5. ELEKTRON U PERIODIČKOM POTENCIJALU

5.1. Blochov teorem

U Sommerfeldovom modelu elektroni se gibaju u pravokutnoj potencijalnoj jami.

Nije logično da se zanemaruje pravilni periodični potencijal pozitivnih iona $\rightarrow$ trebao bi imati utjecaj na elektronska stanja.

Prisjetimo se:

translacijski vektor rešetke: $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ $\quad n_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

vrijedi i $E_p(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = E_p(\mathbf{r})$ gdje je $E(\mathbf{r})$ potencijalna energija elektrona

Jednodimenzionalni model $L = Ga$

Gibanje elektrona opisuje valna funkcija $\Psi(x)$ koja mora zadovoljavati Schrödingerovu jednadžbu

$$\frac{d^2\psi}{d^2x} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - E_p(x)\right]\psi = 0$$

Vrijedi naravno $E_p(x+a) = E_p(x) \Rightarrow$ gustoća vjerojatnosti elektrona mora se ponašati kao potencijalna energija $\Rightarrow \left|\Psi(x+a)\right|^2 = \left|\Psi(x)\right|^2$

Ispunjeno jedino ako se vrijednosti valne funkcije razlikuju za fazni faktor $\Psi(x+a) = C\,\Psi(x)$; mora vrijediti $CC^* = 1$; primjerice $C = e^{i\varphi}$

Mora vrijediti $\Psi(x+L) = \Psi(x) \Rightarrow \Psi(x+Ga) = \Psi(x)$

Odnosno $\Psi(x+a) = e^{i\varphi}\ \Psi(x)$

$$\Psi(x+2a) = e^{i\varphi}\ \Psi(x+a) = e^{i\varphi} e^{i\varphi}\, \Psi(x) = e^{i2\varphi}\, \Psi(x)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\Psi(x+Ga) = e^{i\varphi G}\ \Psi(x) \quad \text{mora biti } e^{i\varphi G} = 1 \Rightarrow \varphi G = 2\pi n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

$$\text{znamo } kL = 2\pi n \Rightarrow \varphi L/a = kL \Rightarrow \varphi = ka$$

odnosno $\Psi(x+a) = e^{ika}\ \Psi(x)$

Rješenje potražimo u obliku $\Psi(x) = e^{ikx}\ u(x)$; u 3D: $\Psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{kr}}\ u(\boldsymbol{r})$

Blochov teorem (1928.g.)

gdje je $u(x)$ periodična funkcija, za koju vrijedi

$$\Psi(x+a) = e^{ik(x+a)}\ u(x+a)$$

$$e^{ika}\ \Psi(x) = e^{ikx} e^{ika}\, u(x+a)$$

$$e^{ika} e^{ikx}\ u(x) = e^{ikx} e^{ika}\, u(x+a) \Rightarrow u(x+a) = u(x); \text{ u3D } u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = u(\boldsymbol{r})$$

Valna funkcija Ψ nezavisnog elektrona u periodičnom potencijalu jednaka je umnošku ravnog vala $e^{i\boldsymbol{kr}}$ s periodičnom funkcjjom $u(\boldsymbol{r})$, koja mora zadovoljavati uvjet $u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = u(\boldsymbol{r})$.

Valna funkcija $\Psi(\boldsymbol{r})$ ima dakle dva faktora, ravni val $e^{i\boldsymbol{kr}}$ koji odgovara rješenjima u Sommerfeldovom modelu i periodični faktor $u(\boldsymbol{r})$ koji se ''brine'' o periodičnosti potencijala.

Zamjenom $k \rightarrow k+g$ ($g=2\pi n/a$) ne mijenja se fazni faktor

$e^{i(k+g)a} = e^{ika}$ $\Rightarrow$ za sve moguće vrijednosti faznog faktora dovoljno je uzeti k iz prve Brillouinove zone

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

Znamo od prije $k=2\pi n/L = 2\pi n/Ga$

$$-\frac{\pi}{a} \leq \frac{2\pi n}{Ga} \leq \frac{\pi}{a} \qquad \Rightarrow \qquad -\frac{G}{2} \leq n \leq \frac{G}{2}$$

Broj reduciranih valnih vektora jednak je broju kristalnih ćelija G (potvrđen rezultat iz dinamike kristalne rešetke)

Uvrstimo $\Psi(x) = e^{ikx}\, u(x)$ u Schr. jednadžbu

$$\frac{d^2\psi}{d^2x} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - E_p(x)\right]\psi = 0$$

dobiva se **(Izračunati: zad. br. 10)** diferencijalna jednadžba za *u(x):*

$$\frac{d^2u}{d^2x} + 2ik\frac{du}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_p(x)\right]u = 0$$

a) Konstantna potencijalna energija (Sommerfeldov model) $E_p=E_o \Rightarrow$
$u(x)$ = konst. i valna funkcija elektrona će biti ravni val $\Psi(x) = A\, e^{ikx}$;

$\Rightarrow$ energije elektrona $$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_o$$ je kontinuirana funkcija valnog vektora

b) Periodična potencijalna energija $\Rightarrow$ neke vrijednosti energije elektrona su pridružene kompleksnim valnim vektorima

$$k = k_1 + ik_2$$

uvrstimo u $\Psi(x+a) = e^{ika}\, \Psi(x) \Rightarrow$ $$\psi(x+a) = e^{iak_1 - ak_2}\psi(x)$$

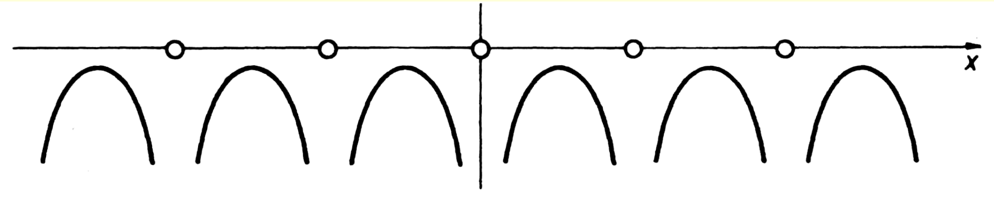
$\Rightarrow$ *za gustoću vjerojatnosti elektrona* $$|\psi(x)|^2 = \psi\psi^*$$

