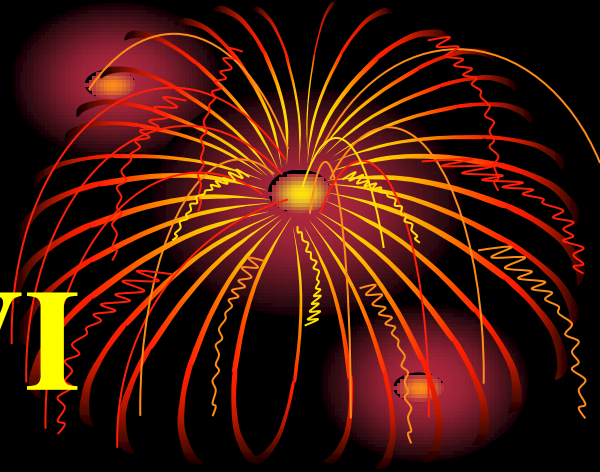


CHƯƠNG VI



NĂNG LƯỢNG CỦA ĐIỆN TỬ TRONG TRƯỜNG TUẦN HOÀN CỦA TÍNH THỂ

I. PHƯƠNG TRÌNH SCHRODINGER CỦA ĐIỆN TỬ TRONG TRƯỜNG TĨNH THỂ



$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{Động năng của các electron}} - \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{Động năng của các lõi nguyên tử}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{Thế năng tương tác giữa các electron}} + \underbrace{U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})}_{\text{Thế năng tương tác giữa các electron và lõi nguyên tử}} + \underbrace{V_o(\mathbf{R}_{\alpha})}_{\text{Thế năng tương tác giữa các lõi nguyên tử}}$$

Động
năng của
các
electron

Động
năng
của các
lõi
nguyên
tử

Thế
năng
tương
tác giữa
các
electron

Thế năng
tương tác
giữa các
electron và
lõi nguyên
tử

Thế năng
tương tác
giữa các
lõi nguyên
tử

Không thể giải bài toán tổng quát và chính xác.

Các phép gần đúng :

- Phép gần đúng đoạn nhiệt
- Phép gần đúng một electron

A. PHÉP GẦN ĐÚNG ĐOẠN NHIỆT

Coi các hạt nhân đứng yên khi xét chuyển động của các electron và coi các electron tạo ra một trường trung bình khi xét chuyển động của các hạt nhân → hàm sóng có thể viết được dưới dạng:

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) = \Phi(\vec{R}_\alpha) \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha)$$



Phương trình Schrodinger được tách thành hai phương trình:

❖ Phương trình cho các lõi nguyên tử:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\alpha}^2 + V_o(\mathbf{R}_{\alpha}) \right] \Phi(\vec{\mathbf{R}}_{\alpha}) = E_{\alpha} \cdot \Phi(\vec{\mathbf{R}}_{\alpha})$$

❖ Phương trình cho các electron:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \right] \Psi(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{R}}_{\alpha}) = E_e(\vec{\mathbf{R}}_{\alpha}) \cdot \Psi(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{R}}_{\alpha})$$

→ Phương trình của hệ nhiều hạt, không thể giải tổng quát và chính xác \Rightarrow Giải gần đúng.

B. PHÉP GẦN ĐÚNG MỘT ĐIỆN TỬ

KHÁI NIỆM VỀ TRƯỜNG TỰ HỢP

Trường do các electron khác gây ra tại vị trí của electron thứ i

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}$$
$$\Rightarrow \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] = \sum_i H_i$$

Nghiệm của phương trình Schrodinger có thể viết:

$$\Psi(\vec{r}_i) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i)$$

Suy ra hệ phương trình độc lập dạng:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i)$$

$$U(\vec{r}_i) = \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i)$$

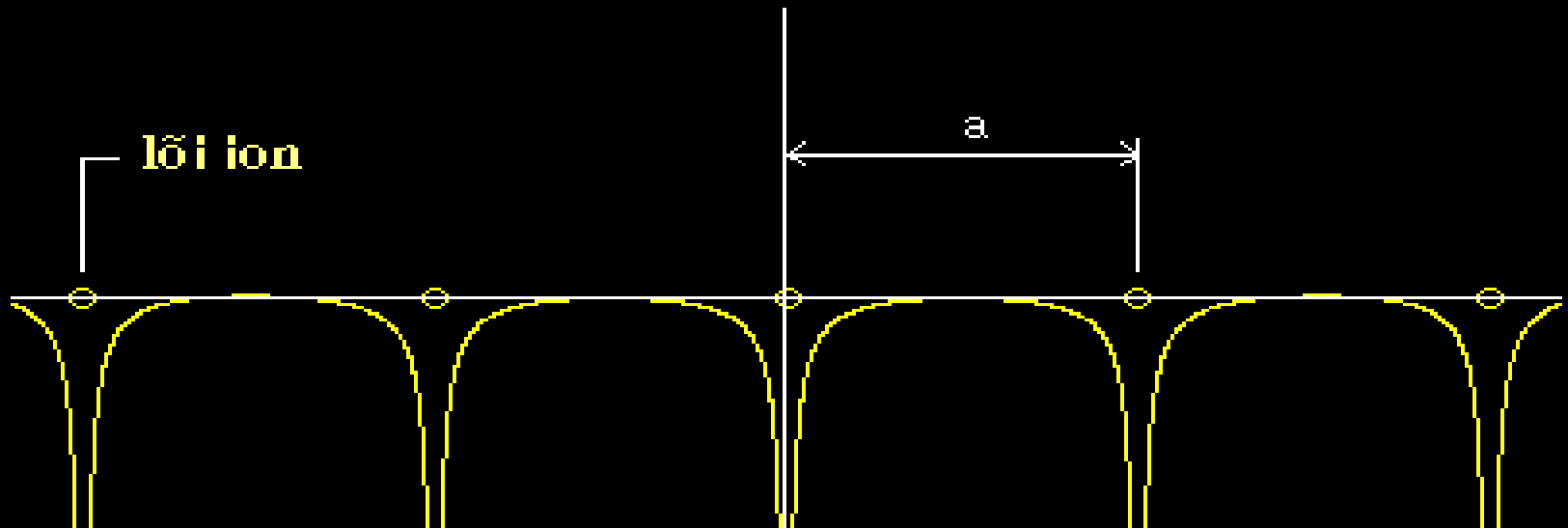
Phương trình Schrodinger của một electron trong
tinh thể

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) = \text{hàm Bloch}$$

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Thế năng U



HÀM SÓNG ψ CỦA ELECTRON TRONG TRƯỜNG THỂ TUẦN HOÀN

Gọi $\hat{T}(\vec{n})$ là toán tử tịnh tiến. Ta có thể viết hàm Bloch dưới dạng toán tử:

$$\hat{T}(\vec{n})U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n})$$

Như vậy các vị trí \vec{r} và $\vec{r} + \vec{n}$ tương đương nhau về phương diện vật lí \Rightarrow Hàm sóng có thể viết dưới dạng:

Hàm sóng của electron trong trường thể tuần hoàn có dạng

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = C_n \Psi(\vec{r})$$

C_n : thừa số.

$|\Psi(\vec{r})| = \text{hằng số} = \text{mô đun của hàm sóng}$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\vec{r} + \vec{n}) \cdot \Psi^*(\vec{r} + \vec{n}) d\vec{r} = |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\vec{r}) \cdot \Psi^*(\vec{r}) d\vec{r}$$

Điều kiện chuẩn hóa: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\vec{r}) \cdot \Psi^*(\vec{r}) d\vec{r} = 1$

$$|C_n|^2 = 1 \Rightarrow C_n = e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

\vec{k} : vectơ sóng, thứ nguyên cm^{-1}

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\vec{n}} \Psi(\vec{r})$$

$$\hat{T} \cdot \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\vec{n}} \Psi(\vec{r})$$

$\Psi(\vec{r})$ = hàm riêng của toán tử \hat{T}

$e^{i\vec{k}\vec{n}}$ = trị riêng của toán tử \hat{T}

$$\text{Mà : } HT\Psi(\vec{r}) = H\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\vec{n}} H\Psi(\vec{r}) \equiv TH\Psi(\vec{r})$$

\Rightarrow Toán tử H và T giao hoán với nhau \rightarrow Chúng có chung hệ hàm riêng.

$$e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{n})}\Psi(\vec{r}+\vec{n}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{-i\vec{k}\vec{n}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{n}}\Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}} \cdot \Psi(\vec{r})$$

$$\text{Đặt } u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}} \cdot \Psi(\vec{r})$$

$$\Rightarrow u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{n})} \cdot \Psi(\vec{r} + \vec{n})$$

$$= e^{-i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{-i\vec{k}\vec{n}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{n}}\Psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \text{hàm Bloch}$$

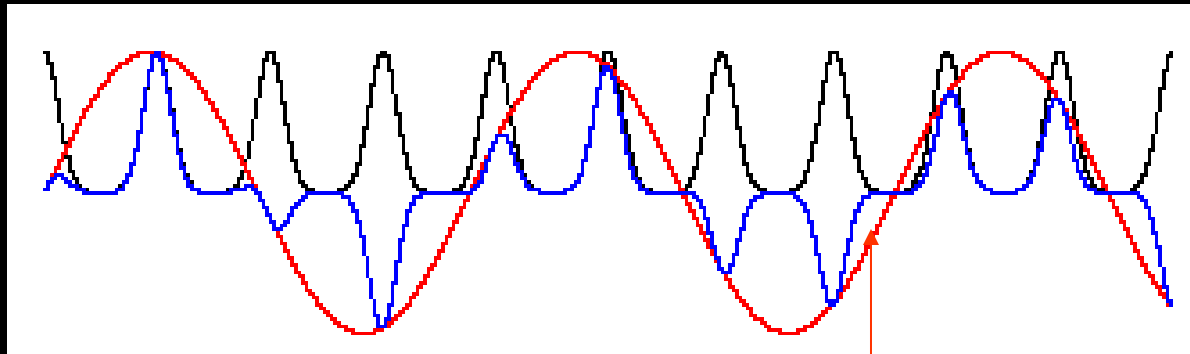
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

hay

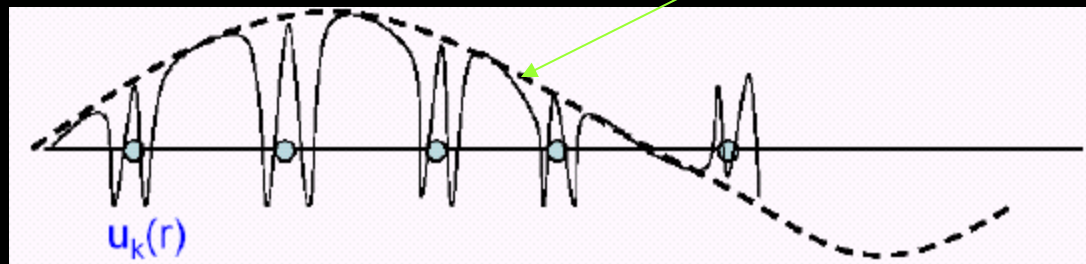
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

với

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$



Sóng chạy $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$



NĂNG LƯỢNG ELECTRON TRONG TINH THỂ

Hàm sóng là một hàm của k nên trị riêng E của Hamiltonian (năng lượng của hệ) cũng phụ thuộc vào k :

$$E = E(\vec{k})$$

TÍNH CHẤT CỦA HÀM $E = E(\vec{k})$

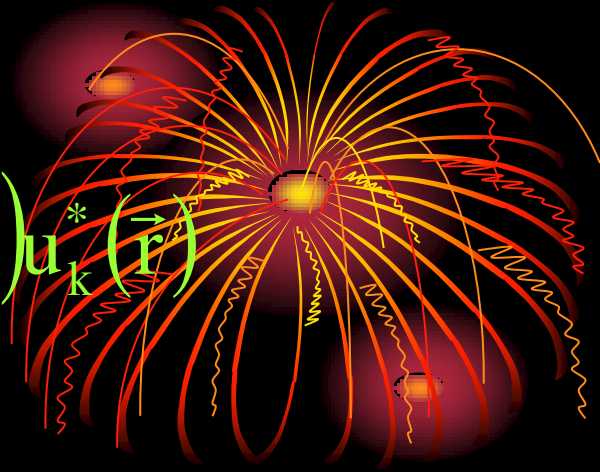
❖ E là một hàm chẵn của k : $E(-\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})$

Thay hàm Bloch vào phương trình Schrodinger ta có:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + U(\vec{r}) \right] u_k(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_k(\vec{r})$$

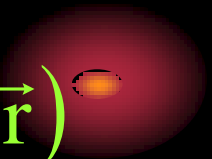
Liên hợp phức:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} - i\vec{k})^2 + U(\vec{r}) \right] u_k^*(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_k^*(\vec{r})$$



Đổi dấu của : \vec{k}

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} - i\vec{k})^2 + U(\vec{r}) \right] u_{-k}(\vec{r}) = E(-\vec{k}) u_{-k}(\vec{r})$$



$$\text{Thay } u_k^*(\vec{r}) = u_{-k}(\vec{r}) \Rightarrow E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

Vậy năng lượng của điện tử trong tinh thể là một hàm chẵn của k .

Khi $k \approx 0$ thì $E(k) \sim k^2$.

❖ $E(k)$ là một hàm tuần hoàn với chu kỳ của mạng đảo.

$$E(\vec{k} + \vec{G}) = E(\vec{k})$$

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\vec{n}} \Psi_k(\vec{r})$$

Thay $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3$$

$$e^{i\vec{k}'\vec{n}} = e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{n}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\vec{G} \cdot \vec{n} = (n_1 h + n_2 k + n_3 l) \cdot 2\pi = 2\pi n, \quad \text{với } n \in \mathbb{Z}$$

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{n}} = 1 \Rightarrow e^{i\vec{k}'\vec{n}} = e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{n}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

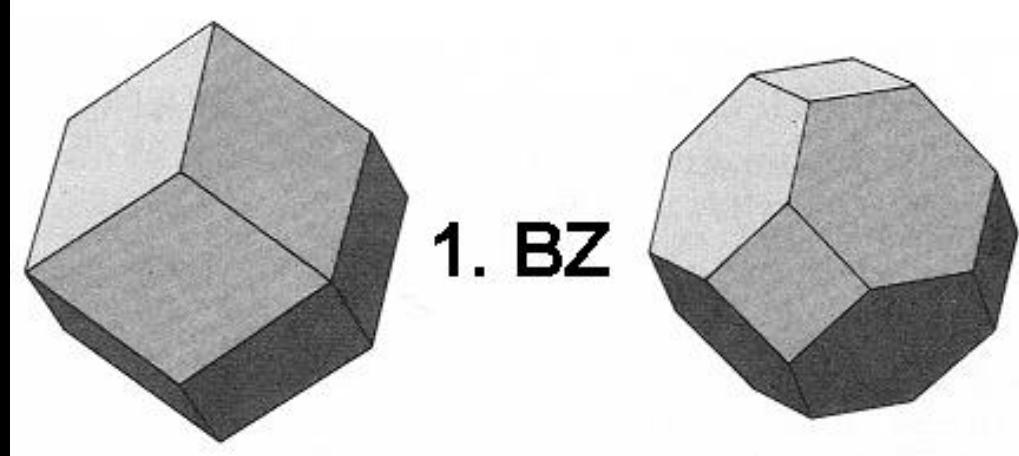
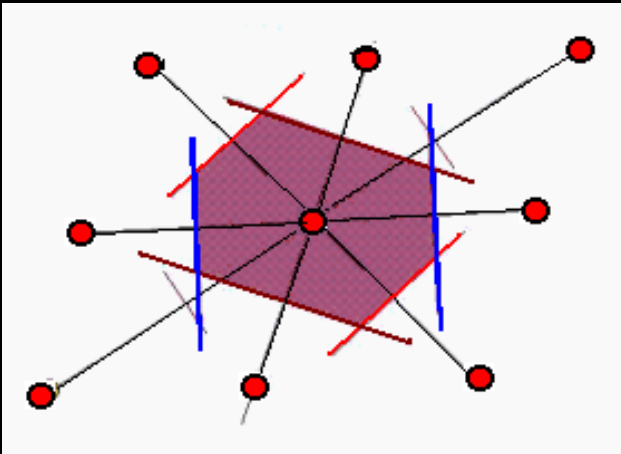


$$E(\vec{k} + \vec{G}) = E(\vec{k})$$

Do tính chất này, người ta thường giới hạn việc nghiên cứu sự phụ thuộc của E theo k trong trường hợp một chiều trong khoảng:

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

Trong không gian k ba chiều, miền giới hạn đó, được gọi là *vùng Brillouin thứ nhất*, là ô nguyên tố Wigner - Seitz của mạng đảo.





Trong các vùng Brillouin:
E là hàm đa trị của k. Ứng với một giá trị của k có vô số giá trị của E trong từng vùng. Do đó phải có thêm chỉ số n đặc trưng cho giá trị khác nhau của vùng.

