

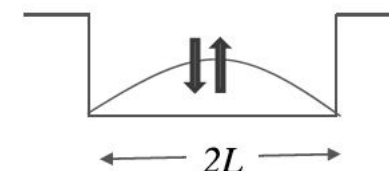
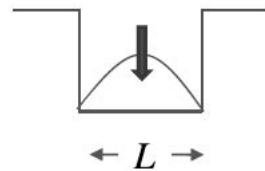
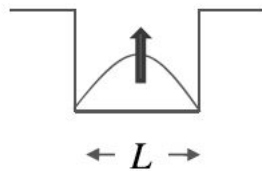
Физика твердого тела

А.А. Богданов

Почему существуют кристаллы?

- **Ответ:** это выгодно с точки зрения энергии

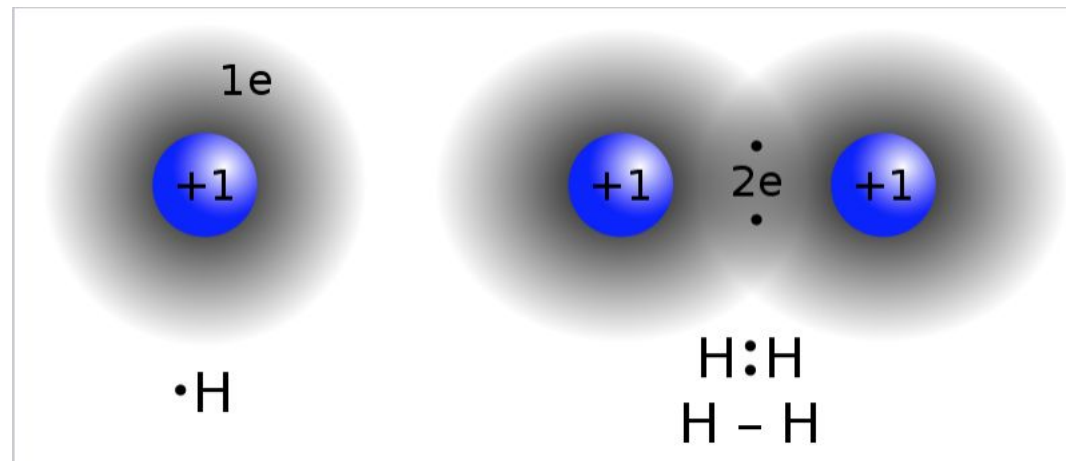
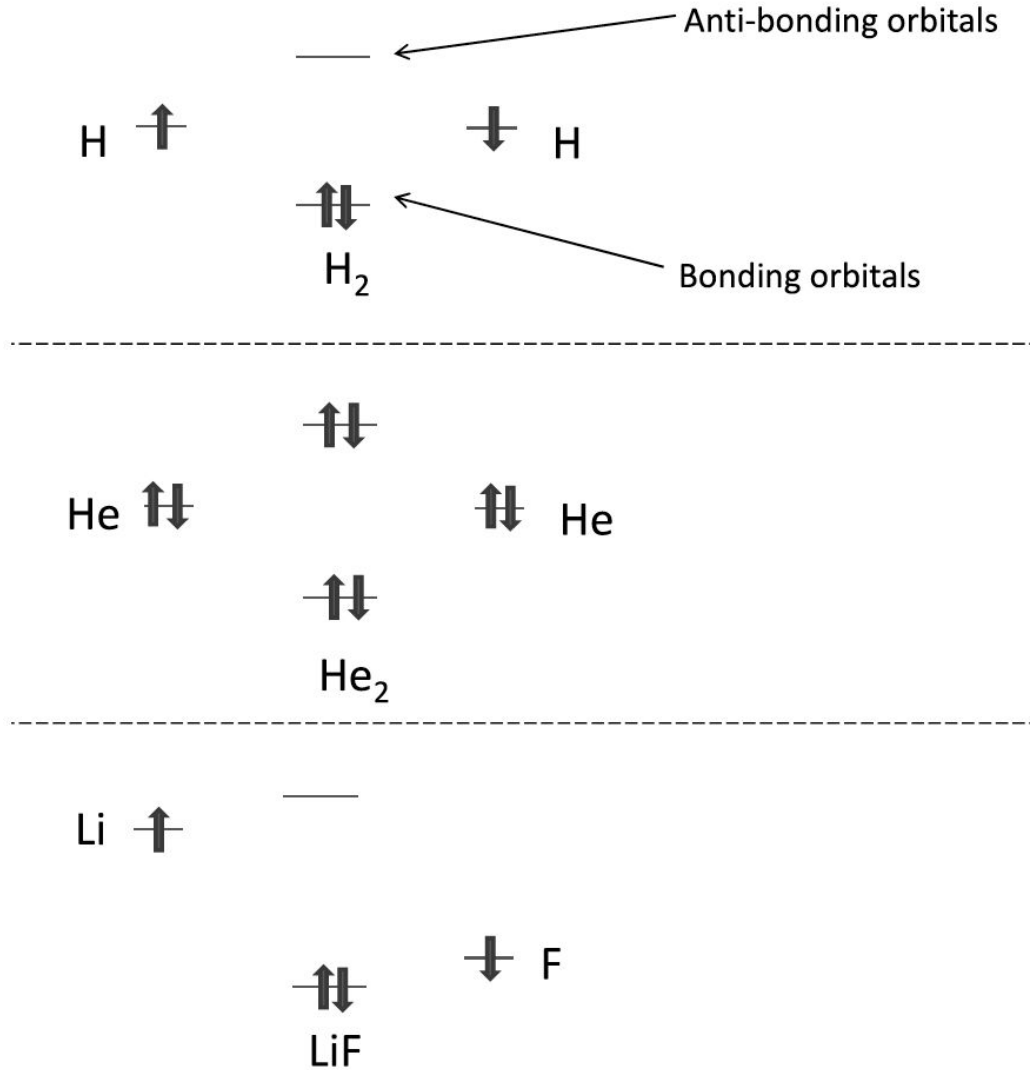
Сравним полные энергии в этих двух случаях



