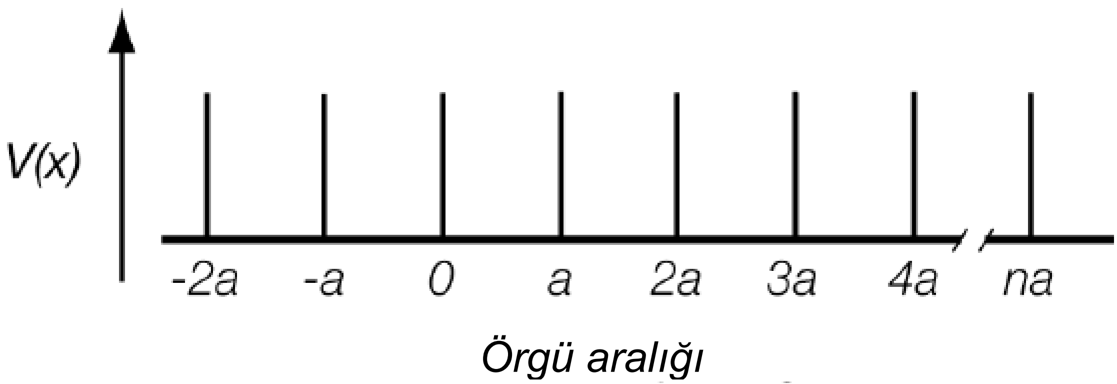
5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

Ders özeti 26

# Katıların Band Teorisi

Serbest elektron teorisinde, kutu içinde tanecik yaklaşımını bir potansiyel olmaksızın kullanarak, örgüdeki tüm çekirdek etkilerini ihmal ettik.Katıların burada incelenen band teorisinde, boşluklarla ayrılan, potansiyel olarak dolu hallerin ‘’bandlarını’’ oluşturan çekirdekleri gösteren çok basit bir potansiyeli dahil ediyoruz. Elektronlara etkiyen kuvvetler, düzenli olarak konumlanmış, pozitif yüklü, esasen stasyoner çekirdeklerdir ve delta fonksiyonları ile gösterilirler.

**Dirac Tarak Potansiyeli**: Aşağıda resmedilen basit periyodik yapı, metallerin band teorisinin birçok ilginç yönünü tekrar ortaya çıkarır. *Dirac tarağı* olarak adlandırılır, daha karmaşık bir model, Kronig-Penny modeli, dikdörtgen şekilli bir tarak kullanır.Amaçlarımız için gerçek şekil o kadar önemli değildir.




Belli bir a (örgü aralığı) uzaklığından sonra potansiyel periyodik olarak kendi kendini tekrarladığından potansiyeli

$$V(x)=V(x+a)$$

olarak yazabiliriz.

Bu, Debye katılarını incelememizde ve metallerin serbest elektron teorisinde daha önce kullanmış olduğumuz( Born ve von Kármán yaklaşımı) aynı fikirdir.

Bloch Teoremi-Felix Bloch[ *Z.Physik* 52, 555 ( 1928) bu problemin çözümünde bugün Bloch teoremi olarak bilinen çok yaratıcı bir yaklaşım önermiştir. Yukarıdaki periyodik tarak gibi bir potansiyel için, zamandan bağımsız Schrödinger eşitliğine ( ZBSE) çözüm

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\psi = E\psi$$

Bazı sabit K için

$$\psi(x+a)=e^{iKa}\psi(x)$$

koşulunu sağlamak üzere alınabilir. K, E'ye bağlı olabilir, ancak genellikle x'den bağımsızdır.

Zincir boyunca bizimle "a" birim hareket eden bir işlemcimiz, $\hat{D}$ olduğunu varsayıyoruz, öyleki

$$\hat{D}f(x) = f(x+a)$$

Periyodik bir potansiyel için, $\widehat{D}$, $\widehat{H}$ ile kommüte olur -- $[\widehat{D}, \widehat{H}] = 0$. Bu nedenle, $\widehat{H}$'nın öz-fonksiyonlarını, aynı zamanda $\widehat{D}$'nin öz-fonksiyonları, seçebiliriz.

$$D\psi = \lambda\psi$$

veya

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x)$$

Böylece

$$\lambda = e^{iKa}$$

Aşağıda K'nın gerçek olduğunu göreceğiz.

Makroskobik bir kristal ( $N_a$=Avogadro sayısı kadar konum içeren) için kenar etkisini ihmal edebiliriz ve *Born- von Kármán* yöntemini

$$\psi(x) = \psi(x+Na)$$

sınır koşulunu uygulamak için kullanırız.