→ Đặc trưng $E_n(k)$ → **n : chỉ số vùng.**

→ Tập hợp các vùng năng lượng ứng với n khác nhau xác định **cấu trúc vùng năng lượng của chất rắn.**

CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA CHẤT RẮN

A. GIẢI PHƯƠNG TRÌNH SCHRODINGER BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỀU LOẠN

I . Phép gần đúng electron tự do

* Bài toán không nhiễu loạn được mô tả bởi phương trình của electron tự do:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_0(\vec{r})=E_0\Psi_0(\vec{r})$$

Nghiệm của phương trình khi đó:

$$E(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

* **Nhiễu loạn** trong phép gần đúng này là thế năng của trường **tinh thể** $U(\mathbf{r})$

Electron tự do được mô tả bởi sóng chạy dạng

$$\psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Hàm sóng truyền trong môi trường có tính tuần hoàn (tinh thể). Do đó sẽ có phản xạ Bragg khi thỏa mãn điều kiện

$$2d\sin\theta = \pm n\lambda$$

Khi electron chuyển động vuông góc với mặt phẳng nguyên tử $\theta = 90^\circ$ và $d = a$, phương trình Bragg thành

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \pm n \frac{\pi}{a}$$



Khi electron có k thỏa mãn $k = \pm m \frac{\pi}{a}$ thì sóng tương ứng với chúng sẽ phản xạ trên mặt nguyên tử.

Sóng tới và sóng phản xạ có thể tổ hợp với nhau tạo nên sóng đứng dọc theo chiều vuông góc với các mặt nguyên tử đang xét.

Giả sử các sóng truyền trên phương của trục Ox , có 2 cách tổ hợp:

$$\Psi_+ = e^{i \frac{\pi}{a} x} + e^{-i \frac{\pi}{a} x} = 2 \cos \frac{\pi}{a} x$$

$$\Psi_- = e^{i \frac{\pi}{a} x} - e^{-i \frac{\pi}{a} x} = 2 \sin \frac{\pi}{a} x$$

Xác suất tìm thấy electron ρ tỷ lệ với $|\psi|^2$

Với sóng chạy: $\rho \sim \psi\psi^* = e^{i\frac{\pi}{a}x} \cdot e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 1$
 \Rightarrow có thể tìm thấy điện tử tại mọi nơi trong tinh thể.
 Với sóng đứng:

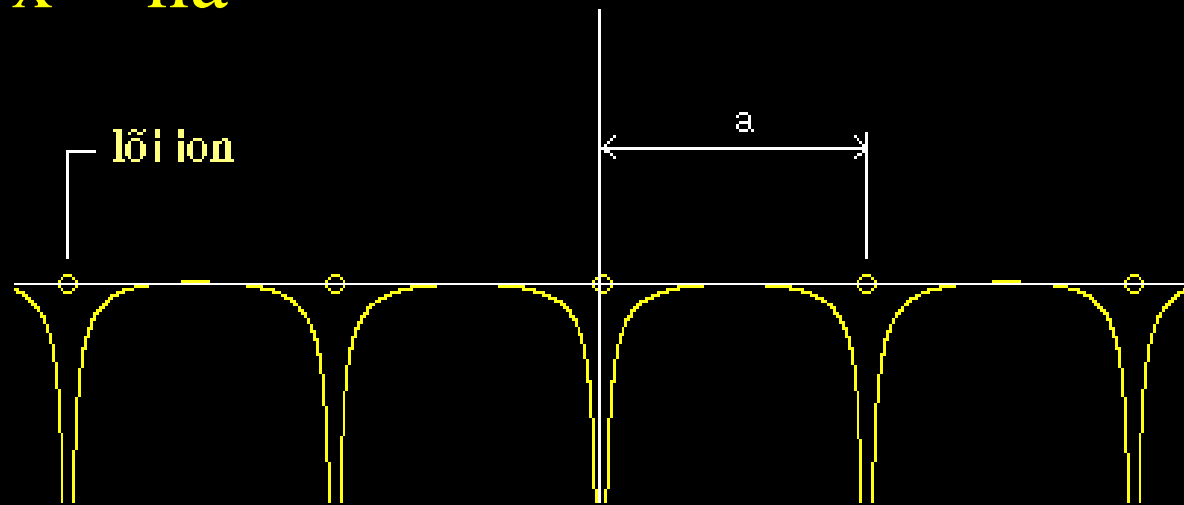
❖ Sóng ψ^+ : $\rho_+ = |\Psi_+|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi}{a}x = 1$

$$\cos \frac{\pi}{a}x = \pm 1 \Rightarrow \frac{\pi}{a}x = n\pi; n \in \mathbb{Z}$$

$$x = na$$

Thế năng U

Các electron tập
 trung quanh các ion
 + tại $x = 0, a, 2a, \dots$



Thế tuần hoàn một chiều

❖ Sóng ψ^- :

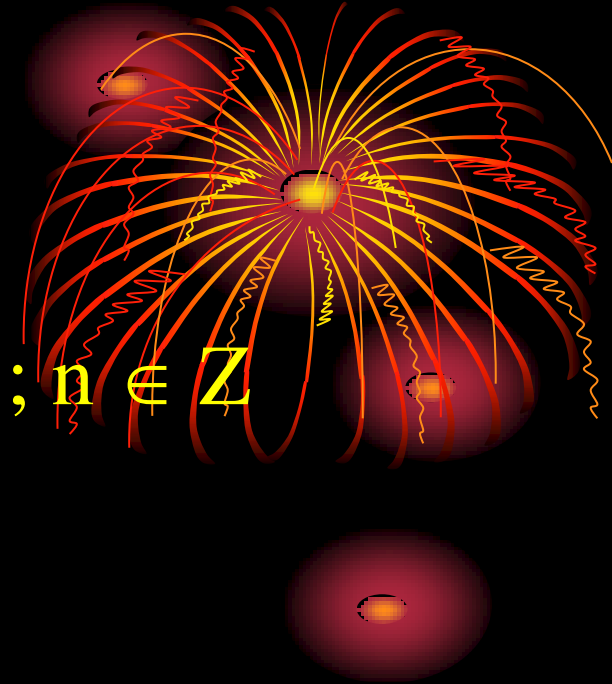
$$\rho_- = |\Psi_-|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi}{a} x = 1$$

$$\sin \frac{\pi}{a} x = \pm 1 \Rightarrow \frac{\pi}{a} x = (2n+1) \frac{\pi}{2} ; n \in \mathbb{Z}$$

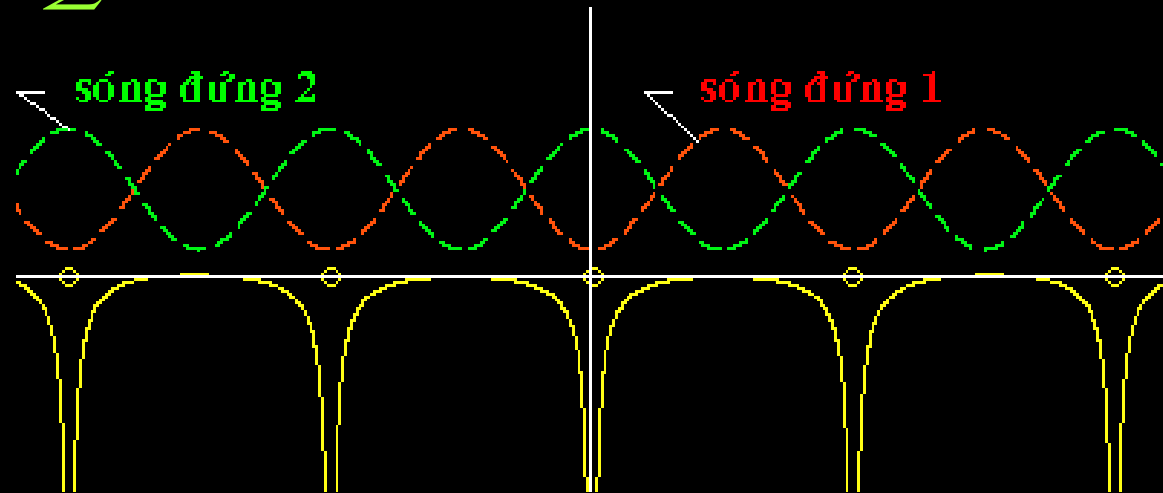
$$x = (2n+1) \frac{a}{2}$$

$$x = \frac{a}{2}, \frac{3a}{2}, \frac{5a}{2} \dots$$

\Rightarrow các electron có xu hướng tập trung ở giữa các ion +.



Mật độ xác suất



Hai cách sắp xếp trên phải tương ứng với các năng lượng khác nhau.

NHÂN XÉT

+ Năng lượng của electron trong tinh thể bị gián đoạn khi $k = \pm m \frac{\pi}{a}$ \Rightarrow Các vùng năng lượng được phép xen kẽ giữa các vùng cấm năng lượng.

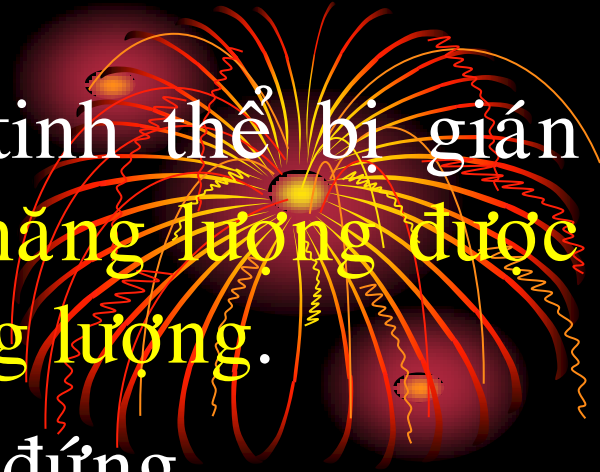
+ Với $k = \pm m \frac{\pi}{a}$ hình thành sóng đứng.

Do sóng đứng không truyền năng lượng nên vận tốc nhóm:

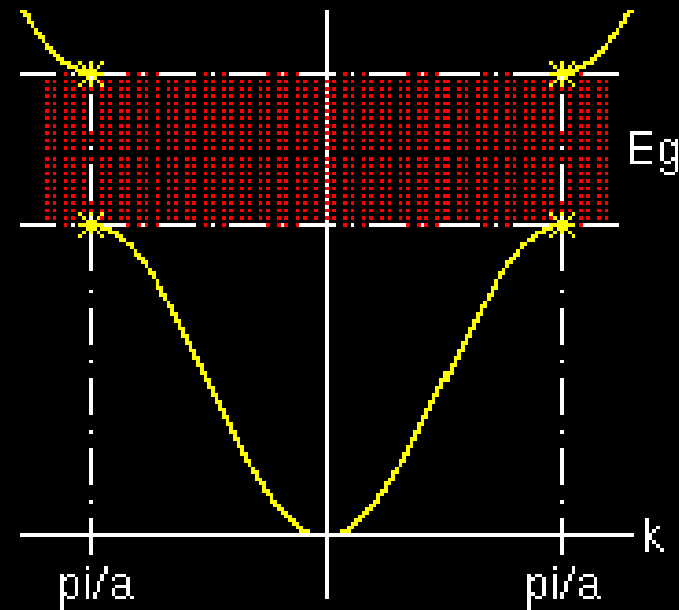
$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = 0$$

\Rightarrow hàm $E(k)$ đạt cực trị tại:

$$k = \pm m \frac{\pi}{a}$$



Năng lượng



Năng lượng của electron trong tinh thể

Trong phạm vi một vùng, năng lượng cũng gián đoạn. Với tinh thể kích thước L thì k nhận giá trị gián đoạn cách nhau một lượng $\frac{2\pi}{L}$

Xét tinh thể dạng lập phương trong không gian k cạnh $\frac{2\pi}{a}$

Gọi N là số giá trị được phép của k trong không gian k thì:

$$N = \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{a^3}$$

N = số nguyên tử có trong tinh thể = số mức năng lượng có trong một vùng năng lượng.

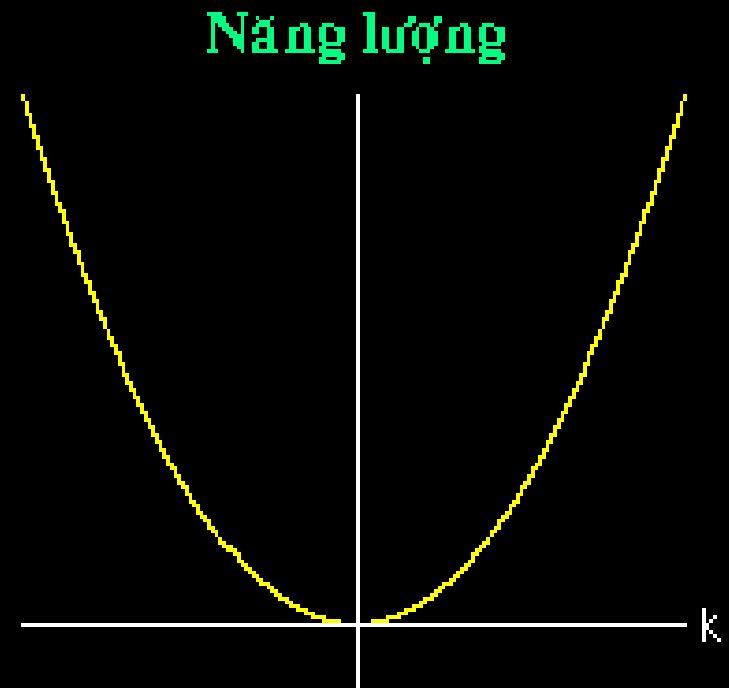
Vùng năng lượng có bề rộng khoảng 1eV thì khoảng cách giữa 2 mức liên tiếp khoảng $10^{-22}\text{eV} \Rightarrow$ Năng lượng trong một vùng có thể xem như liên tục.

+ Khi $k \approx 0$, $\lambda \rightarrow \infty$. Các electron có bước sóng rất dài không cảm thấy sự thay đổi tuần hoàn của trường thế năng của tinh thể :

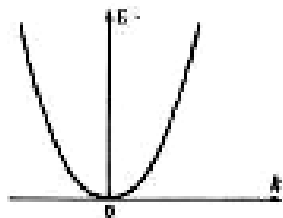


$E(k)$ có dạng như của electron tự do, nghĩa là:

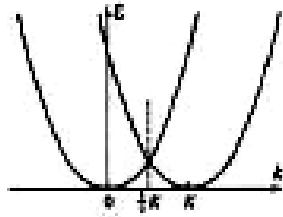
$$k \approx 0, E(k) \sim k^2$$



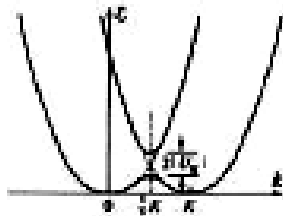
Năng lượng của electron tự do



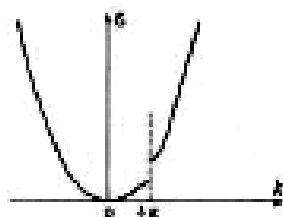
(a)



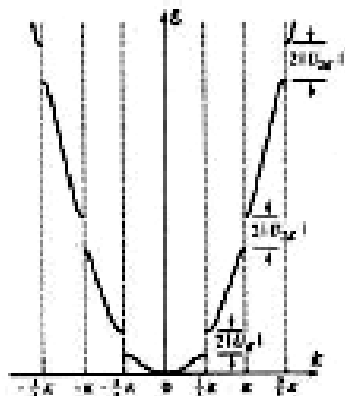
(b)



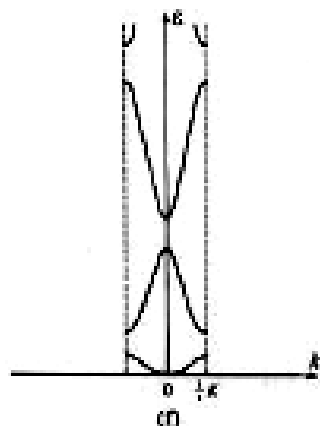
(c)



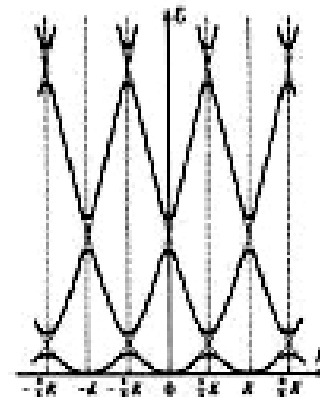
(d)



(e)



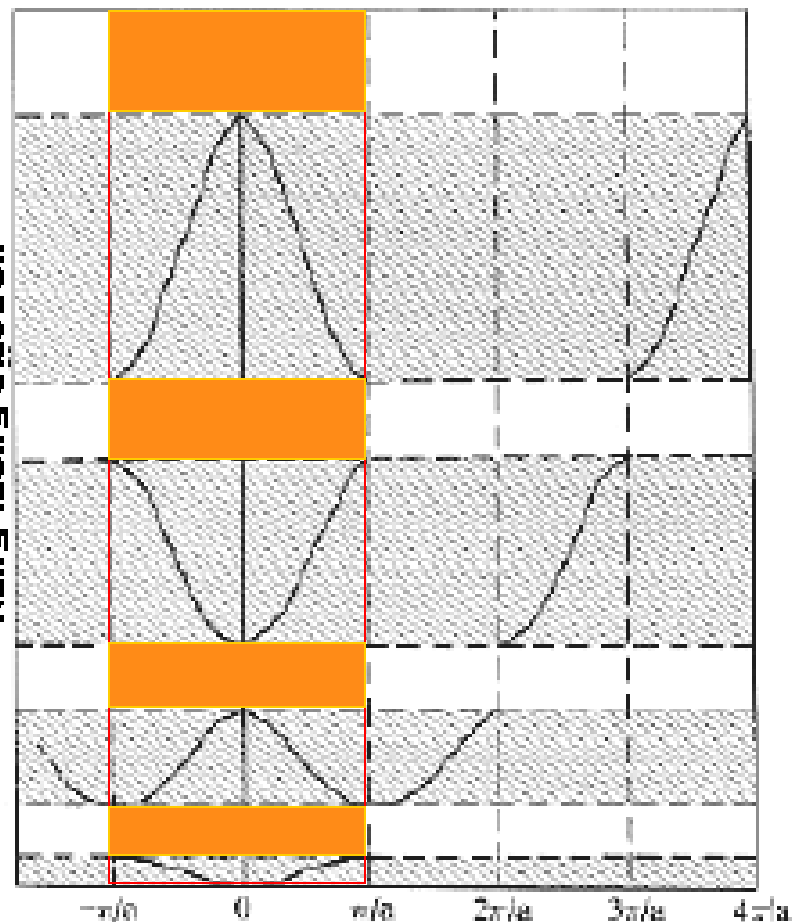
(f)