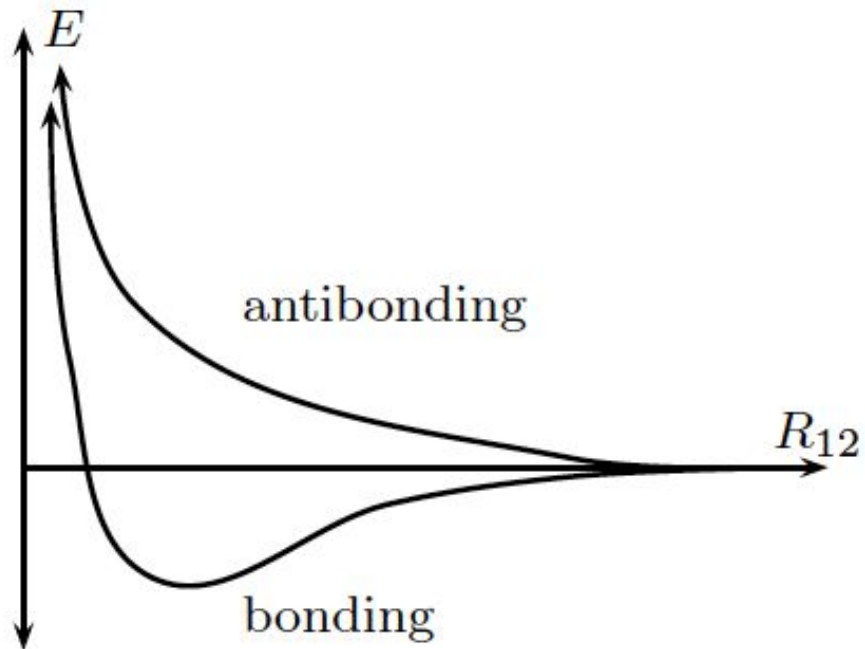
А как же кулоновское взаимодействие?

Ковалентная связь

(от лат. *co* — «совместно» и *vales* — «имеющий силу») — химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных (находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков.



Метод линейно комбинации атомных орбиталей (двухуровневая модель)



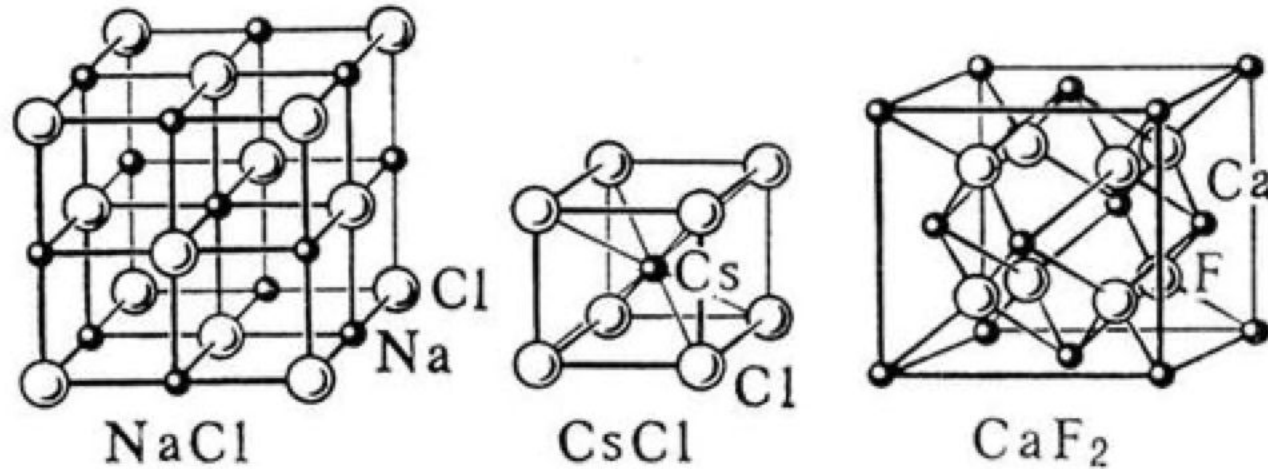
Вычислим энергию электрона как функцию расстояния между ядрами

Ковалентная связь характеризуется направленными связями (полупроводники и диэлектрики).

Кристаллы с ковалентной связью достаточно жесткие и плохо растворимы в полярных жидкостях

Ионная связь

- Предельные случаи ковалентной полярной связи
- Выигрыш в энергии получается, если сродство одного атома (B) больше энергии ионизации другого (A) [+ энергия кулоновского взаимодействия]



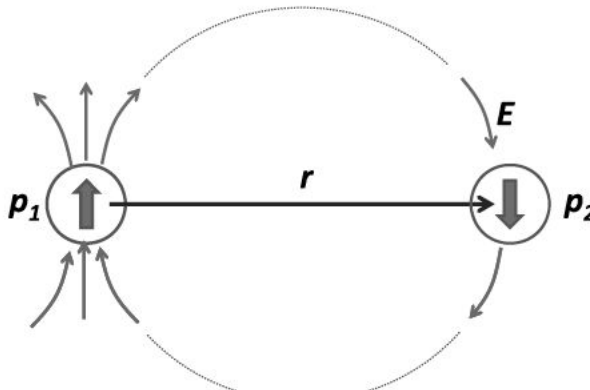
Металлическая связь

- Подобна ковалентной
- Отличие в том, что электроны делокализованы
- "Электроны выступают в роли клея"
- В отличие от ковалентной связи такая связь не направлена

Сила Ван-дер-Ваальса (межмолекулярное взаимодействие)

- Строго говоря, эта связь не химическая
- Взаимодействие вызвано диполь-дипольным взаимодействием