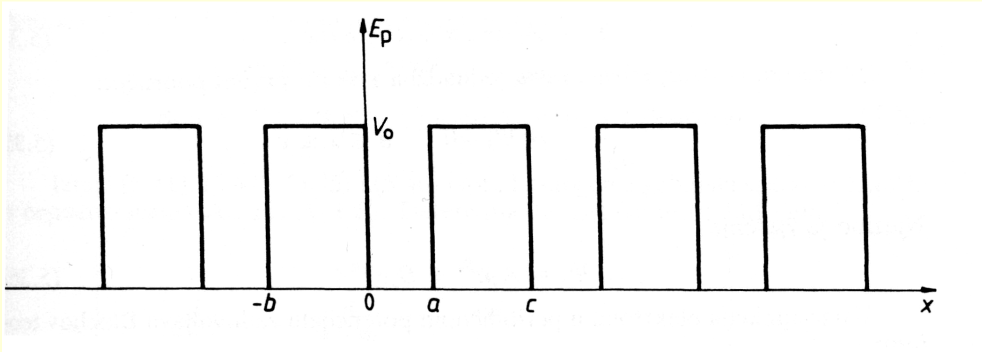
$$|\psi(x+a)|^2 = e^{-2ak_2}|\psi(x)|^2$$

Za $k_2 \neq 0$ gustoča vjerojatnosti elektrona u ekvivalentnim točkama kristalne rešetke bila bi $\neq 0$. Takav se val ne može širiti kristalnom rešetkom $\rightarrow$ pripadne vrijednosti valnog vektora nisu dozvoljene.
Energijski spektar elektrona u periodičnom potencijalu sastoji se iz dozvoljenih (zone ili vrpce) i zabranjenih područja (energijski procijepi).

5.2. Kronig-Penneyev model; 5.3.Energija elektrona u čvrstim tijelima

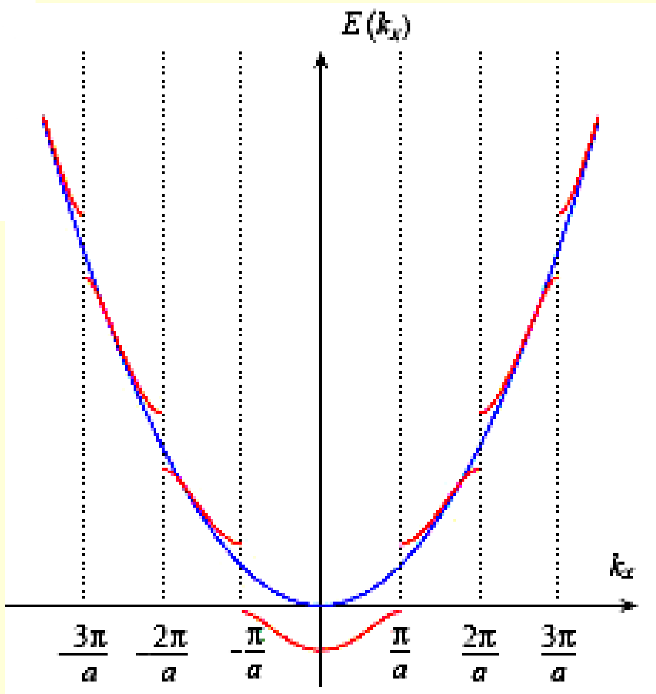
Ako potencijalnu energiju elektrona u kristalu zamijenimo s pravokutnicima dobivamo t.z. Kronig-Penneyev model



