

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Ciało stałe 4

Wydział Fizyki UW

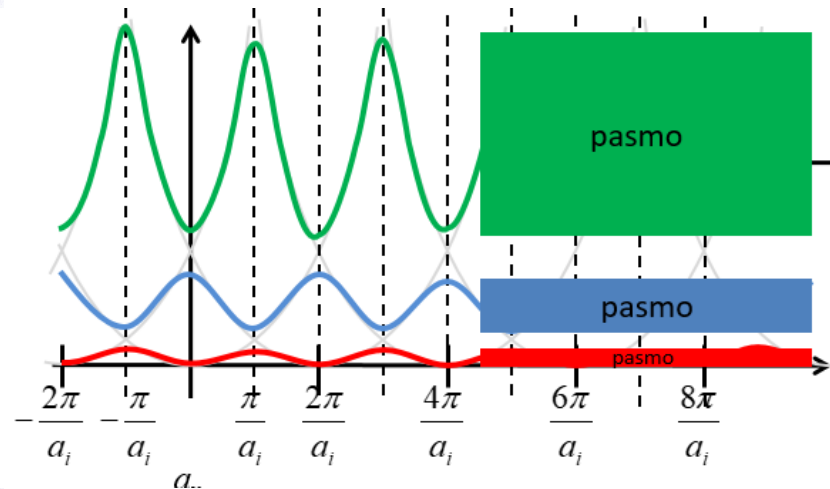
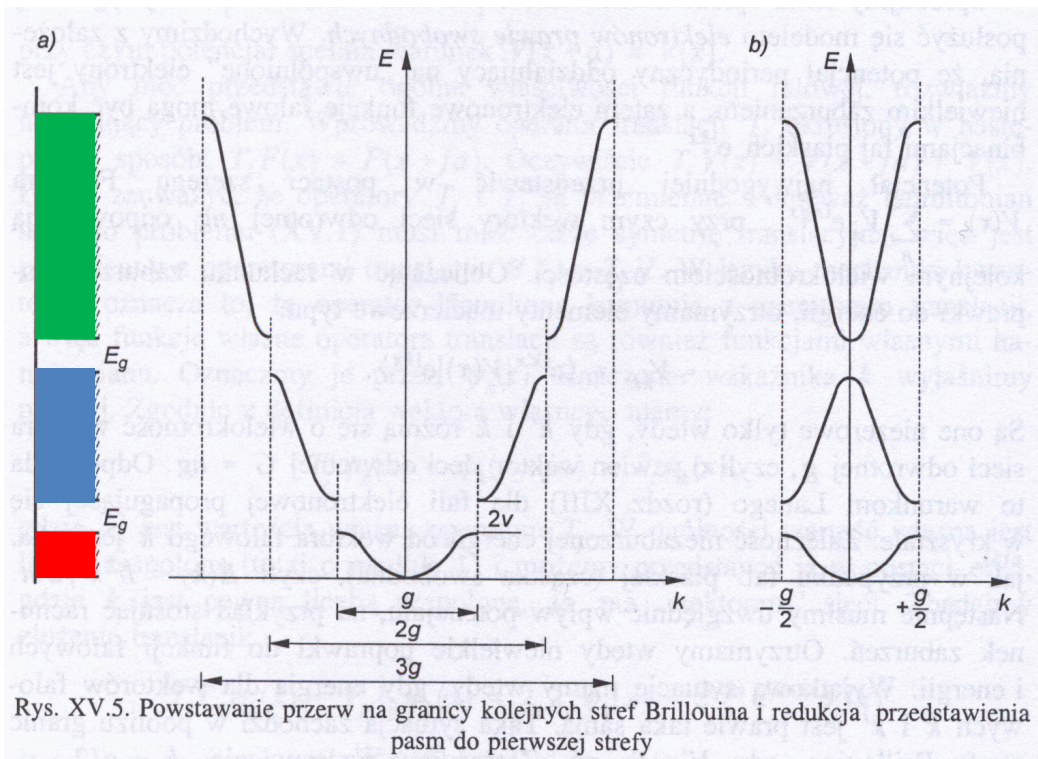
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Piotr.Fita@fuw.edu.pl

Nasz cel:

Twierdzenie Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Jeśli potencjał jest periodyczny $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$
to rozwiązania równania Schrödingera

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Wektory sieci Bravais

mają postać:

fala płaska

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

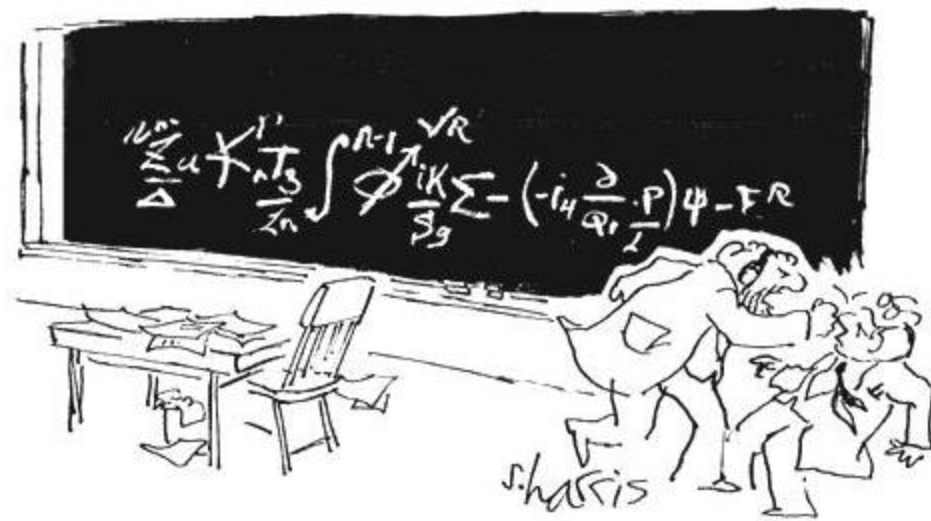
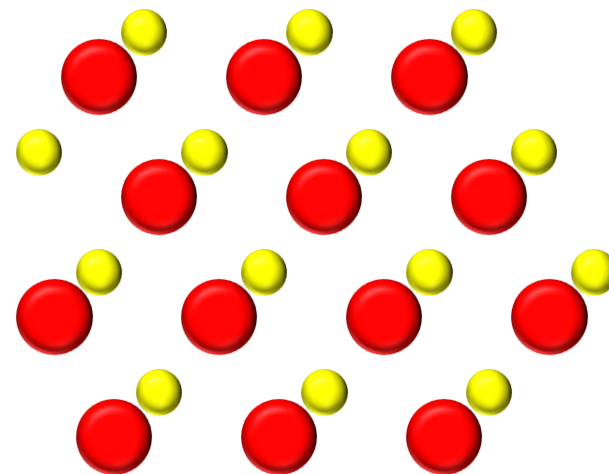
funkcja Blocha,
stan Blocha

amplituda Blocha,
obwiednia Blocha

gdzie tzw. f. Blocha:

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

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$



"You want proof? I'll give you proof!"

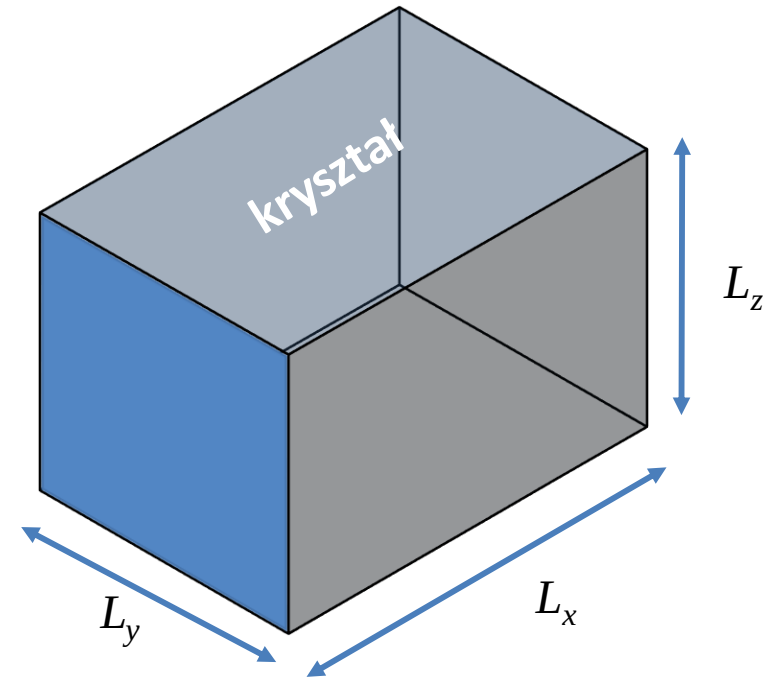
Potencjał periodyczny

W przypadku funkcji Blocha $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$\begin{aligned}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) e^{i\vec{k}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j)} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j}\end{aligned}$$

Musimy zażądać, żeby $e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j} = 1$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



dozwolone wektory falowe stanowią dyskretną sieć punktów równomiernie rozłożoną w przestrzeni wektora falowego; komórkę elementarną sieci odwrotnej (strefę Brillouina) wypełnia

$$N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

takich punktów. Tyle też będzie stanów w każdym paśmie. N_1, N_2, N_3 mogą być różne, ale najczęściej przyjmujemy takie same

Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów $\mathbf{k}$ jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć okresyczne warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Born-Karmana

Skończone rozmiary kryształu L_x, L_y, L_z

$\psi_{n,\vec{k}}$ – postać funkcji Blocha

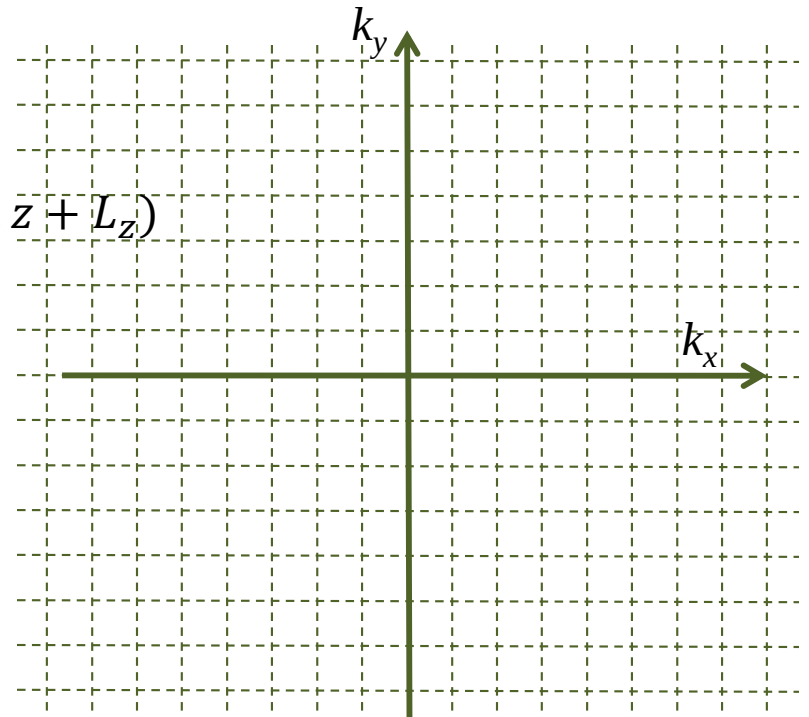
$$\psi_{n,\vec{k}}(x + L_x, y, z) = \psi_{n,\vec{k}}(x, y + L_y, z) = \psi_{n,\vec{k}}(x, y, z + L_z)$$

$$e^{ik_x L_x} = 1$$

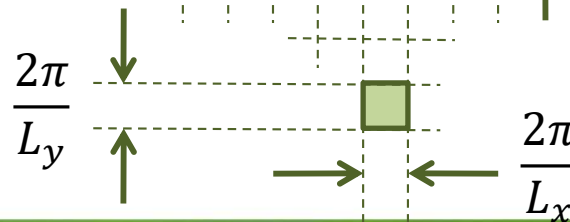
$$e^{ik_y L_y} = 1$$

$$e^{ik_z L_z} = 1$$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



$$\text{Ilość stanów w objętości} = \frac{2}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$$



Density of states

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów $\mathbf{k}$ jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć okresowe warunki brzegowe i wtedy:

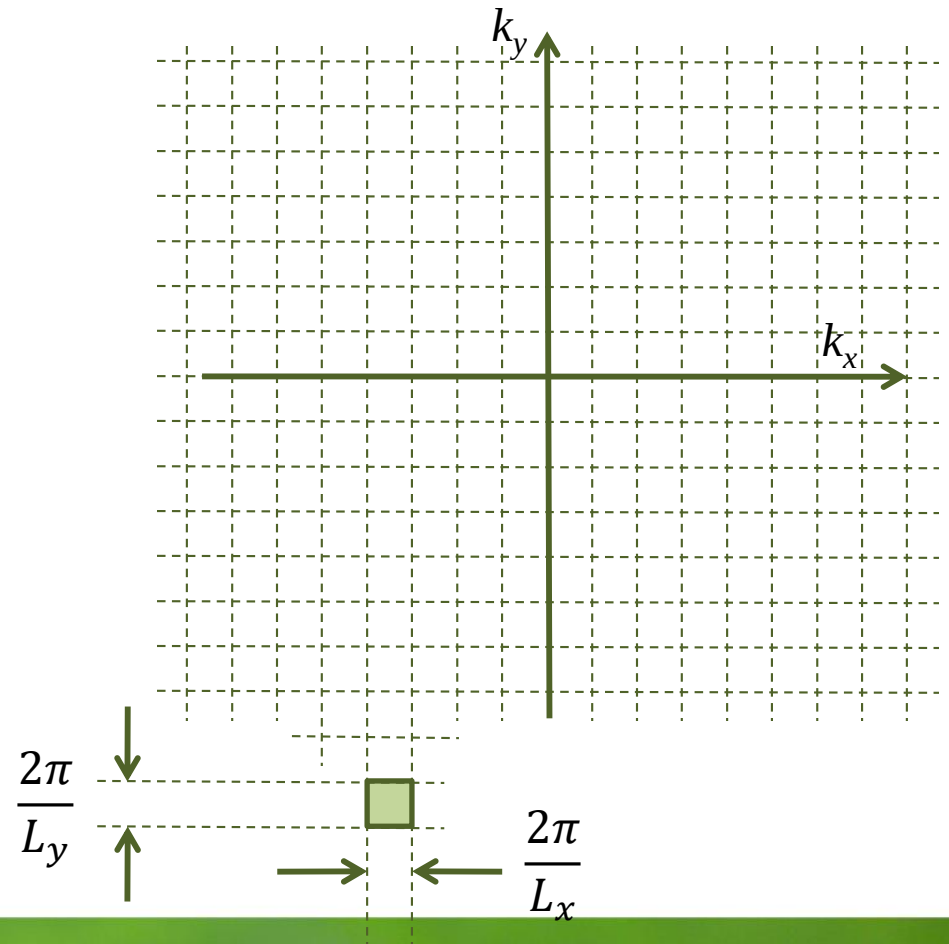
Gęstość stanów w przestrzeni k
 n wymiarowej (na jednostkę objętości)