(g)

Vùng Brillouin thứ nhất

Năng lượng electron



Vectơ sóng k

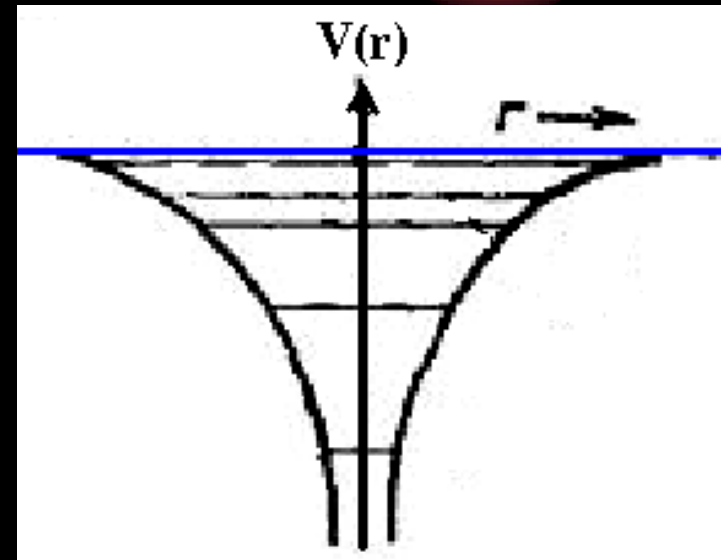
II. Phép gần đúng liên kết mạnh

* Phương trình cho bài toán không nhiễu loạn được lấy là phương trình của electron trong nguyên tử

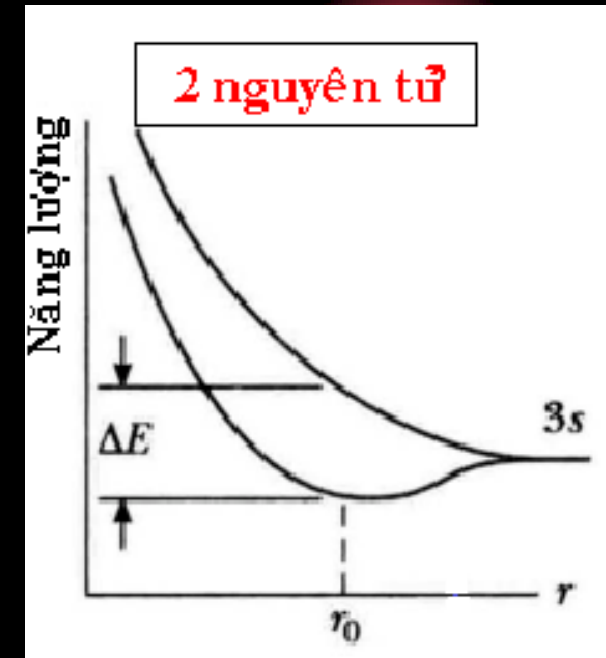
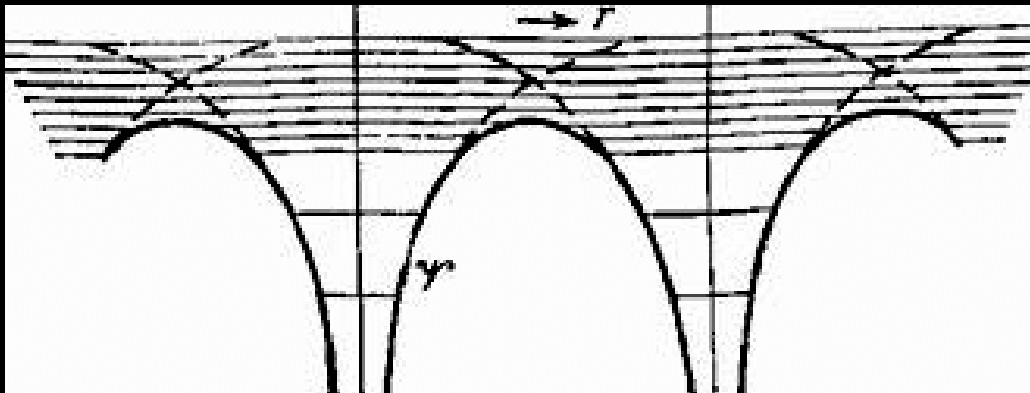
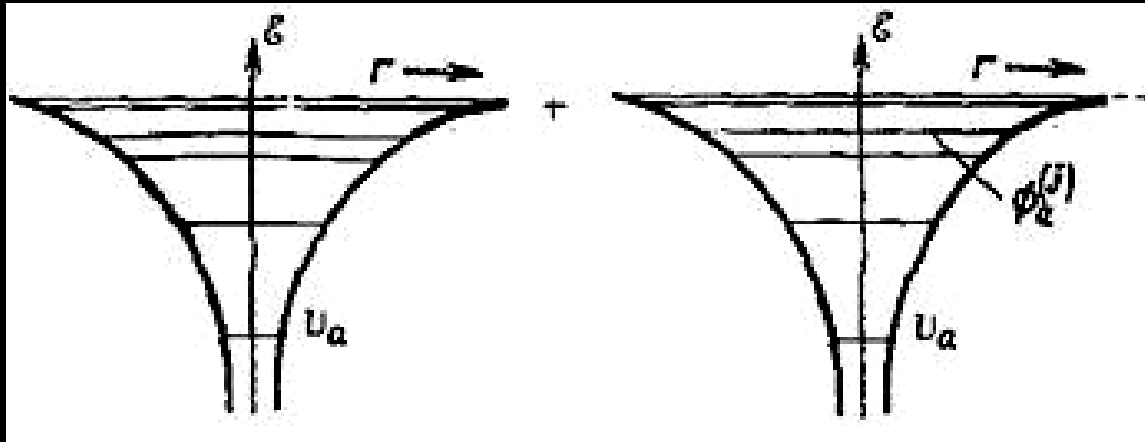
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_a(r) = E_a \psi_a(r)$$

trong đó $V(r)$ là thế năng của electron trong nguyên tử

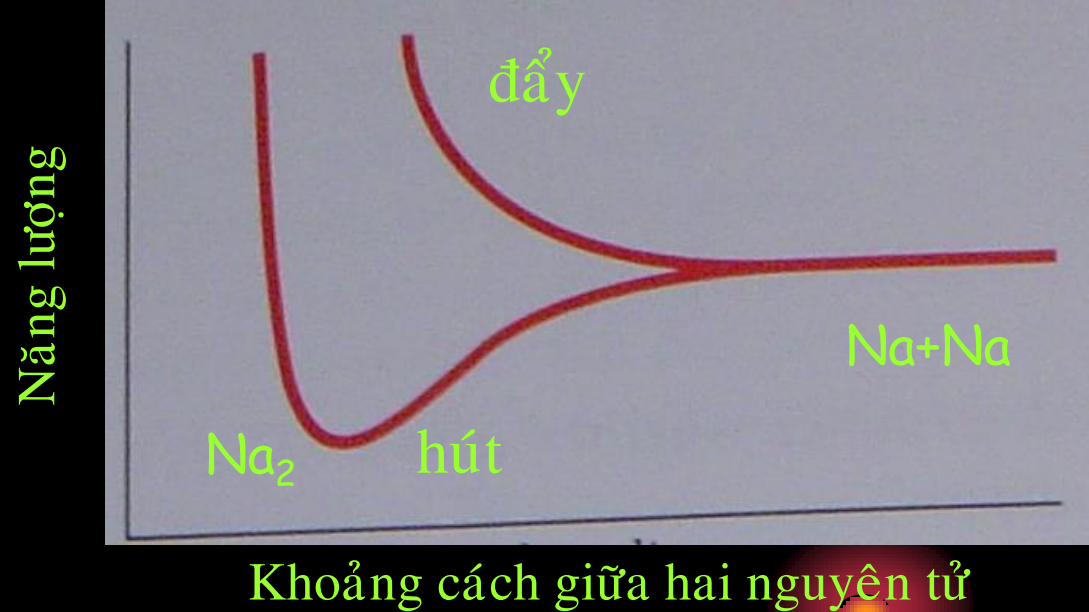
* Thế năng của trường tinh thể $U(r)$ được xem là nhiễu loạn trong phép gần đúng này.



Phép gần đúng liên kết mạnh hai nguyên tử



2 nguyên tử Na

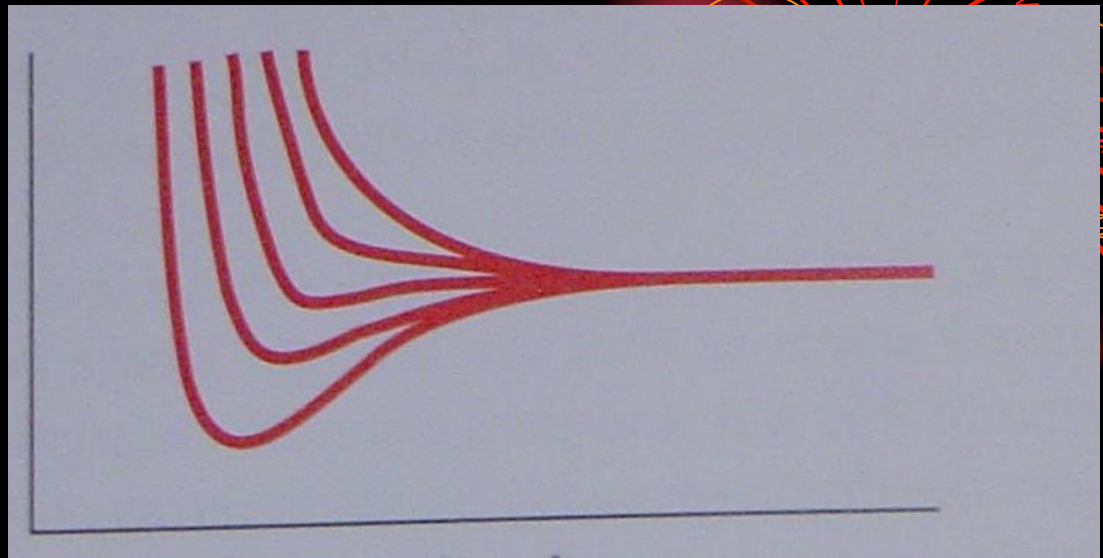


Sự phủ của các hàm sóng làm tách các trạng thái :

- **Trạng thái hút:** mật độ electron giữa các nguyên tử cao hơn , chẵn nhiều hơn
- **Trạng thái đẩy:** mật độ electron giữa các nguyên tử nhỏ hơn , chẵn ít hơn.

5 nguyên tử Na

Năng lượng

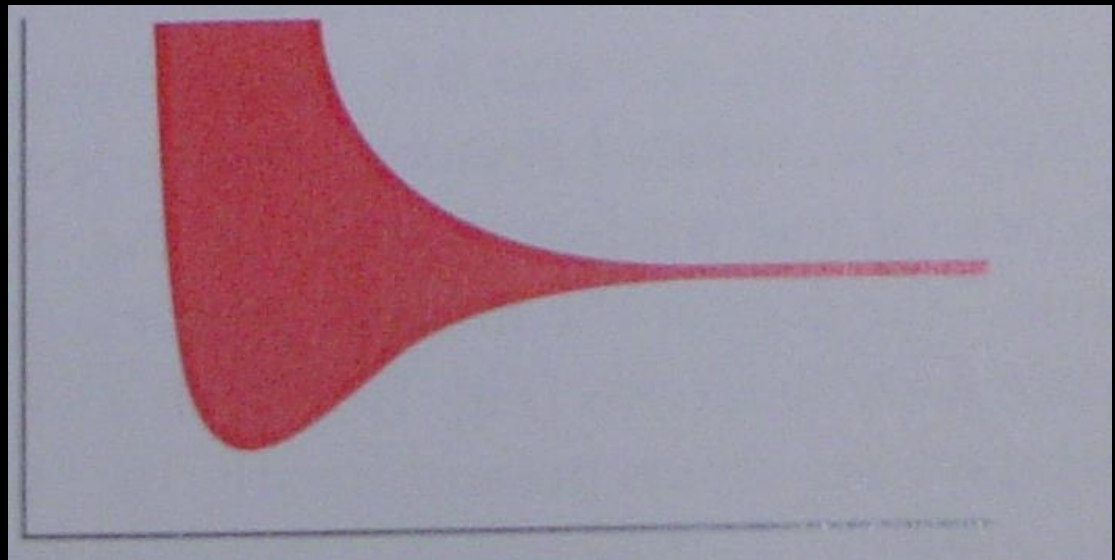


10^{23} nguyên tử Na

Khoảng cách giữa hai nguyên tử

Vùng năng
lượng gồm
các mức
năng lượng
sát nhau

Năng lượng



Phép gần đúng liên kết mạnh N nguyên tử

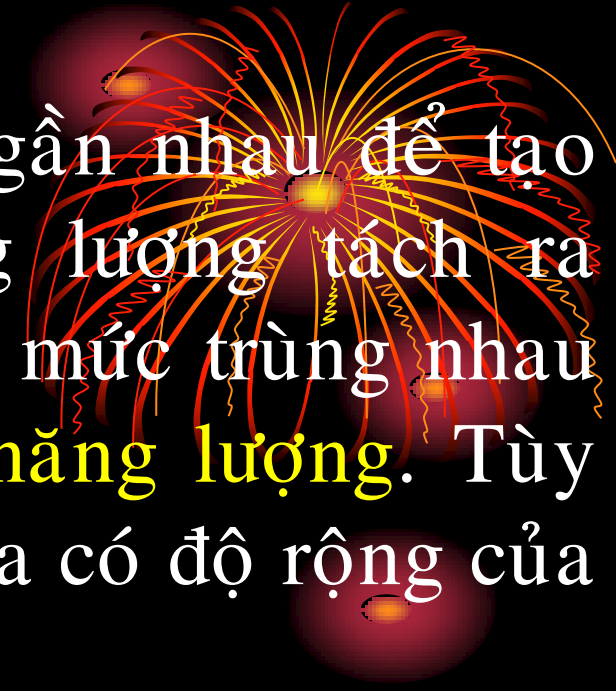
Khảo sát định tính

Giả sử ban đầu có N nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn nhưng ở khá xa nhau \Rightarrow Bỏ qua tương tác giữa chúng.

Mỗi nguyên tử có năng lượng của một nguyên tử riêng biệt.

Hệ nguyên tử này có các mức năng lượng giống như của một nguyên tử, nhưng mỗi mức có độ suy biến bậc N .





+ Dịch chuyển các nguyên tử lại gần nhau để tạo thành tinh thể \Rightarrow các mức năng lượng tách ra \Rightarrow giảm suy biến của các mức. N mức trùng nhau trước đây tách ra tạo thành vùng năng lượng. Tùy theo mức độ tách của các mức mà ta có độ rộng của các vùng năng lượng khác nhau.

+ Các vùng có thể chồng lên nhau một phần, có vùng năng lượng được phép và có vùng cấm. Mỗi vùng năng lượng có N mức. Mỗi mức chứa tối đa 2 điện tử.

+ Vùng năng lượng cao nhất có chứa điện tử gọi là vùng hóa trị.

+ Độ rộng các vùng năng lượng được xác định nhờ nguyên lý bất định:

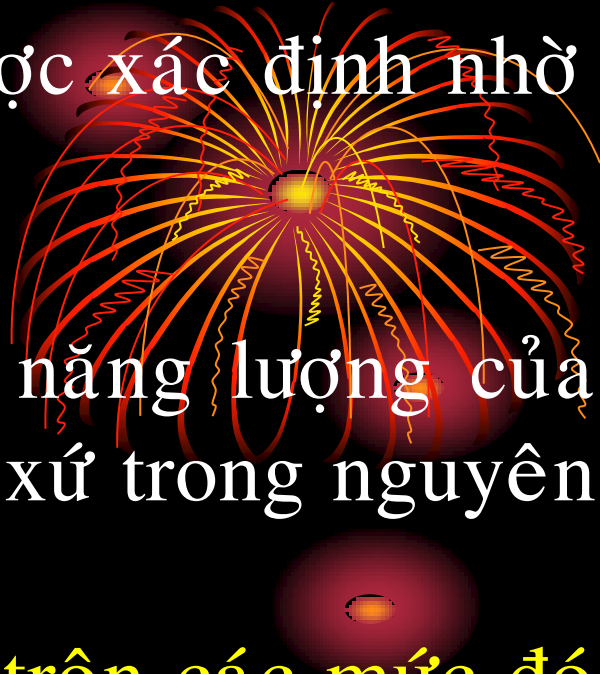
$$\Delta E \cdot \tau \sim \hbar$$

Khi nguyên tử ở xa nhau, mức năng lượng của điện tử xác định và điện tử định xứ trong nguyên tử $\Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow \tau \rightarrow \infty$.