- инертные газы и молекулы

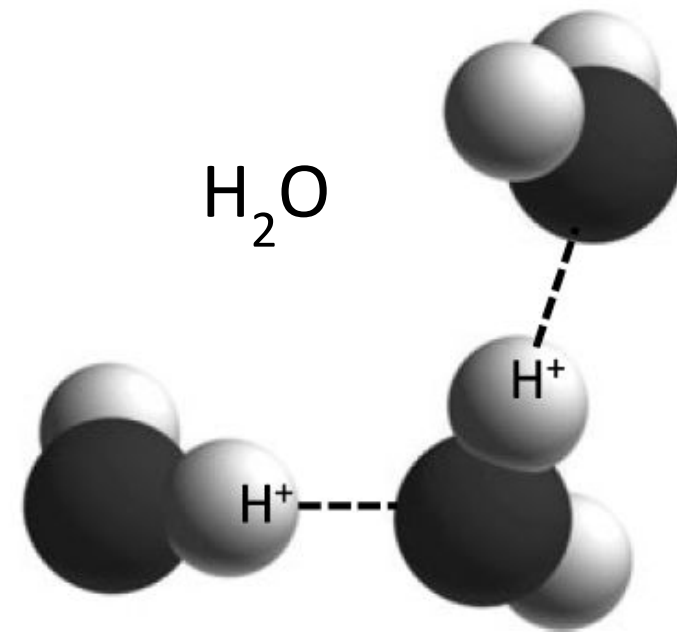
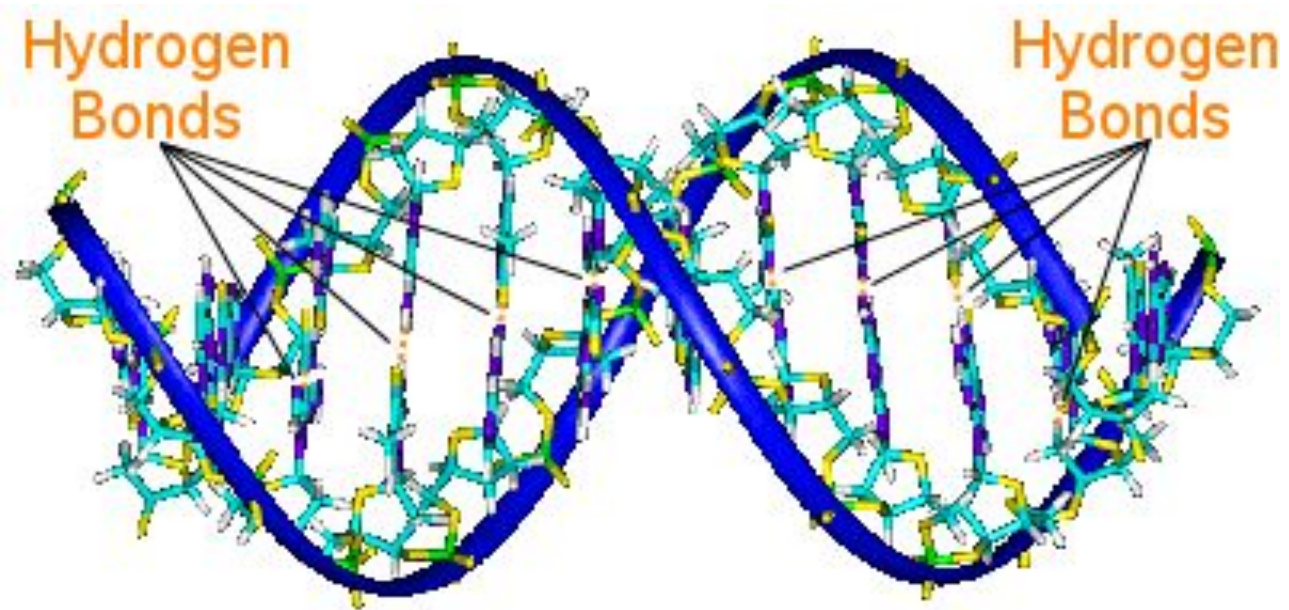

$$E = -\nabla\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}}{r^3}$$

Найдем энергию взаимодействия

- Молекулярные кристаллы: непрочные, низкая температура плавления и возгонки (O_2, N_2)
- Электроны не обобществляются между атомами

Водородная связь

- Размер имеет значение!
- Молекулы ДНК



Type of Bonding	Description	Typical of which compounds	Typical Properties
Ionic	Electron is transferred from one atom to another, and the resulting ions attract each other.	Binary compounds made of constituents with very different electronegativity: e.g., group I–VII compounds such as NaCl.	<ul style="list-style-type: none"> • Hard, very brittle • High melting temperature • Electrical insulator • Water soluble
Covalent	Electron is shared between two atoms forming a bond. Energy lowered by delocalization of wavefunction.	Compounds made of constituents with similar electronegativities (e.g., III–V compounds such as GaAs), or solids made of one element only such as diamond (C).	<ul style="list-style-type: none"> • Very hard (brittle) • High melting temperature • Electrical insulators or semiconductors
Metallic	Electrons are delocalized throughout the solid forming a glue between positive ions.	Metals. Left and middle of periodic table.	<ul style="list-style-type: none"> • Ductile, malleable (due to non-directional nature of bond). Can be hardened by adding certain impurities. • Lower melting temperature • Good electrical and thermal conductors
Molecular (van der Waals, fluctuating dipole)	No transfer of electrons. Dipole moments on constituents align to cause attraction. Bonding strength increases with size of molecule or polarity of constituent.	Noble gas solids, solids made of non-polar (or slightly polar) molecules binding to each other (wax).	<ul style="list-style-type: none"> • Soft, weak • Low melting temperature • Electrical insulators
Hydrogen	Involves hydrogen ion bound to one atom but still attracted to another. Special case because H is so small.	Important in organic and biological materials. Holds together ice.	<ul style="list-style-type: none"> • Weak bond (stronger than vdW though) • Important for maintaining shape of DNA and proteins

Table 6.1 Types of bonds. This table should be thought of as providing rough rules. Many materials show characteristics intermediate between two (or more!) classes. Chemists often subdivide each of these classes even further.