Case 3D: $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3$

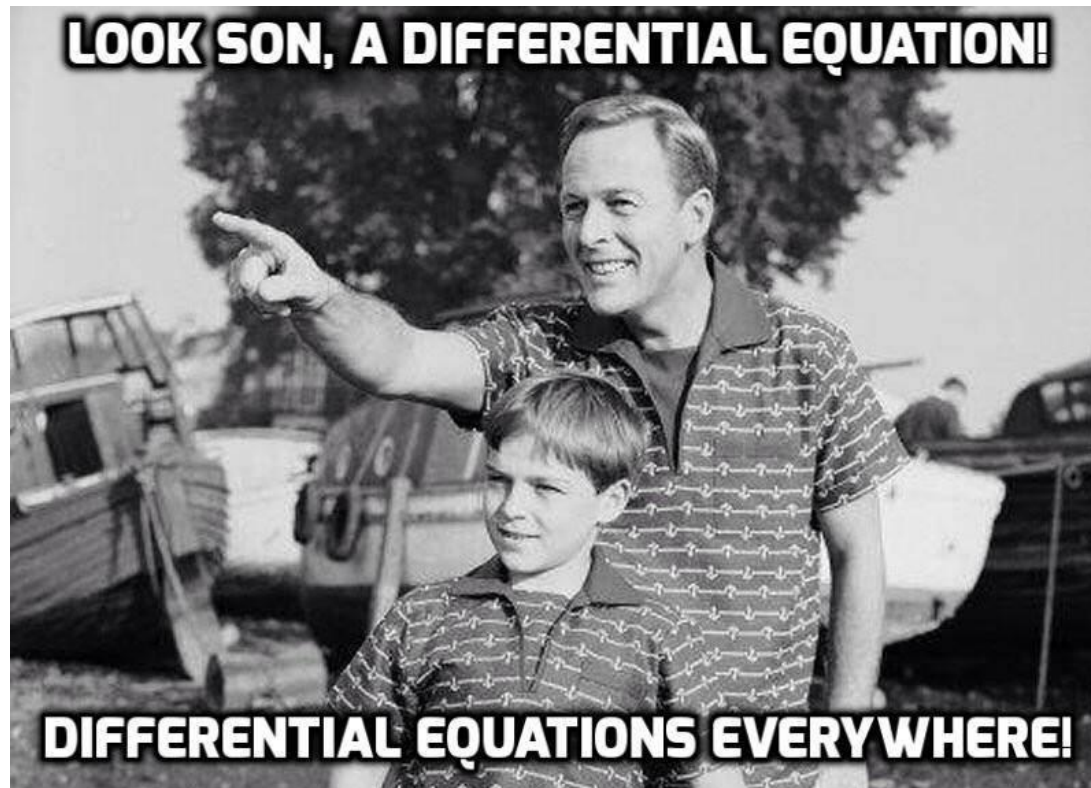
Case 2D: $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2$

Case 1D: $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^1$

Ilość stanów
w objętości $= \frac{2}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$



Periodic potential



The electronic band structure

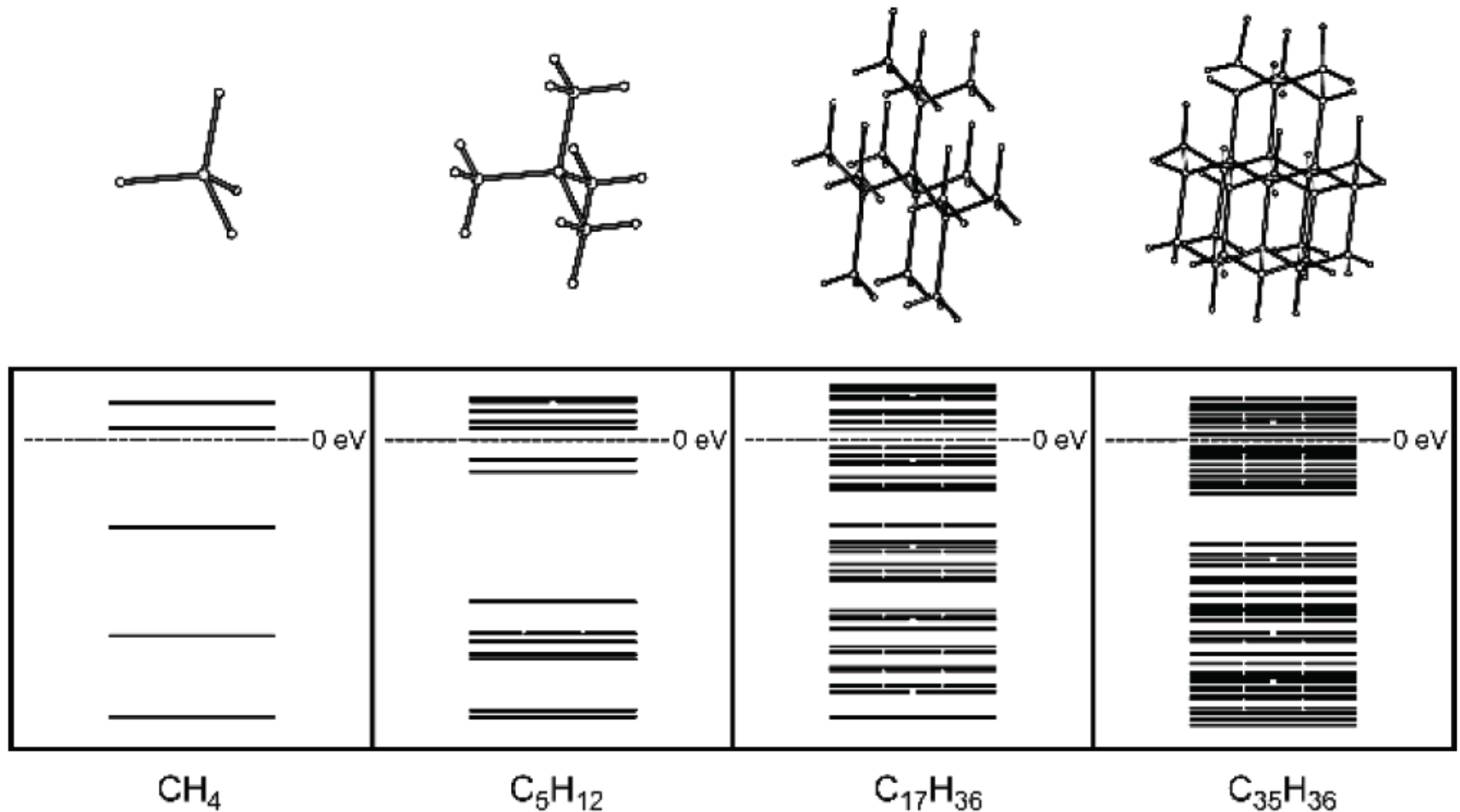


Fig. 2.3 Development of the diamond band gap

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Budujemy kryształ z atomów – bazą są **jednoelektronowe** funkcje falowe elektronów znajdujących się na poziomach E_i swobodnych atomów rozmieszczonych w węzłach sieć krystalicznej $H = H_A + V'$:

$$H_A(\vec{r} - \vec{R}_n)\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_j\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Oddziaływanie e z „własnym” atomem

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

j -ty stan e

Atom w położeniu $\vec{R}_n$

$$H = H_A + V' = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(\vec{r} - \vec{R}_n) + \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

gdzie mała poprawka od potencjału pochodzącego od wszystkich pozostałych atomów:

$$V'(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Budujemy kryształ z atomów – bazą są **jednoelektronowe** funkcje falowe elektronów znajdujących się na poziomach E_i swobodnych atomów rozmieszczonych w węzłach sieć krystalicznej $H = H_A + V'$:

$$H_A(\vec{r} - \vec{R}_n)\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_j\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Oddziaływanie e z „własnym” atomem

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

j -ty stan e

Atom w położeniu $\vec{R}_n$

LCAO (linear combination of atomic orbitals) dość dobrze opisuje pasma elektronowe powstałe na bazie wewnętrznych powłok elektronowych atomu (walencyjne). Metoda mniej dokładna dla elektronów przewodnictwa.

Model ciasnego wiązania nadaje się np. do opisu pasm d metali przejściowych czy pasm walencyjnych kryształów kowalencyjnych.

$$H = H_A + V' = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(\vec{r} - \vec{R}_n) + \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Przybliżone rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

$$\Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n \exp(i \vec{k} \vec{R}_n) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Sprawdzić:

Przy tablicy!

$$\begin{aligned}\Phi_{j,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= \exp(i \vec{k} \vec{T}) \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

Energie wyznaczmy metodą wariacyjną:

$$E(\vec{k}) \leq \frac{\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | H | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}{\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}$$

Wyrażenie

$$\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = \sum_{n,m} \exp[i \vec{k} (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

łatwo uprościć zakładając małe nakrywanie się funkcji falowych dla $n \neq m$ (liczymy tylko dla n)

$$\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = \sum_n \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV = \dots \text{Ile?} \dots = N$$

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Przybliżone rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

$$\Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n \exp(i \vec{k} \vec{R}_n) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Sprawdzić:

$$\begin{aligned}\Phi_{j,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= \exp(i \vec{k} \vec{T}) \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

Energie wyznaczmy metodą wariacyjną:

$$E(\vec{k}) \leq \frac{\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | H | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}{\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}$$

$$\begin{aligned}E(\vec{k}) &\approx \frac{1}{N} \langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | H | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = \\ &= \sum_{n,m} \exp[i \vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [E_j + V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV\end{aligned}$$

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Przybliżone rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

$$\Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n \exp(i \vec{k} \vec{R}_n) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Sprawdzić:

$$\begin{aligned}\Phi_{j,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= \exp(i \vec{k} \vec{T}) \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

Energie wyznaczmy metodą wariacyjną:

$$E(\vec{k}) \leq \frac{\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | H | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}{\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}$$

$$E(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | H | \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle =$$

Ograniczymy się tylko do najbliższych sąsiadów

$$= \sum_{n,m} \exp[i \vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [E_j + V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

Ograniczymy się tylko do wyrazów diagonalnych $\vec{R}_n = \vec{R}_m$ w członie z E_j

Model ciasnego wiązania (LCAO)

$$E(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \left\langle \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \left| H \right| \Phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle =$$

$$= \sum_{n,m} \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [E_j + V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

Ograniczymy się tylko do najbliższych sąsiadów

Ograniczymy się tylko do wyrazów diagonalnych $\vec{R}_n = \vec{R}_m$ w członie z E_j

Jeśli funkcje $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$ są sferycznie symetryczne (stany s), to całki nakrywania zależą od odległości pomiędzy poszczególnymi węzłami:

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - B_j \sum_m \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)]$$

$$A_j = - \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

$$B_j = - \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

Ograniczymy się tylko do najbliższych sąsiadów $\vec{R}_n$

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Jeśli funkcje $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$ są sferycznie symetryczne (stany s), to całki nakrywania zależą od odległości pomiędzy poszczególnymi węzłami:

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - B_j \sum_m \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)]$$

Wynik sumowania zależy od struktury, dla której wykonujemy rachunki

Dla struktury sc : $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

Dla struktury bcc :

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 8B_j \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)$$

Dla struktury fcc :

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 4B_j \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + c.p. \right]$$

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Dla struktury sc: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

$$B_j = - \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

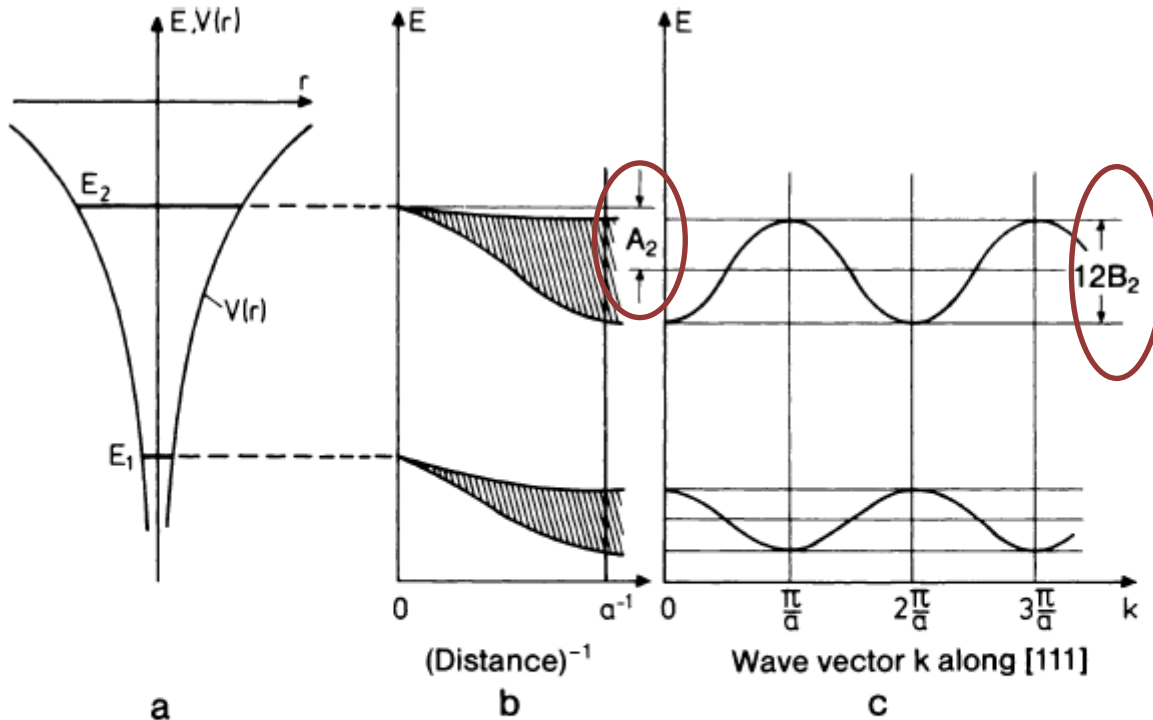


Fig. 7.8 a–c. Qualitative illustration of the result of a tight-binding calculation for a primitive cubic lattice with lattice constant a . (a) Position of the energy levels E_1 and E_2 in the potential $V(r)$ of the free atom. (b) Reduction and broadening of the levels E_1 and E_2 as a function of the reciprocal atomic separation r^{-1} . At the equilibrium separation a the mean energy decrease is A and the width of the band is $12B$. (c) Dependence of the one-electron energy E on the wave vector $k(1,1,1)$ in the direction of the main diagonal [111]

