Bài 6

Electron trong trường tuần hoàn của tinh thể

I. Phương trình Schrodinger của tinh thể

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = -\sum_i \frac{\eta^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\eta^2}{2M}\nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + U(r_i, R_\alpha) + V_o(R_\alpha)$$

Các phép gần đúng :

Phép gần đúng đoạn nhiệt

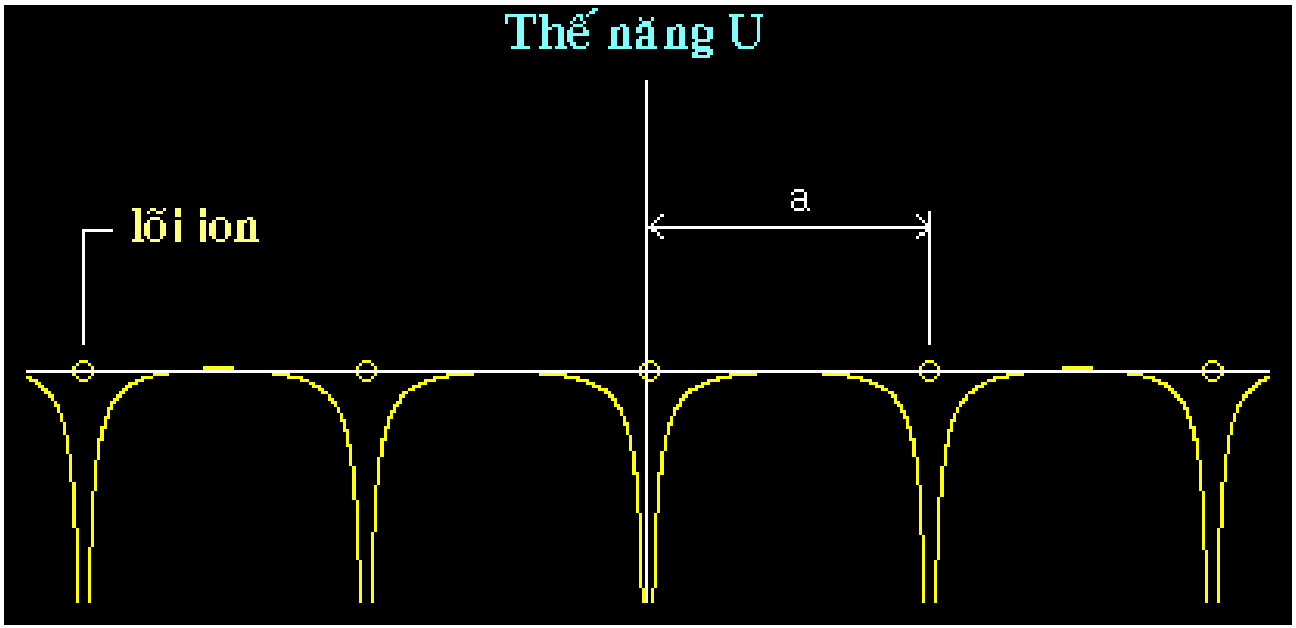
Phép gần đúng một electron

Phương trình Schrodinger của một electron trong tinh thể

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

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

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



II. Hàm sóng ψ và năng lượng E của electron trong trường thế tuần hoàn

Không thể suy ra các tính chất của chất bán dẫn nếu không tính đến sự tuần hoàn của thế trong tinh thể. Do đó chúng ta cần giải phương trình Schrodinger với một thế năng tuần hoàn thích hợp.

Có một số cách để thực hiện điều đó. Nhưng người ta đã chứng minh được rằng *tất cả* các nghiệm phải có một số tính chất chung.

Các tính chất chung đó có thể dùng để cho tính toán được dễ dàng hơn và để hiểu được một cách tổng quát những ảnh hưởng của thế năng tuần hoàn lên các trạng thái của các sóng electron.

Điểm xuất phát :

thế năng tuần hoàn theo chu kỳ của mạng tinh thể.

1) Định lý Bloch

'When I started to think about it, I felt that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal….

By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation'

F. BLOCH

Về cơ bản, định lý Bloch phát biểu điều kiện mà *tất cả* nghiệm $\Psi_k(r)$ cho một thế tuần hoàn bất kỳ U(r) phải thỏa mãn

Hàm sóng của electron trong trường thế tuần hoàn có dạng

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

hay

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

Định lý Bloch

Định lý Bloch có thể viết dưới hai dạng tương đương

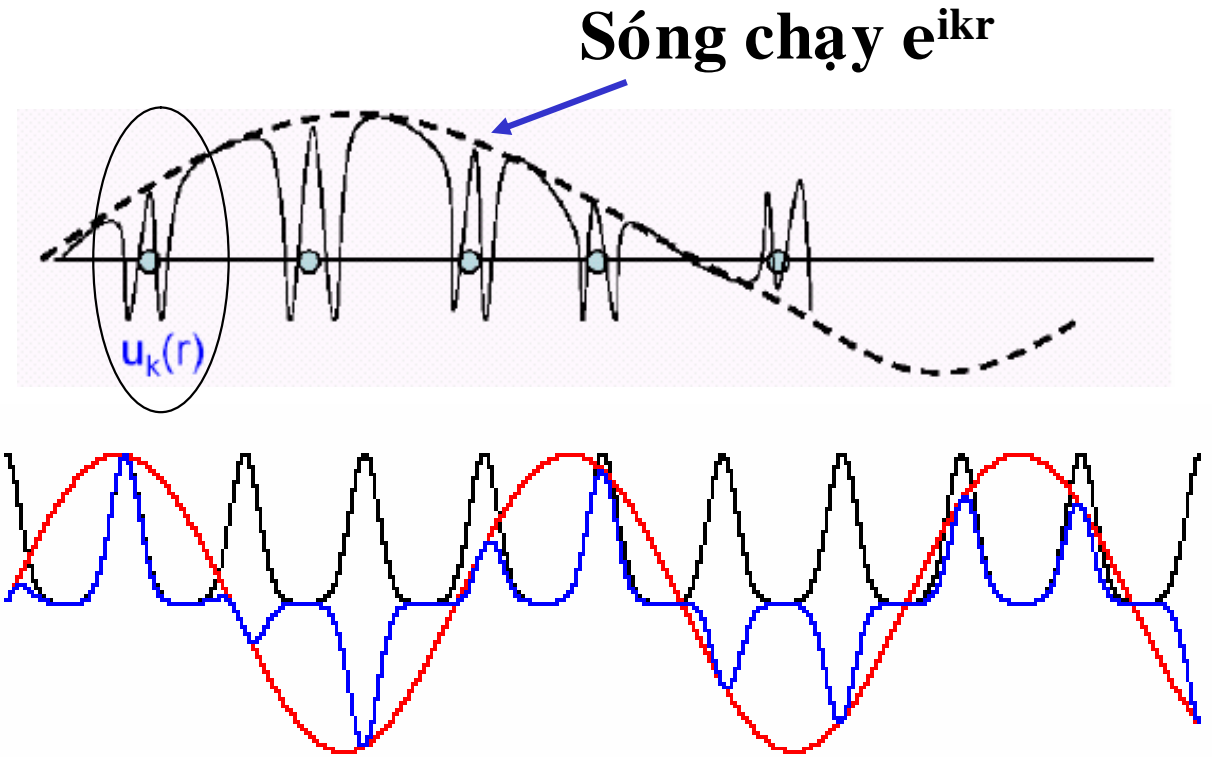
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\tilde{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

hay

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

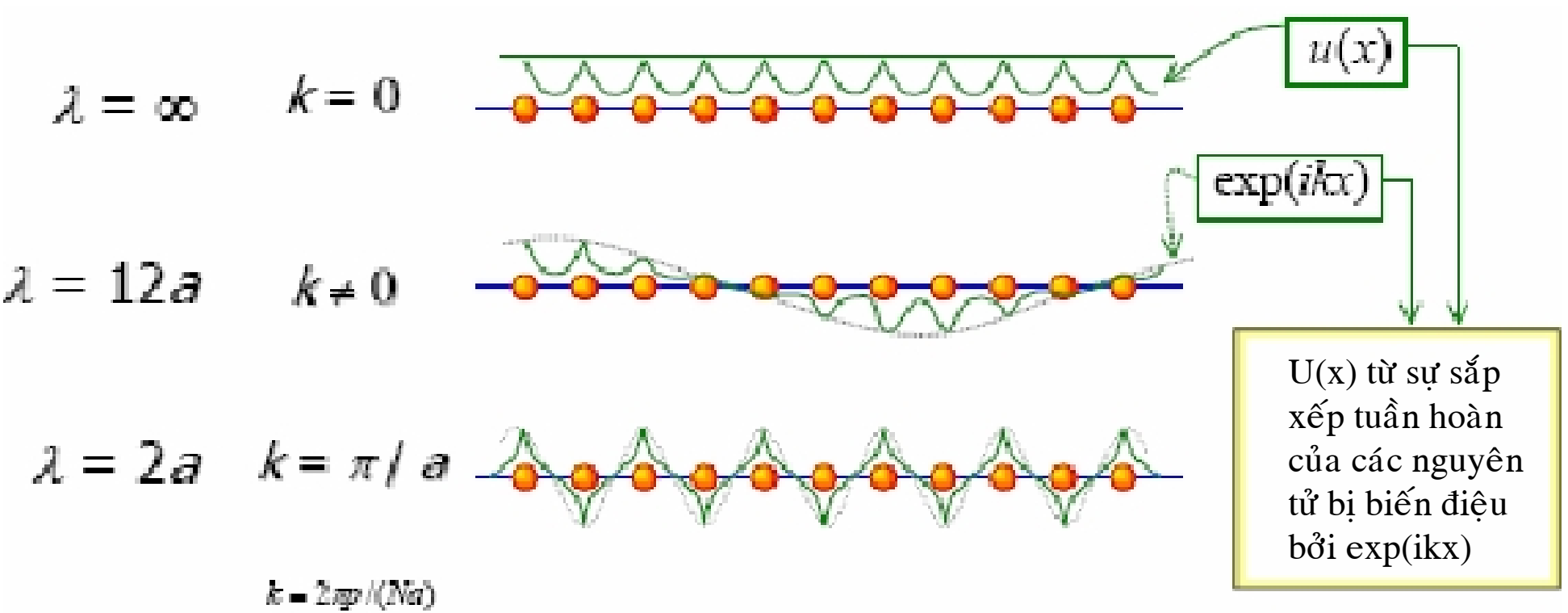
với

$$u_k^{\rho}(\overset{\rho}{r}+\overset{\rho}{R}) = u_k^{\rho}(\overset{\rho}{r})$$



Hàm sóng của electron trong chuỗi nguyên tử

Hàm Bloch : $\psi(x) = u(x).exp(ikx)$



2) Năng lượng electron trong tinh thể

Hàm sóng là một hàm của k nên trị riêng của Hamiltonian - năng lượng của hệ - cũng phụ thuộc vào k : . $E = E(\vec{k})$

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

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

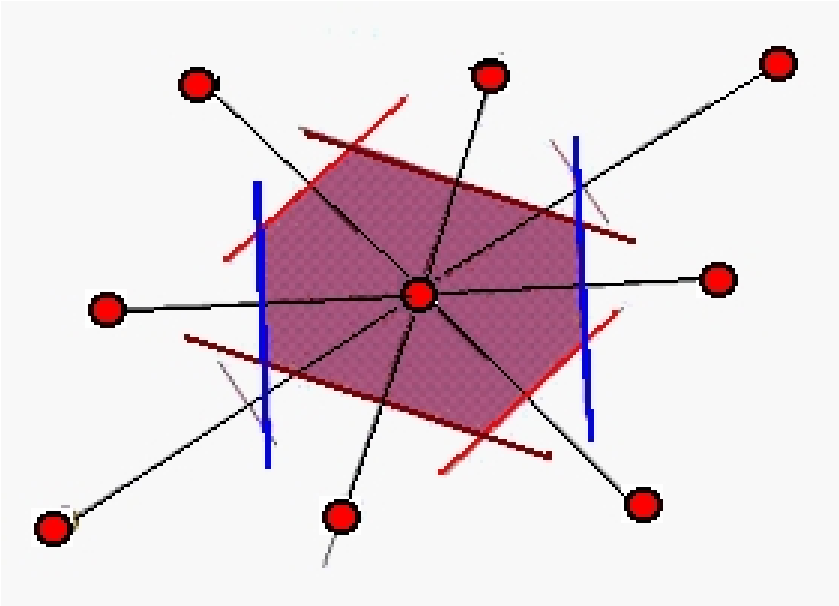
$$E(\vec{k} + \vec{G}) = E(\vec{k})$$

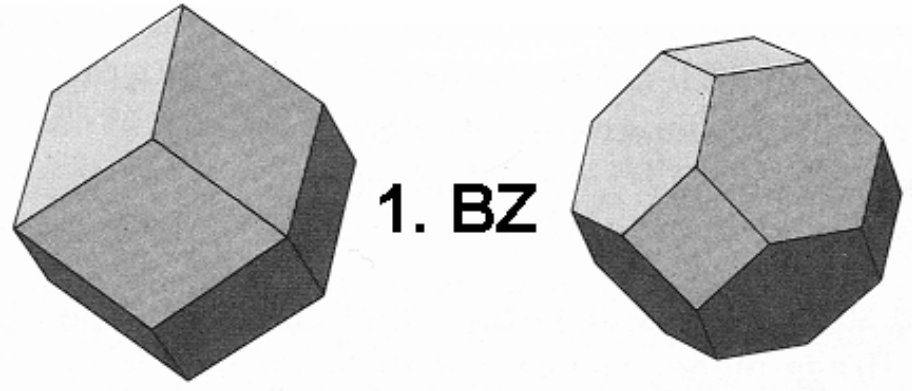
$$\vec{G} = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3$$

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

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

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




1. BZ

III. Giải phương trình Schrodinger.

1. Phép gần đúng electron tự do

* Bài toán không nhiễu loạn được mô tả bởi phương trình của electron tự do $\left[-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2\Psi_0(\vec{r}) = E_0\Psi_0(\vec{r})\right]$

* Nhiễu loạn trong phép gần đúng này là thế năng của trường tinh thể U (**r**)

electron tự do được mô tả bởi sóng chạy dạng *exp ikr* truyền trong môi trường có tính tuần hoàn (tinh thể). Do đó sẽ có phản xạ Bragg khi thỏa mãn điều kiện

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

Khi electron chuyển động vuông góc với mặt phẳng nguyên tử $\theta = 90^0$ và d = a, phương trình Bragg thành

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

Giải phương trình Schrodinger.