Металлы, изоляторы, полупроводники

Зонная структура твердых тел

- Периодичность потенциала приводит к появлению зон
- Приближение Борна-Оппенгеймера:
рассматриваем движение ядер и электронов независимо в силу малого параметра отношение масс

$$m_e/M \sim 10^{-3}$$

- Одноэлектронное приближение (нужен эффективный самосогласованный потенциал)

$$\Psi(\underbrace{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots}_{10^{23} \text{ variables}}) \implies \Psi(\mathbf{r}_1) \text{ and } V(\mathbf{r})$$

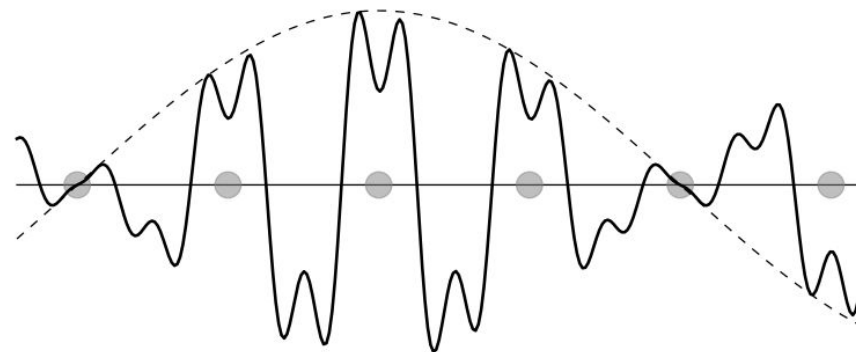
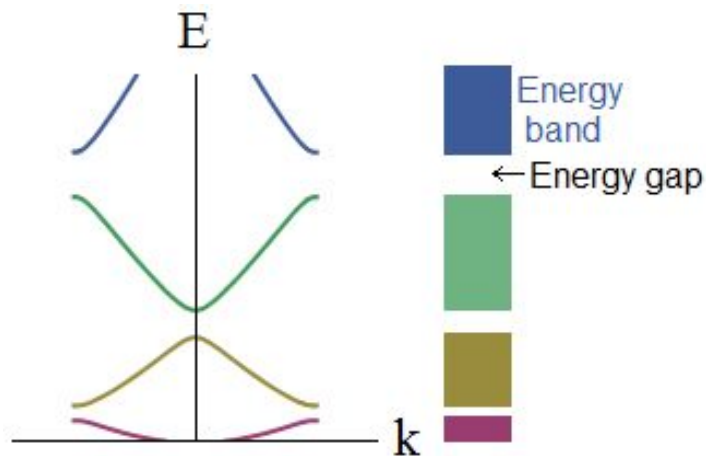
Зонная структура твердых тел

- В одноэлектронном приближении

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

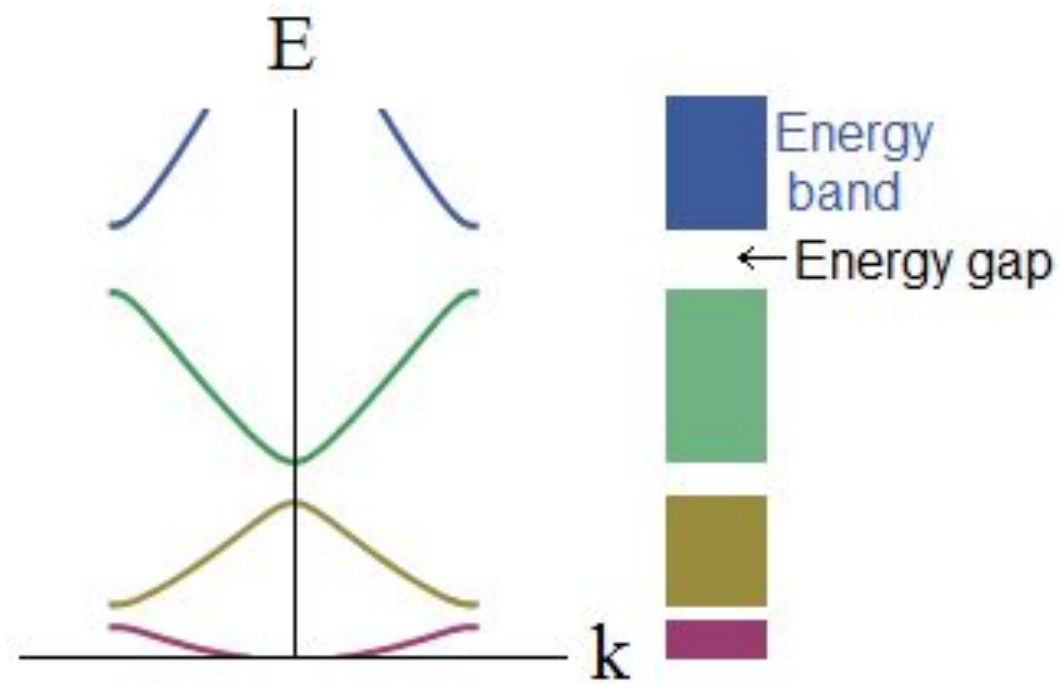
- Получаем зонную структуру и волновые функции

$$E = E_n(\mathbf{k}) \quad \text{and} \quad \Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$