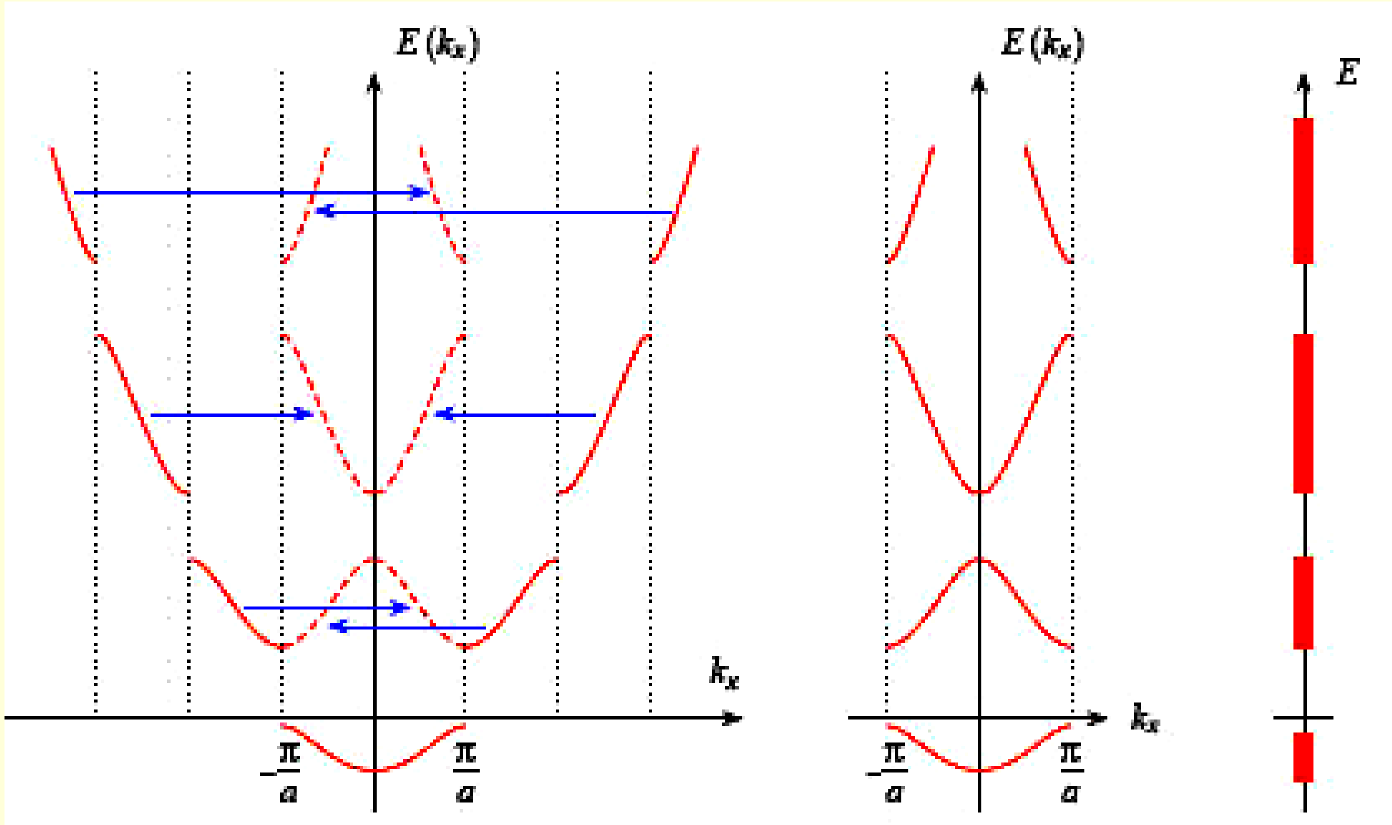


Rješavanjem Schr. jednadžbe u tom modelu dobivaju se energijski procijepi za vrijednosti valnog vektora $k=m\pi/a$; n =0,$\pm$1,$\pm$2,… (te vrijednosti valnih vektora odgovaraju rubovima Brillouinove zone).

Širina svake zone je $2\pi/a$, a broj valnih vektora jednaka je broju kristalnih ćelija *G.*



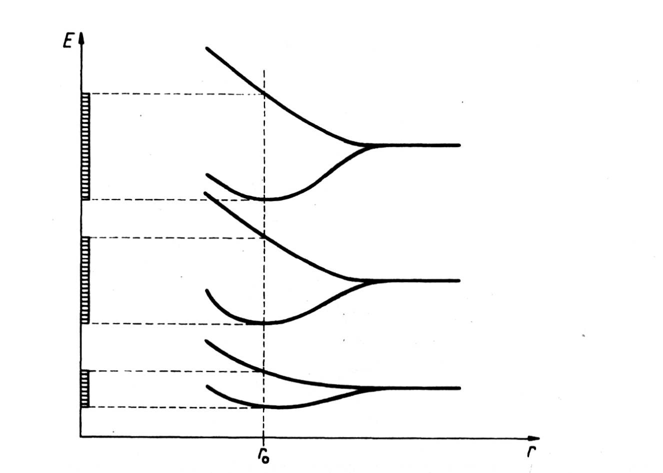
Energije iz viših Brillouinovih zona možemo svesti na prvu zonu translacijom pojedinih segmenata energijske krivulje za 2πn/*a* duž osi apscise.



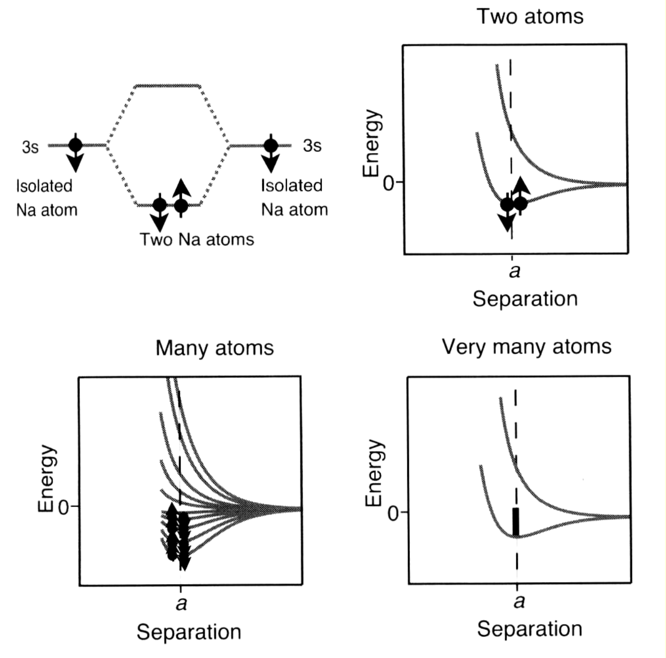
Širina zone raste s pojačanjem elektronskog međudjelovanja (od nižih zona prema višim). Koliko elektrona se može smjestiti u jednu B. zonu.

Prema Paulijevom principu u svakom kvantnom stanju mogu biti dva elektrona ($e\uparrow$, $e\downarrow$). Broj reduciranih valnih vektora = broju kristalnih ćelija G $\Rightarrow$ 2G elektrona.

Približavanjem atoma i formiranjem čvrstog tijela dolazi do međudjelovanja elektrona vanjskih kvantnih stanja te se inače diskretni energijski atomski nivoi pretvaraju u energijske zone koje su to šire što je jače međuelektronsko djelovanje.



Širina energijskih zona u čvrstom tijelu u ovisnosti o razmaku između susjednih atoma



Jako proširene energijske zone mogu se prekrivati!!!.(hibridne zone)

Pri prijelazu u čvrsto tijelo svako orbitalno kvantno stanje transformira se u Brillouinovu zonu sa 2G kvantnih stanja.

Atomski energijski *s*-nivo širi se u jednu B. zonu sa 2*G* kvantnih stanja, *p*-nivo u 3 B. zone sa 6*G* kvantnih stanja, *d*-nivo u 5 B. zona s 10G kvantnih stanja, itd.

5.4. Efektivna masa

Grupna brzina valova $\vec{v} = \frac{d\omega}{d\vec{k}}$ također $dE = \hbar d\omega$ $\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{d\vec{k}}$

Energija elektrona (zbroj kinetičke i konstantne potencijalne)

$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + E_o$ invarijantna je prema zamjeni $\vec{k} = -\vec{k}$ $\Rightarrow$ $E(-\vec{k}) = E(\vec{k})$

