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$ (a – размер ящика). Движение электрона в ящике можно описать как суперпозицию волн, бегущих в противоположных направлениях. Волновые функции различных состояний электрона, движущегося в периодическом пространстве, имеют вид

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

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

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2. \quad (61)$$

Все сказанное справедливо и при ненулевом внешнем периодическом потенциале, создаваемом атомными остовами. Стоячие волны (60), энергия которых пропорциональна n^2 , имеют узлы и пучности в разных областях пространства по отношению к атомным остовам. Это означает, что каждая из волн указывает места концентрации электронов в точках пространства, отвечающих различным значениям потенциальной энергии. Так, в случае нечетных n $\cos^2[(\pi/a)nx] = 1$ при $x = a$: значит, стоячая

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

Рис. 51 иллюстрирует сказанное для случая $n = 1$ и $n = 2$: поведение волновых функций позволяет заключить, что u_2 соответствует связывающим, а u_1 – разрыхляющим кристаллическим волновым функциям.

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

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (62)$$

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

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum c_j(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}). \quad (63)$$

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

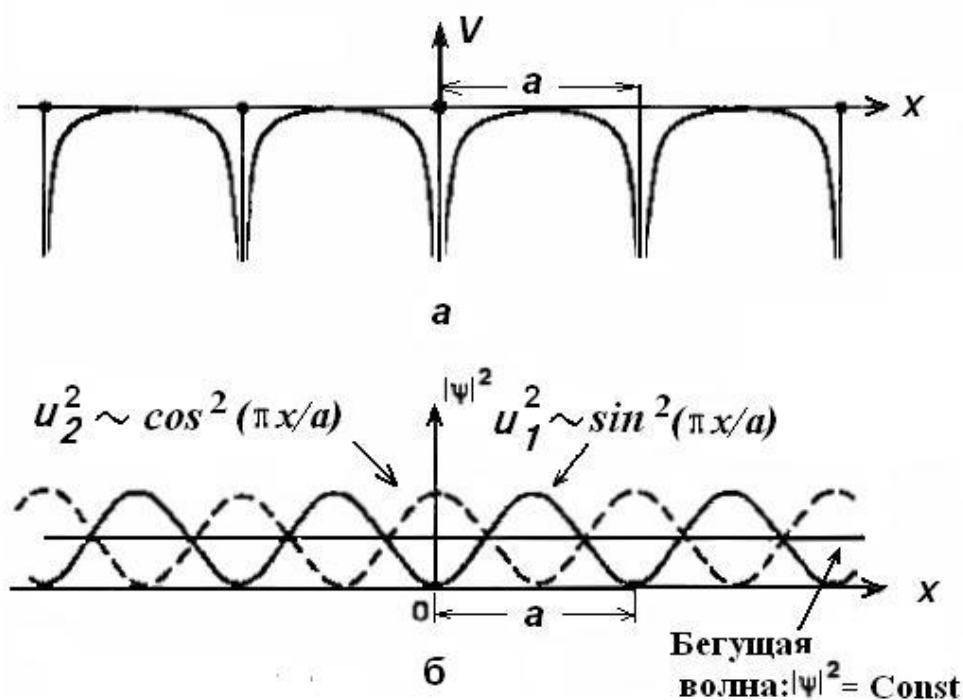


Рис 51. Профили распределения потенциальной энергии электрона (а) и волн u_1 и u_2 (б) вдоль атомной цепочки с периодом a

Итак, вследствие трансляционной симметрии волновые функции электронов кристалла оказываются зависящими от волновых векторов, пробегающих дискретные («разрешенные») значения. Энергии соответствующих электронных состояний называются *энергетическими уровнями*, а их совокупности формируют *энергетические полосы* или *энергетические зоны*. Симметрия прямого пространства определяет симметрию пространства волновых векторов, которое называется обратным пространством. Важно, что в обратном пространстве также можно выделить

наименьшую область, из которой операциями симметрии строится все обратное пространство. Эта область в k -пространстве называется первой зоной Бриллюэна; в одномерном случае она лежит между $-\pi/a$ и $+\pi/a$ (рис. 52). Зависимость энергии электронов от k в более высоких зонах Бриллюэна, охватывающих все k -пространство, получают из информации о первой зоне. Для этого достаточно сдвинуть кривую, описывающую эту зависимость, вдоль оси k на величину, кратную $2\pi/a$ (рис. 53). Такое представление называется схемой приведенных зон Бриллюэна.