Phép gần đúng electron tự do

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.

Có hai cách tổ hợp các sóng đó . Xét các sóng truyền theo phương của trục x :

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

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

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

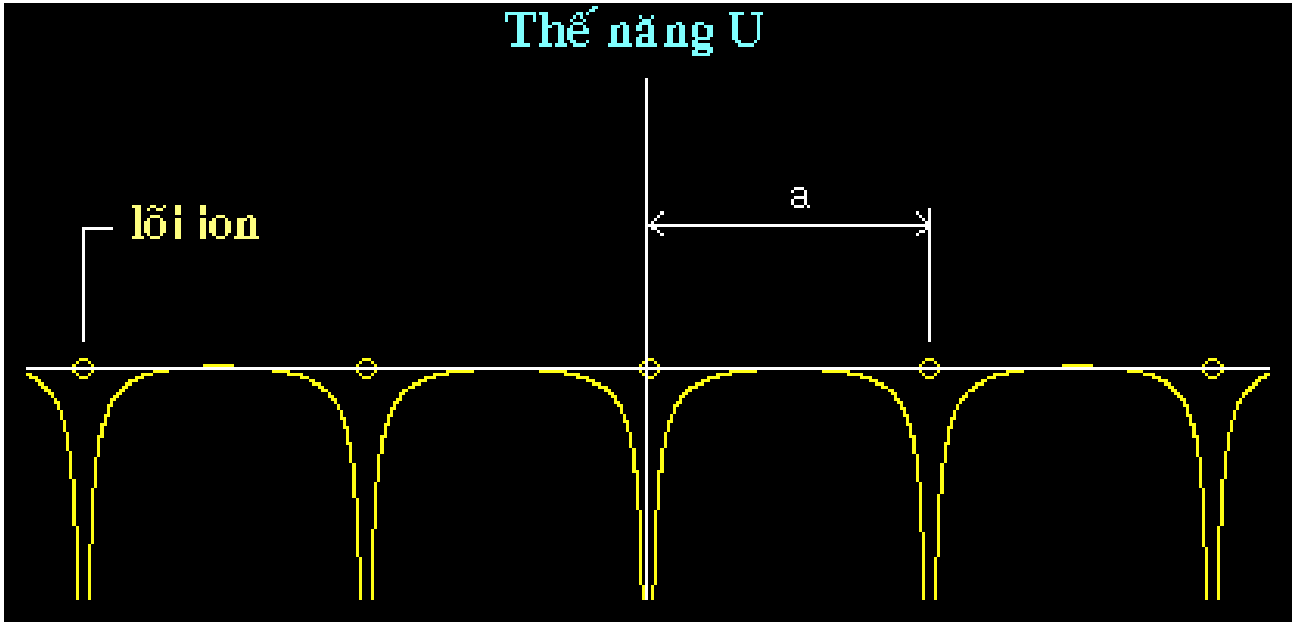
Với sóng đứng

$$\rho_+ = |\Psi_+|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

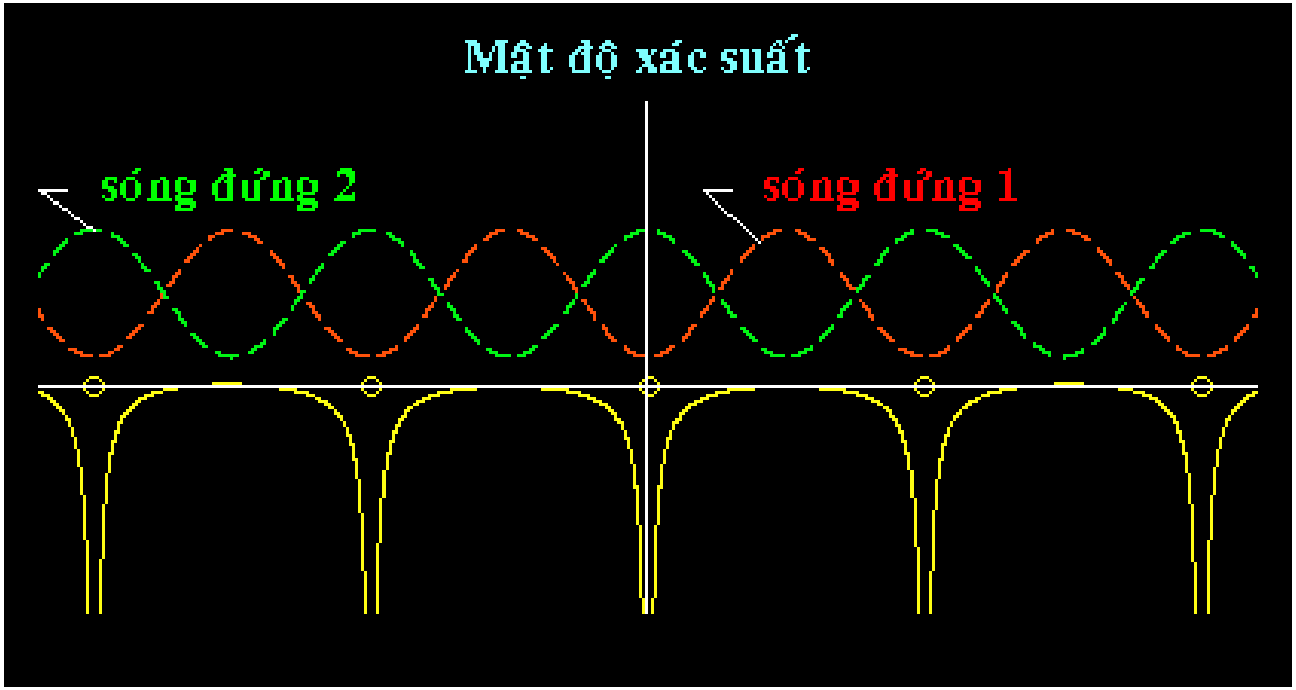
các electron tập trung gần các ion + tại x = 0, a, 2a, ...

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

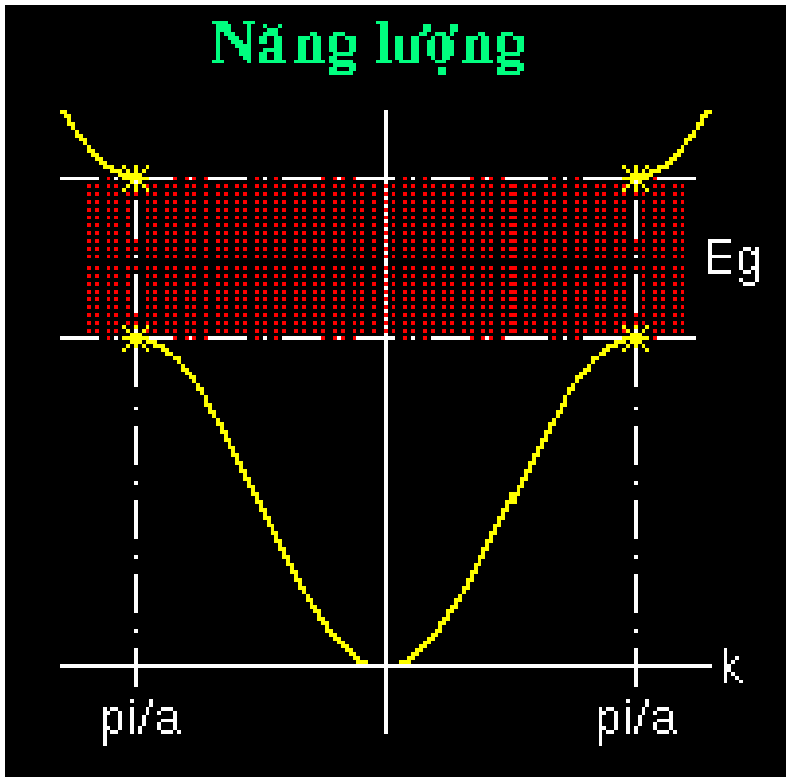
các electron có xu hướng tập trung ở giữa các ion +



Thế tuần hoàn một chiều



Hai cách sắp xếp trên phải tương ứng với các năng lượng khác nhau. Thế năng của electron dọc theo mạng tinh thể một chiều có dạng như hình vẽ. Gần các gốc nguyên tử , thế năng thấp hơn giá trị trung bình của nó. Do đó, thế năng trong trạng thái ψ_+ phải nhỏ hơn trong trạng thái ψ_- (động năng của chúng bằng nhau do có cùng k).



Từ những kết quả trên suy ra :

+ Năng lượng của electron trong tinh thể bị gián đoạn khi $k = \pm m\frac{\pi}{a}$

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

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

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

hàm E (k) đạt cực trị tại

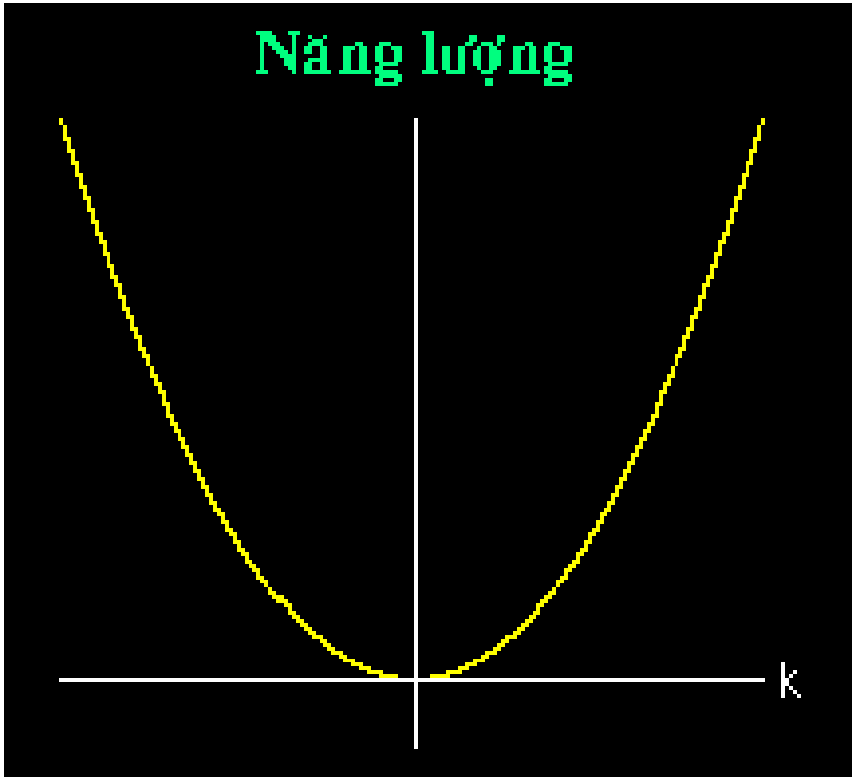
$$k = \pm m\frac{\pi}{a}$$

+ Khi $k \approx 0$, $\lambda \to \infty$. 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

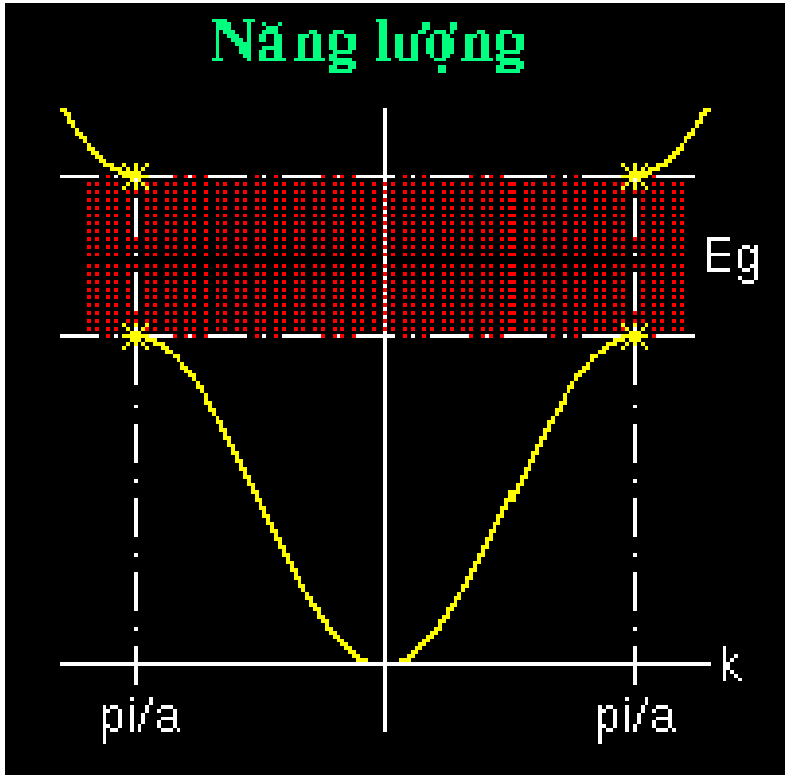
với $k \approx 0$, $E(k) \sim k^2$.