Derivacijom simetrične funkcije nastaje antisimetrična funkcija $\Rightarrow$

$\vec{v} = \hbar \frac{\vec{k}}{m}$ $\vec{v}(-\vec{k}) = -\vec{v}(\vec{k})$

$\Rightarrow$ brzina nije invarijantna prema zamjeni $\vec{k} = -\vec{k}$

Pod djelovanjem vanjske sile $e\vec{F}$ elektron se pomakne u vremenu d*t* za $d\vec{r} = \vec{v}dt$ te se elektronska energija promijeni za

$$dE = -e\vec{F}d\vec{r} = -e\vec{F}\vec{v}dt$$

Radi jednostavnosti nastavimo raditi u jednoj dimenziji

Radi jednostavnosti nastavimo raditi u jednoj dimenziji

Energija je funkcija valnog vektora $\Rightarrow$ beskonačno malu promjenu možemo izraziti $dE = \frac{dE}{dk} dk$ imali smo $dE = -e\vec{F} d\vec{r} = -e\vec{F}\vec{v} dt$

Izjednačimo desne strane i uvrstimo $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}}$ $\Rightarrow$ $\frac{dE}{dk} dk = -eF \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt$

$$\Rightarrow \quad \frac{dk}{dt} = -\frac{eF}{\hbar}$$

Ubrzanje

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{d^2 k^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \left(-\frac{eF}{\hbar}\right) \Rightarrow$$

$$a = -\frac{e}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F$$ prema New. zakonu $$a = -\frac{eF}{m}$$

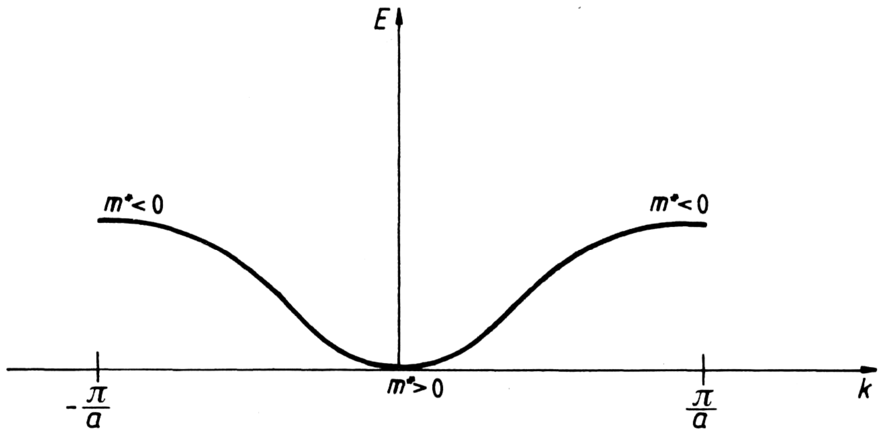
uspoređenjem $\Rightarrow$ $m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$ odnosno $\frac{d^2 E}{d^2 k^2} = \frac{\hbar^2}{m^*}$

m* je efektivna elektronska masa

Prema relaciji

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

vrijednost efektivne mase obrnuto je proporcionalna sa zakrivljenošću energijske plohe



Ovisnost efektivne mase elektrona o položaju kvantnog stanja u prvoj Brillouinovoj zoni

U blizini minimuma (dno vrpce) 2. derivacija je pozitivna $\Rightarrow$ *m* > 0*

U blizini maksimuma *(*vrh vrpce*) 2.* derivacija je negativna $\Rightarrow$ *m* < 0,* znači elektron se ponaša kao čestica negativne mase!!

Po apsolutnom iznosu ako je zakrivljenost krivulje mala iznos efektivne masa je velik, dok je na mjestima velike zakrivljenosti efektivna masa mala.

5.5. Šupljina u energijskoj zoni

U sasvim popunjenoj vrpci, ni jedan čestica (elektron) ne može mijenjati svoje kvantno stanje pod utjecajem vanjskog polja ‘’jer su sva mjesta popunjena’’. Takve vrpce, sasvim popunjene ili sasvim prazne, slabo utječu na fizikalna svojstva kristala. Najveći utjecaj imaju djelomično popunjene vrpce.

Za potpuno popunjenu vrpcu vrijedi $\sum_i \vec{k}_i = 0$

Izvadimo elektron valnog vektora $\vec{k}_e$ iz vrpce

$$\sum_{i \neq e} \vec{k}_i = \sum_{i \neq e} \vec{k}_i + \vec{k}_e - \vec{k}_e = \sum_i \vec{k}_i - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$$

Prazno stanje se ponaša kao popunjeno stanje ali sa česticom suprotnog predznaka. Takvu ‘’kvazi česticu’’ zovemo **šupljina** (‘’hole’’- *h*).

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$$

U vanjskom električnom polju, promjena elektronskog valnog vektora je

$$\frac{d\vec{k}_e}{dt} = -\frac{e\vec{F}}{\hbar} \quad \text{zamjenom} \quad \vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad \Rightarrow \quad \frac{d\vec{k}_h}{dt} = \frac{e\vec{F}}{\hbar}$$

odnosno $e_h = e$; šupljina se ponaša kao kvazičestica pozitivnog naboja

$$dE_e = -e\vec{F}d\vec{r} \quad \text{zamjenom} \quad \vec{k}_h = -\vec{k}_e \Rightarrow dE_h = e\vec{F}d\vec{r} \quad \Rightarrow \quad E_h = -E_e$$

Energija šupljine suprotnog je predznaka od energije elektrona

$$\vec{v}_e = \frac{1}{\hbar}\frac{dE_e}{d\vec{k}_e} \quad \text{zamjenom} \quad \vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad \text{i} \quad E_h = -E_e \quad \Rightarrow \vec{v}_h = \frac{1}{\hbar}\frac{dE_h}{d\vec{k}_h}$$

Brzina šupljine jednaka je brzini elektrona

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E_e}{dk_e^2}} \quad \text{zamjenom} \quad \vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad \text{i} \quad E_h = -E_e \quad \Rightarrow \quad m_h^* = -\frac{\hbar^2}{\frac{d^2E_h}{dk_h^2}}$$

$$\Rightarrow$$

$$m_h^* = -m_e^*$$

U zadanom kvantnom stanju izraz za efektivnu masu šupljine dobivamo iz izraza za efektivnu masu elektrona promjenom predznaka.

Ubrzanje: $\vec{a}_e = -\dfrac{e\vec{F}}{m_e^*}$ zamjenom $m_h^* = -m_e^*$ i $e_h = -e$

slijedi $\vec{a}_e = \vec{a}_h$

VAŽNO! Svako kvantno stanje u energijskoj zoni popunjeno je bilo elektronom bilo šupljinom.