Bu nedenle

$$\psi(x+Na) = e^{iNKa}\psi(x)$$

olur.

$$e^{iNKa} = 1 = \cos(NKa) + i\sin(NKa)$$

olduğundan ve bu nedenle

$$NKa = 2\pi n \quad \text{ve} \quad K = \left(\frac{2\pi n}{Na}\right) \qquad [n = 0, \pm 1, \pm 2, .....]$$

Böylece K, gerçektir ve ZBSE'ni tek bir hücre ( örneğin,$0 \leq x \leq a$ aralığı için) içinde çözmemiz gerekir.

**V(x) Potansiyeli-**V(x)'in yukarıda resmedilen delta fonksiyonu çıkıntılarının (Dirac tarağı) uzun bir zincirinden oluştuğunu varsayıyoruz. Bu,cebirsel olarak

$$V(x) = \alpha \sum_{j=0}^{N-1} \delta(x - ja)$$

şeklinde gösterilir.Böylece, tarağın x-ekseni ''sarmalanmıştır'', bu nedenle N'nci çıkıntı x = -a'da oluşur.

0<x<a : Bu bölgede potansiyel sıfırdır, bu nedenle, her zaman olduğu gibi

$k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ olmak üzere $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$ $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi$

Ve genel çözüm

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \qquad 0 < x < a$$

$-a < x < 0$ : Orijinin hemen solundaki hücrede

$$\psi(x) = e^{-iKa}\left[A\sin k(x+a) + B\cos k(x+a)\right] \quad -a < x < 0$$

x = 0'da ψ(x) sürekli olmalıdır ve bu nedenle

$$B = e^{-iKa}\left[A\sin(ka) + B\cos(ka)\right]$$

İfadeyi yeniden düzenleyerek

$$A\sin(ka) = B\left[e^{-iKa} - \cos(ka)\right] \quad \text{verir.} \qquad \textbf{(1)}$$

Hücreler arasındaki sınırda ψ(x)'in türevi, şiddet delta fonksiyonu amplitüdü, α ile orantılı olmak üzere süreksizlik gösterir.

Bu duruma değinmek için, ZBSE'ni − ε'dan +ε'a ( sıfır etrafında) integre ediyoruz ve ε→0 iken limit alıyoruz.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}dx + \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}V(x)\psi(x)dx = \underbrace{E\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi(x)dx}_{\text{yokolan genişlik}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d\psi(x)}{dx}\bigg|_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} + \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}V(x)\psi(x)dx = 0$$

yi verir.

Yeniden düzenleyerek

$$\Delta\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=\frac{\partial\psi}{\partial x}\bigg|_{+\varepsilon}-\frac{\partial\psi}{\partial x}\bigg|_{-\varepsilon}=\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\underset{\varepsilon\to 0}{\text{limit}}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}V(x)\psi(x)dx$$

elde ediyoruz.

Genellikle sağ taraftaki limit ortadan kalkar ve bu nedenle $(\partial\psi(x)/\partial x)$ süreklidir.Ancak V(x) delta fonksiyonu olduğunda, bu yargı geçersizdir. Burada incelenen durumda

$V(x)=\alpha.\delta(x)$ ve

$$\Delta\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=\left(\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\right)\psi(0)=\left(\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\right)B$$

elde ederiz.

Sonra $(\delta\psi/\delta x)_{+\varepsilon}$ ve $(\delta\psi/\delta x)_{-\varepsilon}$ iki türevini hesaplıyoruz ve

$$Ak-e^{-iKa}k\left[A\cos(ka)-B\sin(ka)\right]=\left(\frac{2m\alpha}{\hbar^2}\right)B \qquad (2)$$

elde etmek için x = 0'da fark alıyoruz.

(1) Eşitliğini A için çözüp (2)'de yerine koyarak ve *kB* faktörünü iptal ederek

$$\left[e^{iKa}-\cos(ka)\right]\left[1-e^{-iKa}\cos(ka)\right]+e^{-iKa}\sin^2(ka)=\left(\frac{2m\alpha}{\hbar^2 k}\right)\sin(ka)$$

elde edilir ve bazı cebirsel işlemlerden sonra

$$\cos(Ka)=\cos(ka)+\left(\frac{m\alpha}{\hbar^2 k}\right)\sin(ka) \qquad (3)$$

eşitliğine sadeleştirilir.