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

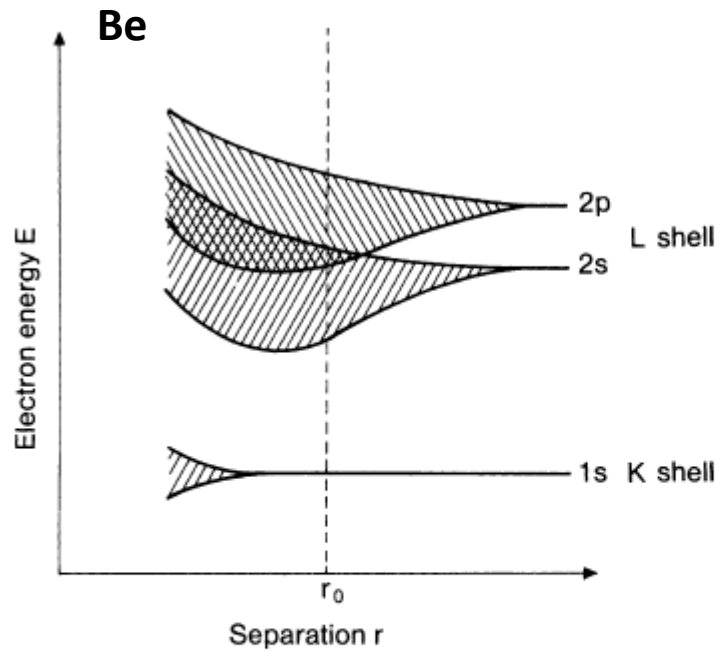


Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the 2s and 2p bands, elements such as Be with two outer electrons also become metallic. Deep-lying atomic levels are only slightly broadened and thus, to a large extent, they retain their atomic character

C, Si, Ge

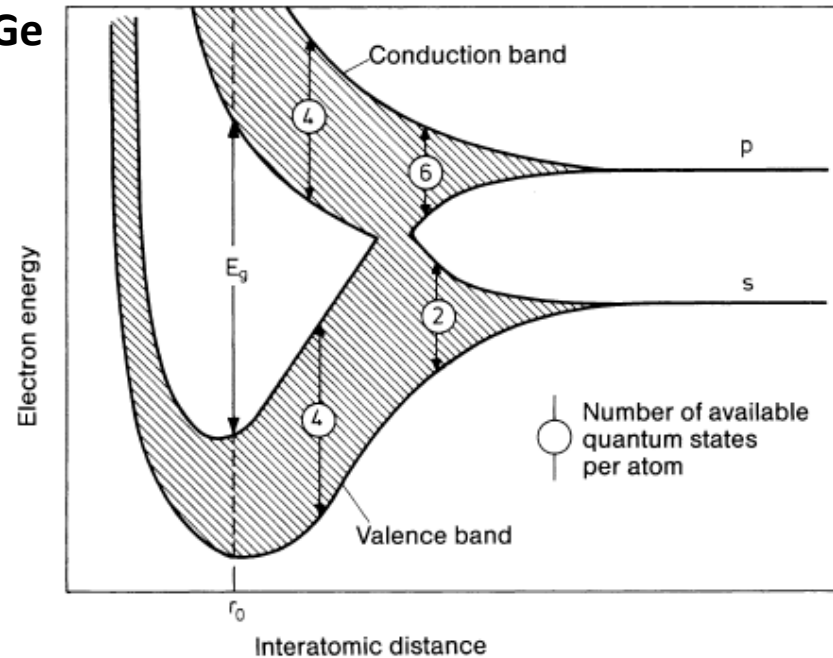
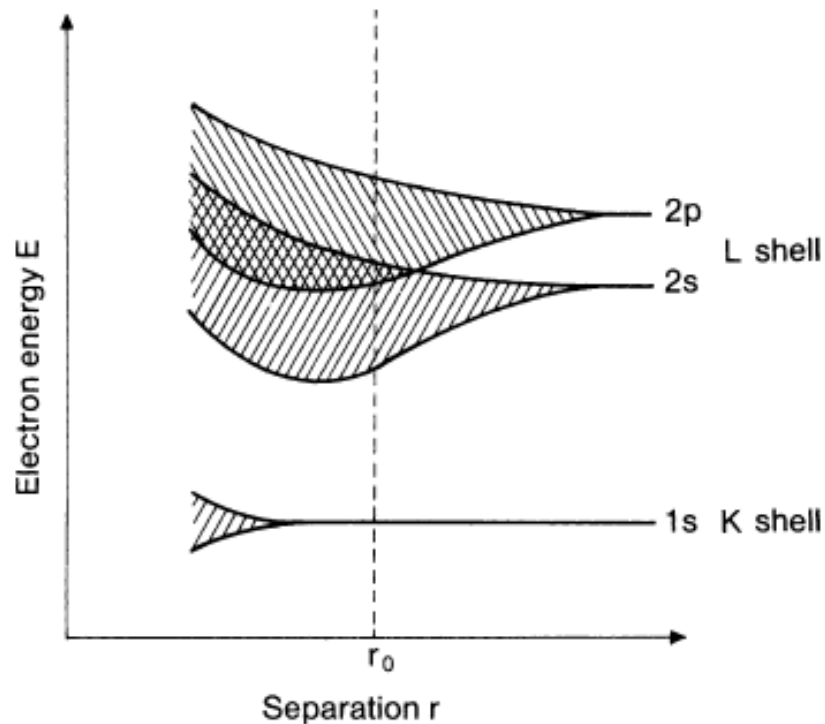


Fig. 7.9. Schematic behavior of the energy bands as a function of atomic separation for the tetrahedrally bound semiconductors diamond (C), Si, and Ge. At the equilibrium separation r_0 there is a forbidden energy gap of width E_g between the occupied and unoccupied bands that result from the sp^3 hybrid orbitals. For diamond, the sp^3 hybrid stems from the 2s and $2p^3$ atomic states, for Si from the 3s and $3p^3$, and for Ge from the 4s and $4p^3$. One sees from this figure that the existence of a forbidden energy region is not tied to the periodicity of the lattice. Thus amorphous materials can also display a band gap. (After [7.1])

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

W ramach metody ciasnego wiązania powstawanie pasm wyjaśniamy jako efekt wzajemnego oddziaływania stanów atomowych poszczególnych atomów tworzących ciało stałe. Stany atomowe klasyfikujemy jako należące do odpowiednich powłok:



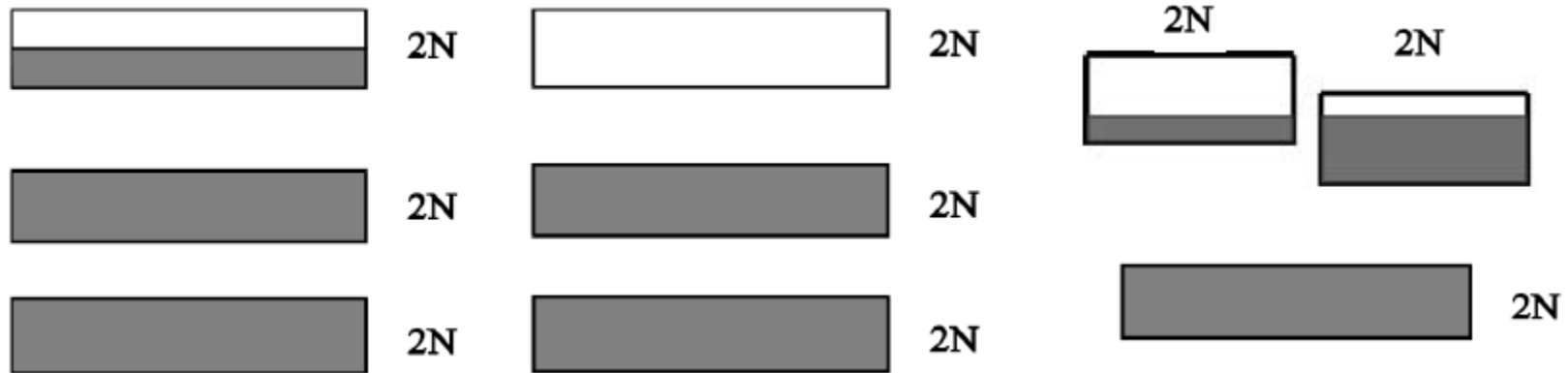
Jeśli w kryształach makroskopowych mamy N komórek elementarnych, to każdemu stanowi atomowemu, odpowiada N lub $2N$ miejsc na elektrony – odpowiednio: bez uwzględnienia spinu lub z uwzględnieniem spinu

W takim razie, jeśli uwzględnić spin, to w **każdym paśmie** jest $2N$ miejsc na elektrony

Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the $2s$ and $2p$ bands, elements such as Be with two outer electrons also become metallic. Deep-lying atomic levels are only slightly broadened and thus, to a large extent, they retain their atomic character

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

W ramach metody ciasnego wiązania powstawanie pasm wyjaśniamy jako efekt wzajemnego oddziaływania stanów atomowych poszczególnych atomów tworzących ciało stałe. Stany atomowe klasyfikujemy jako należące do odpowiednich powłok:



Nieparzysta liczba elektronów na komórkę (metal)

Parzysta liczba elektronów na komórkę (niemetal)

Parzysta liczba elektronów na komórkę ale przekrywające się pasma (metale II grupy, np. Be → slajd później!)

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Dla struktury sc: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

$$B_j = - \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

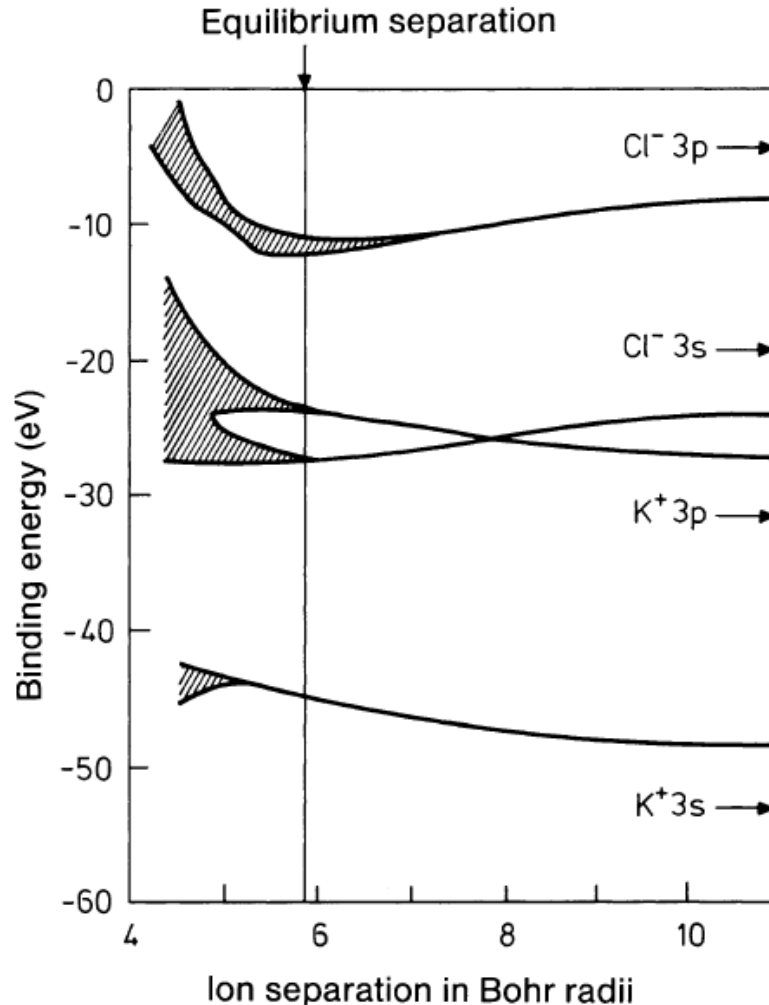


Fig. 7.10. The four highest occupied energy bands of KCl calculated as a function of the ionic separation in Bohr radii ($a_0 = 5.29 \times 10^{-9}$ cm). The energy levels in the free ions are indicated by arrows. (After [7.2])

Tight-Binding Approximation

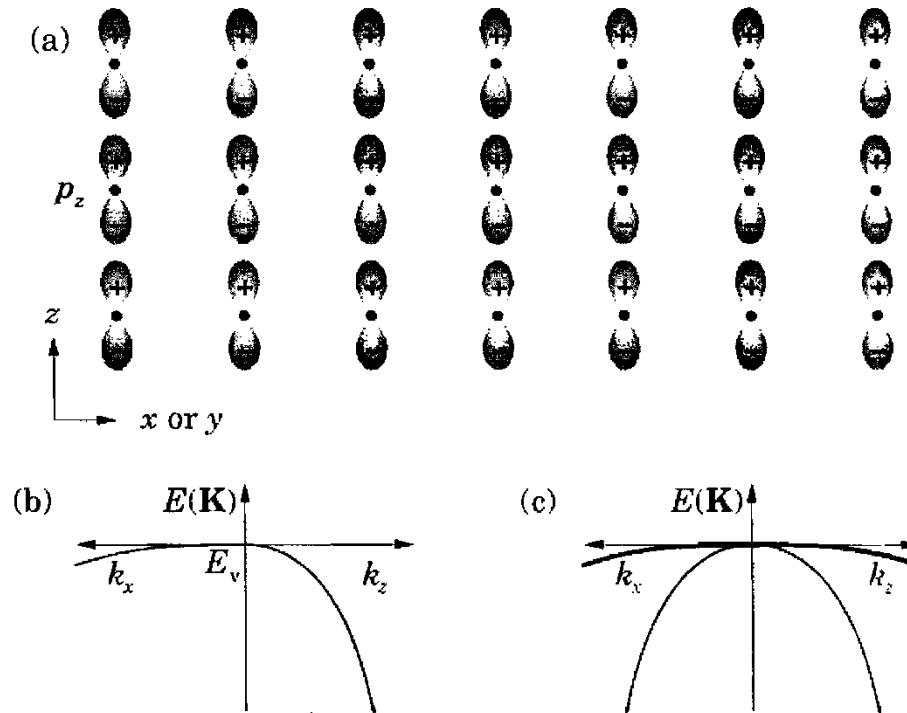


FIGURE 2.17. Valence bands constructed from p orbitals. (a) Lattice of p_z orbitals. (b) Band structure of the p_z orbitals only; the band is 'light' along k_z to the right and 'heavy' along k_x (or k_y) to the left. (c) Total bands from all three p orbitals, showing a doubly degenerate 'heavy' band and a single 'light' band.