Giải phương trình Schrodinger.

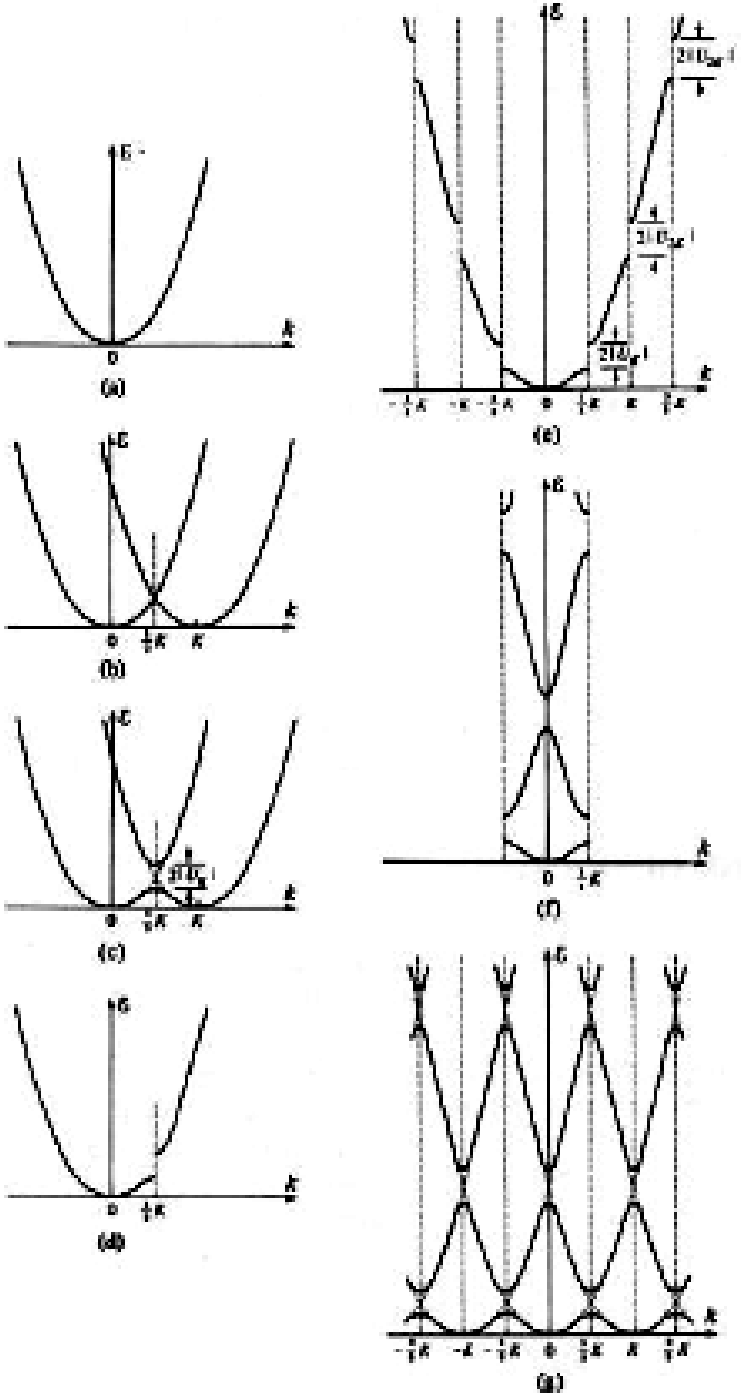
Phép gần đúng electron tự do

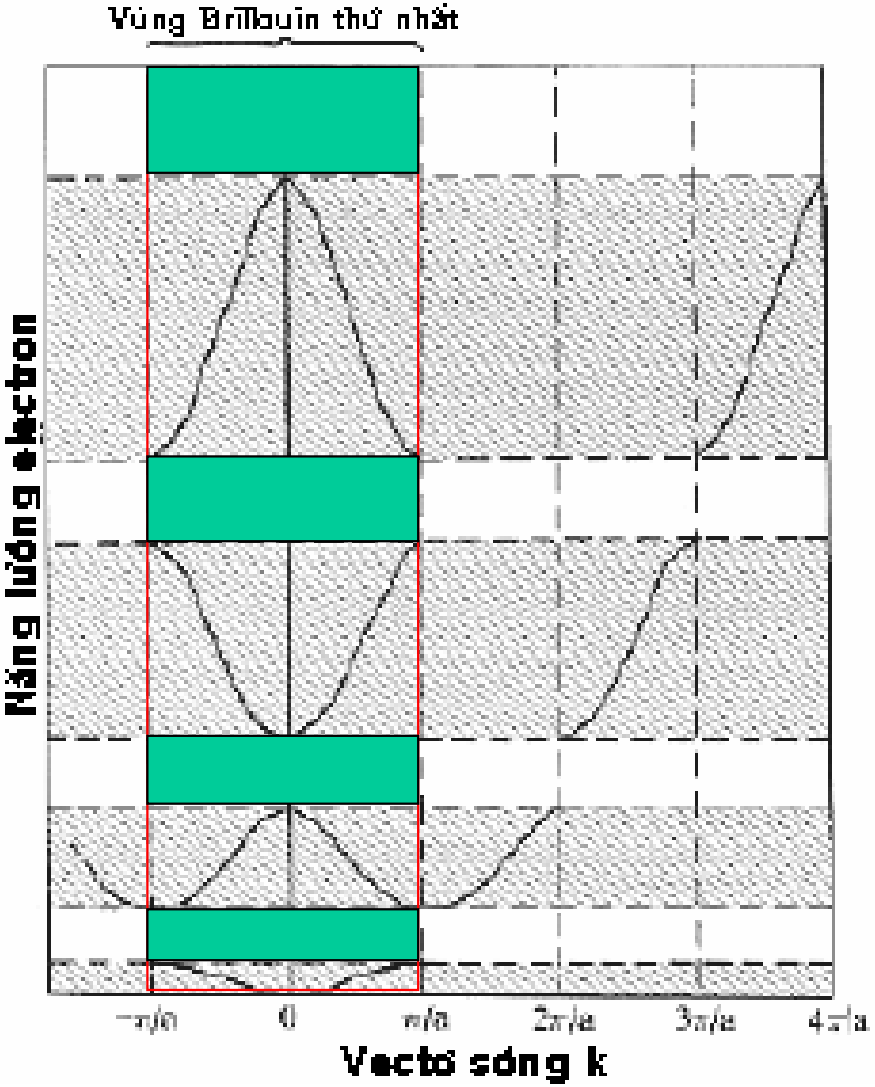


Năng lượng của electron tự do



Năng lượng của electron trong tinh thể




Vùng Brillouin thứ nhất
Năng lượng electron
−π/a
0
π/a
2π/a
3π/a
4π/a
Vectơ sóng k

Giải phương trình Schrodinger.

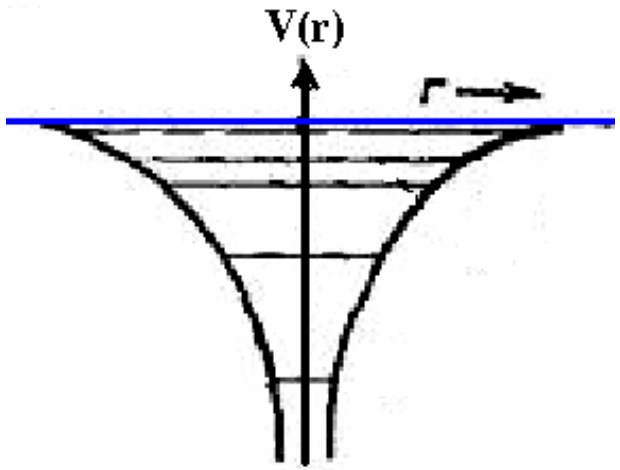
2. Phép gần đúng liên kết mạnh

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

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

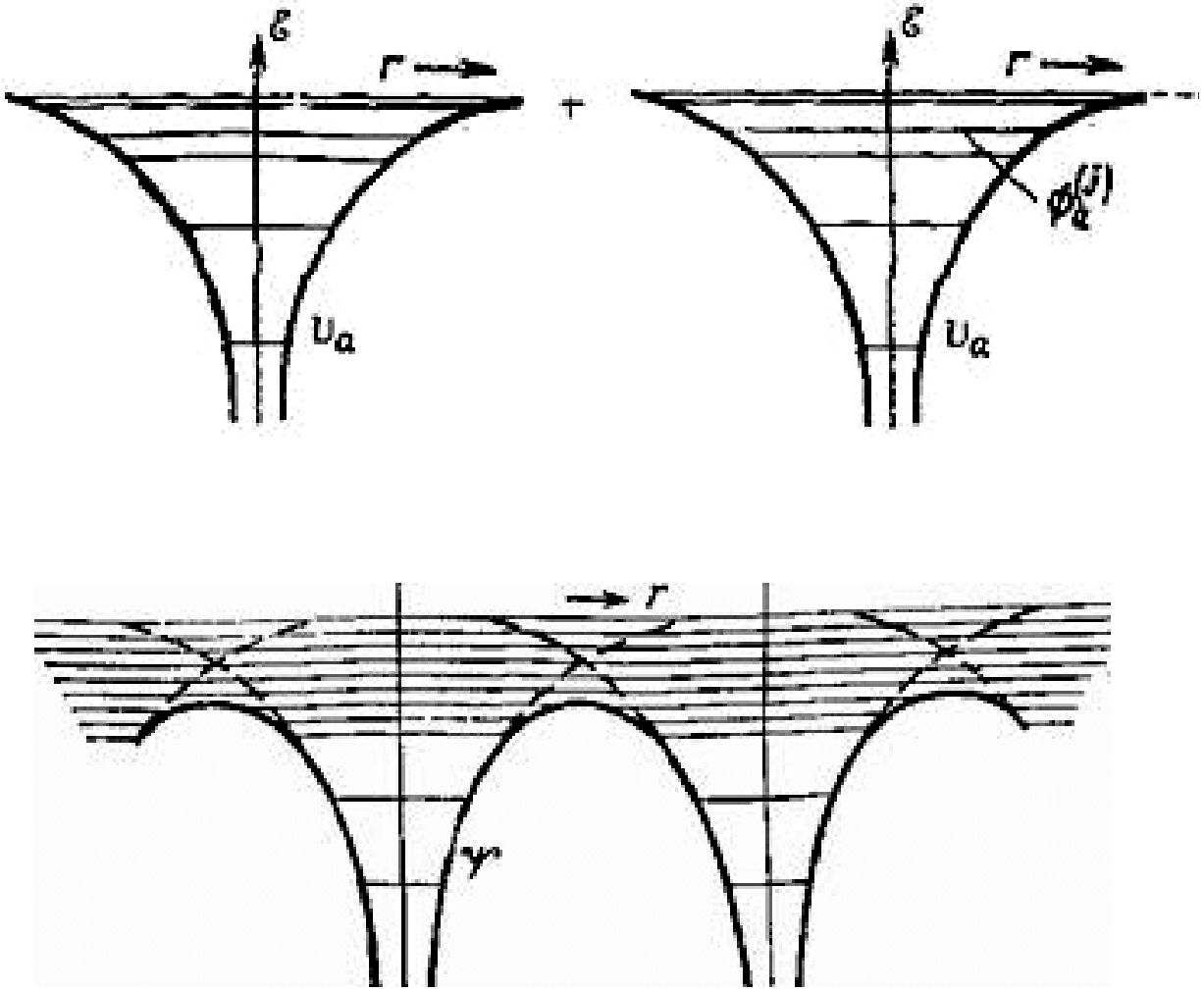
trong đó V (r) là thế năng của electron trong nguyên tử

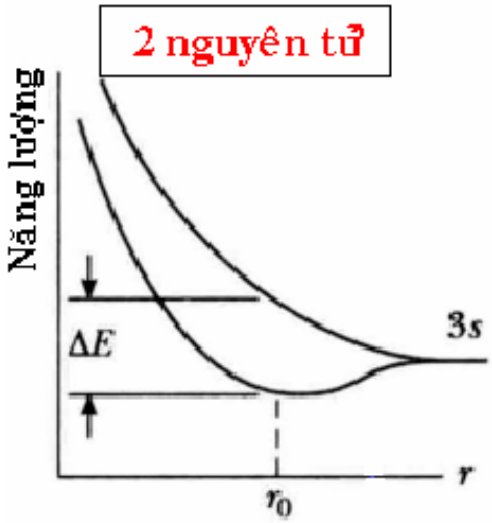
* Thế năng của trường tinh thể U (**r**) được xem là nhiễu loạn trong phép gần đúng này.