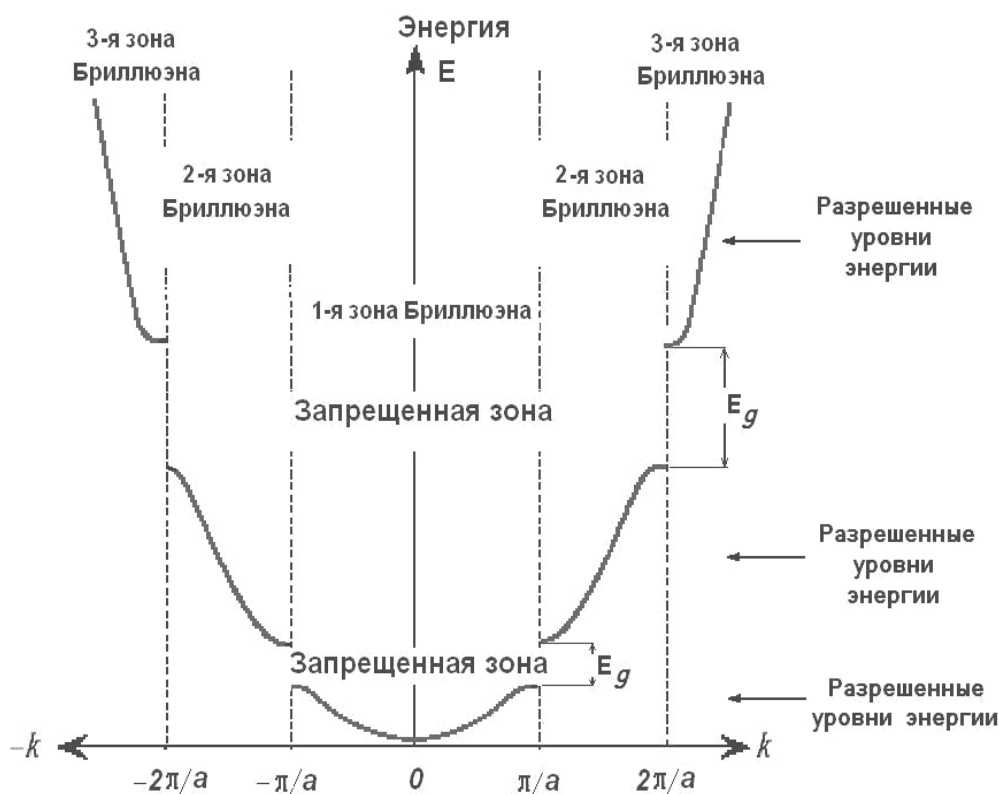


Рис. 52. Энергетические зоны кристалла: E_g – щель в энергетическом спектре электронов

В пределах каждой зоны Бриллюэна выражение для кинетической энергии электрона по-прежнему имеет вид, близкий к таковому для свободного электрона (59). Однако по мере приближения к границам зон из-

за влияния периодического потенциала кристалла (и теплового движения атомов) параболическая зависимость энергии от k нарушается.