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Dla struktury sc: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$

$$E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

$$B_j = - \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [V'(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

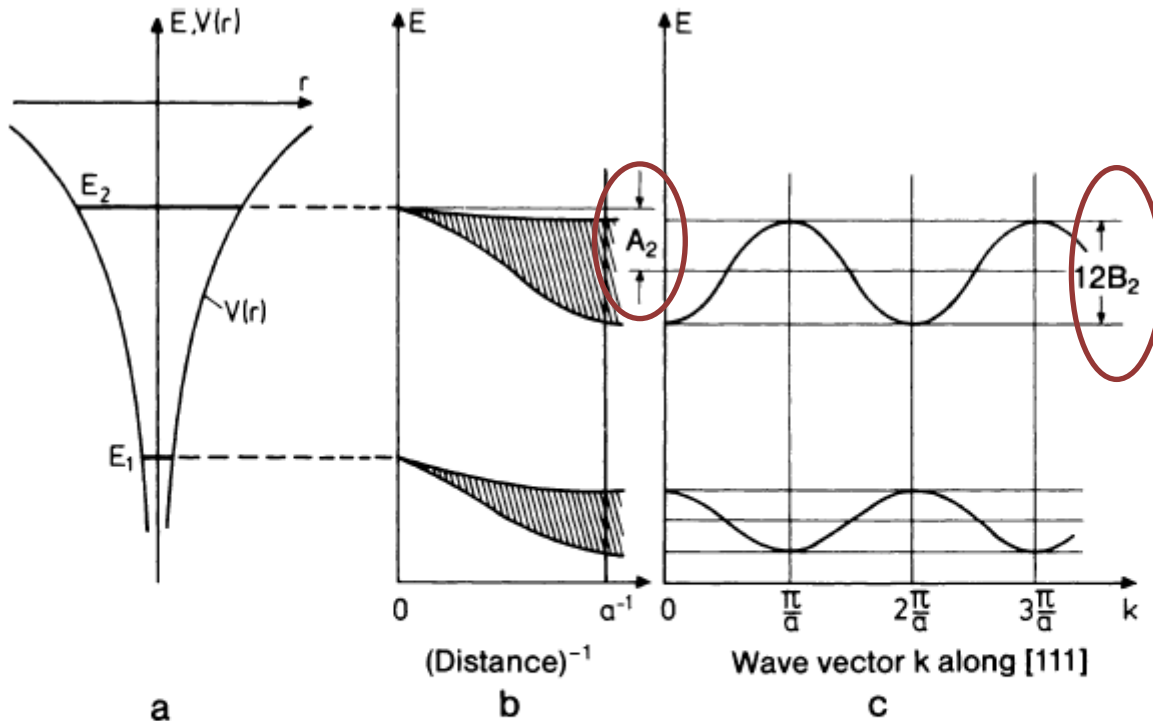
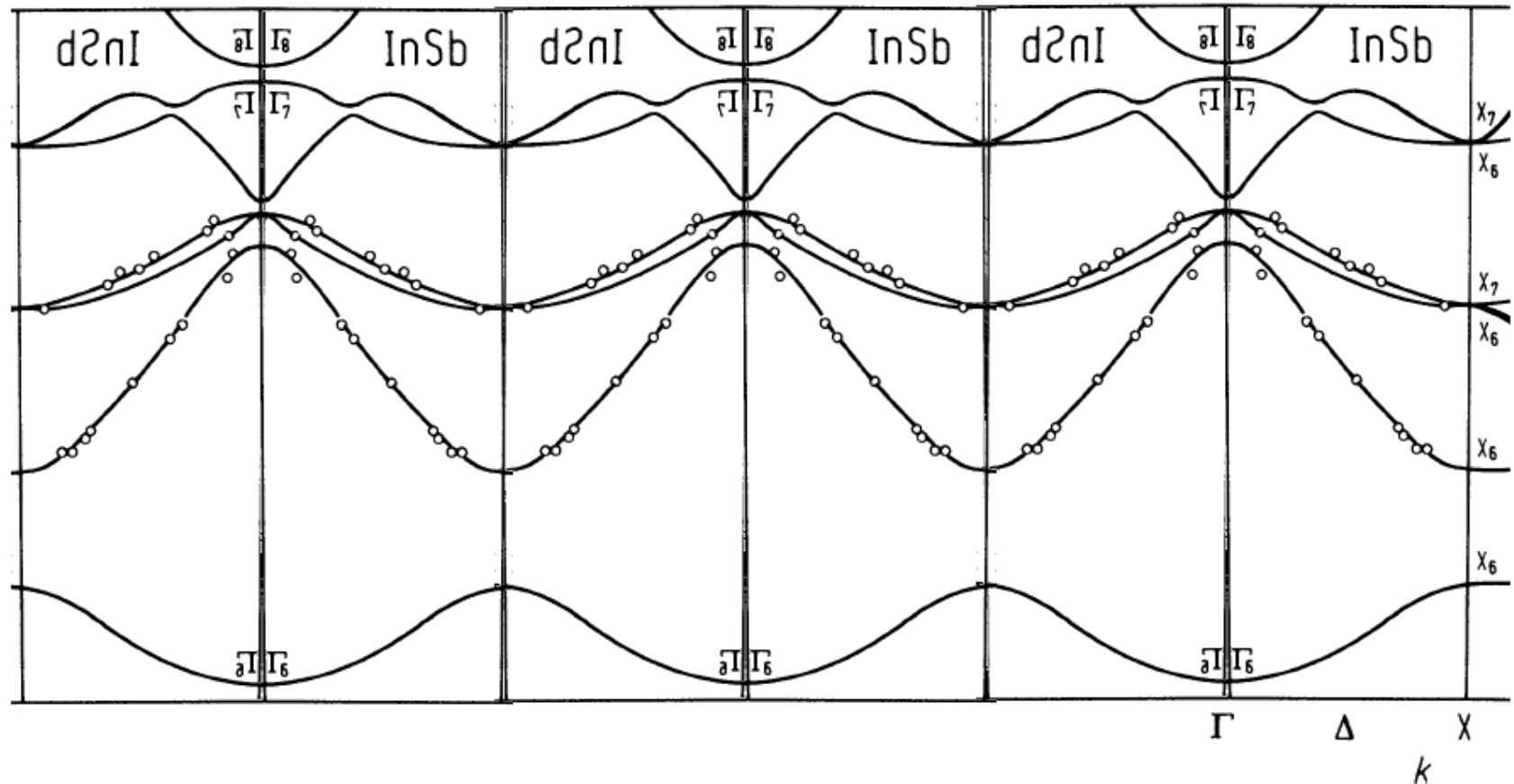


Fig. 7.8 a–c. Qualitative illustration of the result of a tight-binding calculation for a primitive cubic lattice with lattice constant a . (a) Position of the energy levels E_1 and E_2 in the potential $V(r)$ of the free atom. (b) Reduction and broadening of the levels E_1 and E_2 as a function of the reciprocal atomic separation r^{-1} . At the equilibrium separation a the mean energy decrease is A and the width of the band is $12B$. (c) Dependence of the one-electron energy E on the wave vector $k(1,1,1)$ in the direction of the main diagonal $[111]$

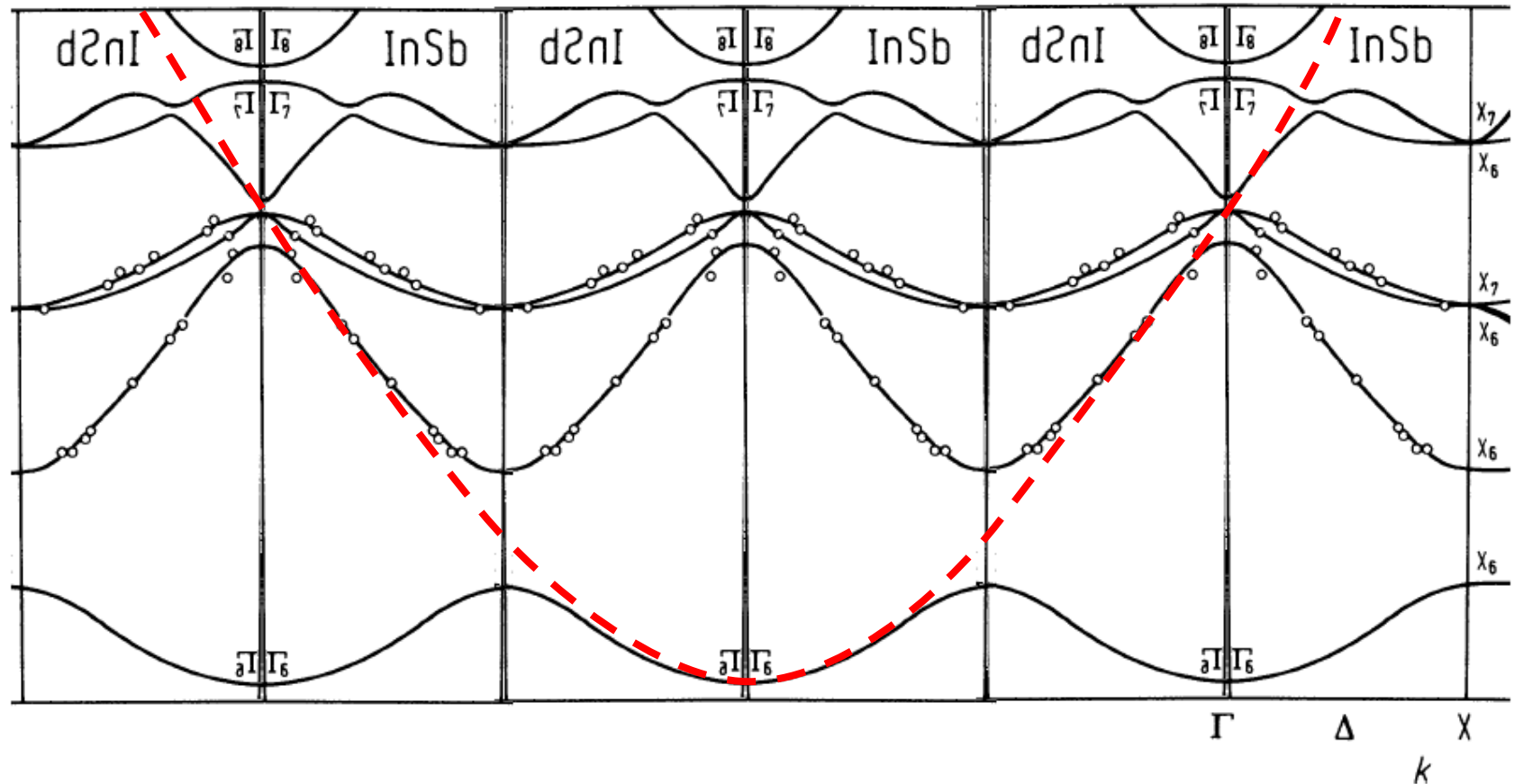
The electronic band structure



Expanding $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ near extremum, e.g. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