Ako je u vrpci (zoni) samo mali broj stanja nepopunjen, tada je prikladnije promatrati gibanje šupljina umjesto elektrona.

5.6. Gustoća stanja u energijskoj zoni

Pri **dnu vrpce** energija elektrona je približno jednaka $E \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + E_o \Rightarrow$

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m^*\left[E(k) - E_o\right]}$$

U Somm. modelu je izveden izraz za gustoću stanja $g(E) = \frac{k^2}{\pi^2 \frac{dE}{dk}}$ $\quad g(E) = \frac{m\sqrt{2mE}}{\pi^2\hbar^3}$

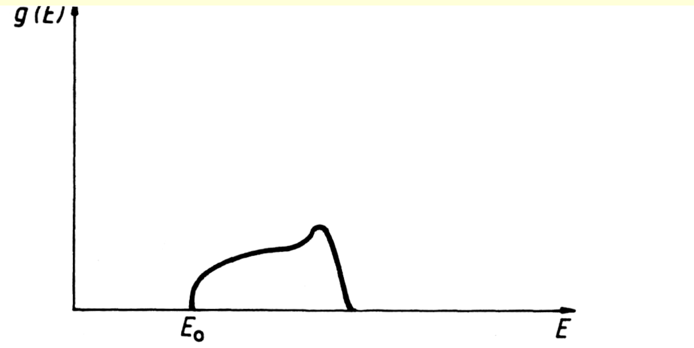
$$\frac{dE}{dk} \approx \frac{2k\hbar^2}{2m^*}\frac{k}{k} \Rightarrow \frac{k^2}{\frac{dE}{dk}} = \frac{m^* k}{\hbar^2} \Rightarrow g(E) \approx \frac{m^*}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m^*\left[E(k) - E_o\right]}$$

Suštinski isti rezultat kao za česticu (elektron) u konstantnom potencijalu osim zamjene E s E-E_o i m s m^*.

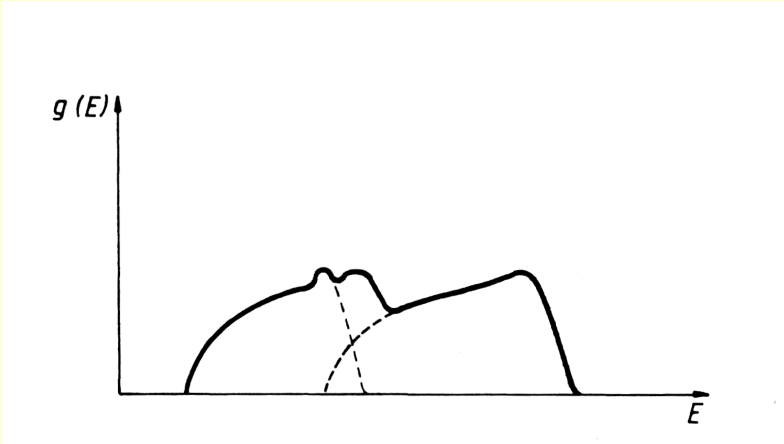
Pri **vrhu vrpce** (m^*<0) i gustoća stanja

$$E \approx E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \qquad g(E) \approx \frac{\left|m^*\right|}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m^*\left[E_1 - E(k)\right]}$$

Između vrha i dna vrpce gustoća stanja može imati ''čudno'' ponašanje, što ovisi o vrsti materijala (kristala).



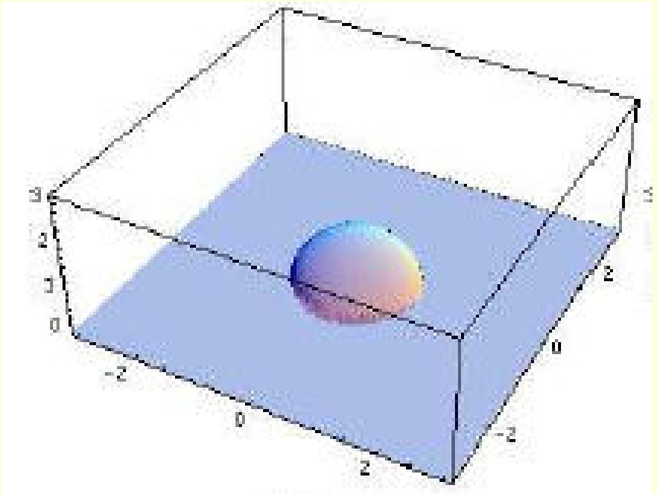
Shematski prikaz ovisnosti gustoće stanja u zoni o energiji

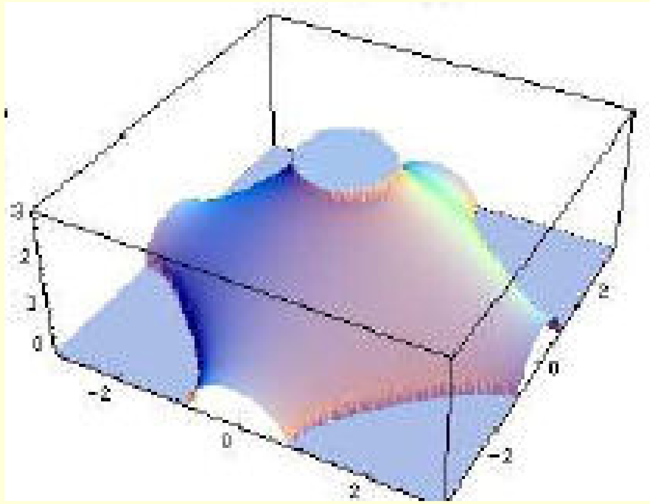


Vrpce se ponekad mogu i prekrivati (**hibridna zona**). Rezultantna gustoća stanja jednaka je zbroju obiju energijskih zona.