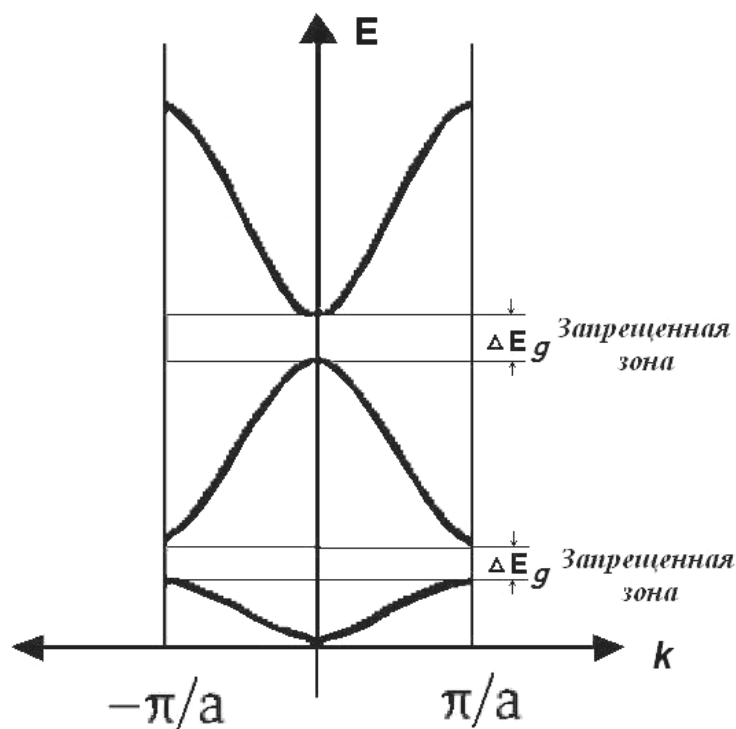


Рис. 53. Схема приведенных зон Бриллюэна

На границах зон Бриллюэна среди возможных (“разрешенных”) значений энергии появляются энергетические щели: они указывают на то, что энергетические состояния электронов для определенных значений волновых векторов в кристалле не существуют. Конкретные запрещенные величины волновых векторов k диктуются симметрией кристалла, а их совокупность называется *запрещенной зоной*. Запрещенные зоны возникают между зонами Бриллюэна, номера которых отличаются на единицу (рис. 52).

Число разрешенных значений волнового вектора k в каждой зоне

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

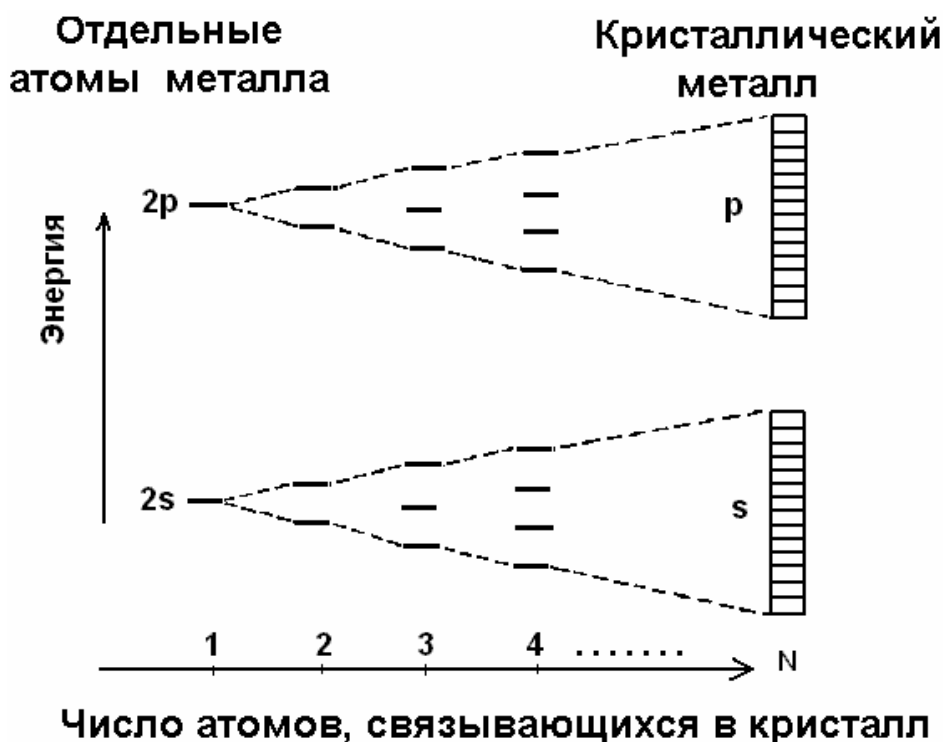


Рис. 54. Схема образования s - и p -зон в щелочных металлах

При абсолютном нуле электроны кристалла в основном состоянии последовательно занимают уровни, начиная с наименьшего по энергии уровня ($n_x = n_y = n_z = 0$) до некоторого граничного. Каждый энергетический уровень, вследствие принципа Паули, может быть занят двумя электронами с противоположными спинами. Высший энергетический уровень, заполненный электронами в твердом теле, называется *уровнем Ферми*, а его энергия – *энергией Ферми*. Симметрия обратной решетки кристалла в общем случае такова, что $k_x \neq k_y \neq k_z$, а число занятых электронных состояний с максимальными величинами k в разных кристаллах различно, поэтому говорят о поверхности Ферми, которая может иметь весьма сложный вид в k -пространстве. Примеры поверхности Ферми различных металлов показаны на рис. 55.