The electronic band structure



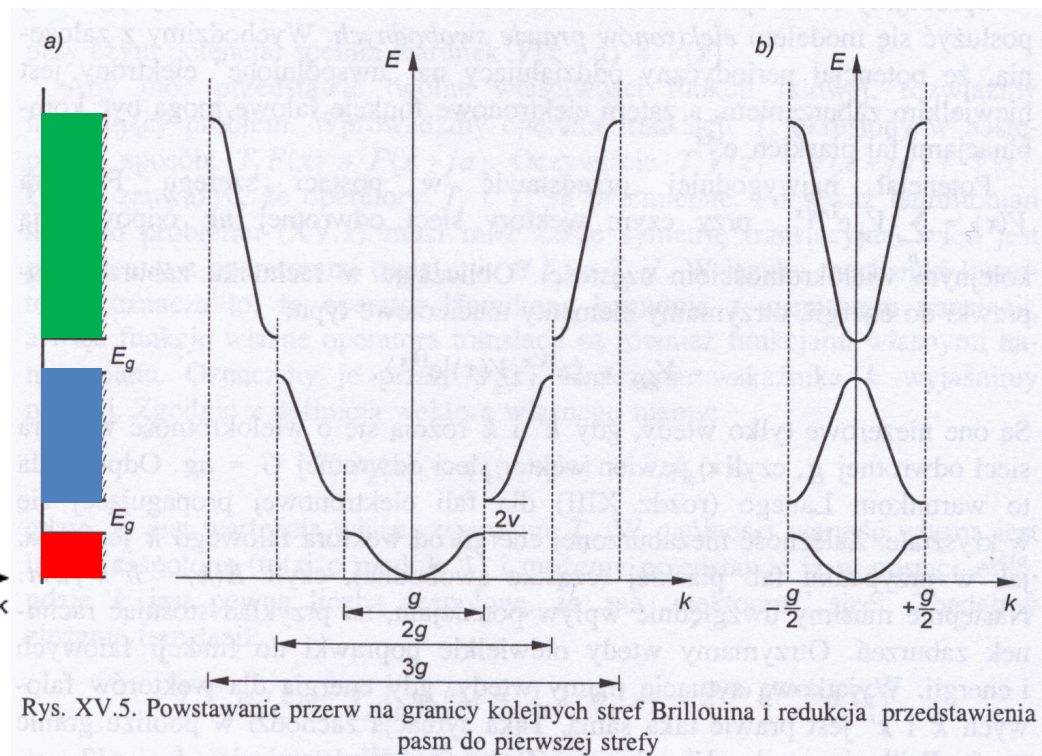
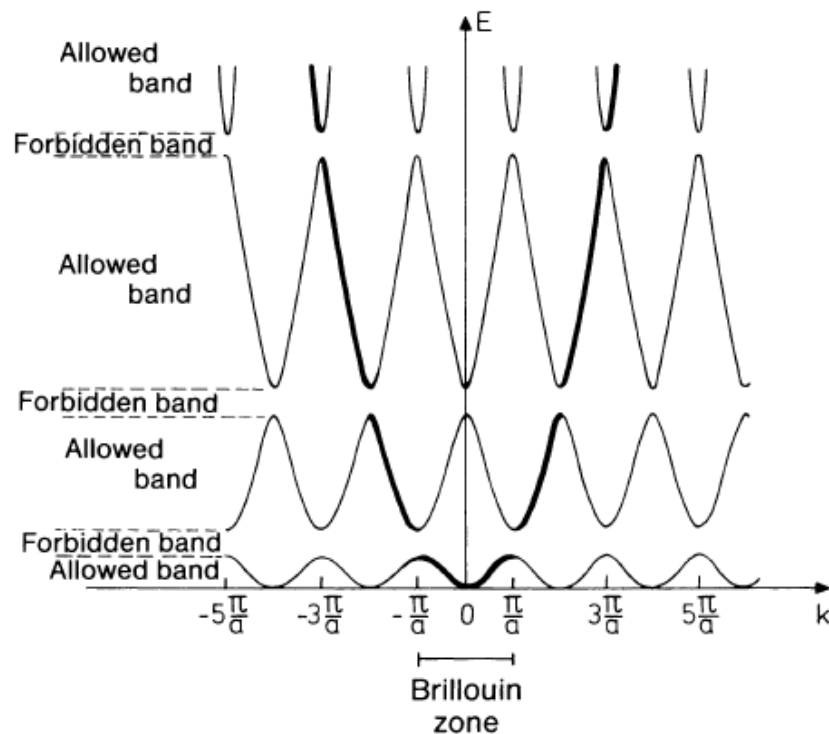
Expanding $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right)$ near extremum, e.g. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

- Ponieważ funkcja Blocha przesunięta o wektor sieci odwrotnej nie zmienia się to wygodnie jest przedstawiać wyniki tylko w I -szej strefie Brillouina. Trzeba wówczas numerować pasma energetyczne.
- Stan elektronu w ciele stałym zadany jest przez wektor falowy z I -szej strefy, numer pasma oraz rzut spinu.



Struktura pasmowa

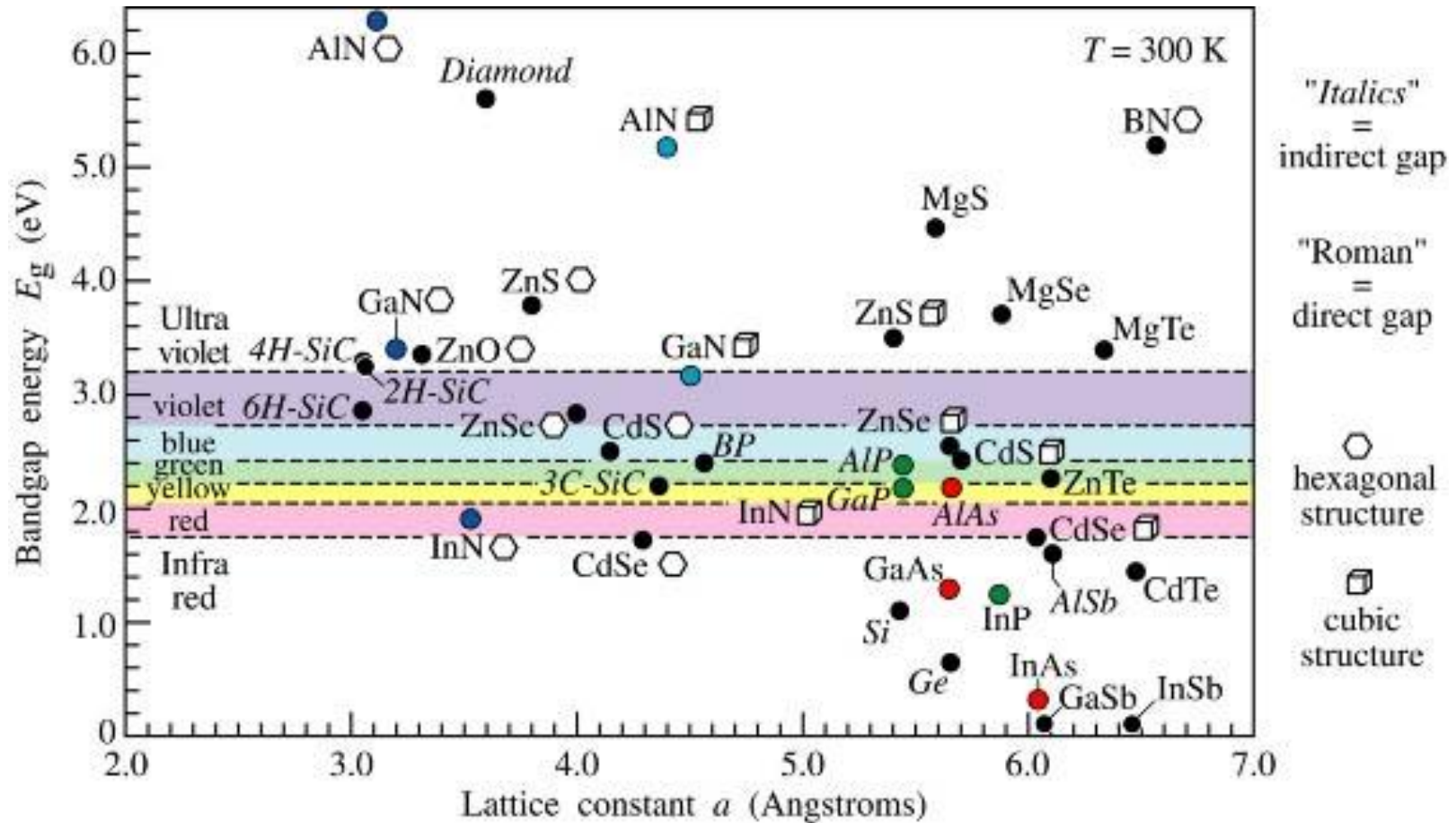


Fig. 11.4. Room-temperature bandgap energy versus lattice constant of common elemental and binary compound semiconductors.

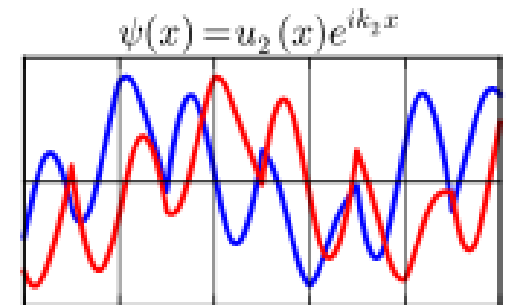
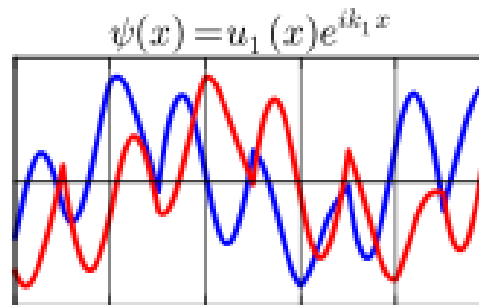
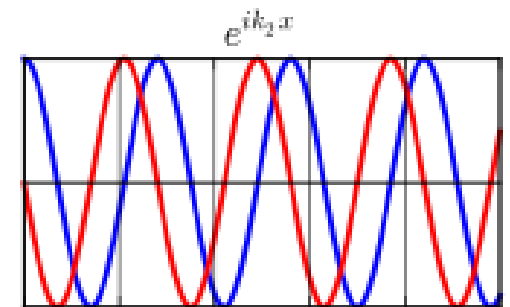
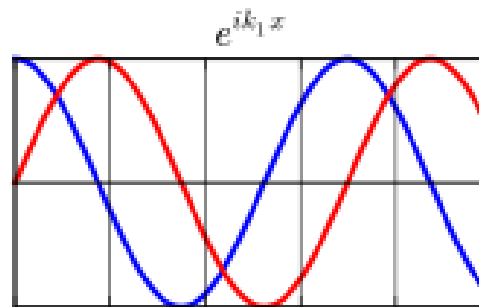
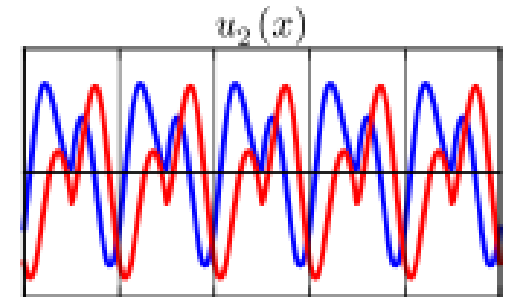
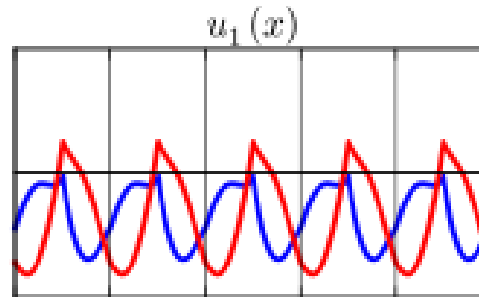
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcje Blocha, których wektory falowe różnią się o wektor sieci odwrotnej są IDENTYCZNE!

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$



$$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{G}$$

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcje Blocha, których wektory falowe różnią się o wektor przestrzeni odwrotnej $\vec{G}$ są takie same!

$$\psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Co z energią?

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = E(n, \vec{k}) \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r})$$

Energia jest periodyczną funkcją wektora falowego $\vec{k}$!

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

Potencjał periodyczny

Model prawie swobodnych elektronów

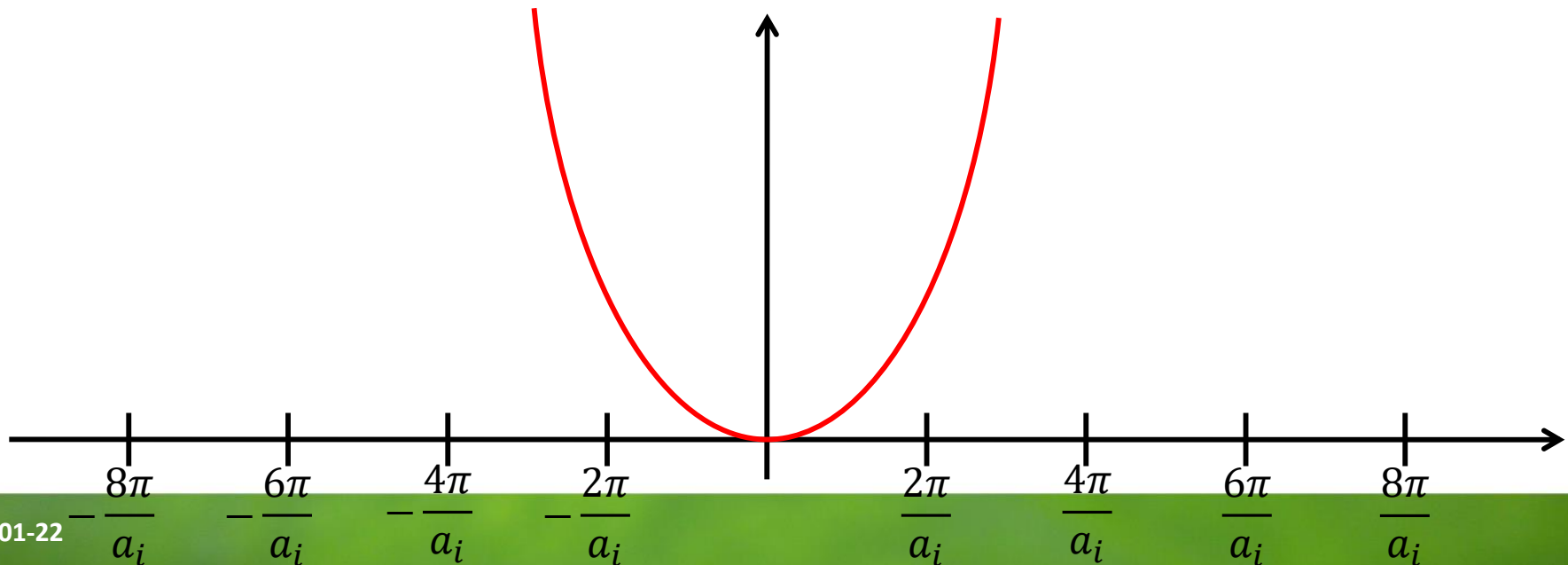
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k .