U 3D prostoru valnih brojeva možemo zamisliti površinu koja razdvaja prazna kvantna stanja od popunjenih. Zove se **Fermijeva površina.**

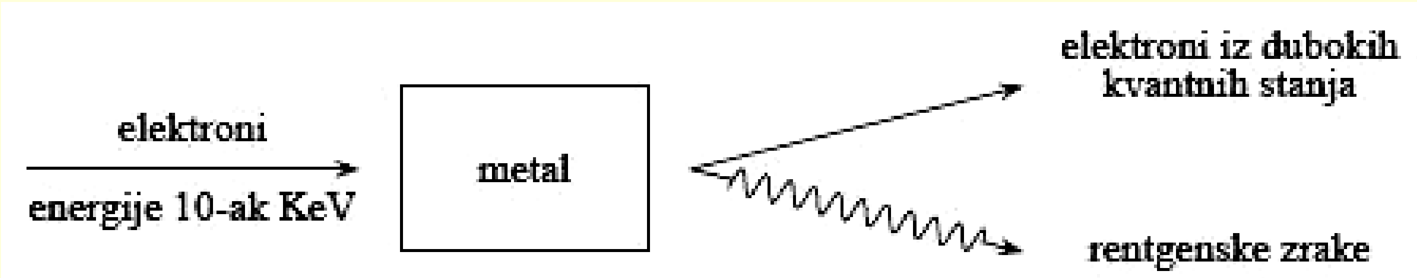
Fermijeva površina, koja u Sommerfeldovom modelu ima oblik sfere, može imati vrlo kompliciranu strukturu u realnim metalima.





5.7. Rendgenski spektar metala

Bombardiramo li metal elektronima energije desetaka keV-ioniziraju se unutrašnje energijske zone i na ispražnjena mjesta prelaze elektroni iz viših energijskih vrpci/zona emitirajući pri tom rendgenske zrake čija valna duljina ovisi o širini energijskih zona.



Rendgenski spektar atoma ⇒

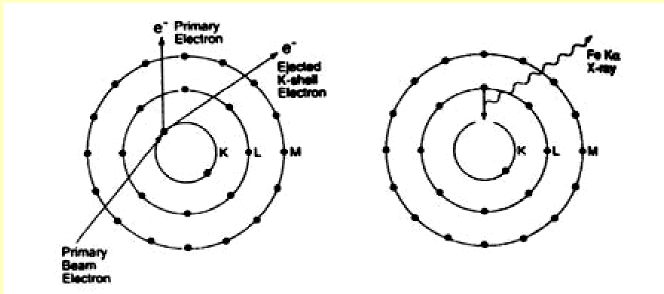
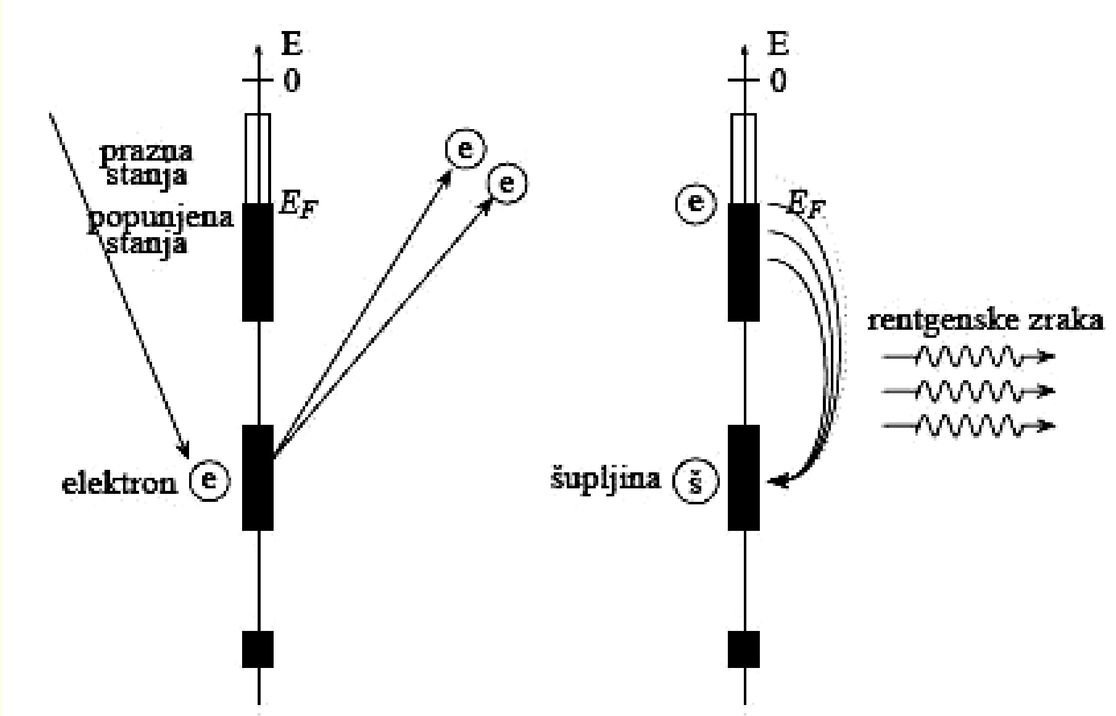


Figure 4-3. Production of characteristic x-radiation from an Fe atom. Transfer of energy of the primary beam electron (E_0) to a K-shell electron of Fe causes the K-shell electron to be ejected, leaving the Fe atom ionized. Replacement of the K-shell electron by an L-shell electron can give rise to a photon of x-radiation of energy E_L-E_K, labeled FeK_α (after Potts, 1987).



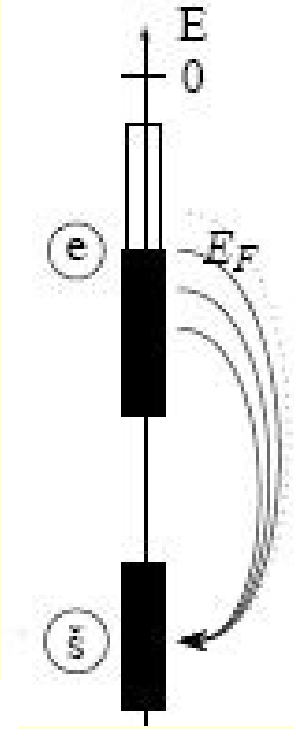
Visokoenergijski elektron izbija elektron iz dubokih energijskih stanja i ostavlja šupljinu.

Elektroni iz viših kvantnih stanja popunjavaju šupljinu i zrače EM (rendgenski) val.

Frekvencija emitiranih rendgenskih zraka je $\omega = \dfrac{E_{elektrona} - E_{šupljine}}{\hbar}$

Iz širine vrpce, koja je jednaka Fermijevoj energiji moguće je odrediti efektivnu masu (uspoređujući s Sommerfeldovim modelom).