Рис. 55. Поверхности Ферми различных металлов

Электронные свойства твердых тел сильно зависят от их состава и химической связи. Соответственно, описание разных кристаллов существенно отличается. Можно выделить два предельных случая, которые типичны для металлов.

1) Валентные электроны находятся на внешних s - и p -орбиталях, кото-

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

2) Валентные электроны находятся на внутренних 3d-, 4d-, 5d- и 4f-электронных оболочках, размеры которых существенно меньше, чем внешних s- и p-орбиталей. Интерференция d- и f-орбиталей слабая и локализация d- и f-электронов сохраняется почти в той же степени, что и в атомах. В этом случае для описания волновых функций применяется приближение ЛКАО, которое в физике твердого тела называют приближением сильной связи. Это приближение хорошо описывает непереходные металлы с заполненными электронами внутренними d- и f-оболочками, а также переходные и редкоземельные металлы, проводимость которых обусловлена отсутствием энергетической щели между связывающими и разрыхляющими зонами или перекрытием зон.

Для расчета одноэлектронных волновых функций в кристаллах используют два основных метода.

- *Метод Хартри-Фока-Рутана.* Функции (62) используются как базисные, а периодические в кристаллической решетке функции $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ чаще всего представляют собой локализованные атомные орбитали (приближение сильной связи), которые строятся из гауссовых орбиталей. Из-за учета только обмена электронов и игнорирования мгновенной кулоновской корреляции электронов метод переоценивает ширину запрещенной зоны в 1,5-2 раза. Метод неприменим для расчета Ферми-поверхности металлов.

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

$$[-1/2\nabla^2 + V_N(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + V_{xc}] \varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k}) \varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (64)$$

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

Коэффициенты разложения $c_j(\mathbf{k})$ из (63) находят вариационным методом, используя один из перечисленных методов. В отличие от молекул система уравнений при этом решается для каждого разрешенного значения \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна. Волновые функции подчиняют таким граничным условиям, которые обеспечивают их тождественность на противоположных гранях элементарной ячейки. Используя свойства симметрии кристалла, число уравнений можно значительно уменьшить, но все же оно остается достаточно большим.

5.1.3. Зонная структура и свойства твердых тел

Итак, из-за периодичности кристаллической структуры, электроны в кристалле оказываются распределенными по энергетическим зонам (по-

лосам), состоящим из уровней энергии, отвечающих волновым функциям с разрешенными симметрией волновыми векторами. Свойства этих зон зависят от квантовых чисел образующих их электронов и от химической связи между атомами.

Хотя энергетические уровни в каждой зоне расположены довольно близко друг к другу, расстояния между ними на краях зоны меньше, чем в середине. Из-за этого плотность разрешенных уровней (число уровней в единичном интервале энергии) не одинакова по всей зоне: у краев зоны плотность выше. Поэтому важной характеристикой является функция $E(\mathbf{k})$, которая описывает закон дисперсии энергии внутри зоны Бриллюэна. Ее называют *структурой зоны (полосы)* и считают непрерывной. Распределение энергетических уровней в зоне характеризует плотность состояний:

$$g(E) = dN(E)/dE \quad (65)$$

Можно показать, что при 0 К $g(E) \sim \sqrt{E}$; при температурах, отличных от нуля, эта зависимость носит более сложный характер (рис. 56): распределение энергетических уровней в разных зонах различно, а функция $g(E)$ отлична от параболы. Интегрирование функции $g(E)$ по dE до уровня Ферми дает полное число занятых электронами кристаллических орбиталей N .

Разность между высшим и низшим энергетическими уровнями в зоне называют *шириной зоны* (рис. 56); она также характеризует *дисперсию* энергии. Ширина зоны определяется величиной взаимодействия между атомами в соседних ячейках и зависит от степени интерференции соответствующих АО. При возрастании расстояния между атомами ширина зоны уменьшается.