$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



Potencjał periodyczny

Model prawie swobodnych elektronów

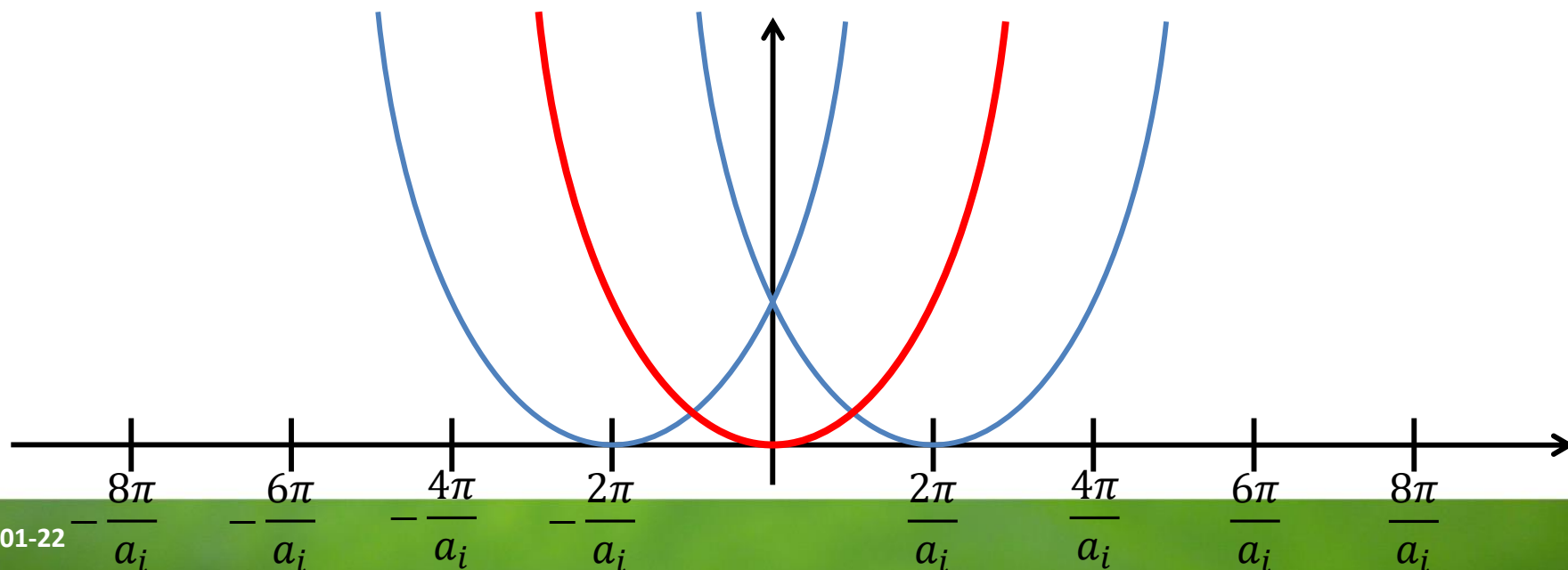
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k .

$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



Potencjał periodyczny

Model prawie swobodnych elektronów

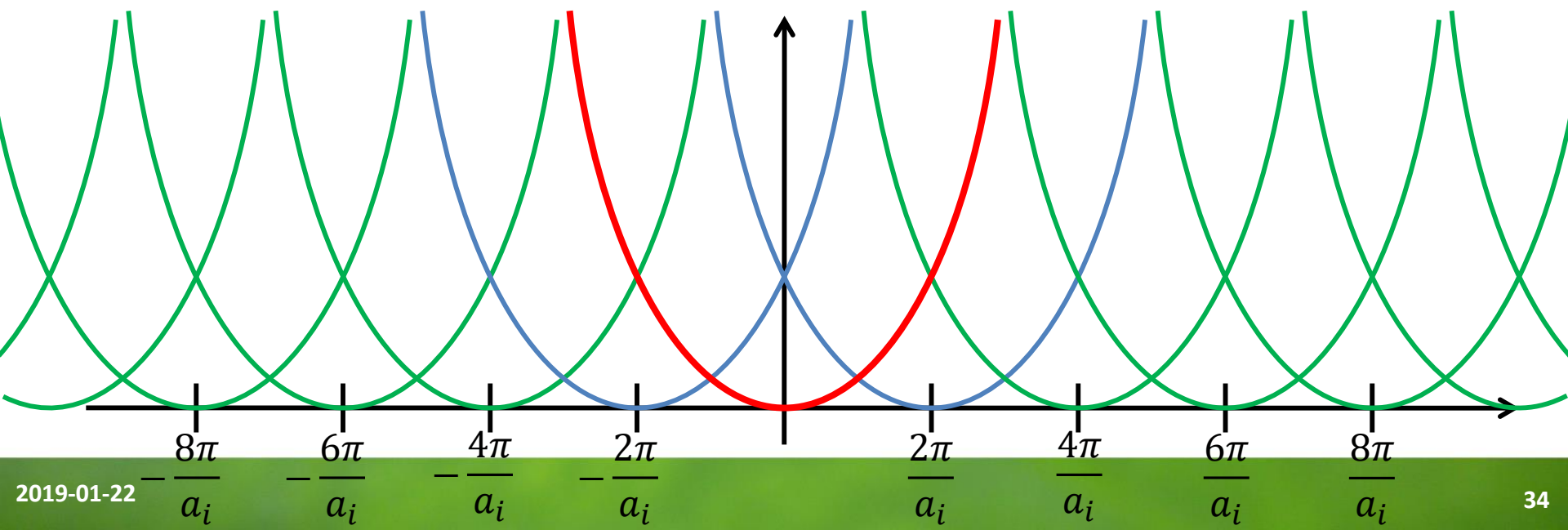
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k .

$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



Potencjał periodyczny

Model prawie swobodnych elektronów

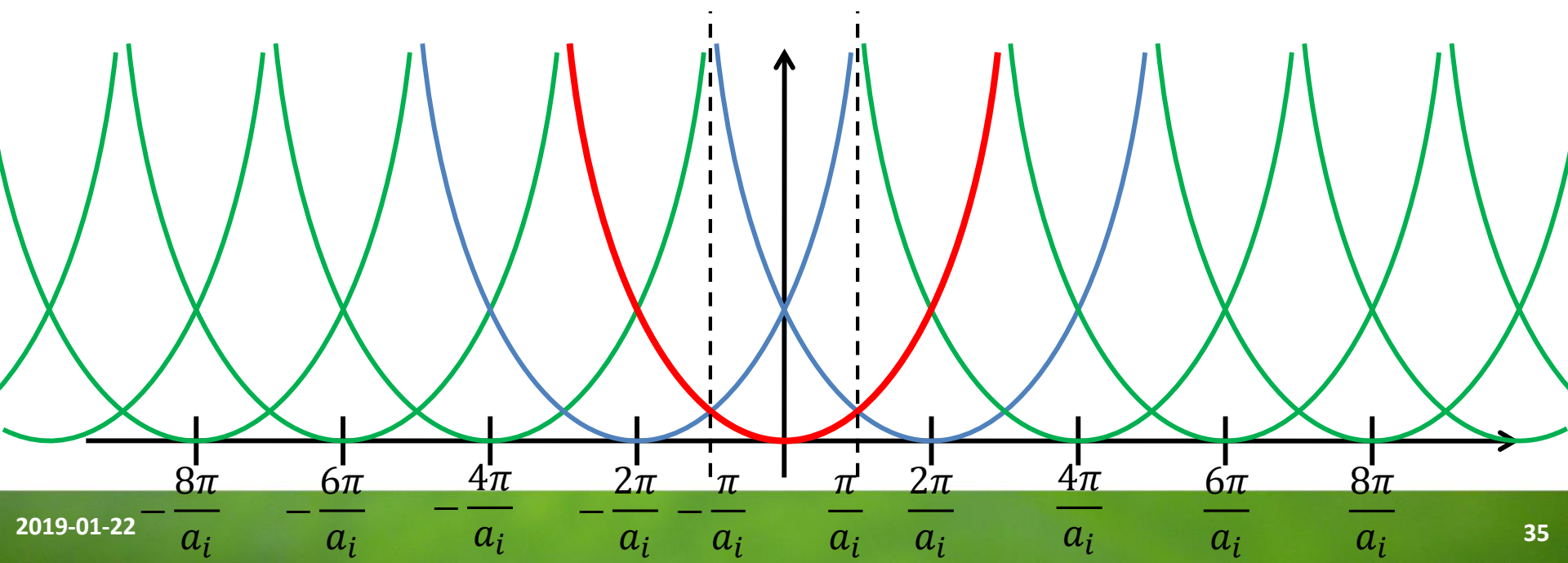
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k .

$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



Potencjał periodyczny

Model prawie swobodnych elektronów

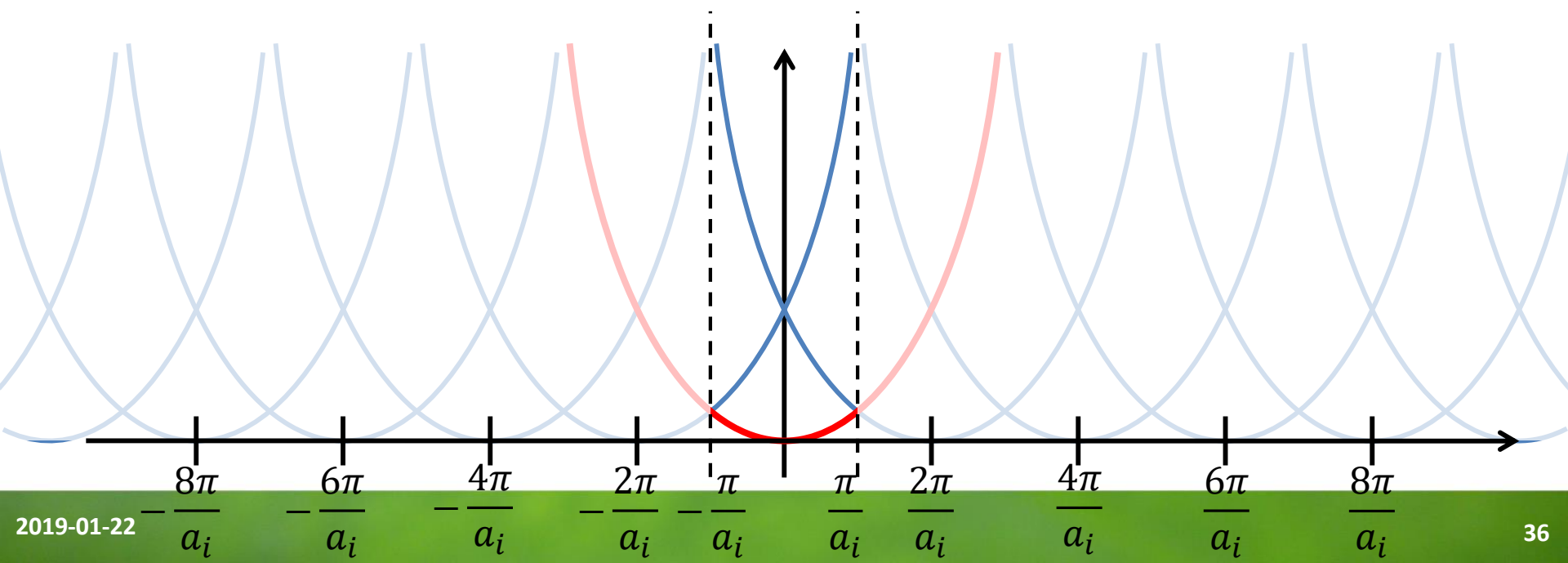
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k .

$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



Potencjał periodyczny

Model prawie swobodnych elektronów

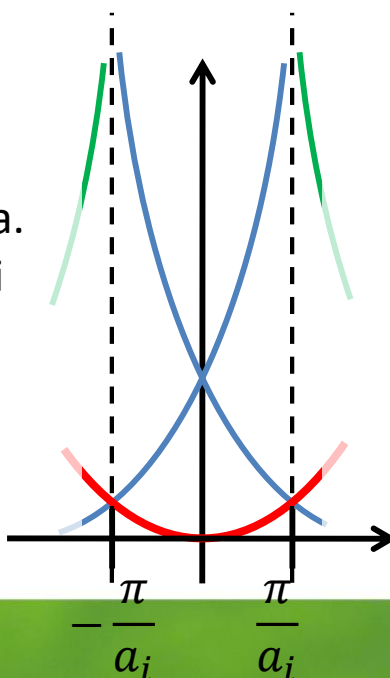
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k .

$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

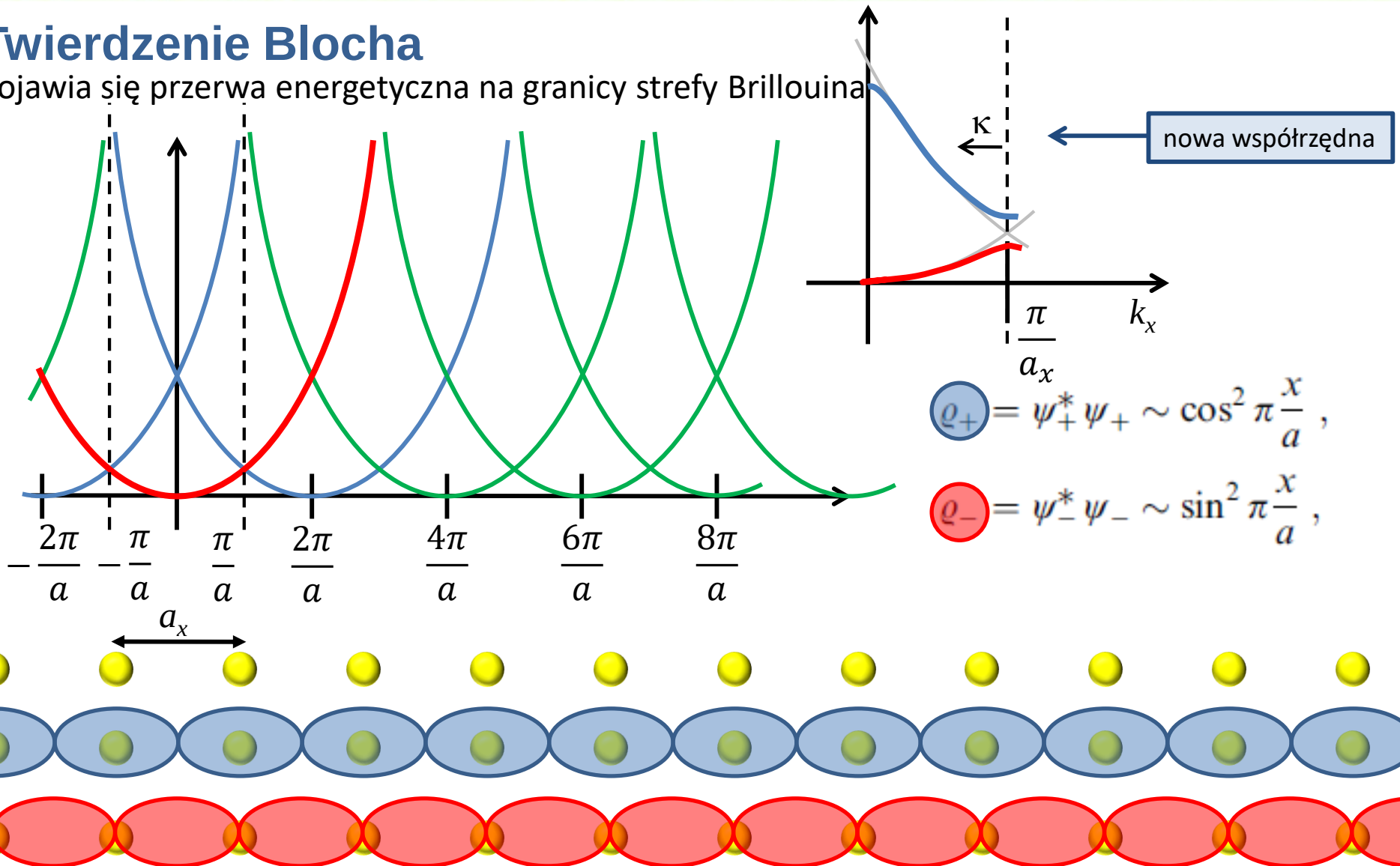


Jest tzw. zredukowana strefa Brillouina.
Na granicy strefy $\pm G/2 = \pm \pi/a$ wartości energii są zdegenerowane.

Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

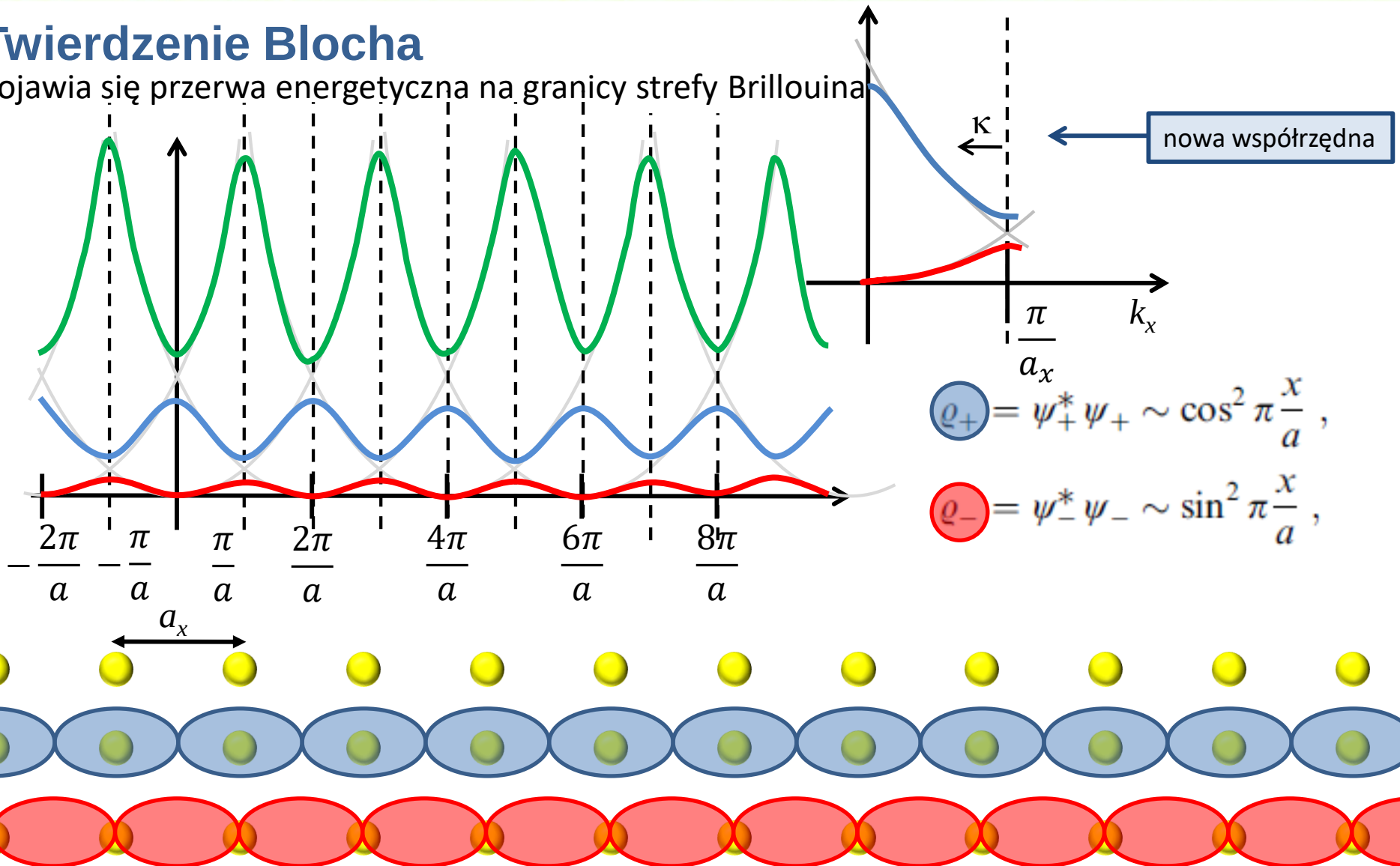
Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

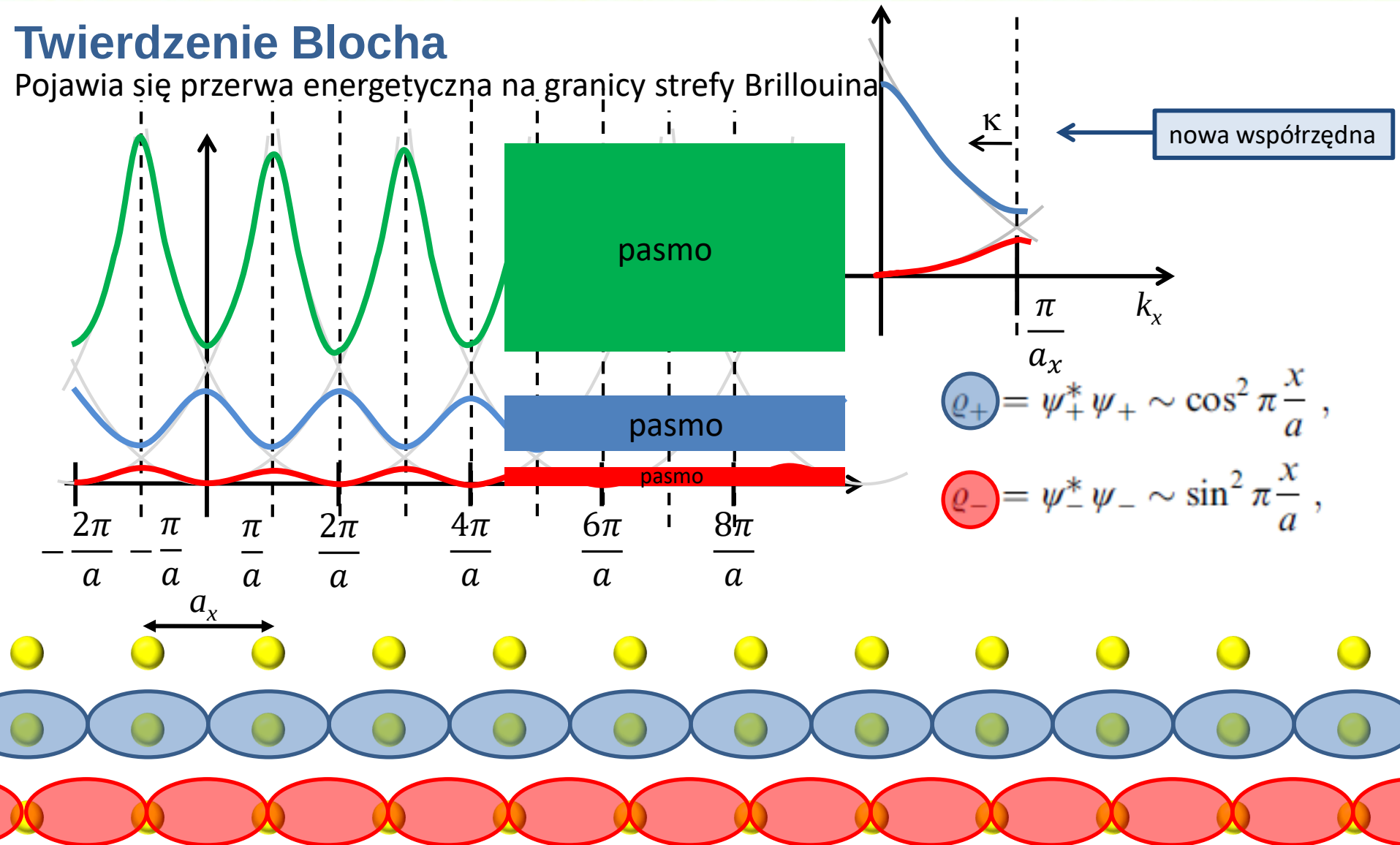
Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



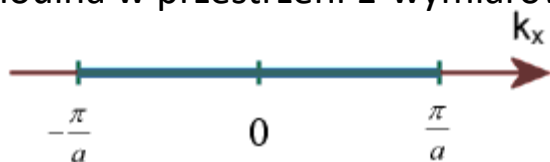
Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

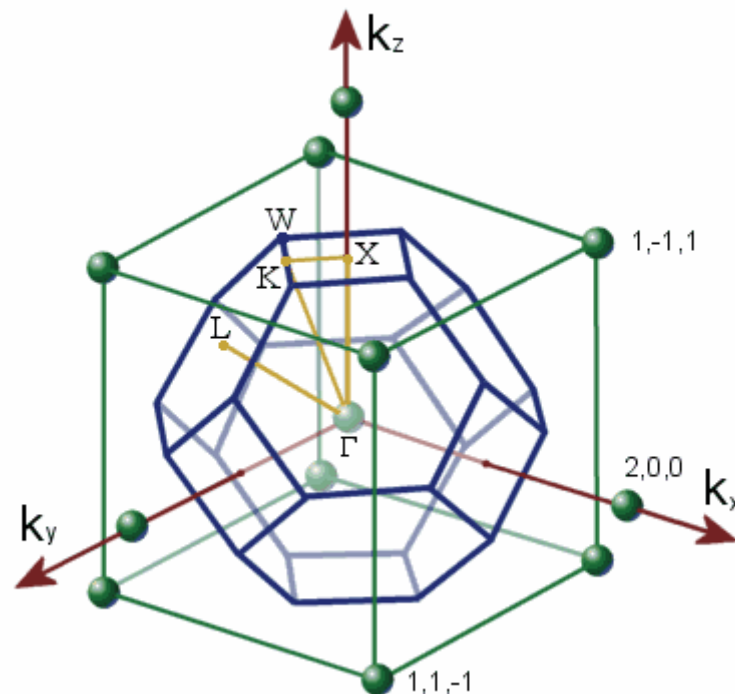
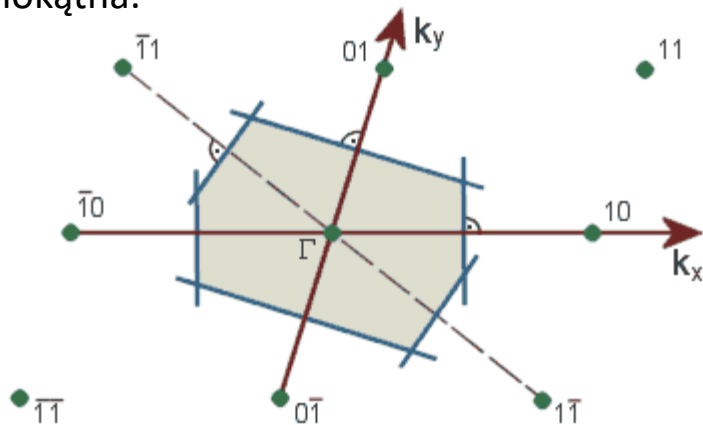
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

Strefa Brillouina w przestrzeni 1-wymiarowej



Strefa Brillouina w przestrzeni 2-wymiarowej, sieć ukośnokątna.



Strefa Brillouina dla sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (fcc). Ograniczające strefę ściany kwadratowe i sześciokątne pochodzą, odpowiednio, od punktów sieci odwrotnej typu $(2,0,0)$ i $(1,1,1)$.

Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

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

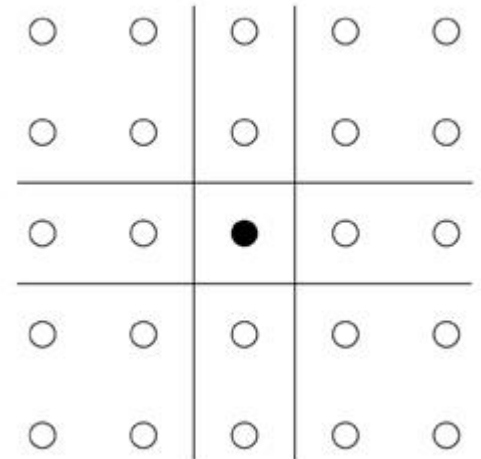
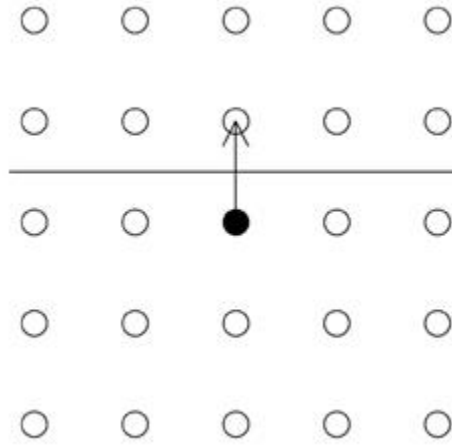
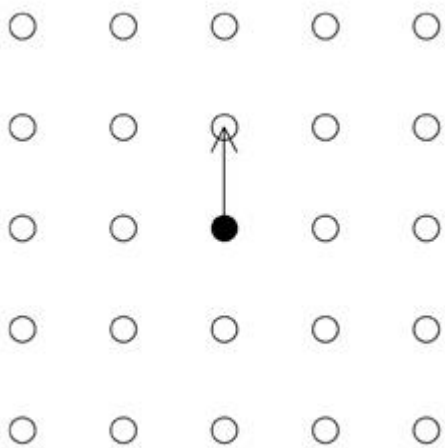
$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*,$$