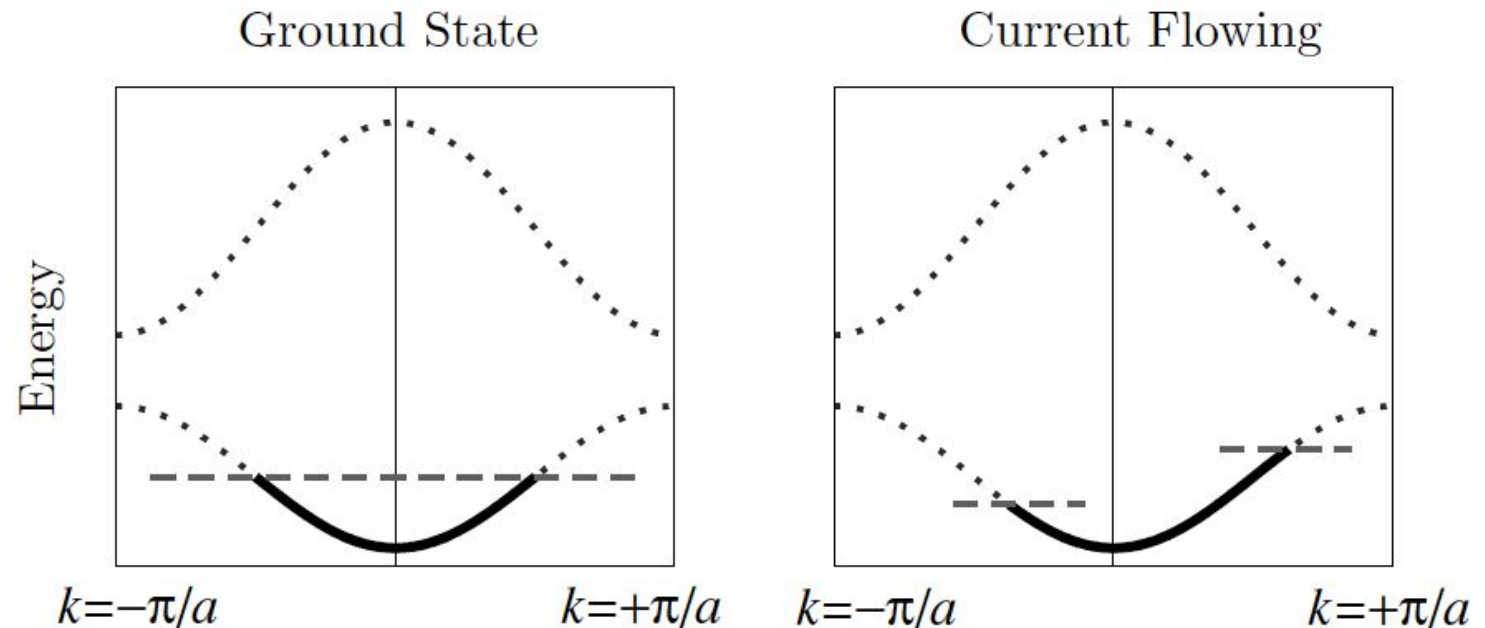
Структура энергетических зон кристаллов

- Заселенность энергетических зон определяет электронные, тепловые и оптические свойства кристаллов



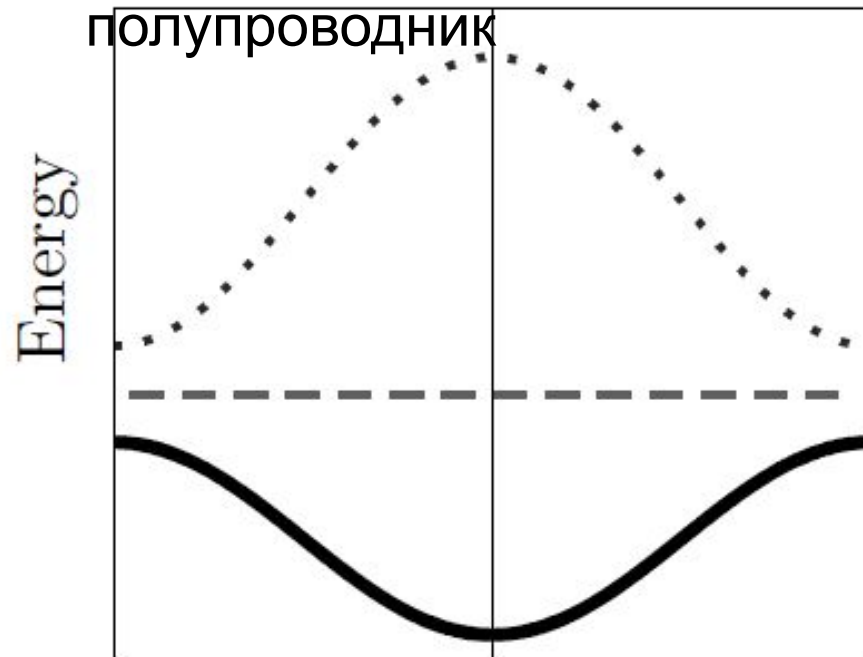
Заполняемость энергетических зон

- Количество состояний с разными k -векторами точно равно количеству элементарных ячеек в кристалле
- То есть, если валентность 1, то зона должна быть полностью заполнена. Если учесть спин, то зона будет заполнена на половину.
- Тогда образуется металл



Заполняемость энергетических зон

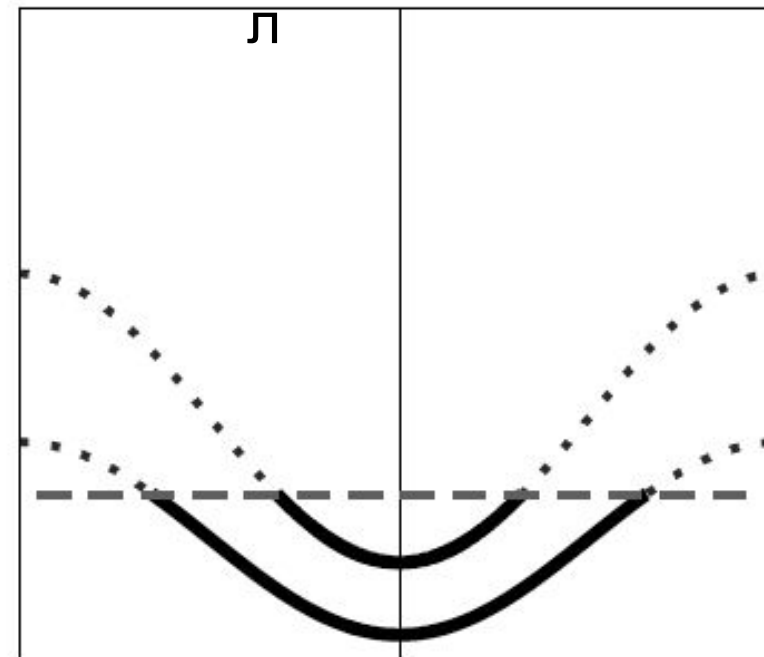
Два внешних электрона!!! (только в теории)
Диэлектрик или