\Rightarrow Thời gian các điện tử tồn tại trên các mức đó là vô hạn.

Khi nguyên tử tiến lại gần nhau để tạo thành tinh thể, mức năng lượng của điện tử bị tách ra $\Rightarrow \Delta E$ tăng tạo thành vùng $\Rightarrow \tau$ giảm.

\Rightarrow Thời gian các điện tử tồn tại trên các mức đó là hữu hạn và các điện tử có thể di chuyển từ nguyên tử này sang nguyên tử khác.



Kết quả từ tính toán định lượng

❖ Khi tạo thành tinh thể chất rắn, mức năng lượng E_a của nguyên tử riêng biệt do tương tác bị dịch xuống một lượng C .

C = hằng số không phụ thuộc k .

❖ Mức nguyên tử trong tinh thể mở rộng thành vùng năng lượng trong đó năng lượng của điện tử thay đổi tuần hoàn theo k và là một hàm chẵn:

$$E(k) = E(-k)$$

và nằm trong khoảng:

$$E_{\min} = E_a - C - 6A$$

$$E_{\max} = E_a - C + 6A$$

Với A = giá trị của tích phân trao đổi phụ thuộc vào mức độ phủ nhau của các hàm sóng nguyên tử và năng lượng nhiễu loạn



Độ rộng của một vùng năng lượng:

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$$

ΔE = phụ thuộc vào độ lớn của tích phân trao đổi.
Các mức nguyên tử có năng lượng càng cao thì hàm sóng của các điện tử phủ nhau càng nhiều, tức là A càng lớn.

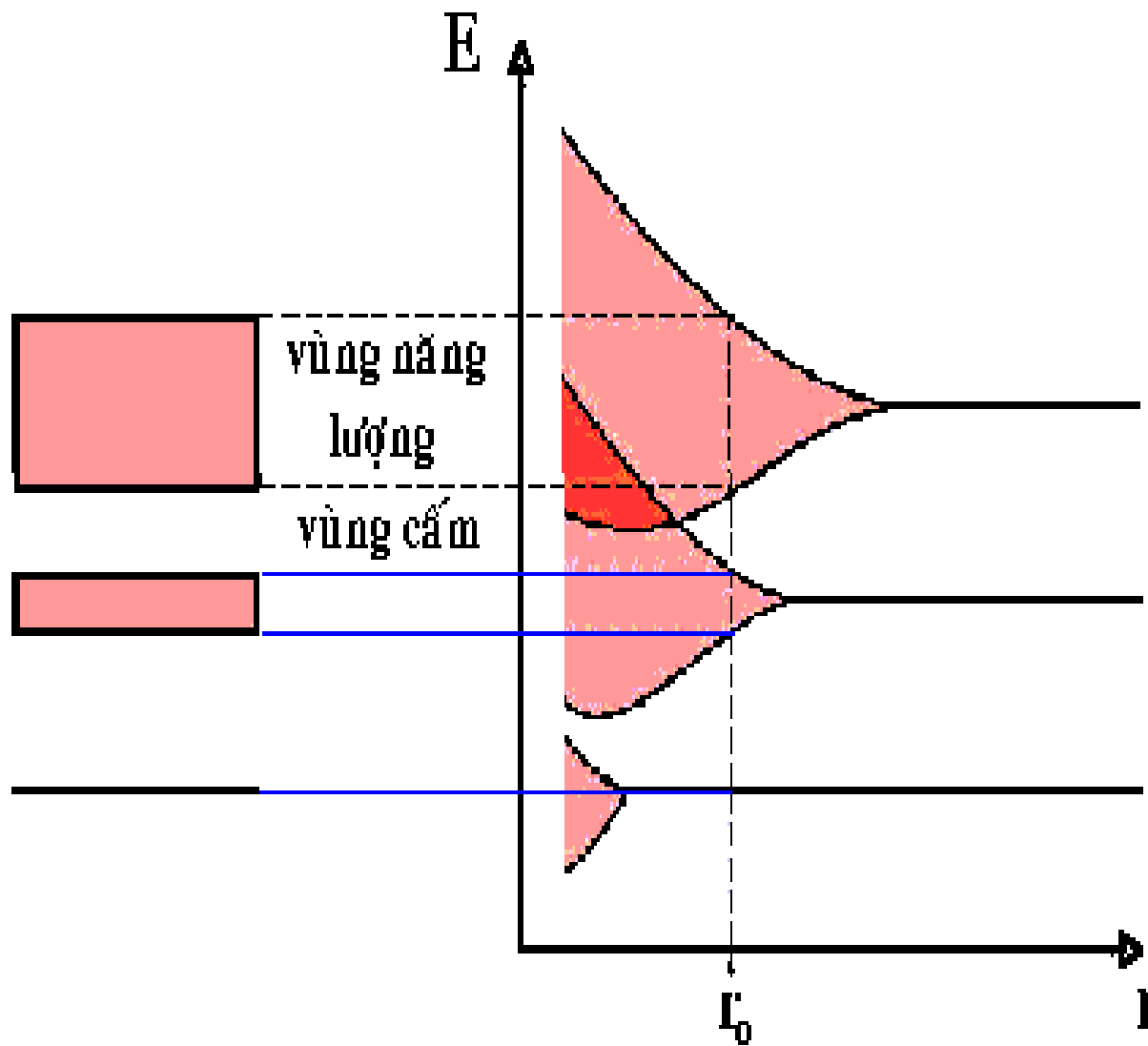
Giữa các vùng năng lượng được phép là các vùng cấm năng lượng. Khi năng lượng tăng, độ rộng của các vùng cấm giảm.

Khi thay đổi nhiệt độ của tinh thể, nén hay kéo giãn tinh thể, khoảng cách giữa các nguyên tử trong tinh thể thay đổi \Rightarrow mức độ phủ nhau của các hàm sóng thay đổi \Rightarrow A thay đổi \Rightarrow Độ rộng của các vùng năng lượng hay vùng cấm đều thay đổi.



Sự hình thành vùng năng lượng trong chất rắn

Vùng
năng
lượng
trong
chất
rắn



Mức
năng
lượng
trong
nguyên
tử



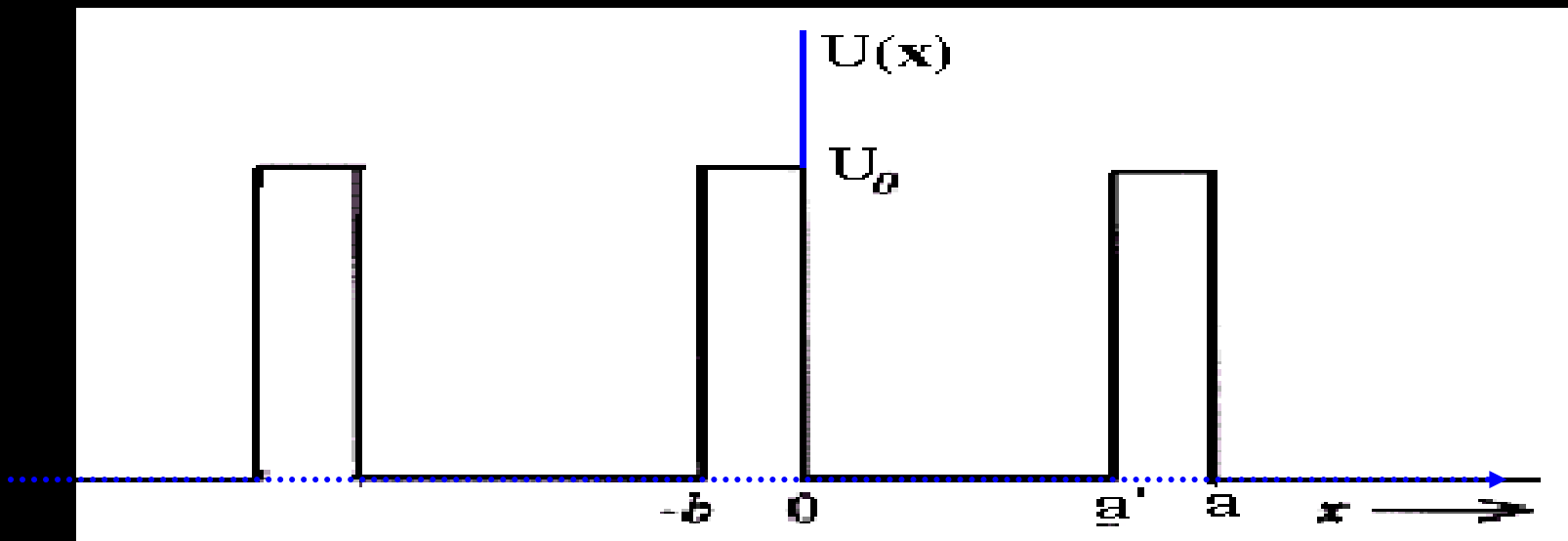
GIẢI PHƯƠNG TRÌNH SCHRÖDINGER

PHƯƠNG PHÁP PENNEY - KRONIG

Trường hợp thế năng của trường tinh thể có dạng đơn giản:

$$U(x) = \begin{cases} U_0, -b \leq x \leq 0 \\ 0, 0 \leq x \leq a' \end{cases}$$

trong đó $a = a' + b$

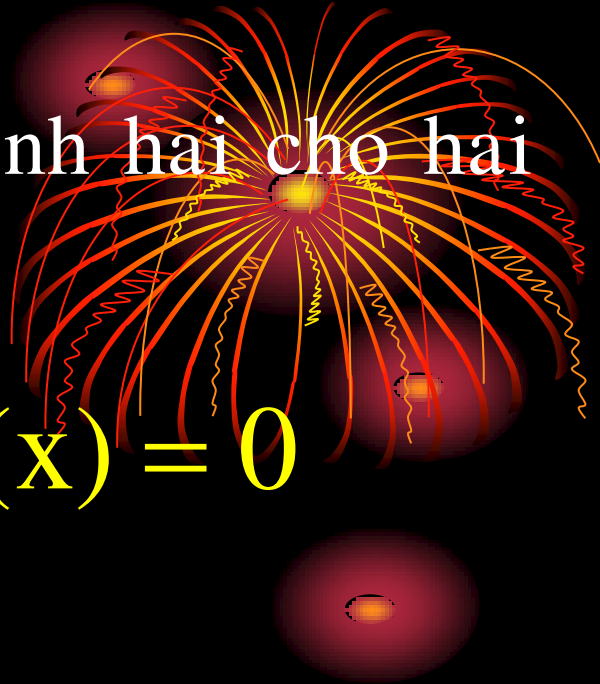


Phương trình Schrodinger tách thành hai cho hai miền

$$\nabla^2 \psi_1(x) - \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_1(x) = 0$$

$$\nabla^2 \psi_2(x) - \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi_2(x) = 0$$

$$\begin{cases} \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \beta^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta \psi_1(x) + \alpha^2 \psi_1(x) = 0 \\ \Delta \psi_2(x) - \beta^2 \psi_2(x) = 0 \end{cases}$$



Giải (I1): $\Delta\psi_1(x) + \alpha^2\psi_1(x) = 0$

Đặt: $\psi_1(x) = e^{\mu x} \Rightarrow \Delta\psi_1(x) = \mu^2 e^{\mu x}$

$$(1) \Rightarrow \mu^2 e^{\mu x} + \alpha^2 e^{\mu x} = 0 \Rightarrow \mu^2 = -\alpha^2 \Rightarrow \mu = \pm i\alpha \\ \Rightarrow \psi_{1-} = e^{-i\alpha x}; \psi_{1+} = e^{i\alpha x}$$

nghiệm tổng quát: $\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$

Giải (II2) $\Delta\psi_2(x) - \beta^2\psi_2(x) = 0$

Đặt: $\psi_2(x) = e^{\gamma x} \Rightarrow \Delta\psi_2(x) = \gamma^2 e^{\gamma x}$

$$(2) \Rightarrow \gamma^2 e^{\gamma x} - \beta^2 e^{\gamma x} = 0 \Rightarrow \gamma^2 = \beta^2 \Rightarrow \gamma = \pm\beta$$

$$\Rightarrow \psi_{2-} = e^{-\beta x}; \psi_{2+} = e^{\beta x}$$

nghiệm tổng quát: $\psi_2 = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$

Vì hai phương trình mà có 4 ẩn A,B,C,D nên để giải được ta buộc phải có điều kiện biên là điều kiện liên tục của các hàm sóng và đạo hàm của chúng tại $x = 0$ và $x = a'$

$$\psi_1(0) = \psi_2(0); (1)$$

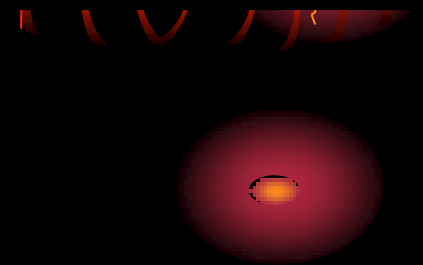
$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0); (2)$$

$$\psi_1(a') = \psi_2(a'); (3)$$

$$\psi_1'(a') = \psi_2'(a'); (4)$$

$$(1) \Rightarrow A+B = C+D \quad (a)$$

$$(2) \Rightarrow i\alpha A - i\alpha B = \beta C - \beta D \quad (b)$$



Theo tính chất hàm Block:

$$\begin{aligned}\psi_2(x+a) &= \psi_2(x)e^{ika} \Rightarrow \psi_2(x) = \psi_2(x-a)e^{ika} \\ &= e^{ika} \left(Ce^{\beta(x-a)} + De^{-\beta(x-a)} \right)\end{aligned}$$

Từ (3) suy ra:

$$Ae^{i\alpha a'} + Be^{-i\alpha a'} = e^{ika} \left[Ce^{-\beta b} + De^{\beta b} \right] \quad (c)$$

Từ (4) ta có:

$$i\alpha Ae^{i\alpha a'} - i\alpha Be^{-i\alpha a'} = e^{ika} \left[\beta Ce^{-\beta b} - \beta De^{\beta b} \right] \quad (d)$$



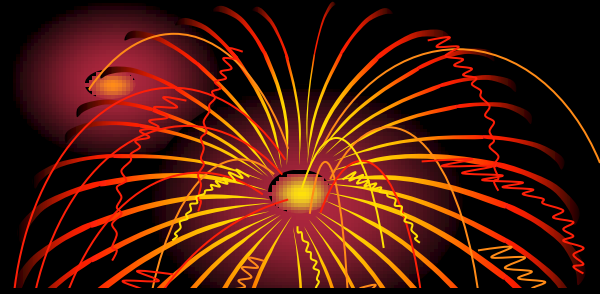
Từ (a),(b),(c),(d) ta có hệ 4 phương trình 4 ẩn số sau :

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ i\alpha A - i\alpha B = \beta C - \beta D \\ Ae^{i\alpha a'} + Be^{-i\alpha a'} = e^{ika} \left[Ce^{-\beta b} + De^{\beta b} \right] \\ i\alpha Ae^{i\alpha a'} - i\alpha Be^{-i\alpha a'} = e^{ika} \left[\beta Ce^{-\beta b} - \beta De^{\beta b} \right] \end{cases}$$

Để hệ phương trình trên có nghiệm không tầm thường, thì định thức của chúng phải bằng không:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ e^{i\alpha a'} & e^{-i\alpha a'} & -e^{i\alpha a} e^{-\beta b} & -e^{i\alpha a} e^{\beta b} \\ i\alpha e^{i\alpha a'} & -i\alpha e^{-i\alpha a'} & -\beta e^{i\alpha a} e^{-\beta b} & \beta e^{i\alpha a} e^{\beta b} \end{vmatrix} = 0$$

Tính định thức, kết quả:



$$\Rightarrow \cos(ka) = \frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} \frac{(e^{\beta b} - e^{-\beta b})}{2} \sin(\alpha a') + \frac{(e^{\beta b} - e^{-\beta b})}{2} \cos(\alpha a')$$

Hay có thể viết:

$$\cos(ka) = \frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} \text{sh}(\beta b) \sin(\alpha a') + \text{ch}(\beta b) \cos(\alpha a') \quad (e)$$

Việc tính toán trên khá phức tạp, Penney và Kronig đã giải gần đúng bằng cách giảm độ rộng của hàng rào thế cho $b \rightarrow 0$ và tăng độ cao của thế $U_0 \rightarrow \infty$ sao cho $bU_0 = \text{const.}$

Gọi T là độ trong suốt T của hàng rào thế đối với điện tử có năng lượng $E =$ hệ số truyền qua:

$$T = T_0 e^{-\frac{2}{\hbar} b \sqrt{2m(U_0 - E)}}$$

Với $U_0 \gg E$, $T \sim e^{-\frac{2}{\hbar} b \sqrt{2m(U_0 - E)}}$

$$T = T_0 \exp \left[-\left(\frac{2\sqrt{b}}{\hbar} \sqrt{2mU_0 b} \right) \right]$$

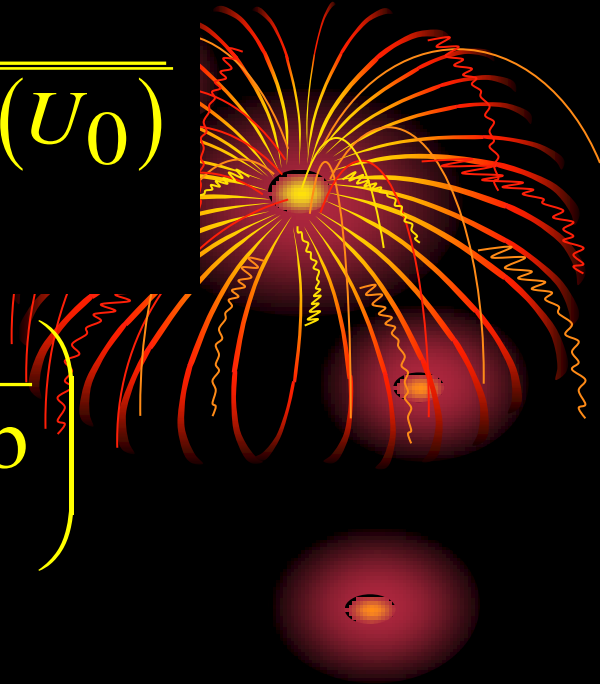
Khi $b \rightarrow 0$, $a = a' + b \rightarrow a'$

$$U_0 \rightarrow \infty \quad \beta b = \frac{b}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \Rightarrow \beta b = \frac{\sqrt{b}}{\hbar} \sqrt{2bm(U_0)}$$

Đặt:

$$P = \frac{m\alpha'}{\hbar^2} U_0 b \Rightarrow \beta b = \sqrt{b \frac{2P}{\alpha'}}$$

Vì giữ $U_0 b = \text{const}$, nên $P = \text{const}$ và khi b tiến về 0 thì βb tiến về 0.