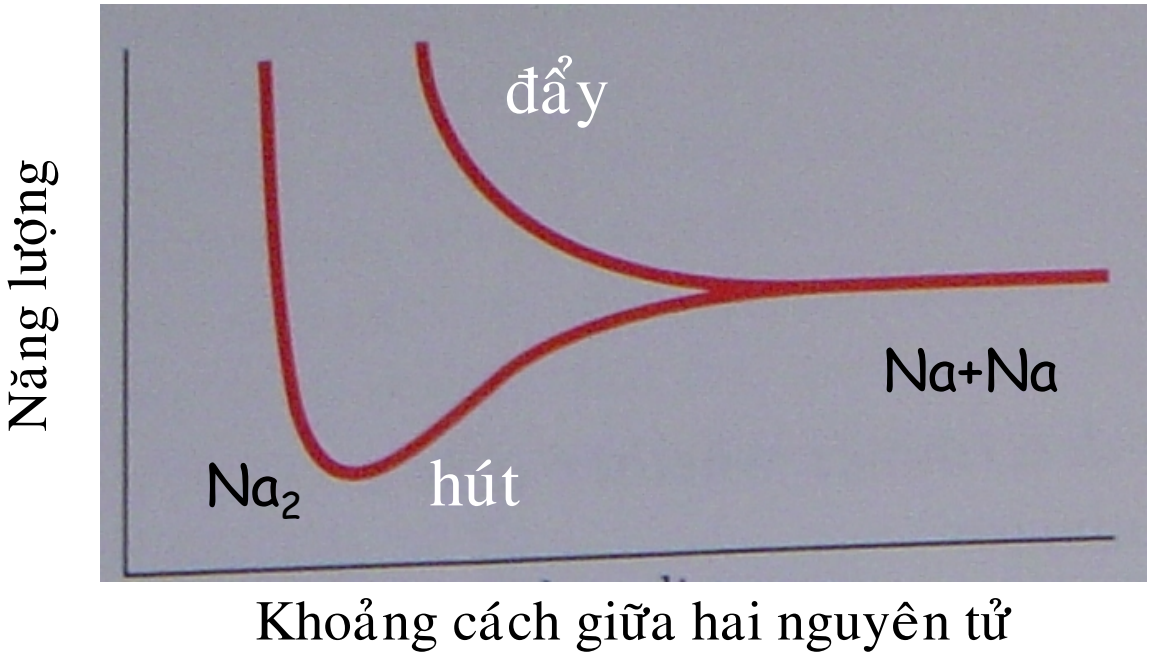
Giải phương trình Schrodinger.

Phép gần đúng liên kết mạnh





2 nguyên tử Na

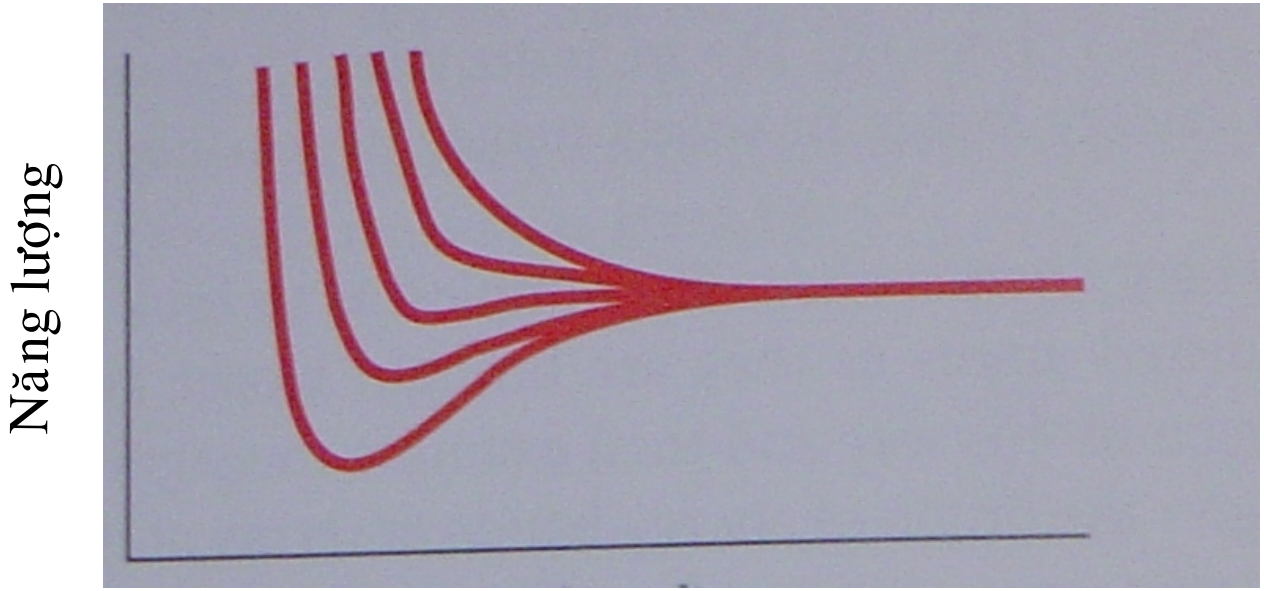


Sự phủ của các hàm sóng làm tách các trạng thái :

- Trạng thái hút : mật độ electron giữa các nguyên tử cao hơn , chắn nhiều hơn

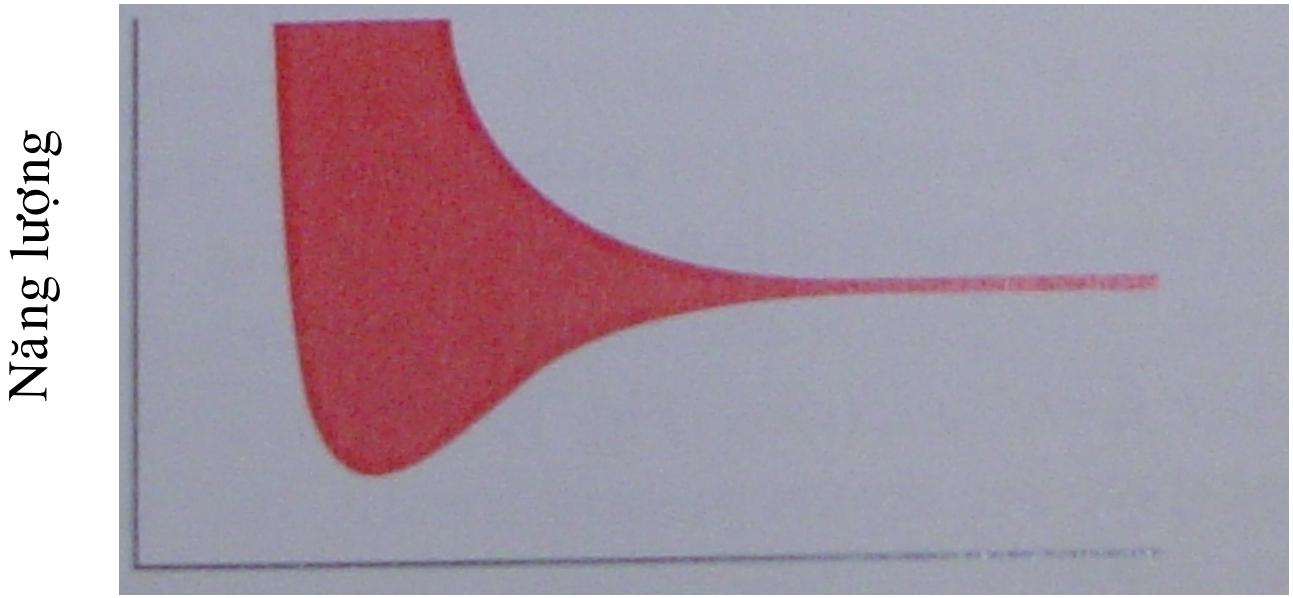
- Trạng thái đẩy : mật độ electron giữa các nguyên tử nhỏ hơn , chắn ít hơn

5 nguyên tử Na



10^{23} nguyên tử Na

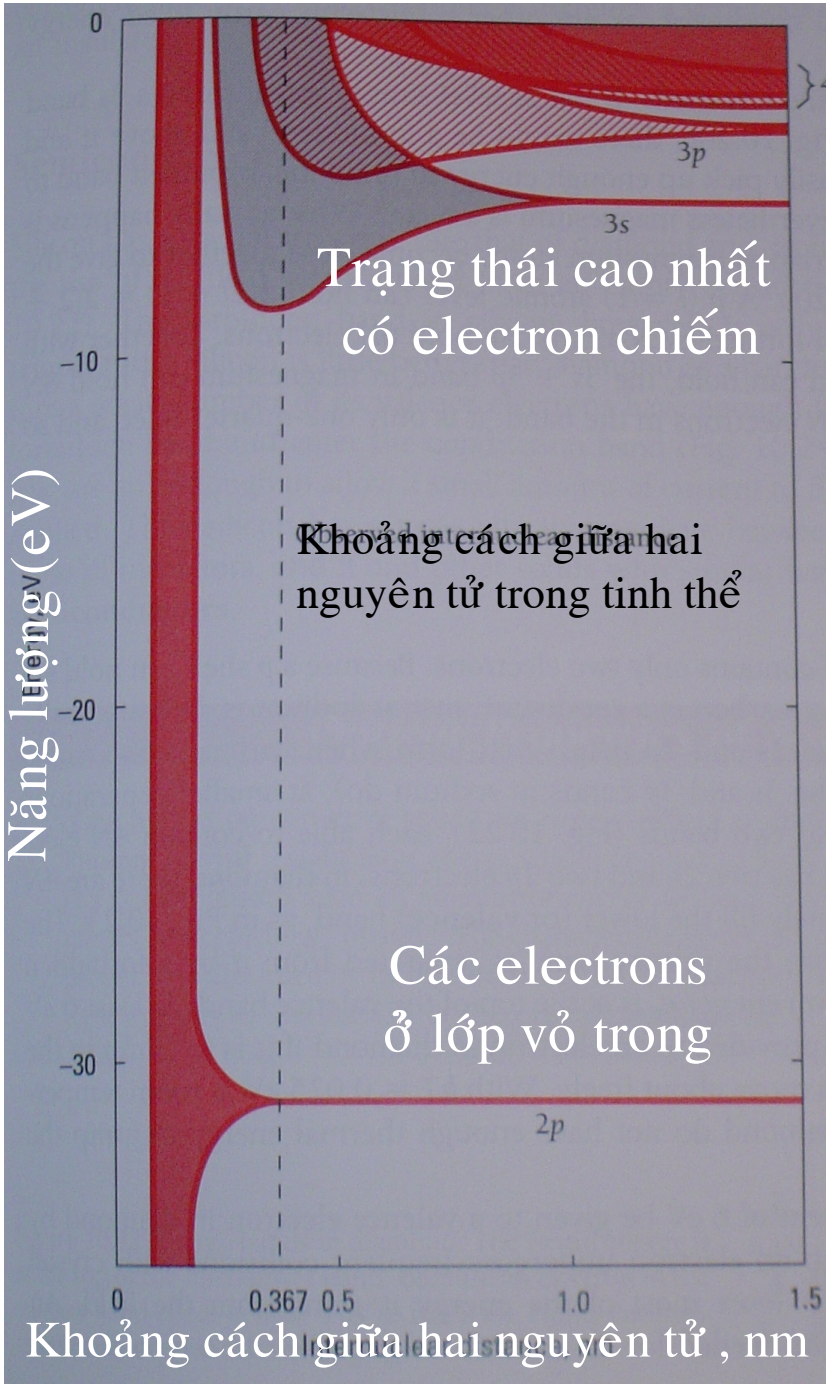
Vùng năng lượng gồm các mức năng lượng sát nhau



•Các trạng thái có năng lượng cao (electron xa hạt nhân) bị tách mức ở khoảng cách lớn

•Các trạng thái của các electron liên kết mạnh với hạt nhân vị tách ở khoảng cách gần

•Khoảng cách trung bình giữa hai hạt nhân gần cực tiểu của trạng thái hóa trị.



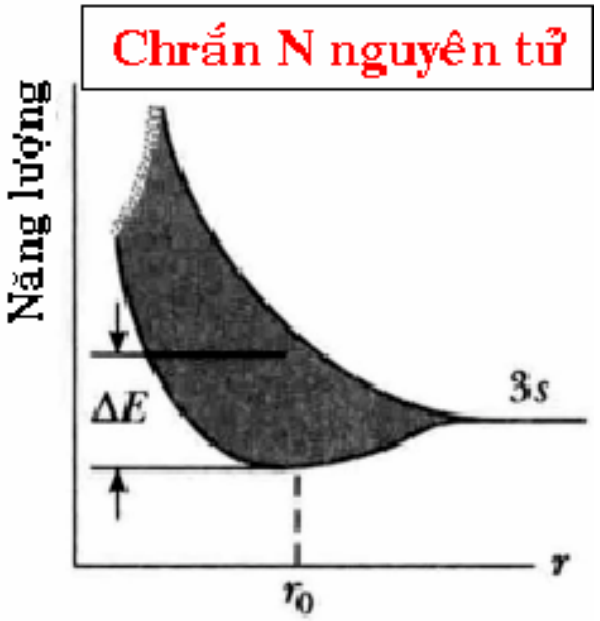
Giải phương trình Schrodinger.