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 ZN\right)^{2/3}$$ Sommerfeldov model



Eksperimentalno mjerimo E_F- $E_o \equiv E_F$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(3\pi^2 ZN\right)^{2/3}$$

Može se izračunati $m^* \approx$ jednak masi slobodnog elektrona

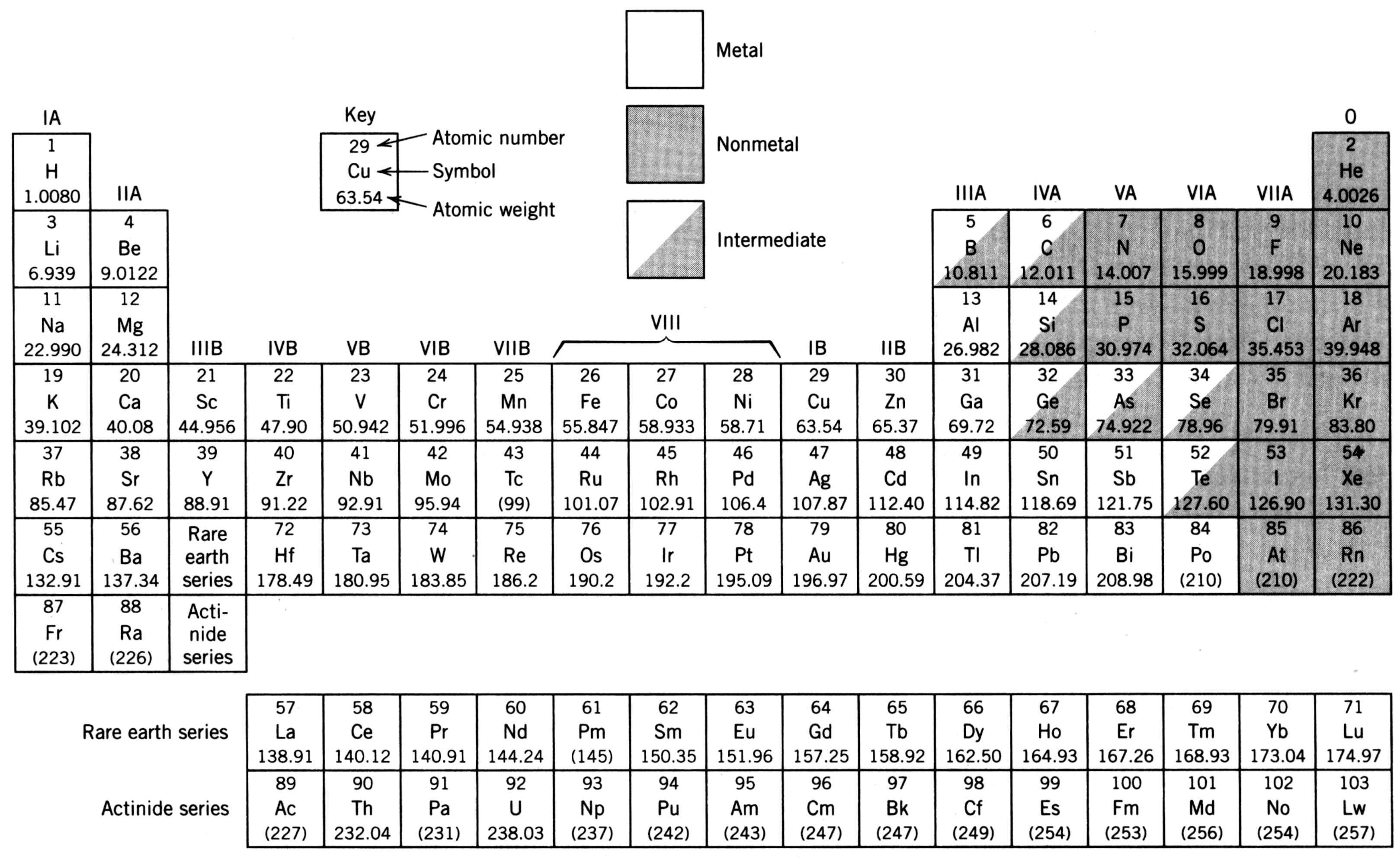
	Li	Na	K	Cu	Be	Mg	Ca	Zn	Al
E_F - E_0 (eV)	3,7	2,5	1,9	7,0	13,8	6,2	3,0	11,0	11,8
E_F (SM)	4,9	3,2	2,1	7,0	14,6	7,3	4,7	9,5	11,9
$\frac{m^*}{m}$	1,3	1,5	1,1	1,0	1,1	1,2	1,6	0,8	1,0

5.8. Električna svojstva kristala

Podjela prema električnim svojstvima: **metali, poluvodiči, izolatori**

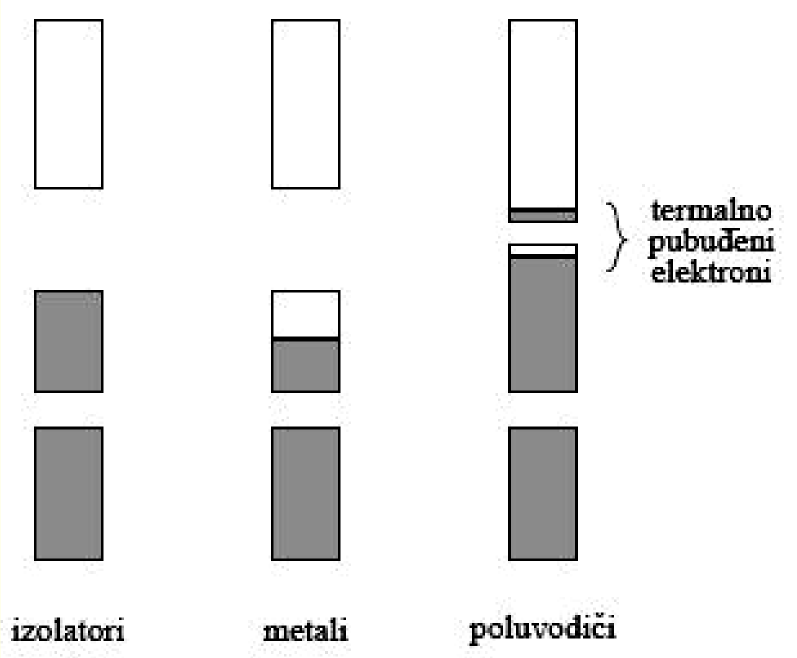
Metali: s padom temperature otpor teži prema nuli, no uvijek je >0 uslijed defekata; iznad sobne otpor raste ≈ linearno s *T* ($\rho_{sobna} \approx 10^7\ \Omega^{-1}m^{-1}$). Više od pola elemenata pokazuje metalno stanje (Ag: $6.21 \times 10^7\ \Omega^{-1}m^{-1}$: W $1.8 \times 10^7\ \Omega^{-1}m^{-1}$)