Bu eşitlik k'nın muhtemel değerlerini ve dolayısı ile izin verilen enerjileri saptar. Daha şeffaf bir hale getirmek için

$z\equiv ka$ ve $\beta\equiv\left(\frac{m\alpha a}{\hbar^2}\right)$ yapalım

Böylece

$$\boxed{f(z)\equiv\cos(z)+\beta\frac{\sin(z)}{z}}$$

yazabiliriz.

Bu fonksiyonun iki terimi vardır

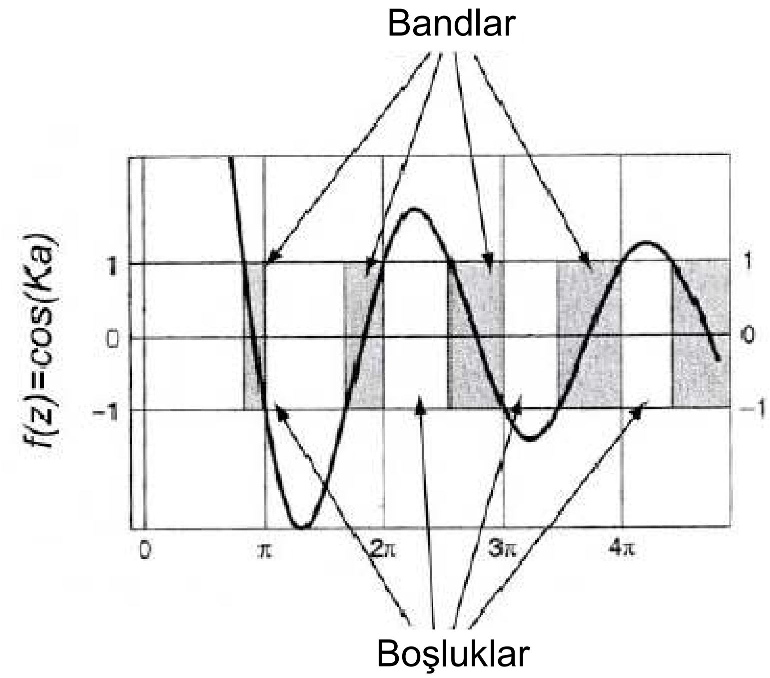
cos(z): bu terim z=ka sonsuzda basitçe salınım yapar

$\beta \frac{\sin(z)}{z}$: Bu β ile ölçümlendirilen bir sinüs fonksiyonudur. z=0 etrafında lokalize olur ve z $\rightarrow$ ∞'ça sıfıra azalarak osilasyon yapar.

Yukarıdaki (3) eşitliğinde $\cos(Ka) = \mp 1$ olduğunu ve $|\cos(Ka)| > 1$ olamayacağından bu limitlerin dışında eşitliğin bir çözümü olmadığını not edin. Sin teriminden ortaya çıkan bu bölgeler "boşluklar"a karşı gelir ve yasaklanmış enerjilerdir. Bunlar, izin verilen enerjiler olan "bandlar"la ayrılmışlardır. N'nin çok büyük bir sayı ve n = bir tamsayı olduğu hatırlanarak

olduğundan bir band içerisinde her $Ka = \left(\frac{2\pi n}{N}\right)$ enerjiye izin verilir.

Aşağıdaki şekil bandlar ve aralıkları göstermektedir. Osilasyon fonksiyonu, yüksekten (bu örnekte β=10) inerek sabit bir cos(ka)'ya azalır. ∓1 arasındaki taralı bölgeler bandlara, taranmamış olanlar aralıklara karşı gelir.




Dolu bir band için (q=2 olan) bir elektronun boşluğu geçerek iletkenlik bandına uyarılması için büyük bir enerji gerekir – bu bir yalıtkan'dır!

Ancak, band kısmen dolu ise elektronun uyarılması genellikle daha az enerji gerektirir ve bu materyal tipik bir iletken'dir.

Eğer bir yalıtkana daha büyük veya daha küçük q değerli birkaç atom katkılarsak, bir sonraki yüksek banda ekstra elektronlar yerleştirmiş veya daha önce dolu olan bandda boşluklar oluşturmuş oluruz. Bu zayıf akımların akışına izin verir ve bu materyellere yarı-iletken adı verilir.

Özet: Serbest elektron teorisinde tüm katılar iletkendirler zira enerji seviyesi diyagramında hiç aralık yoktur. Dirençlilik/iletkenlik'te deneysel olarak gözlemlenen $\sim 10^{30}$ faktörlerini karşılamak için band teorisinin periyodik potansiyeli gerekir.