Phép gần đúng liên kết mạnh

Giả thử lúc đầu có N nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn nhưng ở khá xa nhau để có thể 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 năng lượng có độ suy biến bậc N.



Giải phương trình Schrodinger.

Phép gần đúng liên kết mạnh

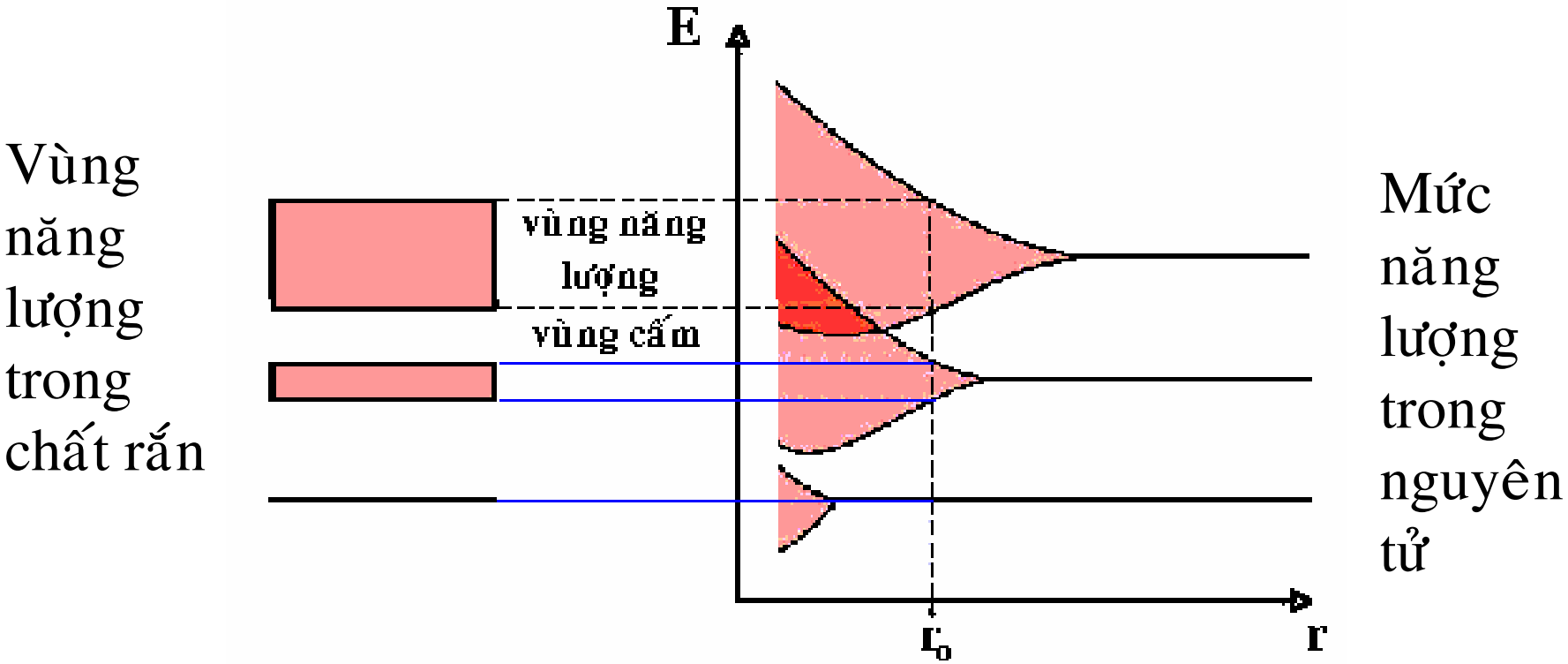
+ Đưa N nguyên tử lại gần nhau để tạo nên tinh thể . Sự tương tác của chúng khi lại gần nhau dẫn đến :

- các mức năng lượng bị dịch chuyển
- sự giảm suy biến của các mức năng lượng : N mức trước đây trùng vào nhau có thể tách ra tạo nên vùng năng lượng . Tùy theo độ tách của các mức năng lượng (do tương tác giữa các nguyên tử mạnh hay yếu) độ rộng của các vùng có thể khác nhau.
- các electron ở lớp ngoài chịu tác dụng của các nguyên tử lân cận mạnh nhất. Các vùng ứng với năng lượng lớn có độ rộng vùng lớn. Các vùng có thể chồng lên nhau một phần.

Giải phương trình Schrodinger.

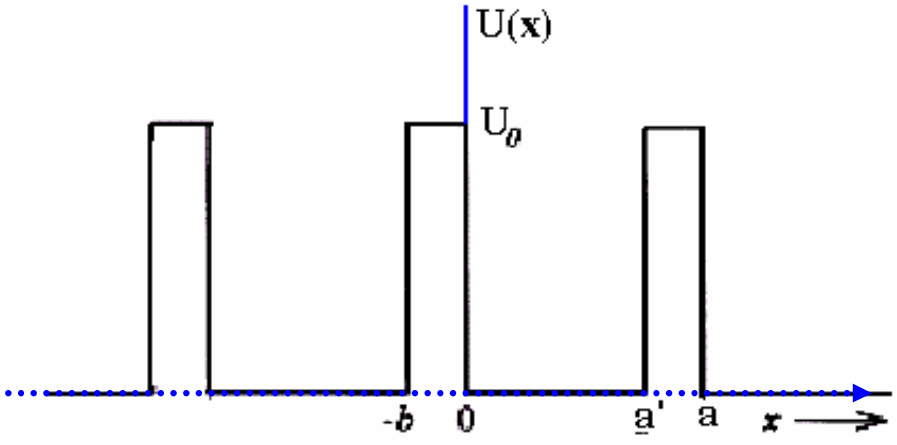
Phép gần đúng liên kết mạnh

Sự hình thành vùng năng lượng trong chất rắn



Giải phương trình Schrodinger.

3. Phương pháp Penney - Kronig



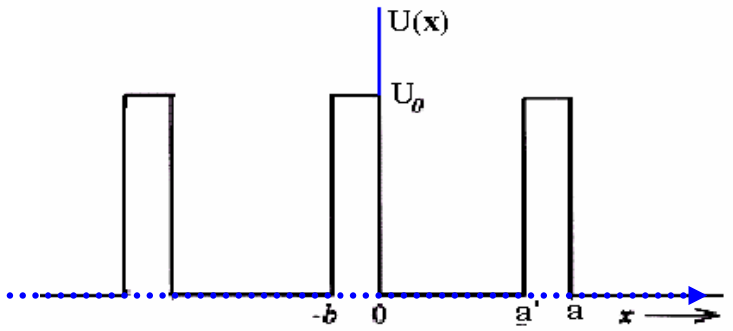
Giải phương trình Schrodinger.

Phương pháp Penney - Kronig

Giải phương trình Schrodinger $\left[-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2 + U(x)\right]\Psi(x) = E\Psi(x)$

cho trường hợp thế năng của trường tinh thể có dạng đơn giản

$$U(x) = \begin{cases} U_o & \text{với } -b \le x \le 0 \\ 0 & \text{với } 0 \le x \le a' \end{cases}$$



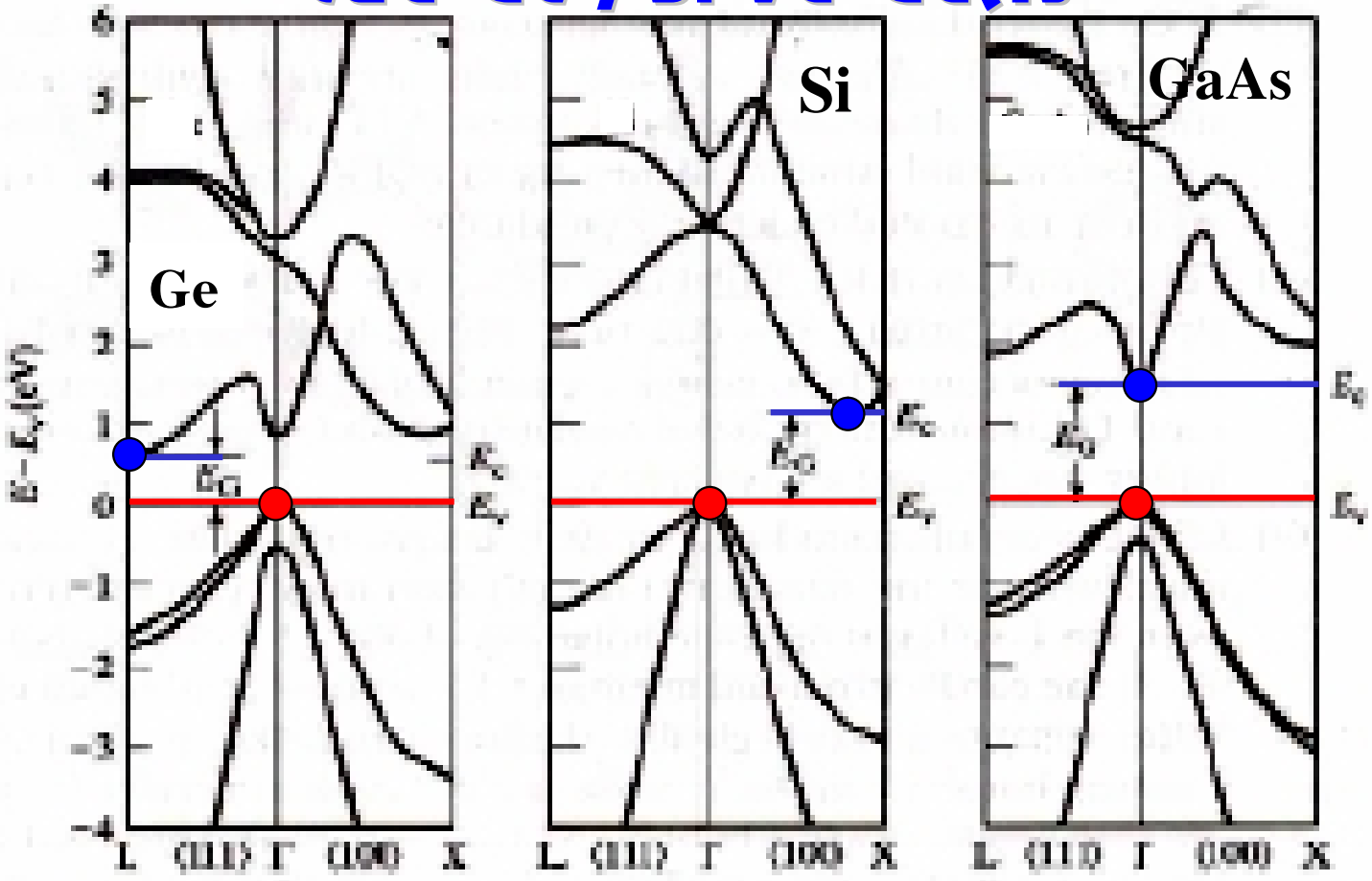
trong đó $a = a' + b$

Phương trình Schrodinger tách thành hai cho hai miền

$$\nabla^2\psi_2(x) - \frac{2m(U_o - E)}{\eta^2}\psi_2(x) = 0 \qquad \text{với } -b \le x \le 0$$

$$\nabla^2\psi_1(x) - \frac{2mE}{\eta^2}\psi_1(x) = 0 \qquad \text{với } 0 \le x \le a'$$

4. Cấu trúc vùng năng lượng của Ge , Si và GaAs



IV. 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 : $F + F_{nội} = m\,a$

$F_{nội}$ khó xác định nên trong một số trường hợp nào đó (chẳng hạn khi k ~ 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

$$F = m^*\,a$$

trong đó m* có thứ nguyên là khối lượng được gọi là *khối lượng hiệu dụng*.