$k = -\pi/a$

$k = +\pi/a$

Два внешних электрона
Полуметалл



$k = -\pi/a$

$k = +\pi/a$

Обычно для полупроводников $E_g < 4$
эВ

Заполняемость зон на языке ХИМИКОВ

**Все химические связи
заполнены и электрон
не может
перемещаться по
кристаллу!**

Металлы

- 1 электрон на элементарную ячейку => зона заполнена на половину и кристалл является металлом
- Одновалентные щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и благородные металлы (Cu, Ag, Au)
- В элементарной ячейке нечетное число электронов (Al, Ga, In, Tl)

Полуметаллы

- 5 электронов на атом (As, Sb, Bi) но в элементарной ячейке 2 атома
- То есть в элементарной ячейке 10 электронов, заполняющих 5 зон
- Двухвалентные – полуметаллы и полупроводники



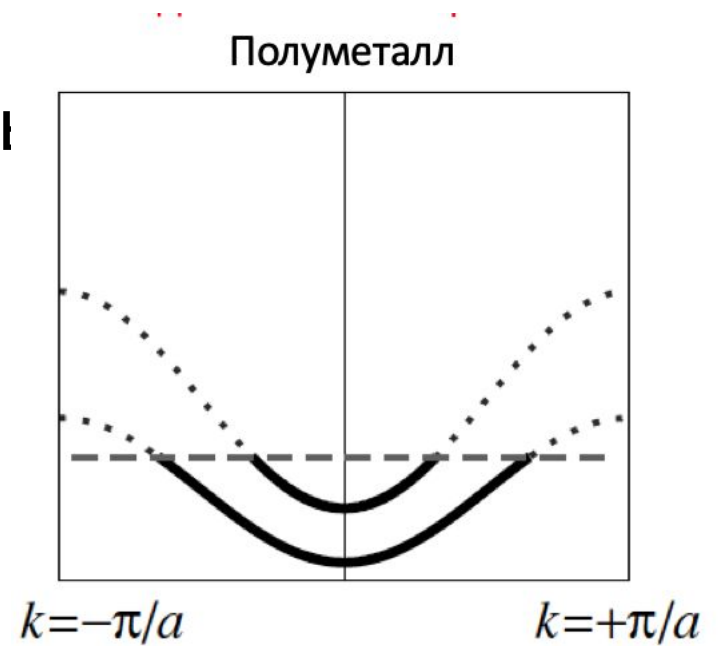
As



Sb



Bi



Четырехвалентные элементы

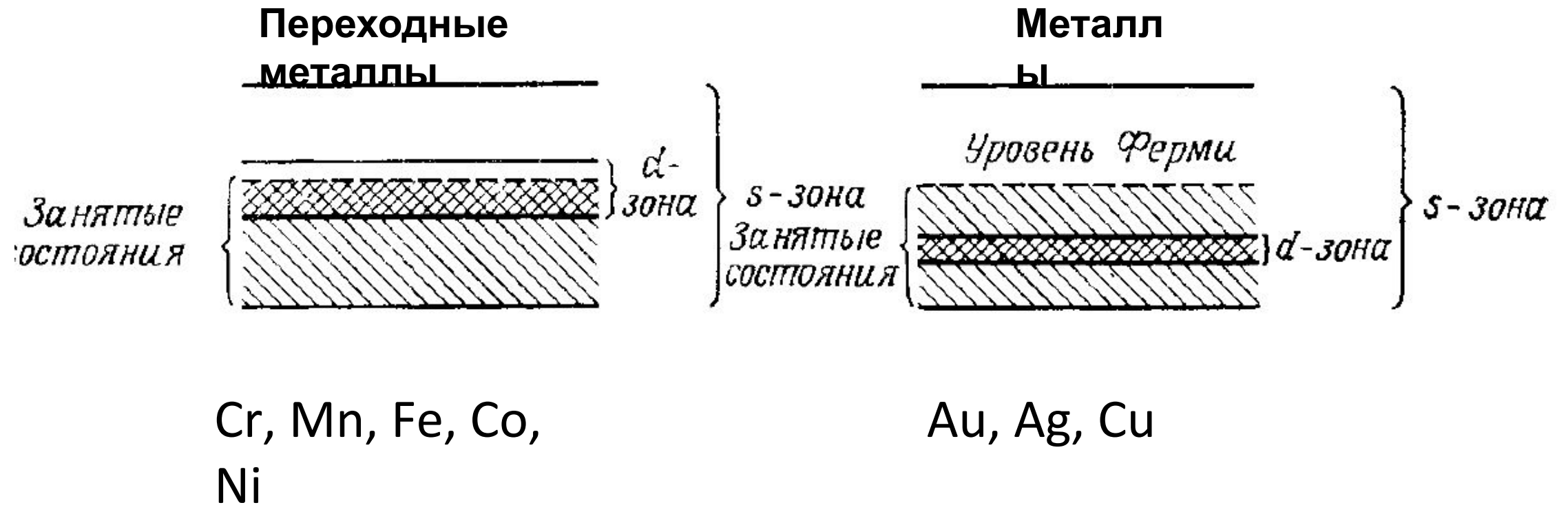
Либо металлы:

- Олово (может быть п/п)
- Свинец

Либо полупроводники:

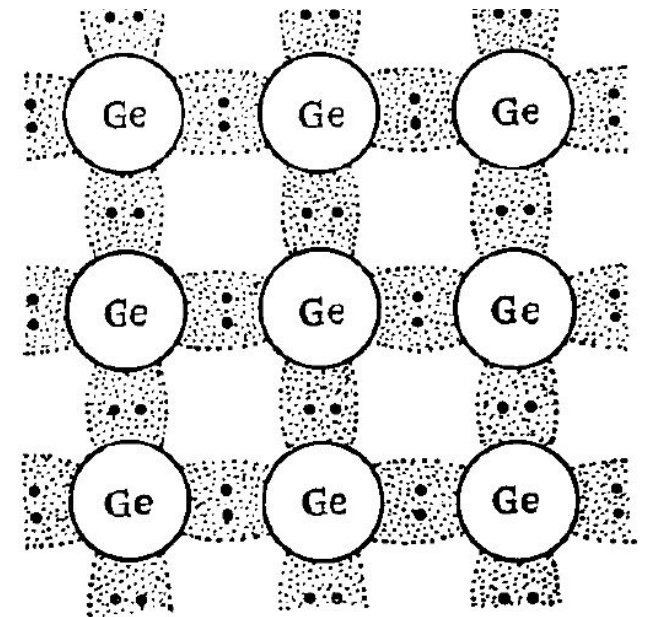
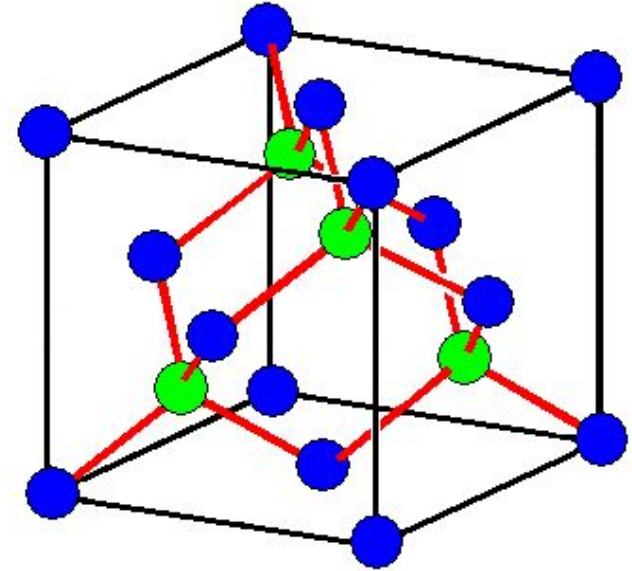
- Углерод (алмаз почти изолятор)
- Графит – полупроводник
- Si и Ge
- Олово (может быть металлом)

Металлы и переходные металлы

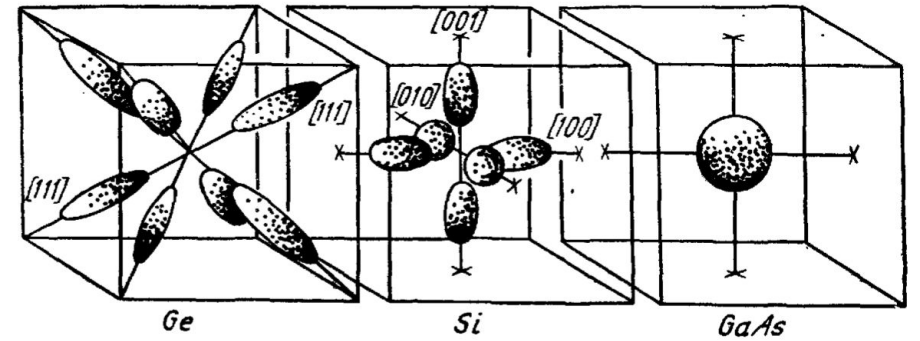
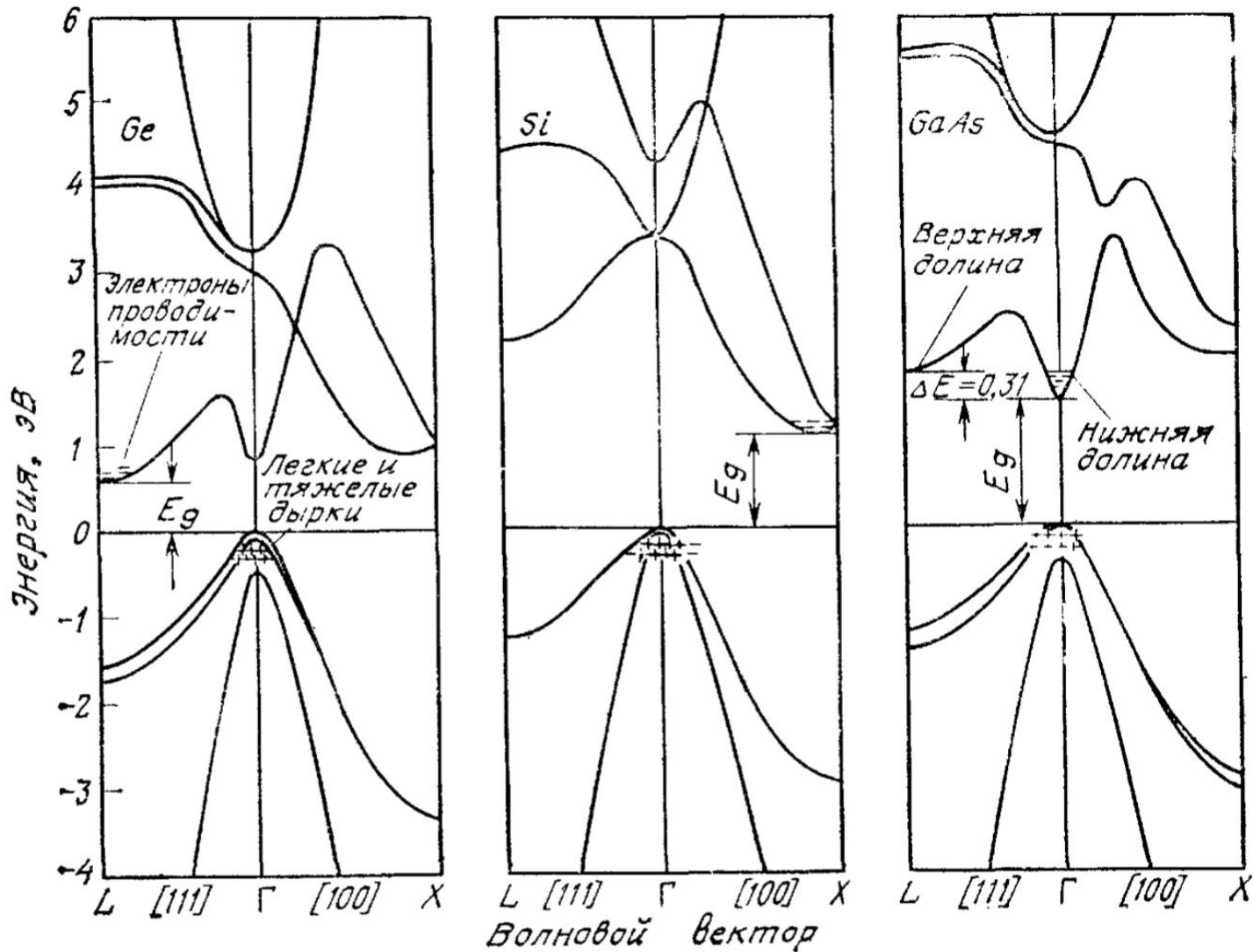