PHƯƠNG PHÁP ĐỒ THỊ



Khi $b \rightarrow 0 \Rightarrow \text{sh}(\beta b) \rightarrow \beta b$

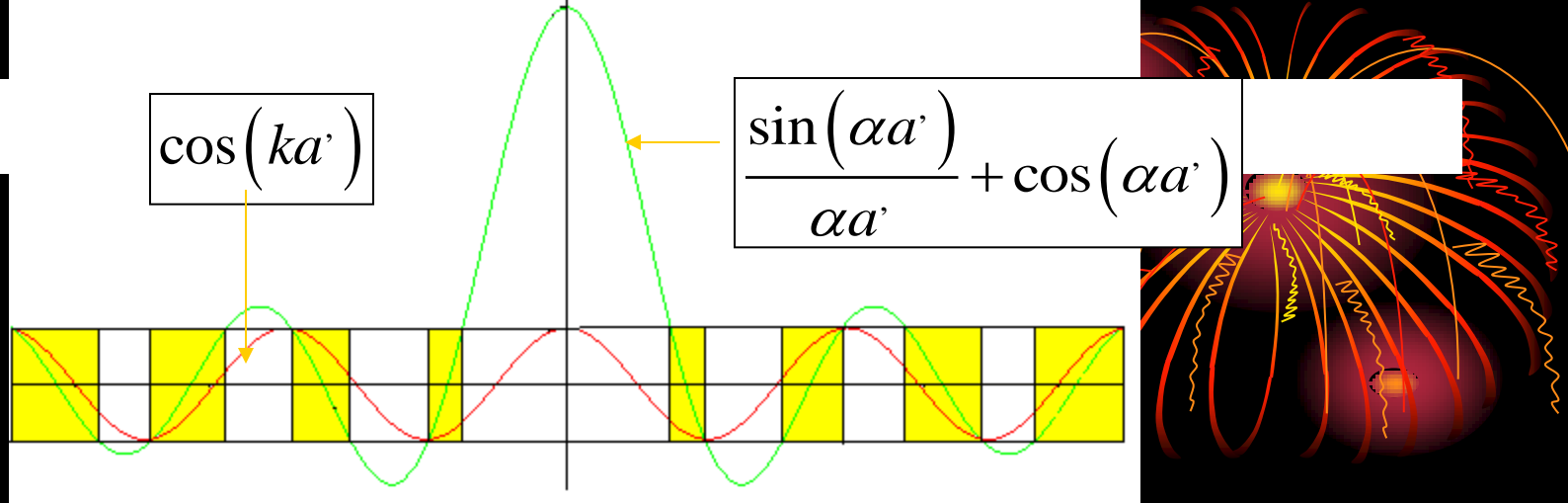
$U_0 \rightarrow 0$; $\alpha/\beta \ll 1$

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh}(\beta b) \approx \frac{\beta}{2\alpha} \beta b = \frac{(\beta b)^2}{2\alpha b} = \frac{2P}{a'} \frac{b}{2\alpha b} = \frac{P}{\alpha a'}$$

Khi $b \rightarrow 0$ thì $\text{ch}(\beta b) \rightarrow 1$, do đó $b \rightarrow 0$ và $U_0 \rightarrow \infty$

sao cho $U_0 b = \text{const}$ thì phương trình (e) trở thành:

$$P \frac{\sin(\alpha a')}{\alpha a'} + \cos(\alpha a') = \cos(ka')$$

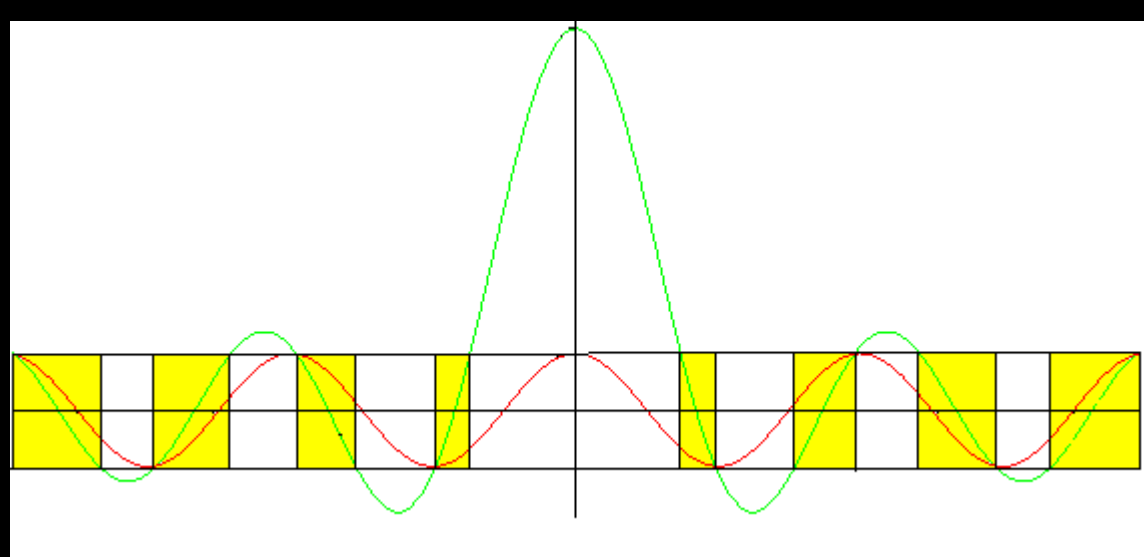


Đặt vế trái của (1) là hàm $F(\alpha a') = F(E)$

Đặt vế phải của (1) là hàm $f(ka')$

* Trước tiên ta dựng đồ thị $F(E)$. Sau đó cho trước giá trị của ka' ta tính được $f(ka')$, rồi vẽ đường thẳng $f(ka')$ song song với trục hoành.

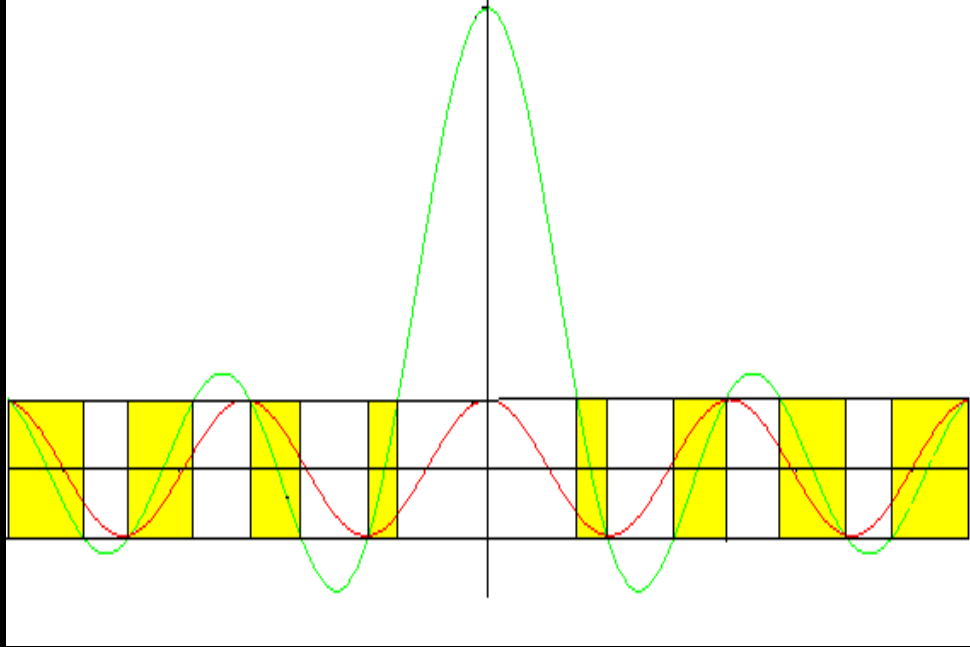
* Từ giao điểm của đường thẳng này với đường $F(E)$ ta hạ đường thẳng vuông góc với trục hoành rồi xác định nghiệm $E(k)$ ứng với ka' đã chọn.



* Từ đồ thị ta nhận thấy: hình độ giao điểm của các đường với đường $F(E)$ chỉ tập trung vào một số vùng nhất định.

Các vùng nhất định này là vùng năng lượng hay dãy năng lượng. Xen kẽ các vùng năng lượng là các vùng cấm hay khe năng lượng, nơi mà E không nhận giá trị nào tại các vùng này.

Do đó phổ năng lượng của điện tử trong trường tuần hoàn có cấu trúc vùng.



Giá trị E thỏa mãn với một giá trị ka nào đó, thì E cũng sẽ là nghiệm của những phương trình với $(ka+2\pi n)$.

$\Rightarrow E$ là hàm tuần hoàn theo số sóng k với chu kỳ $(2\pi/a)$.

$$E(k)=E(k+ 2\pi/a)$$

MỘT VÀI TRƯỜNG HỢP RIÊNG

1/ Khi $P \rightarrow \infty$: hỏ thế năng không trong suốt, điện tử liên kết rất mạnh với hạt nhân:

$$\Rightarrow \alpha a' \rightarrow 0$$

Nên $F(0) \sim P+1 \rightarrow \infty$

Nên $F(\alpha a')$ giảm rất nhanh theo $\alpha a'$ suy ra độ rộng của các vùng năng lượng giảm, vùng cấm tăng rút về dạng các mức năng lượng của nguyên tử riêng biệt.

2/Khi $P \rightarrow 0$: hố thế năng trong suốt đối với điện tử (5) trở thành:

$$\cos(\alpha a') = \cos(ka')$$

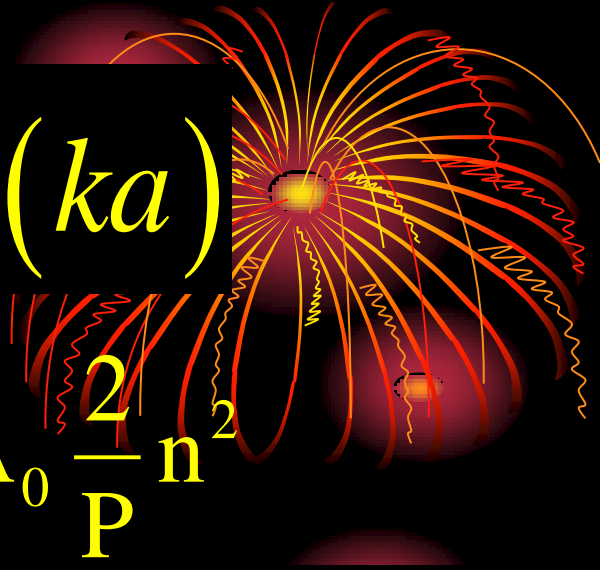
$\Rightarrow \alpha$ có thể nhận mọi giá trị $\Rightarrow E$ có thể nhận mọi giá trị \Rightarrow không còn vùng cấm năng lượng \Rightarrow điện tử có thể xem là hoàn toàn tự do.

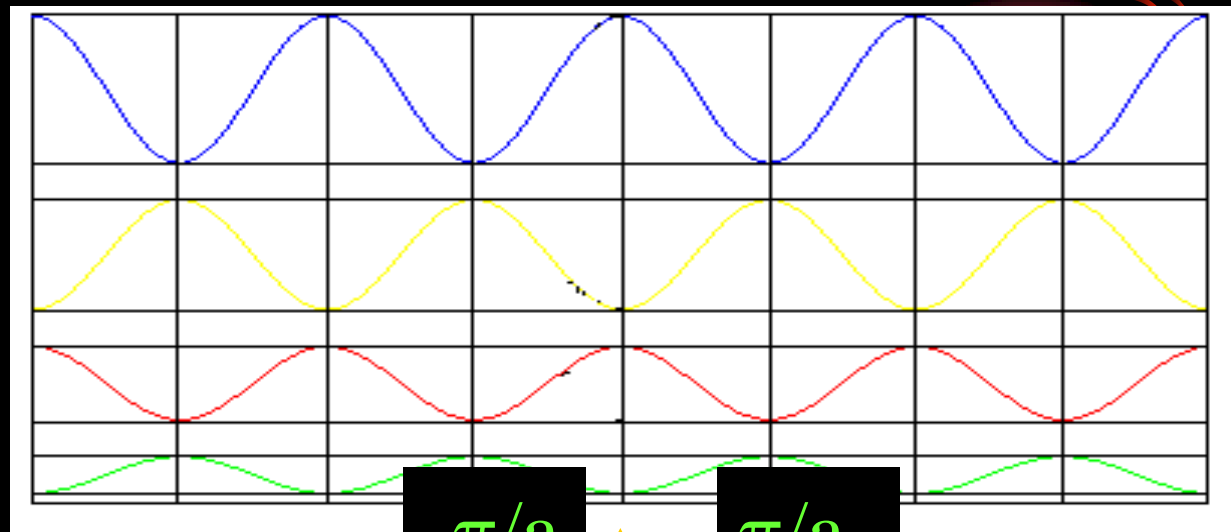
$$\Rightarrow E_n = A_n + (-1)^n B_n \cos(ka)$$

$$A_n = A_0 \left(1 - \frac{2}{P}\right) n^2; B_n = A_0 \frac{2}{P} n^2$$

Từ công thức E_n này , một lần nữa ta có thể kiểm lại tính chất của hàm E như sau:

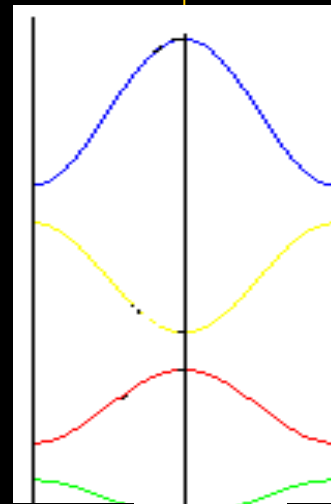
- * E là hàm tuần hoàn theo k với chu kỳ là $2\pi/a$.
- * E là hàm chẵn của k , n đóng vai trò chỉ số vùng.