Khối lượng hiệu dụng

$$F = m^* a$$

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 :

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

- 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 .*

Khối lượng hiệu dụng

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

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

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

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

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

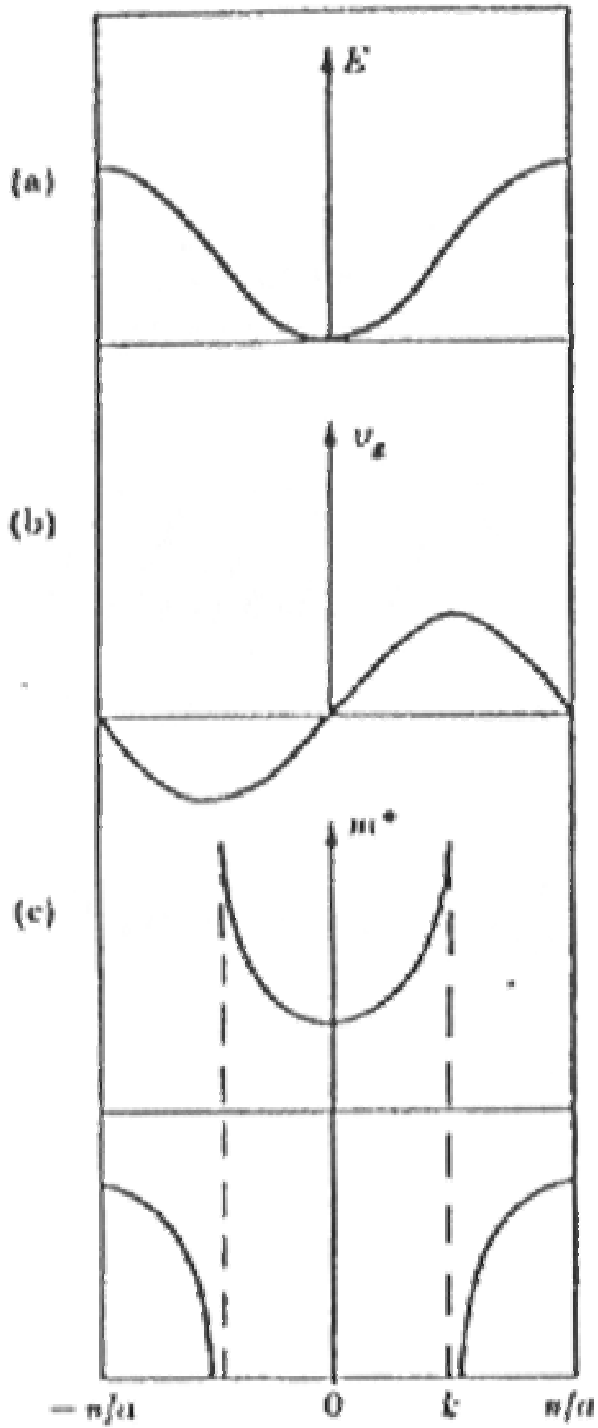
Khối lượng hiệu dụng

Sự phụ thuộc

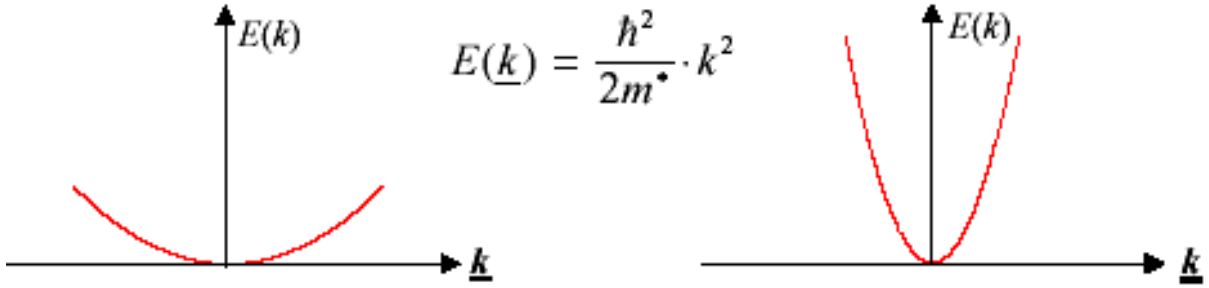
của vận tốc nhóm $v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}$

và khối lượng hiệu dụng $m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)}$.

của electron vào cấu trúc vùng năng lượng.

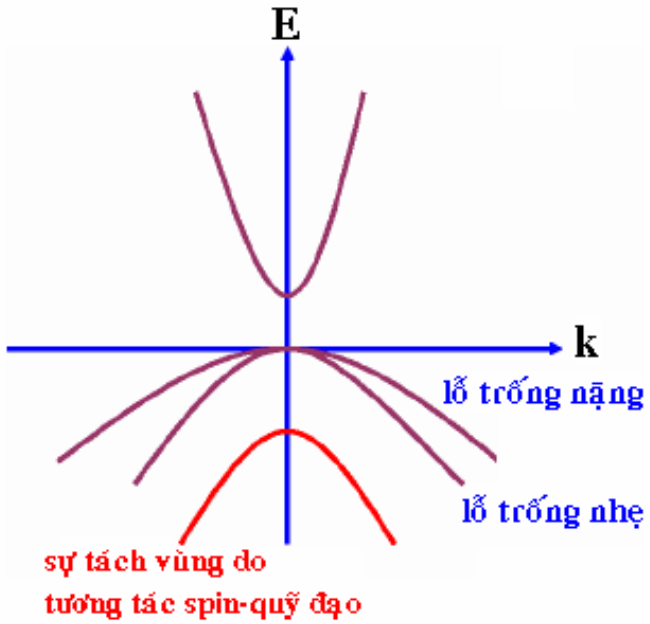


Khối lượng hiệu dụng



Khối lượng hiệu dụng m*

lớn nhỏ



Khối lượng hiệu dụng

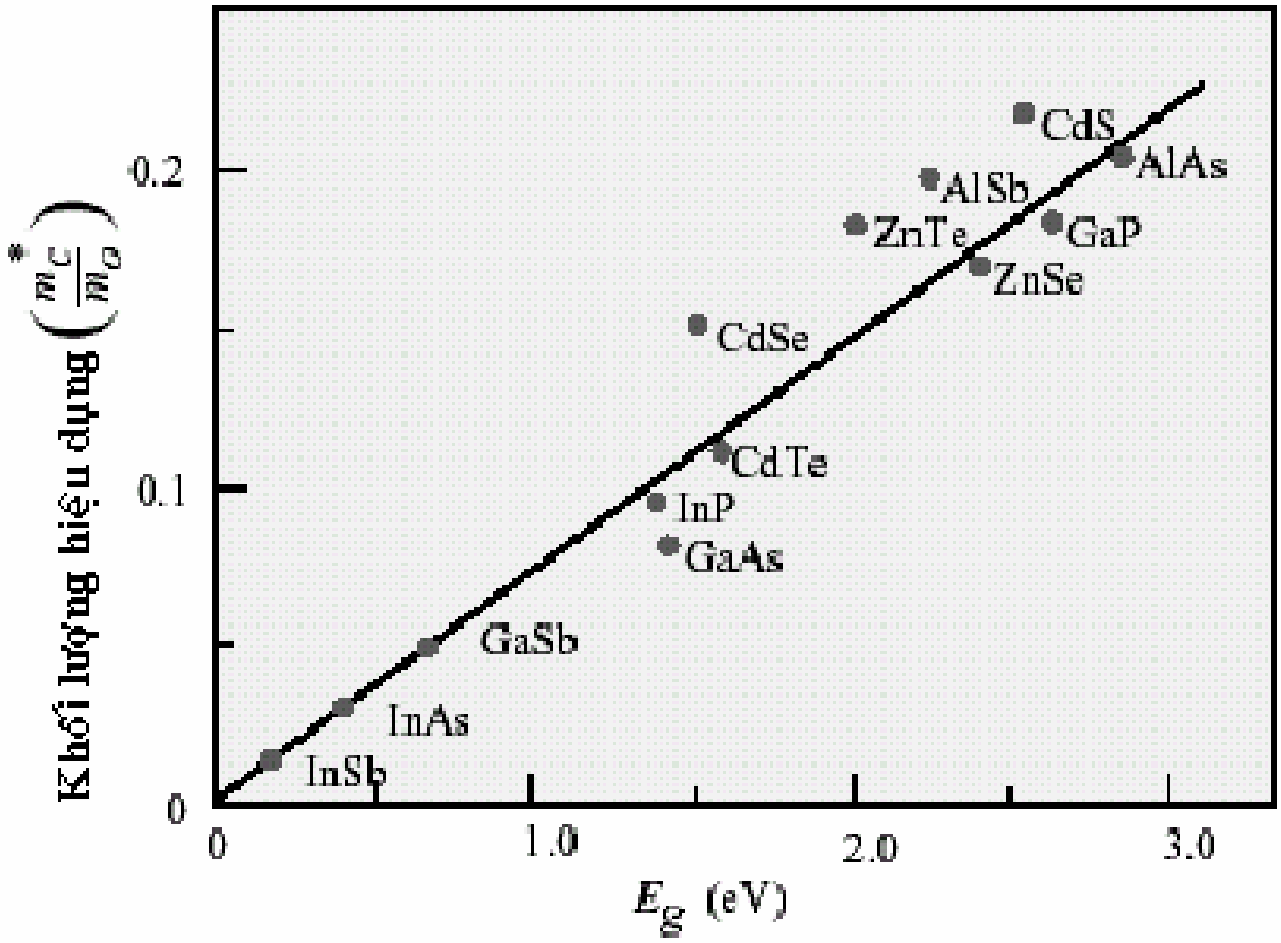
Trong trường hợp tinh thể không hoàn toàn đẳng hướng, năng lượng của electron gần điểm cực trị k_o có thể viết dưới dạng

$$E(k) - E(k_o) = \frac{\eta^2 (k_x - k_{ox})^2}{2m_1} + \frac{\eta^2 (k_y - k_{oy})^2}{2m_2} + \frac{\eta^2 (k_z - k_{oz})^2}{2m_3}$$

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

Khối lượng hiệu dụng của các hạt tải có thể xác định bằng thực nghiệm (cộng hưởng cyclotron)

Khối lượng hiệu dụng



V. Lỗ trống

Mật độ dòng do n electron có trong vùng hóa trị

$$\vec{j} = -e\sum_{s} \vec{v}_s$$

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

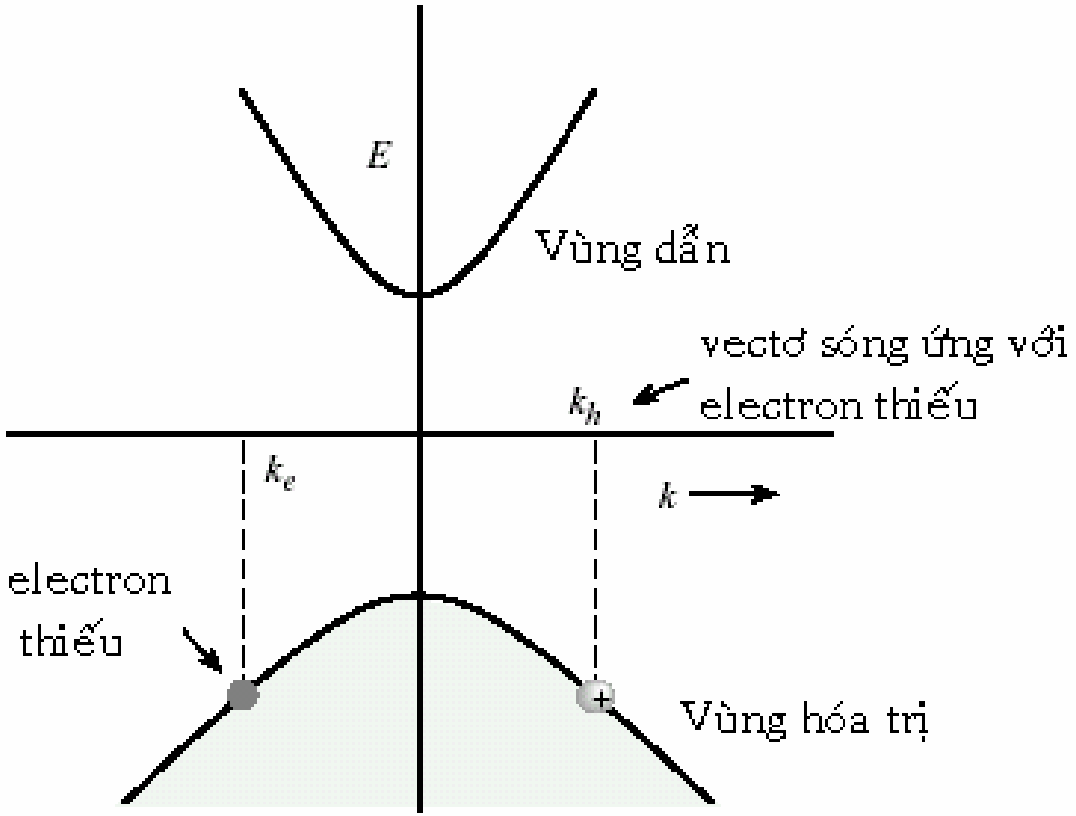
Nếu vùng hóa trị hoàn toàn đầy electron thì mật độ dòng tổng cộng bằng 0 vì khi nào cũng có 2 electron với vận tốc bằng và ngược chiều nhau.

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

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

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*.