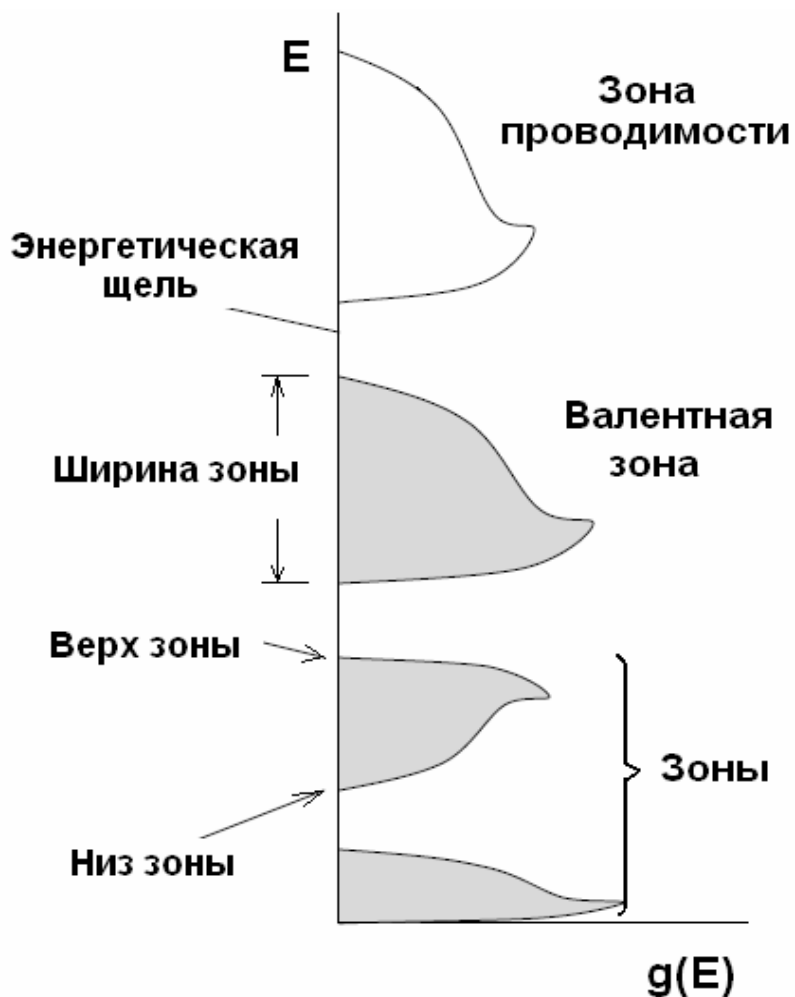


Рис. 56. Структура энергетических зон

Как отмечалось выше, максимально возможное число уровней в каждой энергетической зоне равно $M \cdot \sigma$. От того, как фактически заполнена валентная зона и какова ширина запрещенной зоны, зависят многие свойства кристаллических веществ. Рассмотрим их электрические свойства. По характеру электропроводности все вещества делятся на три основных класса: металлы, полупроводники и диэлектрики (рис. 57).