$-\pi/a$

π/a

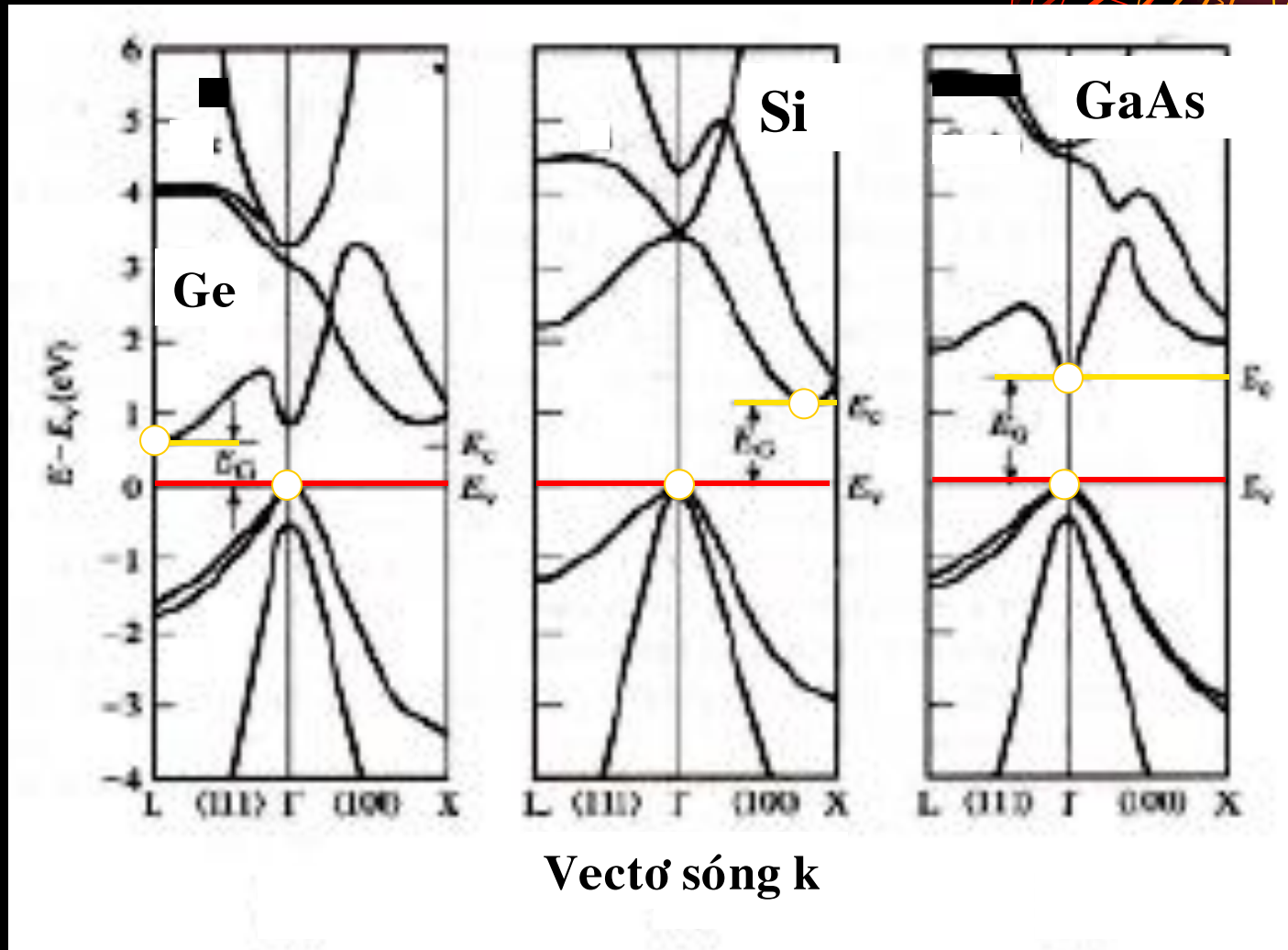


$-\pi/a$

π/a

cấu trúc vùng năng lượng suy ra từ mô hình Penny-Kronig

CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA Ge, Si VÀ GaAs



KHỐI LƯỢNG HIỆU DỤNG

1. Với electron tự do, dưới tác dụng của ngoại lực F nó chuyển động theo quy luật:

$$F = m a$$

trong đó m là khối lượng và a là gia tốc của electron.

Trong tinh thể :

$$F + F_{\text{nội}} = m a$$

$F_{\text{nội}}$ khó xác định

Trong một số trường hợp nào đó (chẳng hạn khi $k \sim 0$ tức là gần các cực trị của vùng năng lượng , ở đó có sự phụ thuộc $E \sim k^2$) có thể viết dưới dạng:



$$F = m^* a$$

Có dạng của phương trình chuyển động của hạt tự do với khối lượng m^* .

Với khối lượng hiệu dụng, phương trình Schrodinger cho electron trong trường tinh thể có dạng phương trình của electron tự do :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}) = E \Psi(\mathbf{x})$$

Như vậy, trong phép gần đúng khối lượng hiệu dụng:

electron chuyển động trong trường tinh thể có thể xem như electron tự do nếu gán cho nó khối lượng hiệu dụng m^ .*



2. Khối lượng hiệu dụng m^* có thể được xác định từ cấu trúc vùng năng lượng của electron.

Khai triển hàm $E(k)$ gần các cực trị của vùng năng lượng

$$E(k) = E(k_0) + \left[\frac{dE}{dk} \right]_{k=k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2E}{dk^2} \right]_{k=k_0} (k - k_0)^2 + \dots$$

Tại cực trị đạo hàm bậc nhất bằng 0 nên gần đúng

$$E(k) - E(k_0) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2$$

➔

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left[\frac{d^2E}{dk^2} \right]_{k=k_0}}$$

+ m^* phụ thuộc vào cấu trúc của vùng năng lượng, chính xác hơn là phụ thuộc vào độ dốc của vùng năng lượng.

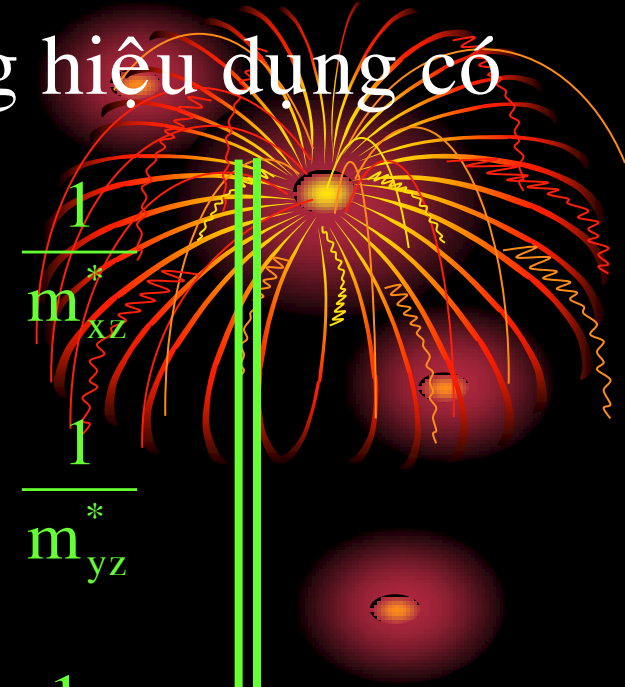
+ m^* có thể dương, âm, có thể lớn hơn hay nhỏ hơn khối lượng m của điện tử tự do.

Trường hợp 3 chiều:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{vmatrix}$$

Khi đó tensor nghịch đảo khối lượng hiệu dụng có dạng:

$$\frac{1}{\mathbf{m}^*} = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_{xx}^*} & \frac{1}{m_{xy}^*} & \frac{1}{m_{xz}^*} \\ \frac{1}{m_{yx}^*} & \frac{1}{m_{yy}^*} & \frac{1}{m_{yz}^*} \\ \frac{1}{m_{zx}^*} & \frac{1}{m_{zy}^*} & \frac{1}{m_{zz}^*} \end{vmatrix}$$



Đây là tensor đối xứng. Nếu chọn hệ tọa độ thích hợp ta có thể chéo hóa tensor đó thành:

$$\mathbf{m}^* = \begin{vmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 \end{vmatrix}$$

Trong trường hợp tinh thể không hoàn toàn đẳng hướng, năng lượng của electron gần điểm cực trị k_0 có thể viết dưới dạng

$$E(k) - E(k_0) = \frac{\hbar^2 (k_x - k_{0x})^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{0y})^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 (k_z - k_{0z})^2}{2m_3}$$

m_1 , m_2 và m_3 là khối lượng hiệu dụng tương ứng dọc theo trục x , y và z .



LỖ TRỐNG

Mật độ dòng do n electron có trong vùng hóa trị:

$$\mathbf{j} = -e \sum_s \mathbf{v}_s$$

trong đó tổng được lấy ^s theo mọi trạng thái có electron chiếm.

Nếu vùng hóa trị hoàn toàn đầy electron thì mật độ dòng tổng cộng bằng 0 vì khi nào cũng có 2 electron với vận tốc bằng và ngược chiều nhau.

Trong trường hợp vùng hóa trị hoàn toàn đầy electron trừ một mức i còn trống thì :

$$\mathbf{j} = -e \sum_{s \neq i} \mathbf{v}_s = -e \sum_{\text{mọi } s} \mathbf{v}_s + e \mathbf{v}_i$$

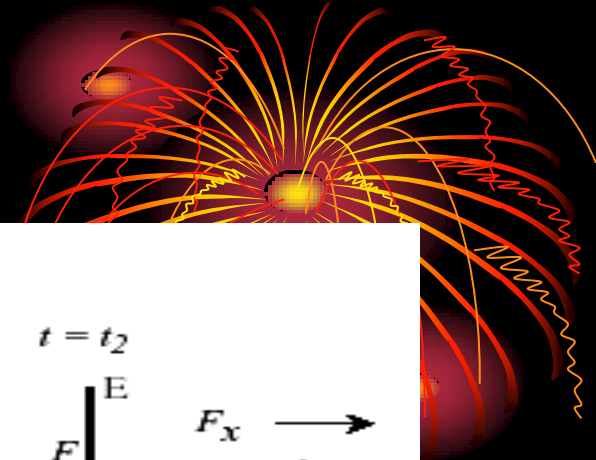


Tập thể electron ở trong vùng hóa trị chỉ còn một mức trống có tác dụng dẫn điện như một hạt tích điện dương : *lỗ trống*.

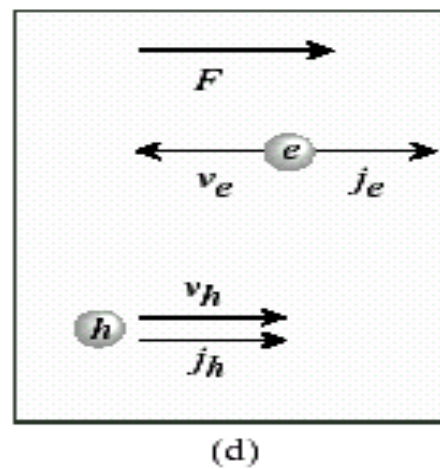
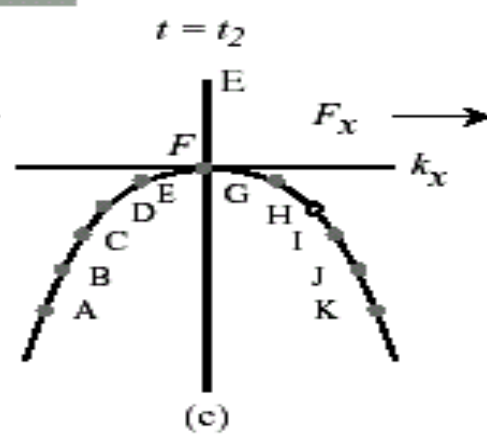
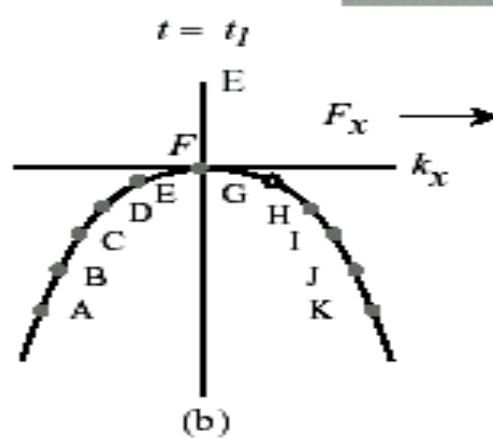
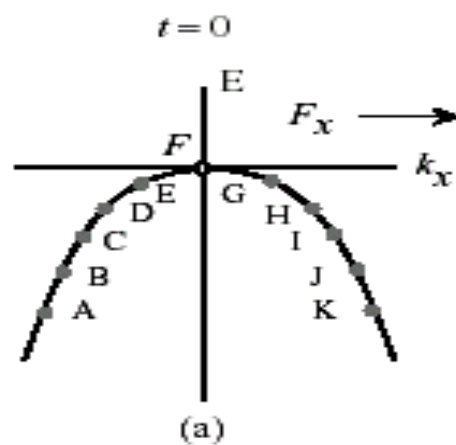
Nếu vùng hóa trị đã hoàn toàn đầy thì khi tác dụng ngoại lực F lên hệ, gia tốc tổng cộng của các electron trong vùng đó bằng 0 . Gia tốc của tập thể electron trong một vùng hoàn toàn đầy trừ một mức trống :

$$a = \hbar \frac{d}{dt} \sum_{s \neq i} \frac{k_s}{m^*(k_s)} = \hbar \frac{d}{dt} \sum_{\text{mọi } s} \frac{k_s}{m^*(k_s)} - \hbar \frac{d}{dt} \frac{k_i}{m^*(k_i)} = - \frac{F}{m^*(k_i)}$$

Tập hợp các electron đó được gia tốc như khi hệ chỉ có một hạt (lỗ trống) với vectơ sóng k_i và với khối lượng hiệu dụng bằng và ngược dấu với khối lượng hiệu dụng của electron khuyết .



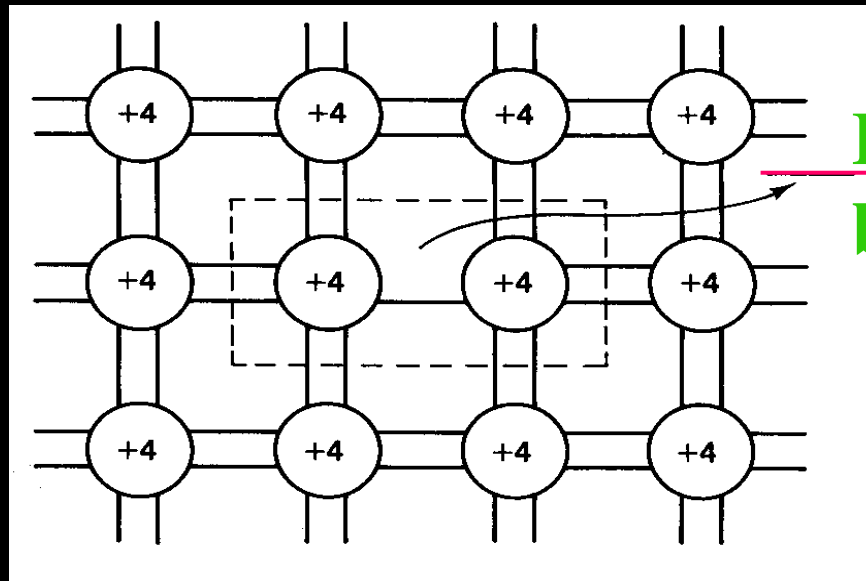
$$t_2 > t_1 > 0$$



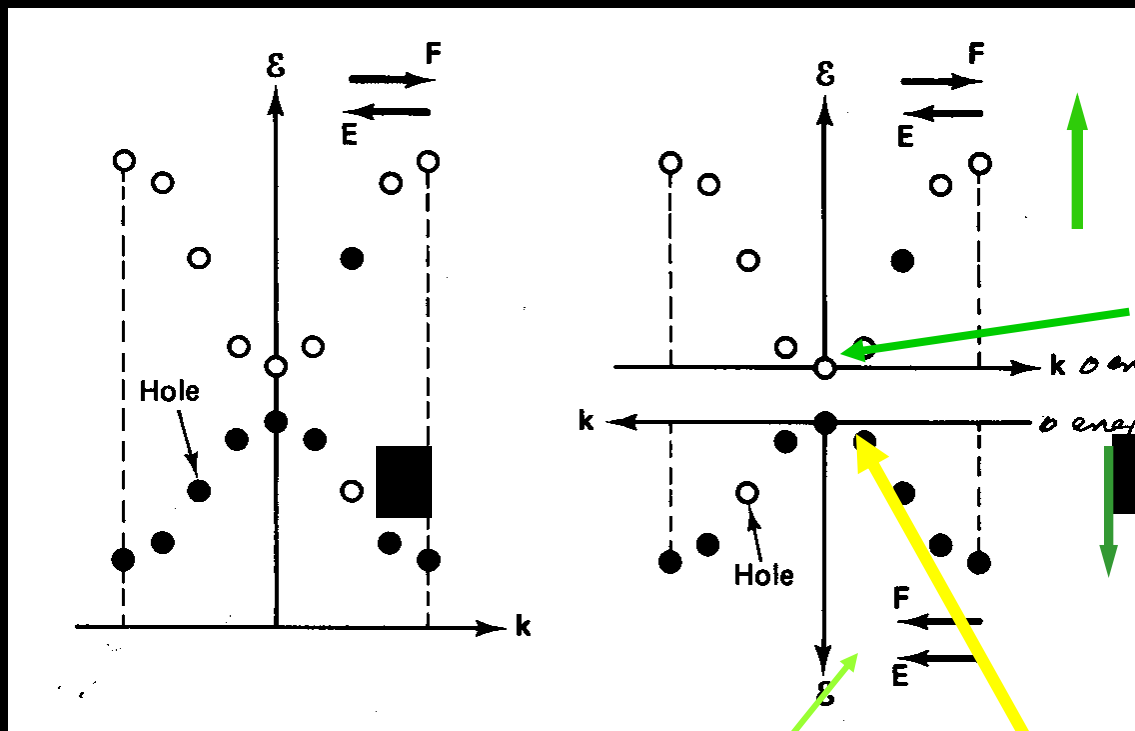
Các lỗ trống xuất hiện ở các đỉnh của vùng năng lượng. Ở đó khối lượng hiệu dụng của electron là âm : lỗ trống có khối lượng hiệu dụng dương.

Năng lượng của lỗ trống được tính theo chiều ngược với chiều của electron

Lỗ trống có $\text{spin} = 1/2$ và tuân theo các phương trình chuyển động như electron.