Lỗ trống


E
Vùng dẫn
vectơ sóng ứng với
electron thiếu
k_h
k_e
k
electron
thiếu
Vùng hóa trị

Lỗ trống

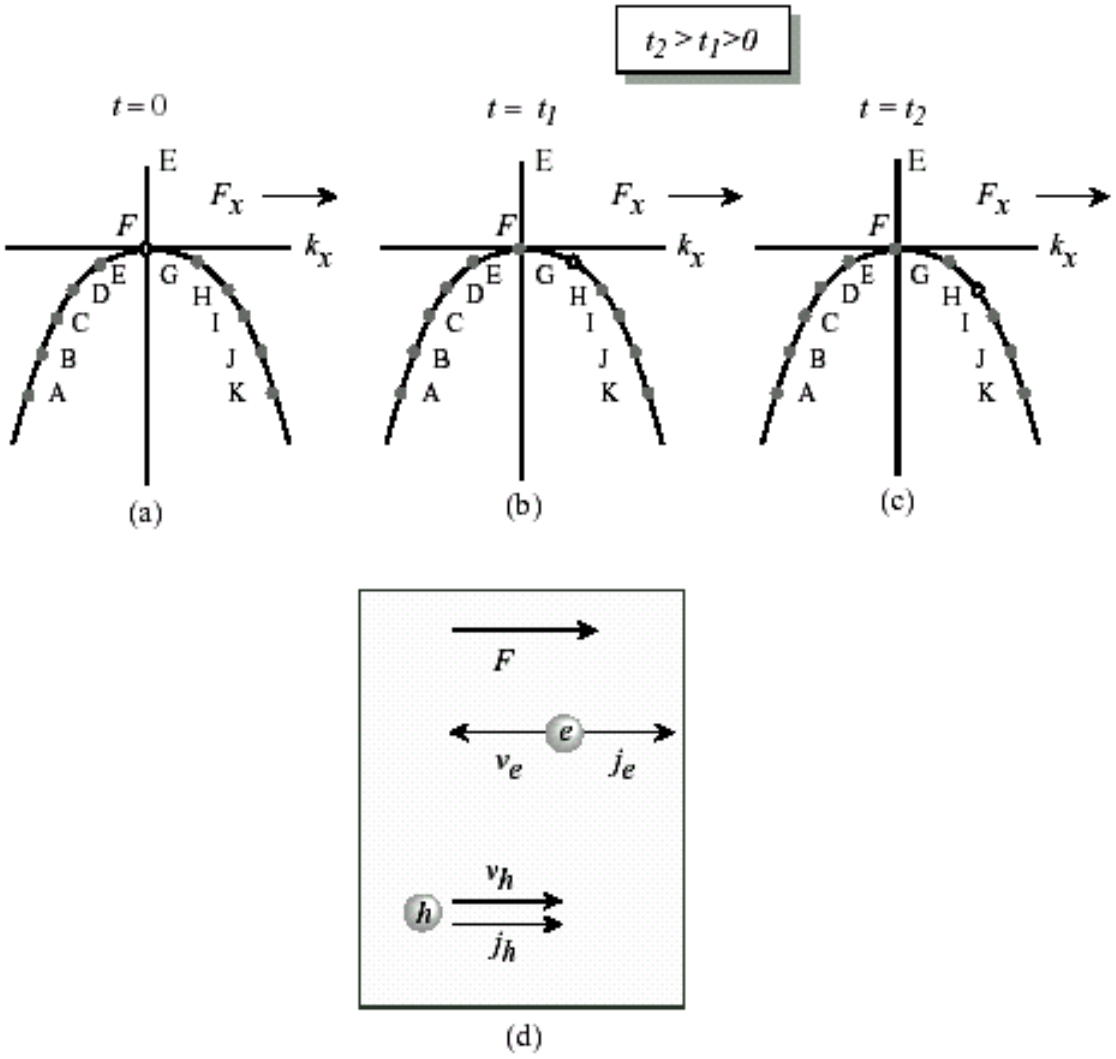
- Nếu vùng hóa trị đã hoàn toàn đầy thì khi tác dụng ngoại lực F lên hệ, gia tốc tổng cộng của các electron trong vùng đó bằng 0 .

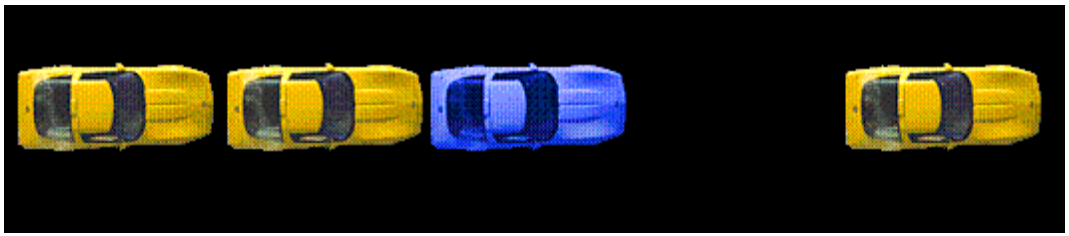
- Gia tốc của tập thể electron trong một vùng hoàn toàn đầy trừ một mức trống :

$$\vec{a} = \eta \frac{d}{dt} \sum_{s \neq i} \frac{\vec{k}_s}{m^*(k_s)} = \eta \frac{d}{dt} \sum_{mọi\,s} \frac{\vec{k}_s}{m^*(k_s)} - \eta \frac{d}{dt} \frac{\vec{k}_i}{m^*(k_i)} = -\frac{\vec{F}}{m^*(k_i)}$$

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 .

Lỗ trống



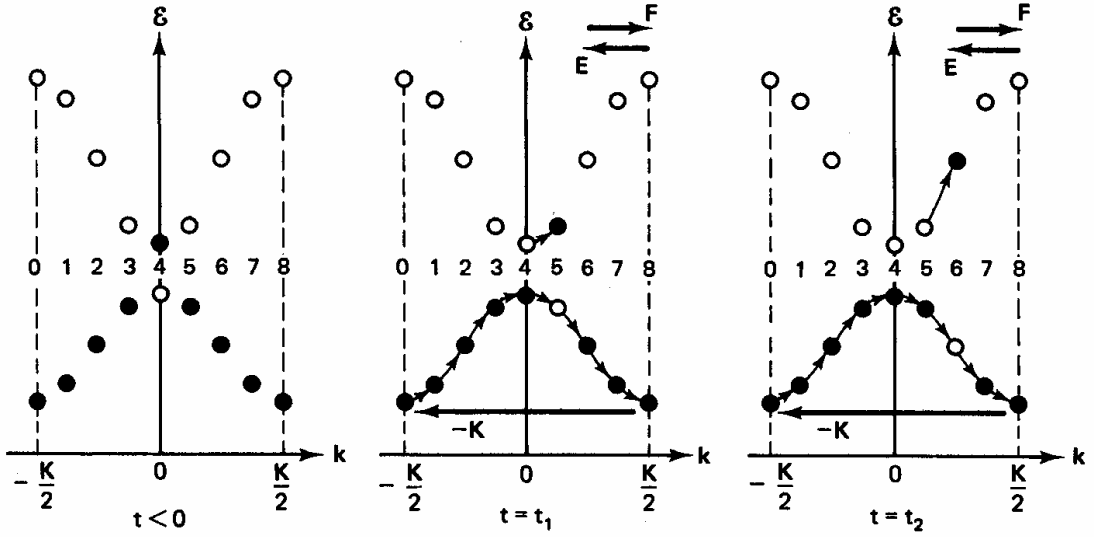


Lỗ trống

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 spin = 1/2 và tuân theo các phương trình chuyển động như electron .



VI. Phân biệt các chất bán dẫn điện , kim loại và điện môi dựa vào cấu trúc vùng năng lượng

- 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 $eE\Lambda << E_g$.

⇒ năng lượng mà electron thu được trong điện trường ngoài không đủ để cho nó nhảy qua vùng cấm lên vùng dẫn.

➡ *muốn dẫn điện tốt, chất phải có vùng năng lượng* ***chưa đầy electron*** .

- Năng lượng dao động nhiệt của mạng tinh thể có thể cung cấp năng lượng cho electron nhảy từ một vùng đầy 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 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.

1. Kim loại

Chất có vùng hóa trị chỉ đầy một phần hay đã đầy hoàn toàn nhưng có một phần trùng với vùng nằm ở trên .

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

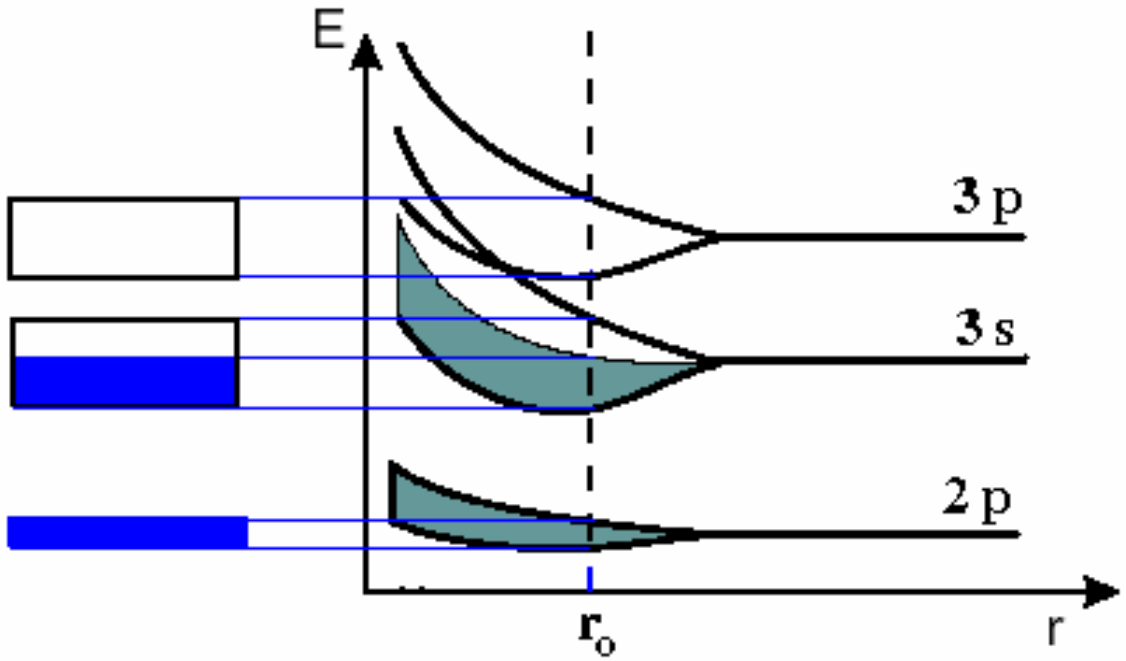
Ví dụ . Các kim loại kiềm : Li, Na, K, Rb và Cs .

Các electron hóa trị trong các kim loại này nằm ở trạng thái ns. 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 ns) có 2N trạng thái nhưng chỉ có N electron : vùng hóa trị chỉ đầy một nửa.

Các kim loại kiềm dẫn điện tốt.