Izolatori: na niskim temperaturama praktički beskonačan otpor; na visokim može protjecati vrlo slaba struja. Ako struja počinje protjecati već oko sobne temperature, takve izolatore nazivamo **poluvodičima** ($10^{-18}\ \Omega^{-1}m^{-1} < \rho_{sobna} < 10^{-6}\ \Omega^{-1}m^{-1}$). Otpor pada eksponencijalno s T.



Klasičnom teorijom kao i kvantnom Sommerfeldovom teorijom konstantnog potencijala nije moguće objasniti navedeno električno ponašanje. Možemo jedino pomoću popunjenosti vrpci/zona.

Gustoća struje: $\vec{j} = -e \sum_{s\vec{k}} \vec{v}(\vec{k})\rho(\vec{k})$



Energija i funkcija raspodjele su simetrične funkcije, dok je brzina antisimetrična $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$

$$\rho(\vec{k}) = \rho(-\vec{k}) \qquad \vec{v}(\vec{k}) = -\vec{v}(-\vec{k})$$

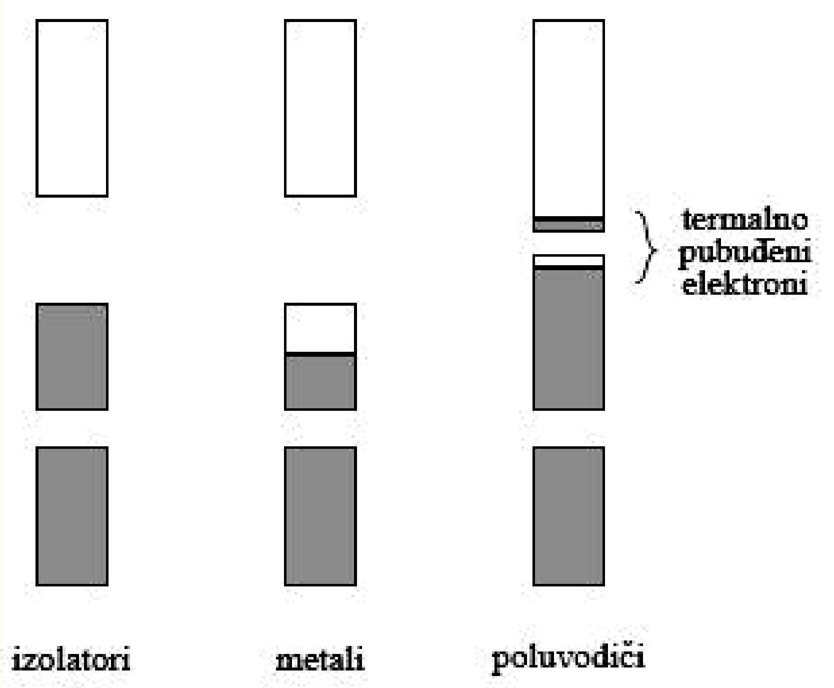
tako da zamjenom $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$
struja mijenja predznak.

U odsutnosti vanjskog električnog polja, elektroni su ravnomjerno raspodijeljeni po stanjima, brzine +***v*** i – ***v*** jednako su vjerojatne pa je rezultantna struja jednaka nuli.

Stvari se primjenom vanjskog električnog polja ne mijenjaju u popunjenim vrpcama jer elektroni mogu samo zamjenjivati svoja kvantna stanja i raspodjela elektronskih brzina ostaje simetrična (**izolatori**).

U nepopunjenim vrpcama, vanjsko polje povećat će energiju nekih elektrona, raspodjela elektrona po kvantnim stanjima postaje asimetrična i gibanje asimetrično raspoređenih elektrona proizvest će električnu struju (**metali**).

U kojim kristalima ćemo imati potpuno, a u kojima djelomično popunjene vrpce?
Na T=0 K, elektroni će potpuno popunjavati redom sve niže energijske zone. Jedino najviša zona (valentna) može biti potpuno ili samo djelomično popunjena.
Sjetimo se: Broj kvantnih stanja u B. zoni je 2x veći od broja ćelija (G).
Primjer Na^{11}: jedanaesti $3s^1$ valentni elektron od svih N atoma nalazi se u valentnoj zoni gdje ima $2N$ kvantnih stanja. Znači $3s^1$ elektroni mogu popuniti samo pola vrpce (jednovalentni alkalijski i plemeniti metali; Li, Na, K, Rb, Cs; Cu Ag, Au).
Vrijedi i za tri valentne elemente kao Al.



Elementi s parnim brojem valentnih elektrona (primjerice 4-valentni Ge, Si, dijamant.) trebali bi biti izolatori (nužan uvjet ili ne mora biti dovoljan). No povišenjem temperature Si i Ge postaju vodiči (poluvodiči) a dijamant ostaje izolator. Razlog je širina procijepa iznad valentne zone (Si 1,11 eV; Ge 0,663 eV; dijamant 5,5 eV). Smatra se da je izolator element ili spoj koji ima procijep veći od 5 eV. Tipiči poluvodiči imaju procijep oko 1 eV. Materijali s procijepom između 1.5 eV< procijep<5 eV, niti su dobri poluvodiči ni dobri izolatori.
Dvovalentni Be, Mg, Ca, Zn, Cd,.. ne bi smjeli voditi struju, no spadaju u grupu t.z. slabih vodiča. Primjerice kod Mg^{12} puna 3s zona i prazna 3p zona se prekrivaju (hibridna zona) što omogućava manjem dijelu elektrona da vode struju.