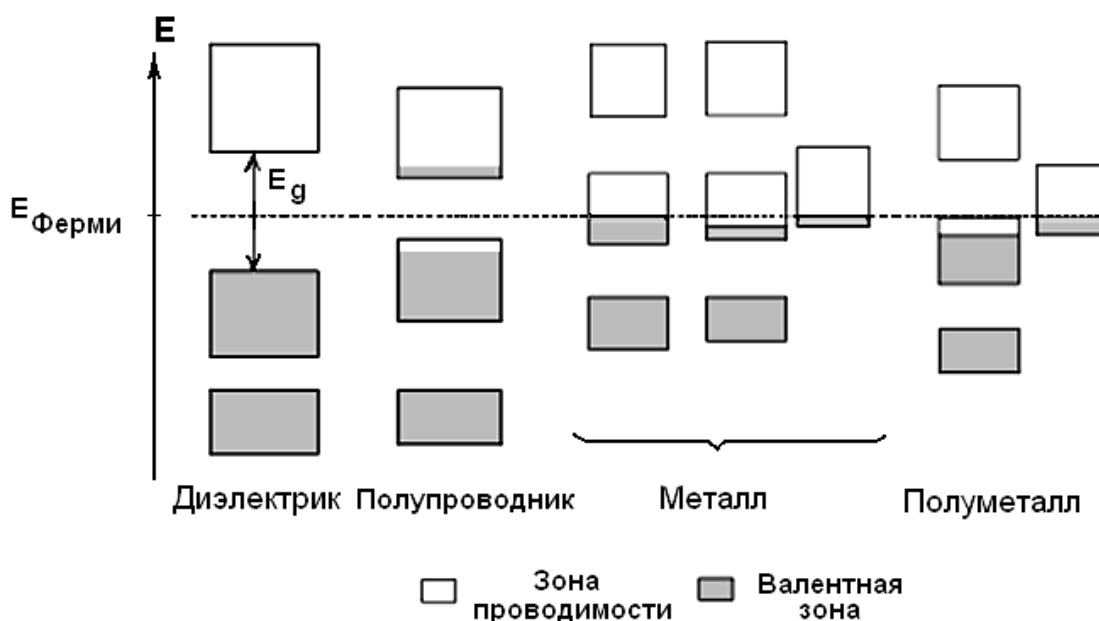


Рис. 57. Схема заполнения электронами валентных зон и зон проводимости в диэлектриках, полупроводниках, металлах и полуметаллах

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

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

3. Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g \leq 2$ эВ, то вещество называется полупроводником. У чистых полупроводников их собственная проводимость экспоненциально уменьшается при понижении температуры и обращается в нуль при 0 К. Следовательно, носители тока в собственных полупроводниках появляются только в результате термического возбуждения.

Некоторые атомы, имеющие по 5 валентных электронов (As, Sb, Bi), образуют в кристалле элементарные ячейки с двумя атомами. Десять валентных электронов в ячейке почти полностью заполняют 5 энергетических зон, причем одна из них перекрывается с 6-й зоной (рис. 57). Из-за этого валентная зона заполнена не полностью, а часть электронов смещена в зону проводимости. Такие вещества называются полуметаллами.

Различие в электрических свойствах твердых тел определяется, прежде всего, характером химической связи. Практически во всех одно- и двухатомных полупроводниках и диэлектриках связь носит ковалентный (Si, Ge) или полярно-ковалентный (GaAs, InSb) характер. Поэтому электронное распределение хорошо описывается локализованными молекулярными орбиталями. Таким образом, полупроводники и диэлектрики следует рассматривать в рамках модели сильной связи. В металлах валентные электроны в значительной степени делокализованы, и для них более подходит приближение слабой связи.

5.2. Кластерная модель

Часто (например, при расчетах нестехиометрических кристаллов) целесообразно рассчитать лишь некоторый многоатомный или молекулярный фрагмент кристалла – кластер. Основным методом, используемым для этой цели – метод Хартри-Фока. Наиболее часто для этой цели применяется его кластерная модификация, известная как X_α -метод. Кулоновское взаимодействие электронов в этом методе по-прежнему учитывается лишь в среднем, а обменный потенциал представляется в виде

$$V_x(r) = -3\alpha[(3/8\pi)\rho(r)]^{1/3} \quad 0,67 \leq \alpha \leq 1 \quad (66)$$

Размер кластера ограничивают сферой определенного радиуса, а каж-

дый атом кластера окружают сферой, радиус которой близок к атомному радиусу. Уравнения Хартри-Фока с обменным потенциалом вида (66) решают численно для каждого атомного фрагмента, используя значения α , наилучшим образом воспроизводящие атомные свойства. На границах между фрагментами орбитали «сшиваются», накладывая требование их непрерывности и конечности их производных.

Несмотря на кажущуюся излишнюю простоту, X_α -метод дает хорошее количественное описание локализованных состояний и поверхностных эффектов. Его можно применять и в расчетах зонной структуры твердых тел, используя метод «погруженного» кластера: при этом одноэлектронные функции раскладывают по базису, включающему как локализованные орбитали, так и функции Блоха. Такой подход успешно применяется для изучения химической связи в твердых телах, их магнитных свойств и др.

Кластерная модель легко допускает учет корреляции электронов, который может быть реализован как с помощью метода конфигурационного взаимодействия, так и в рамках теории возмущений Мёллера-Плессета. Время расчетов при этом заметно возрастает.