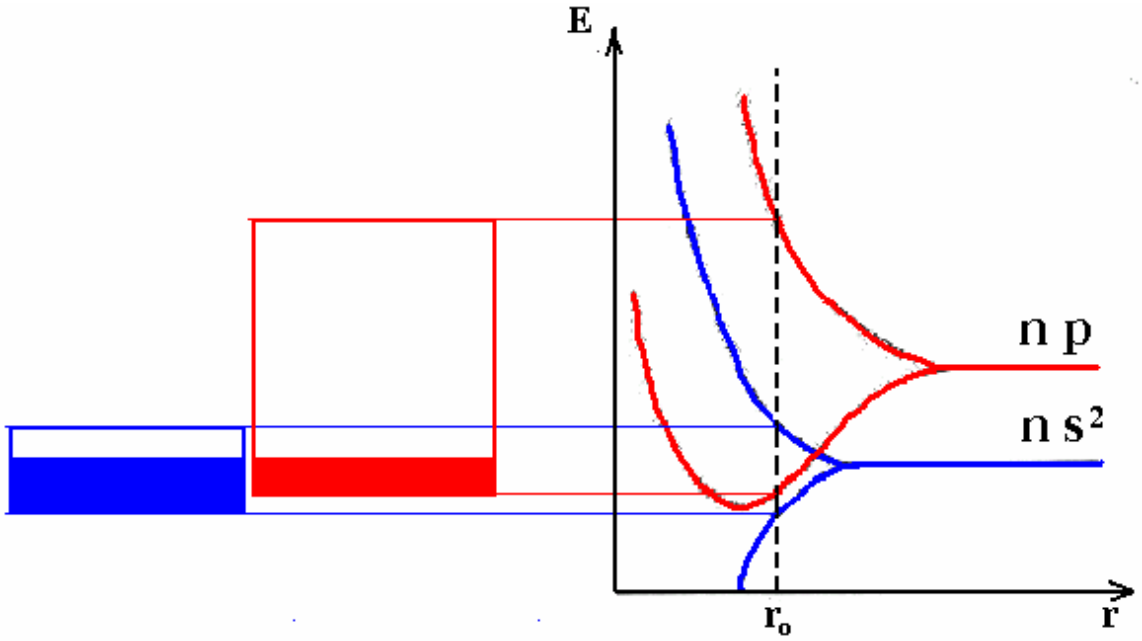
Kim loại kiềm

Na^{11} : . . . $3s^1$



Kim loại kiềm thổ

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

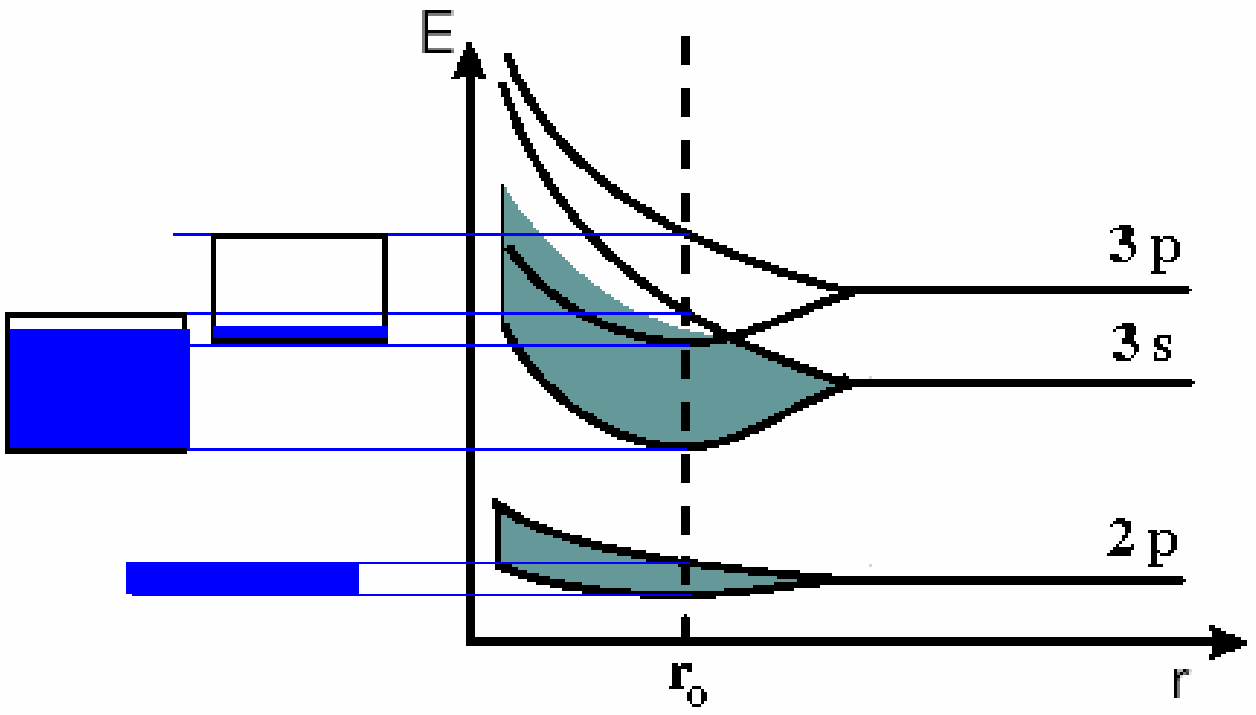


Khi hình thành tinh thể, vùng ns và np phủ nhau một phần. Nhờ đó, các electron nằm ở các mức cao của vùng ns chiếm các mức thấp của vùng np cho đến khi cả hai vùng chứa electron đến một mức ngang nhau .

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

Kim loại kiềm thổ

$Mg^{12} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$



2. Chất cách điện và chất bán dẫn

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 bên trên còn rất nhiều mức trống.

■ 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.

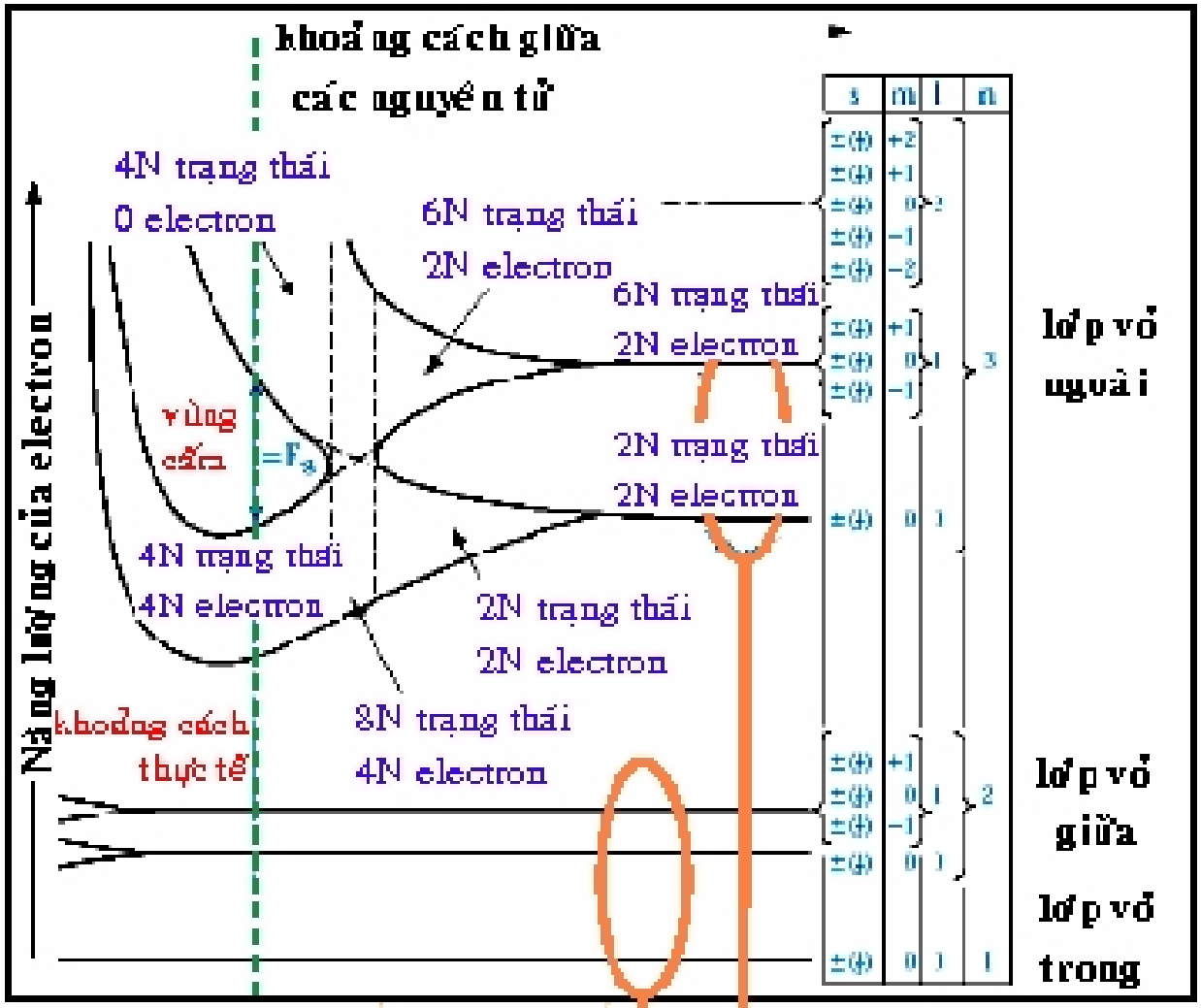
Thường quy ước : **chất có cấu trúc vùng với $E_g \geq 3$ eV là chất cách điện.**

■ 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. 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 .

Trong trạng thái cân bằng động $A\exp-\frac{E_g}{kT} = \gamma.n.p = \gamma n^2$ (vì $n = p$).

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

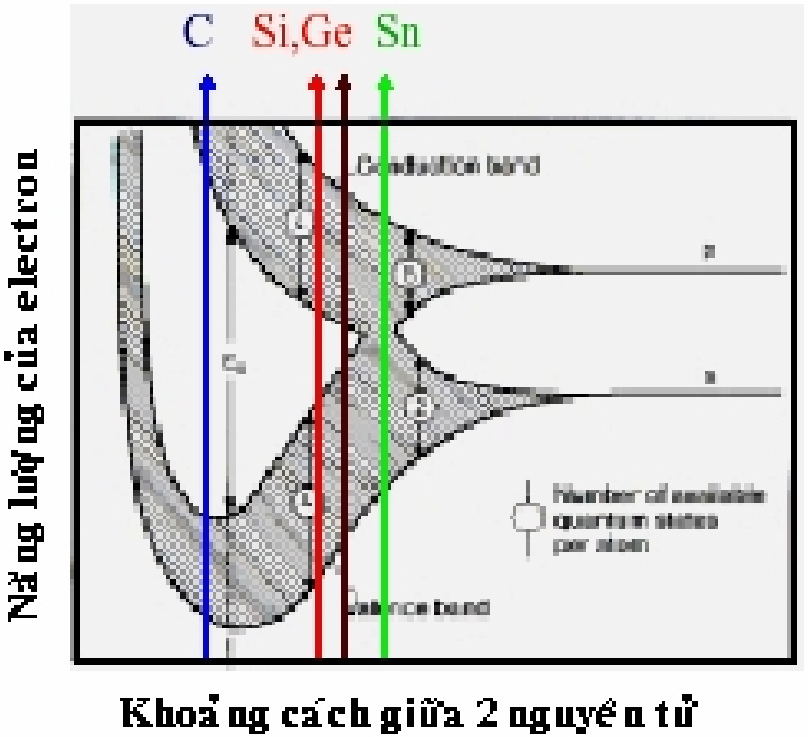
$Si^{14} : \ldots 3s^2 3p^2$

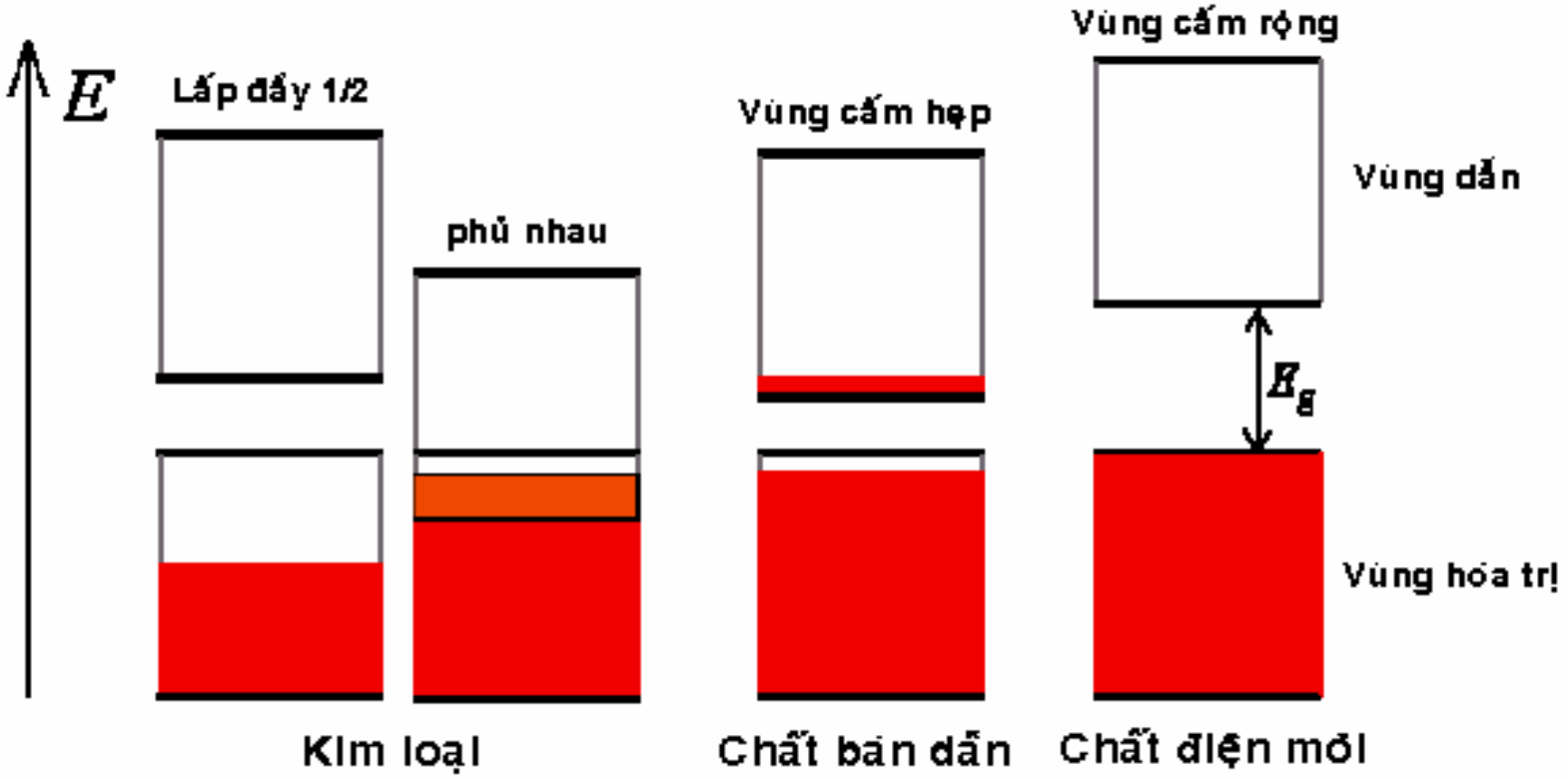


Si có 14 electron :

* 10 trên các mức đầy 1s, 2s và 2p
* 4 trên các mức 3s và 3p

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	




E
Lấp đầy 1/2
phủ nhau
Vùng cấm hẹp
Vùng cấm rộng
Vùng dẫn
E_g
Vùng hóa trị
Kim loại
Chất bán dẫn
Chất 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.