Liên kết
bị gãy



Chiều tăng
năng lượng của
electron

Năng lượng thấp
nhất của electron

Chiều tăng
năng lượng
của lỗ trống

Tập hợp của các electrons trong
vùng hóa trị tương đương một hạt
có $+m^*$ và $+q$

Năng lượng
thấp nhất
của lỗ trống

**Động năng
của điện tử**

**Thế năng
của điện tử**

**Năng
lượng của
điện tử**

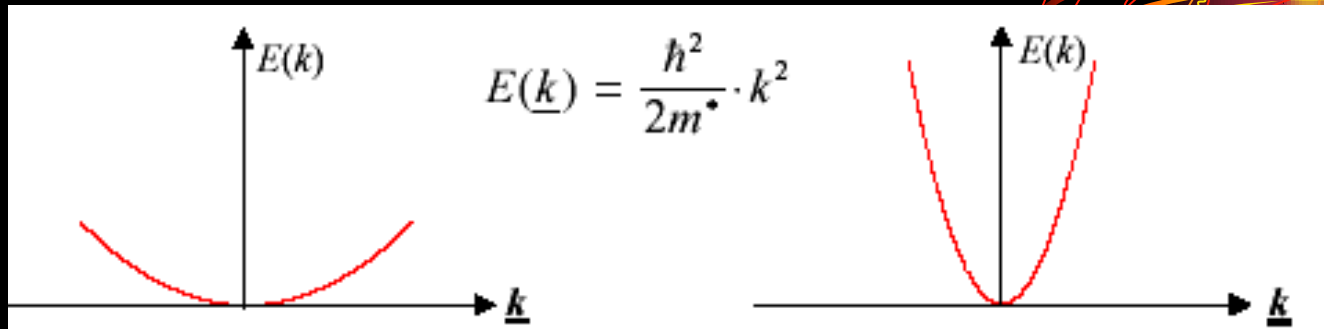
**Động năng
của lỗ
trống**

**Thế năng
của lỗ
trống**

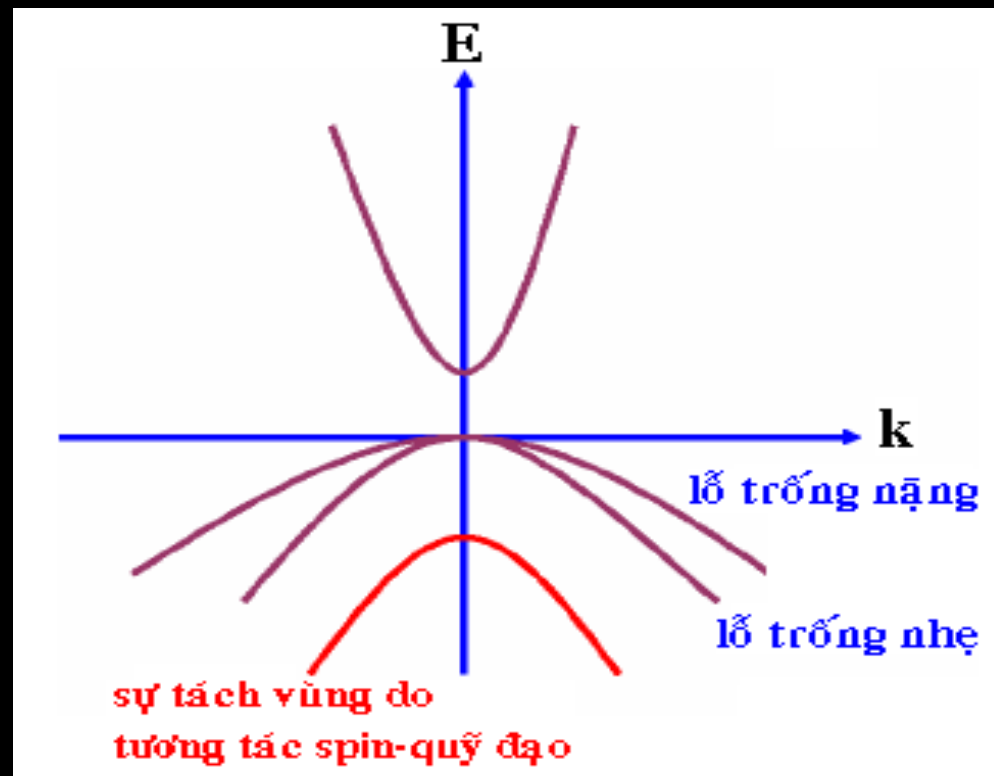
**Năng
lượng của
lỗ trống**

**Chiều tăng năng lượng của điện tử và
lỗ trống**

Khối lượng hiệu dụng



Khối lượng hiệu dụng m^* lớn và nhỏ



Cộng hưởng Cyclotron → các mặt năng lượng của vùng dẫn và vùng hóa trị gần biên vùng

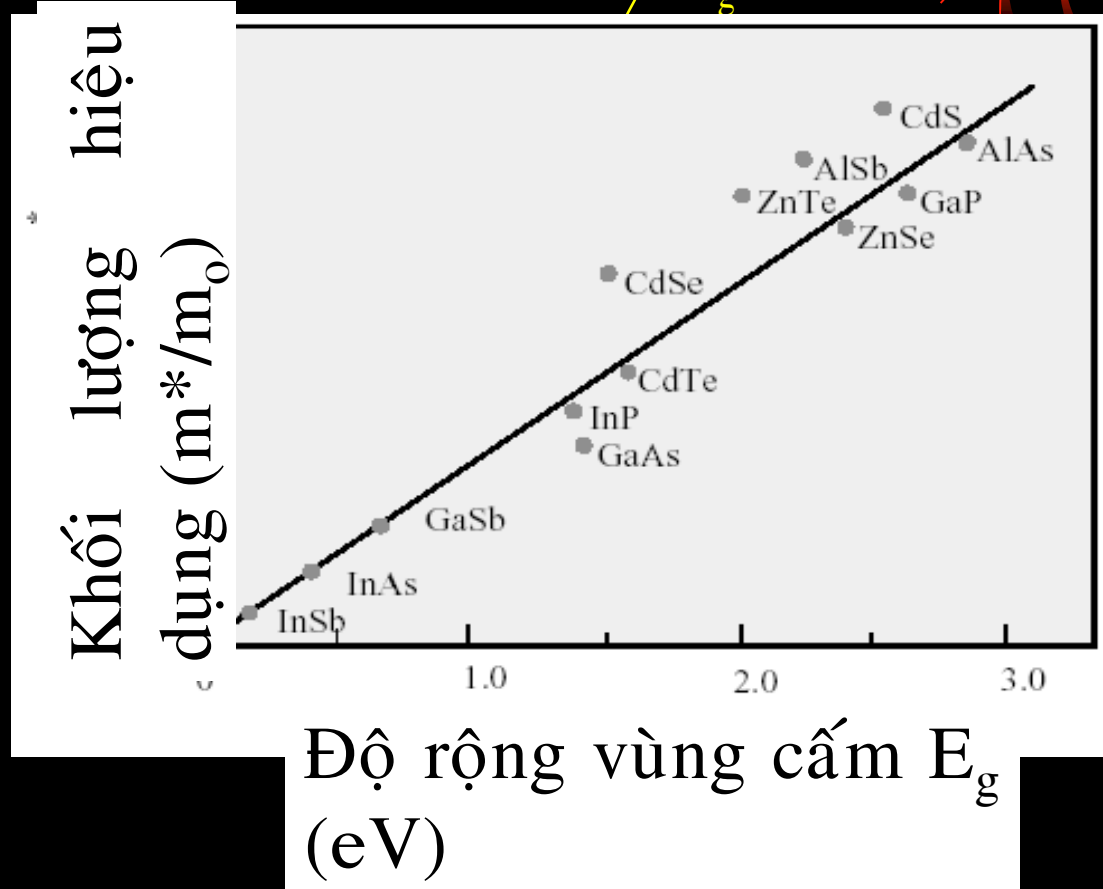
$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}$$

m^* là khối lượng hiệu dụng cyclotron

<i>Tinh thể</i>	<i>Electron (m_e/m)</i>	<i>Lỗ trống nặng (m_{hh}/m)</i>	<i>Lỗ trống nhẹ (m_{lh}/m)</i>
GaAs	0.066	0.5	0.082
InAs	0.026	0.39	0.025
Cu ₂ O	0.99	--	0.58

Lý thuyết nhiễu loạn cho hay, với tinh thể có vùng cấm thẳng, khối lượng hiệu dụng của electron tỷ lệ với độ rộng vùng cấm E_g .

$$\frac{m_e}{m} E_g \approx 0.5 \sim 0.6 \text{ (eV)}^{-1}$$



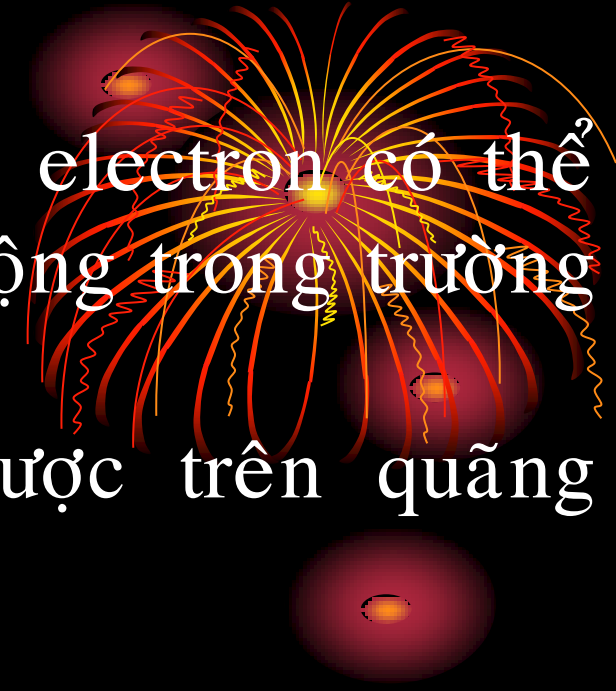
Vùng cấm càng hẹp, khối lượng hiệu dụng càng nhỏ.

PHÂN BIỆT CÁC CHẤT

BÁN DẪN ĐIỆN - KIM LOẠI VÀ ĐIỆN MÔI DỰA VÀO CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA CHÚNG



- Dòng điện là dòng chuyển động có hướng của các hạt mang điện dưới tác dụng của điện trường ngoài.
- Vận tốc của tập thể electron dưới tác dụng của điện trường ngoài phải có thành phần khác 0 dọc theo phương của điện trường.
- Trong một vùng hoàn toàn đầy electron , các electron chỉ có thể thay đổi vị trí cho nhau và dọc theo một chiều nào đó, vectơ vận tốc tổng cộng bằng 0.

- 
- Khi đặt điện trường lên tinh thể, electron có thể thu được năng lượng khi chuyển động trong trường đó.
 - Năng lượng mà electron thu được trên quãng đường bay tự do λ bằng $eE \lambda$.
 - Trên thực tế $eE \lambda \ll E_g$.
 - Như vậy nói chung, năng lượng mà electron thu được khi đó không đủ để cho nó nhảy qua vùng cấm để lên vùng dẫn.

\Rightarrow muốn dẫn điện tốt, chất phải có vùng năng lượng chứa đầy electron .

▪ Năng lượng dao động nhiệt của mạng tinh thể có thể cung cấp năng lượng cho electron nhảy từ một vùng đáy lên vùng trống ở trên.



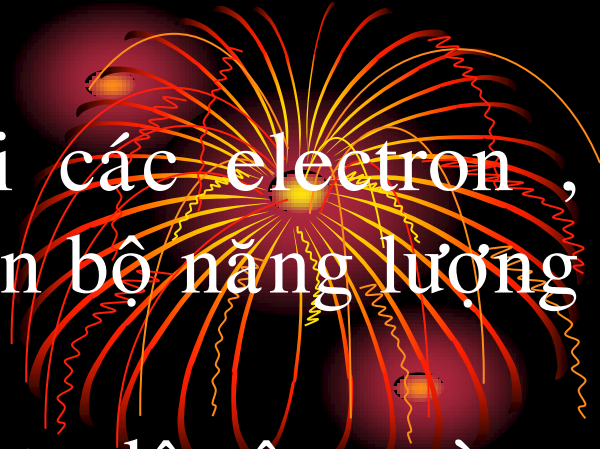
▪ Ở một nhiệt độ T nào đó, động năng trung bình của các nguyên tử bằng $3kT/2$ (khoảng $0,037 \text{ eV}$) ở nhiệt độ phòng.

▪ Trên thực tế bao giờ cũng có các nguyên tử có năng lượng rất lớn hơn giá trị trung bình đó. Theo phân bố Boltzmann, xác suất để nguyên tử dao động có năng lượng bằng E tỷ lệ với $\exp(-E_g/kT)$.

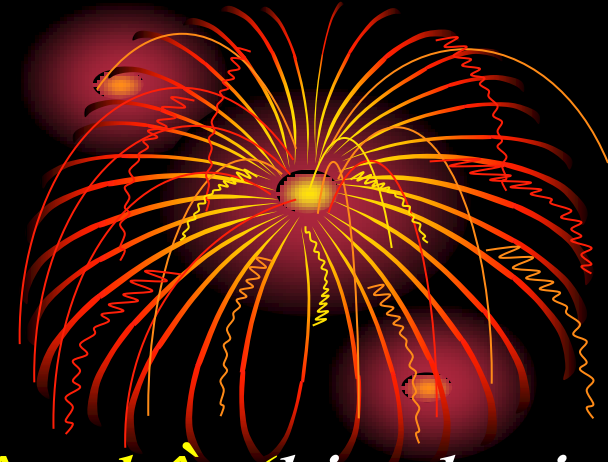
Các nguyên tử , khi va chạm với các electron ,
nhường cho chúng một phần hay toàn bộ năng lượng
của mình.

Nếu năng lượng đó bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng
cấm E_g thì electron có thể nhảy lên vùng trên.

Với những điều vừa nói, dựa vào cấu trúc vùng năng
lượng của một chất ta có thể biết chất đó dẫn điện
hay cách điện.



KIM LOẠI



1. Chất có *vùng hóa trị chỉ đầy một phần* (kim loại kiềm) hay đã *đầy hoàn toàn nhưng có một phần trùng với vùng nằm ở trên* (kim loại kiềm thổ).

Dưới tác dụng của điện trường ngoài, các electron có thể chuyển động dễ dàng trong phạm vi của vùng hóa trị.

VÍ DỤ

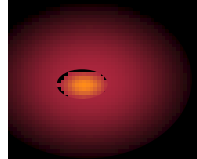

Các kim loại kiềm : Li, Na, K, Rb và Cs .

Các electron hóa trị trong các kim loại này nằm ở trạng thái n_s . Khi tạo thành tinh thể chất rắn, các vùng năng lượng trừ vùng hóa trị, đều hoàn toàn đầy electron .

Vùng hóa trị (hình thành từ mức n_s) có $2N$ trạng thái nhưng chỉ có N electron : vùng hóa trị chỉ đầy một nửa.

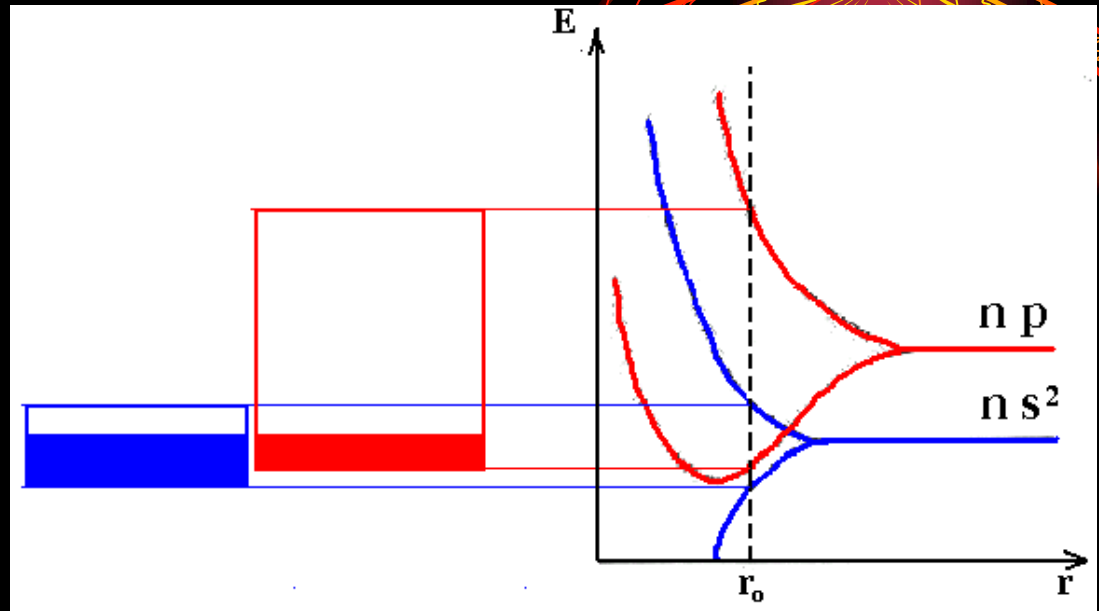
Các kim loại kiềm dẫn điện tốt.