Решетка типа алмаз

- sp^3 гибридизация (как CH_4)
- Запрещенная зона ~ 1 эВ (Si и Ge)
- Кристалл подобен одной гигантской ковалентной молекуле



Si, Ge, GaAs

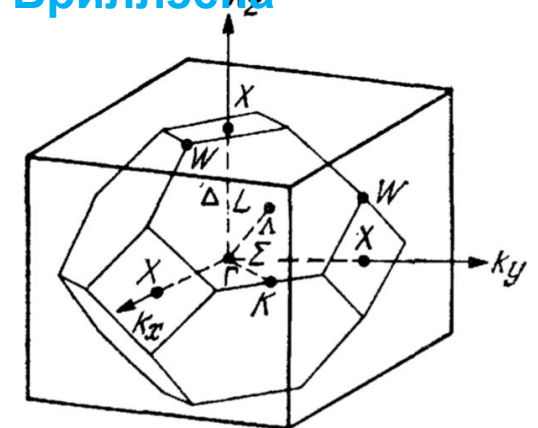


Ge: $E_g = 0.66 \text{ eV}$

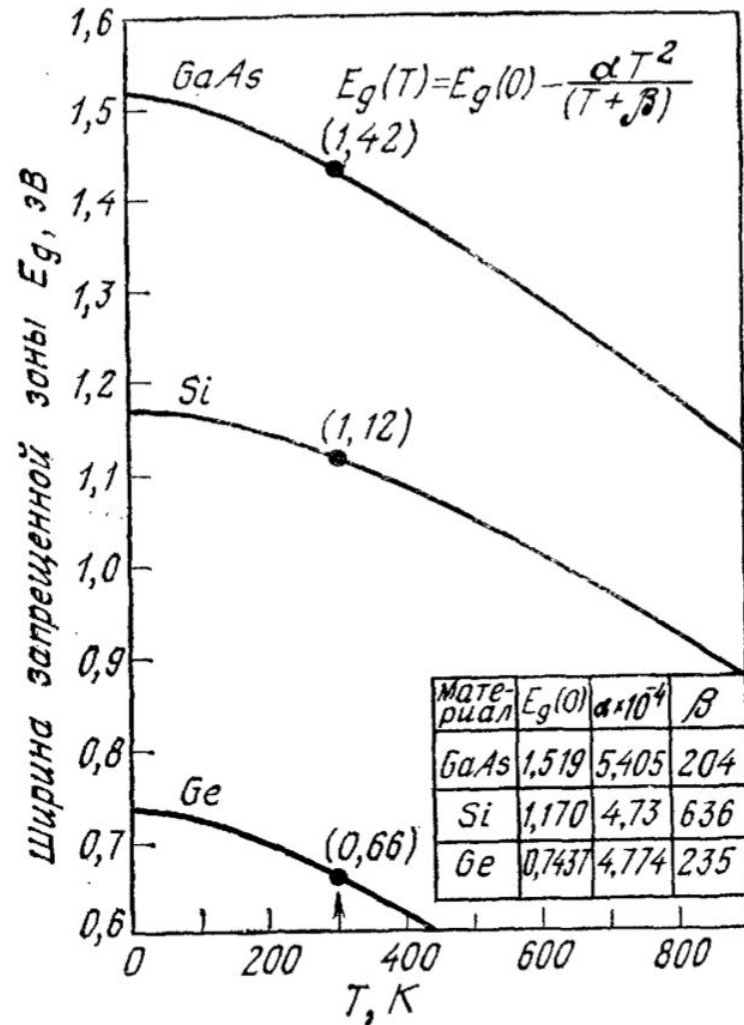
Si: $E_g = 1.12 \text{ eV}$

GaAs: $E_g = 1.42 \text{ eV}$

1-ая зона
Бриллэна



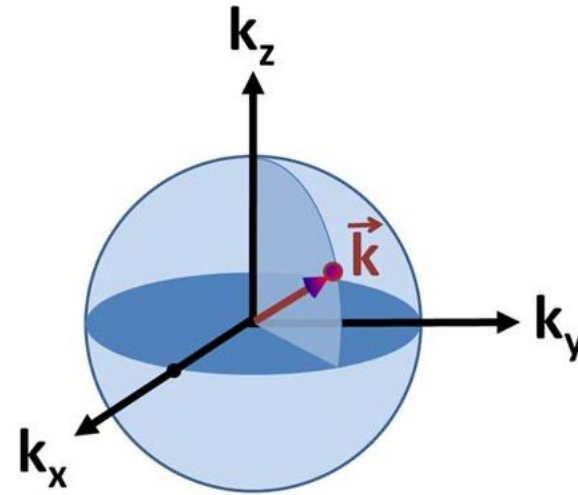
Температурная зависимость ширины запрещенной зоны



$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

Ферми газ

- Принцип Паули
- Фермионы
- Найдите $N=N(E)$ для 1D, 2D, 3D
- Найдите плотность состояний



$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} (\hbar k)^3 \Rightarrow \hbar k = \left(\frac{(2\pi\hbar)^3}{2} \frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3} = \pi\hbar \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n)^{2/3}$$