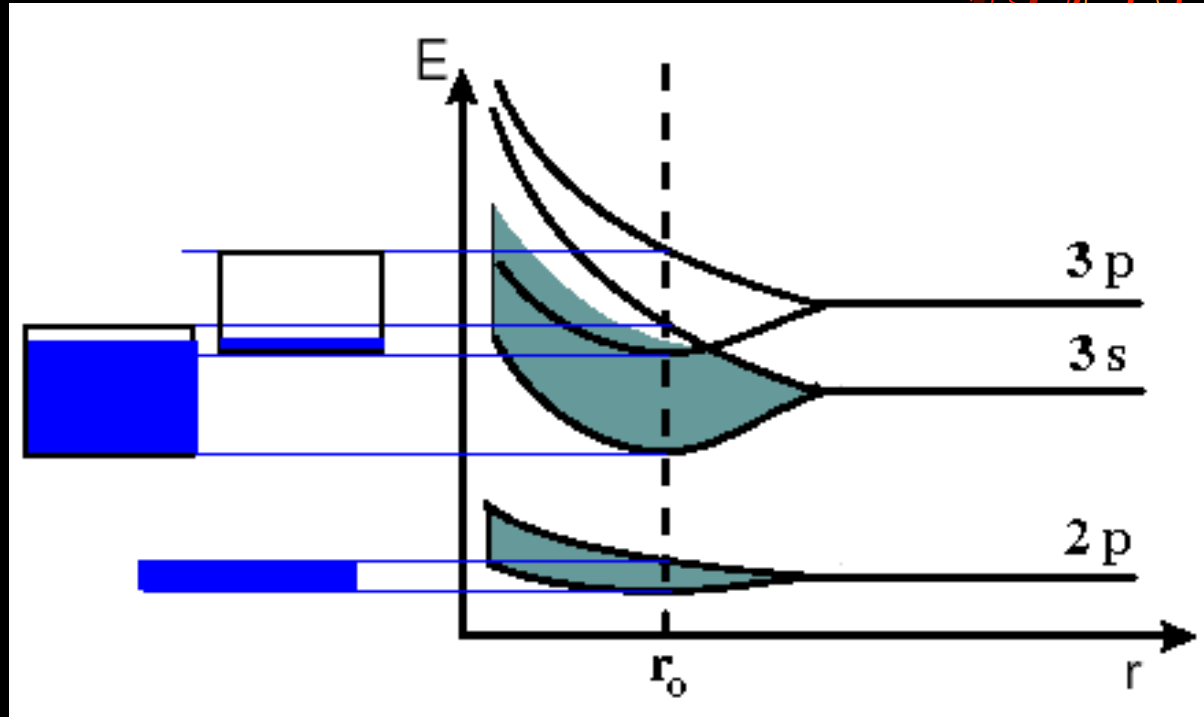
KIM LOẠI KIỀM THỔ

Các kim loại kiềm thổ có hai electron hóa trị nằm ở trạng thái n_s .



Khi hình thành tinh thể, vùng ns và np phủ nhau một phần. Nhờ đó, các electron nằm ở các mức cao của vùng ns chiếm các mức thấp của vùng np cho đến khi cả hai vùng chứa electron đến một mức ngang nhau.

VÍ DỤ



Cả hai vùng này đều có electron và còn nhiều mức trống. Kim loại kiềm thổ dẫn điện tốt.

CHẤT CÁCH ĐIỆN VÀ CHẤT BÁN DẪN

2. Chất có vùng hóa trị chứa đầy electron và trên đó là vùng cấm năng lượng có độ rộng bằng E_g .

Ở nhiệt độ 0 K chất này hoàn toàn không dẫn điện vì năng lượng mà electron thu được trong điện trường ngoài và dao động nhiệt không đủ để vượt qua vùng cấm.

Ở một nhiệt độ T nào đó, xác suất để electron có năng lượng bằng E_g tỷ lệ với $\exp(-E_g/kT)$.

Như vậy, bao giờ cũng có một số electron có năng lượng nhiệt đủ để nhảy lên vùng năng lượng nằm ở

Nếu E_g khá lớn và ở nhiệt độ không quá cao thì số electron nhảy được lên vùng trên không đáng kể và chất như vậy trên thực tế là một chất không dẫn điện.

Thường quy ước : **chất có cấu trúc vùng với $E_g \geq 3$ eV là chất cách điện.**

Nếu $E_g < 3$ eV, khi nhiệt độ không quá thấp thì số electron có đủ năng lượng để vượt qua vùng cấm khá nhiều \Rightarrow **Chất bán dẫn**

Số electron từ vùng hóa trị nhảy lên vùng trên (được gọi là *vùng dẫn*) trong một đơn vị thời gian bằng $A \exp(-E_g / kT)$ với A là một hệ số tỷ lệ không phụ thuộc nhiệt độ.

■ Mỗi electron nhảy được lên vùng dẫn để lại một lỗ trống ở trong vùng hóa trị.

■ Đồng thời với sự nhảy lên vùng năng lượng cao hơn của electron là quá trình nhảy ngược trở lại vùng hóa trị (quá trình tái hợp electron - lỗ trống) .

■ Tốc độ của quá trình này tỷ lệ với nồng độ n của electron có trong vùng dẫn và nồng độ p của lỗ trống có trong vùng hóa trị , nghĩa là bằng $\gamma.n.p$ với γ là hệ số tỷ lệ.

$$A \exp - \frac{E_g}{kT} = \gamma.n.p = \gamma n^2 \quad (\text{vì } n = p)$$

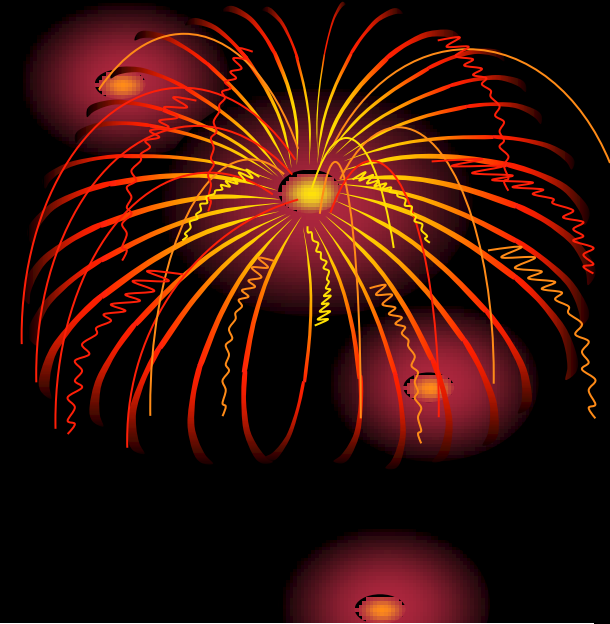
Trong trạng thái cân bằng động



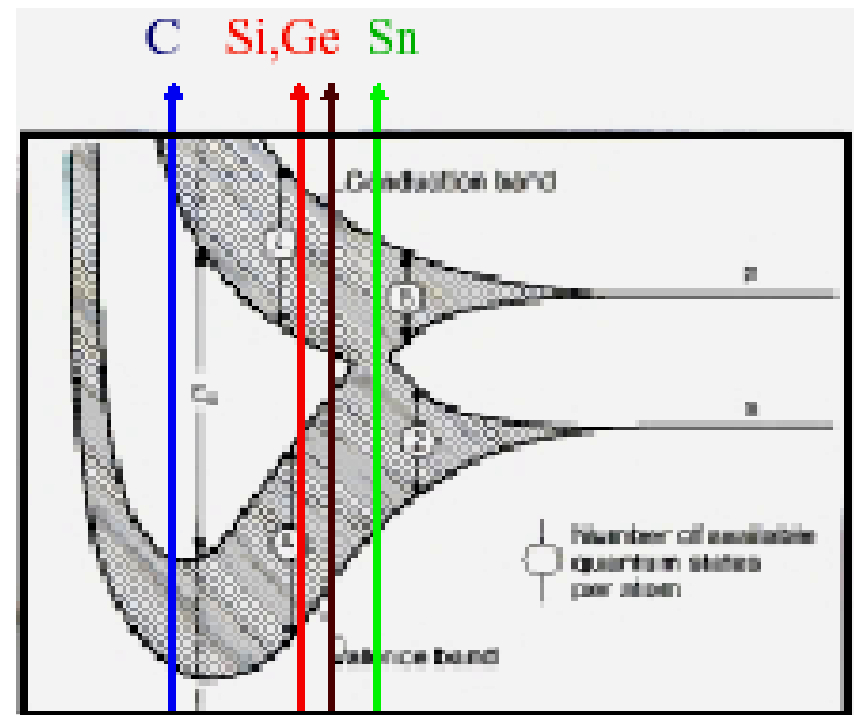
$$n = \sqrt{\frac{A}{\gamma}} \exp - \frac{E_g}{2kT}$$



Nguyên tố	a (nm)	E_g
C (kim cương)	0,356	5 eV
Si	0,543	1,1 eV
Ge	0,566	0,7 eV
Thiếc	0,646	



Năng lượng của electron

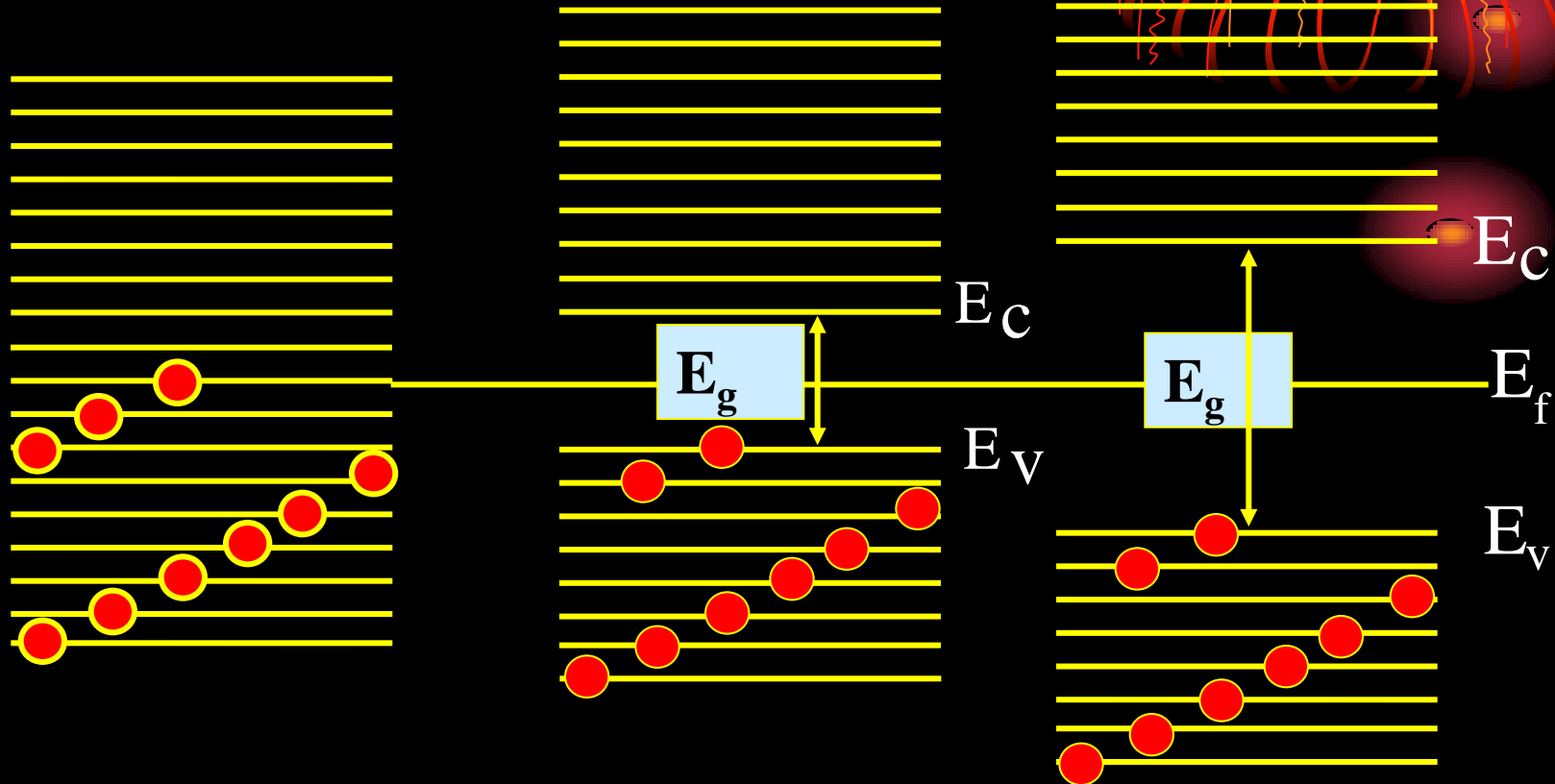


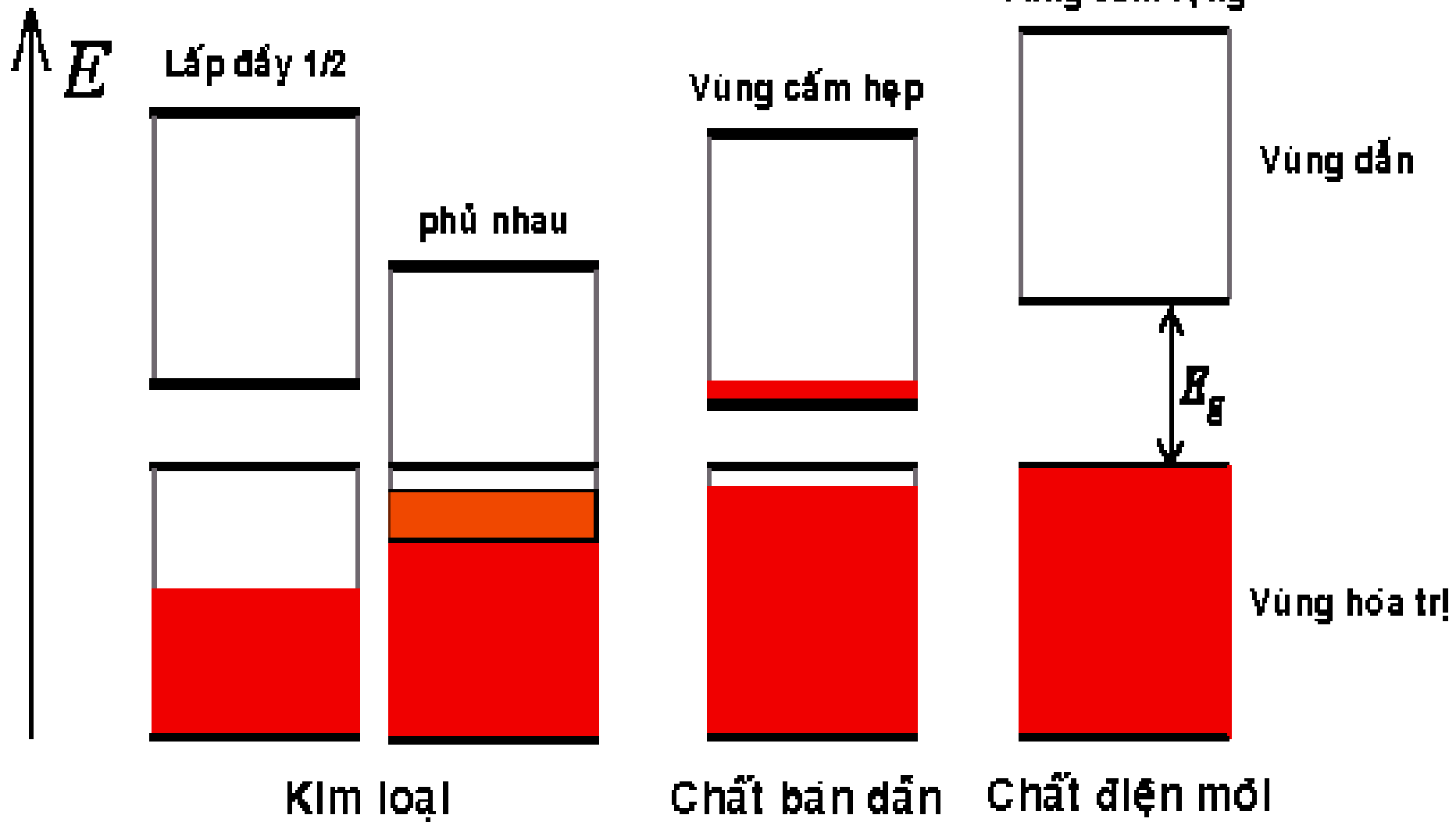
Khoảng cách giữa 2 nguyên tử

Kim loại

Chất bán dẫn

Điện môi





THÀNH CÔNG VÀ HẠN CHẾ

CỦA LÝ THUYẾT VÙNG ĐƠN GIẢN

- Giải thích được tại sao chất rắn là chất dẫn điện, chất bán dẫn hoặc chất cách điện.
- Thiết lập quan hệ giữa các tính chất của vật liệu và nguyên tử.
- Giải thích sự tồn tại của các hạt có điện tích dương (lỗ trống) và giải thích khái niệm khối lượng hiệu dụng.
- Phép gần đúng một electron không thể tính đến các hiệu ứng tập thể như hiện tượng sắt từ và siêu dẫn và sự chuyển pha do năng lượng toàn phần của electron.