$$n_i \in \mathbb{Z}$$

$$m_i \in \mathbb{Z}$$

Konstrukcja stref Brillouina w dwuwymiarowej, kwadratowej sieci odwrotnej

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

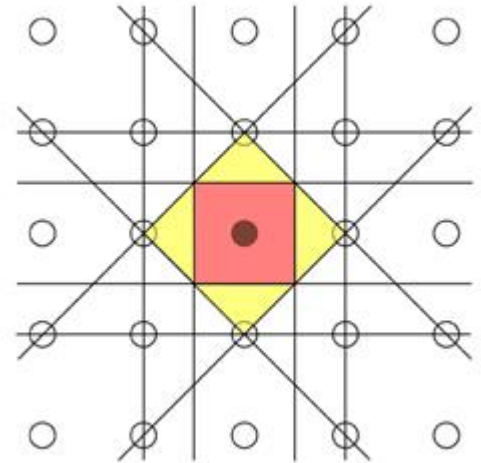
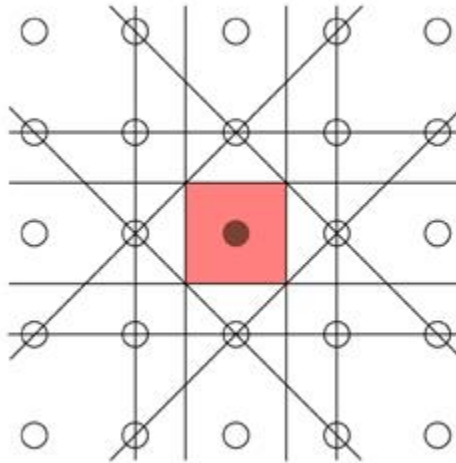
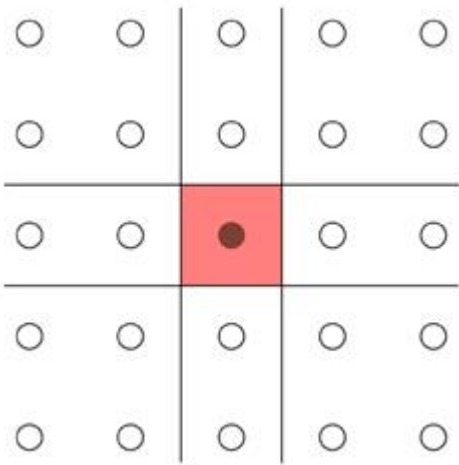
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

$$n_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*,$$

$$m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

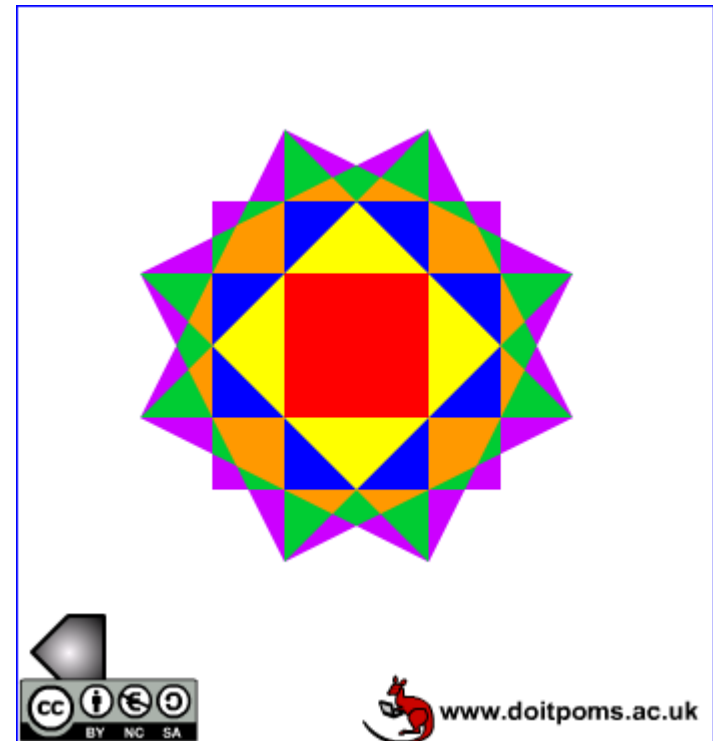
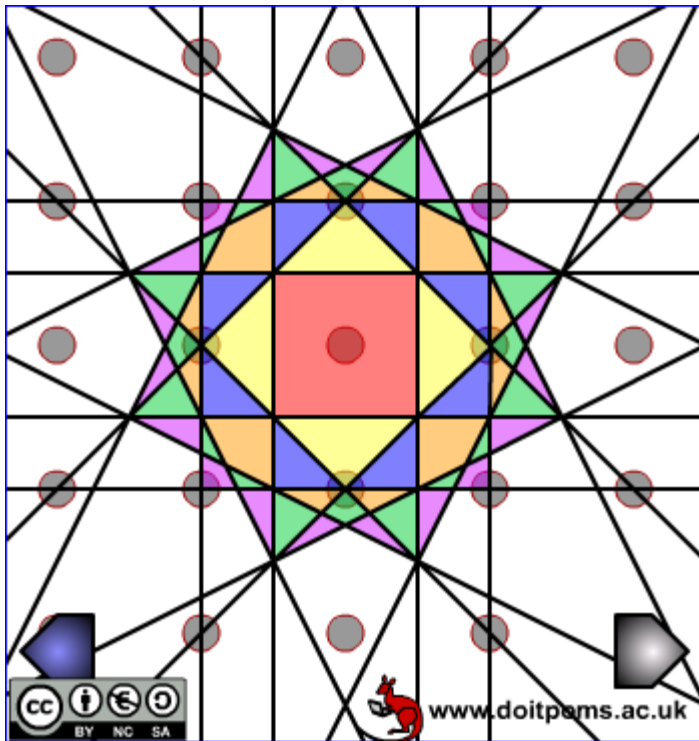
Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

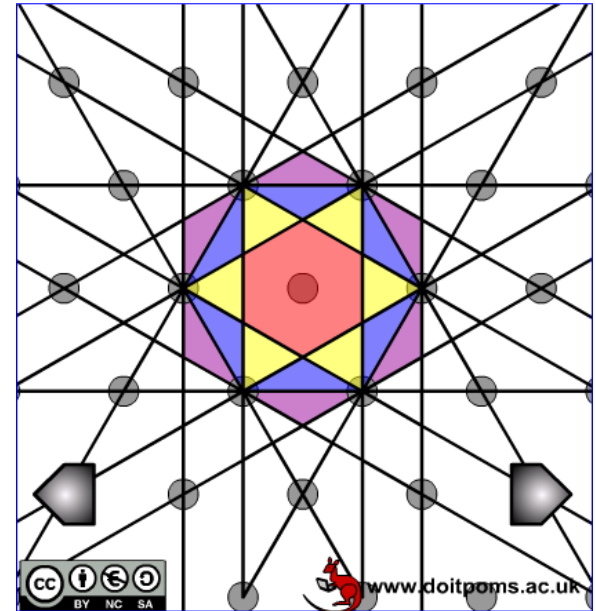
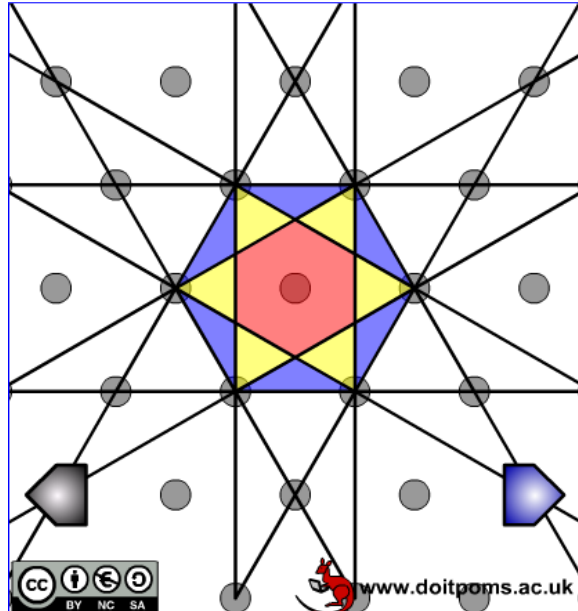
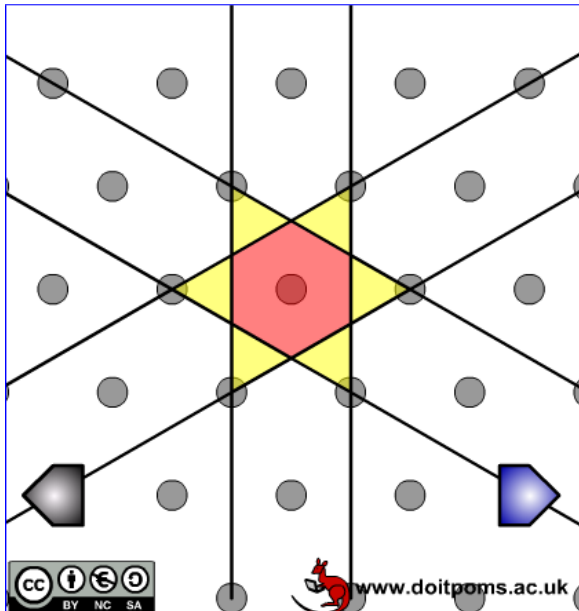
Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

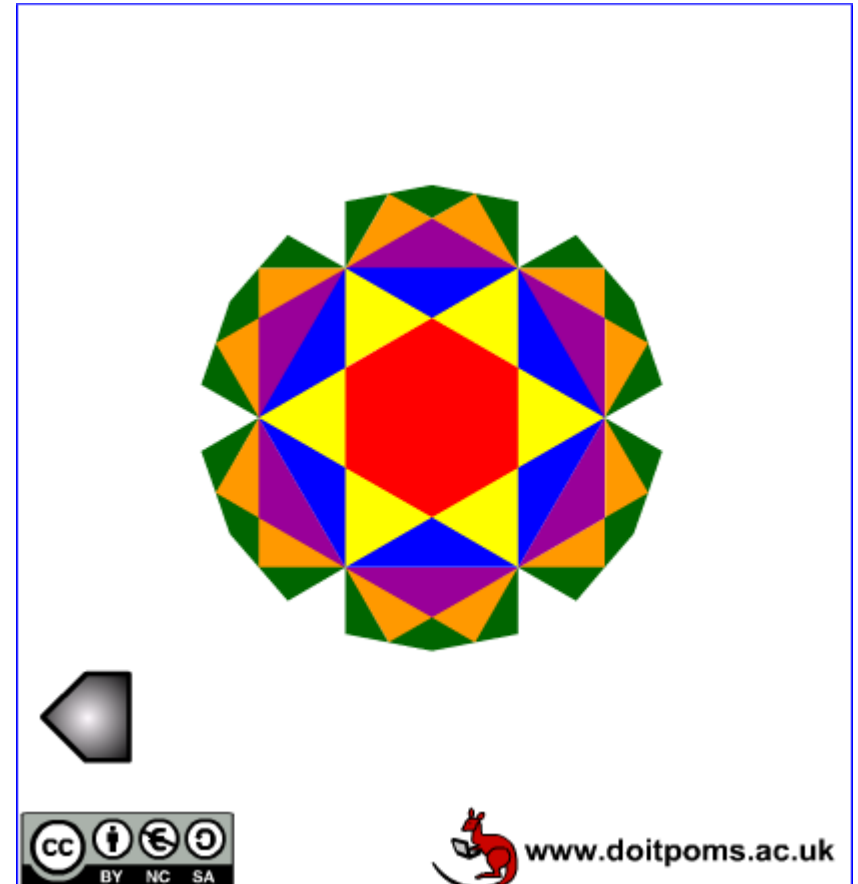
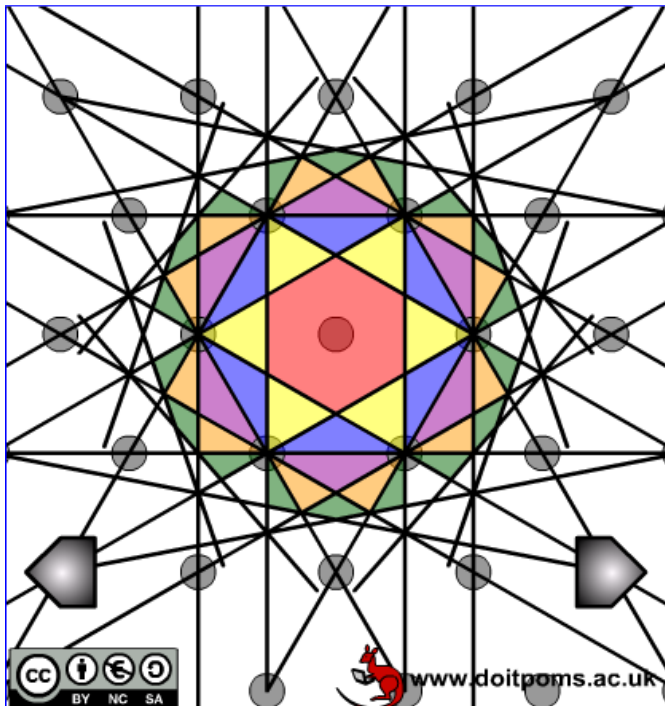
Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

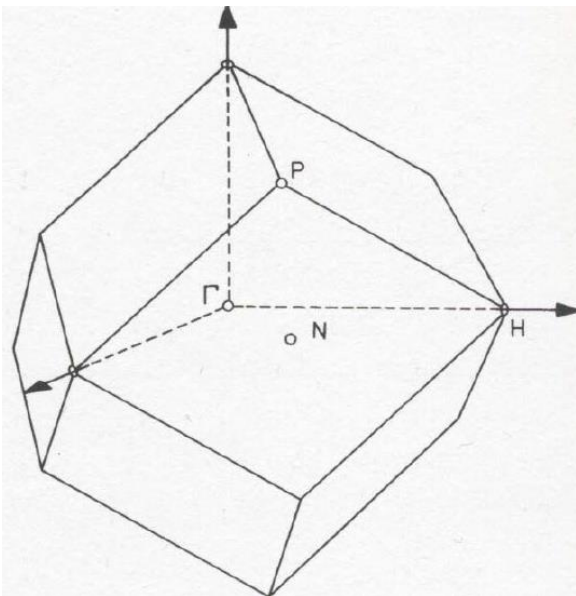
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

$$n_i \in \mathbb{Z}$$

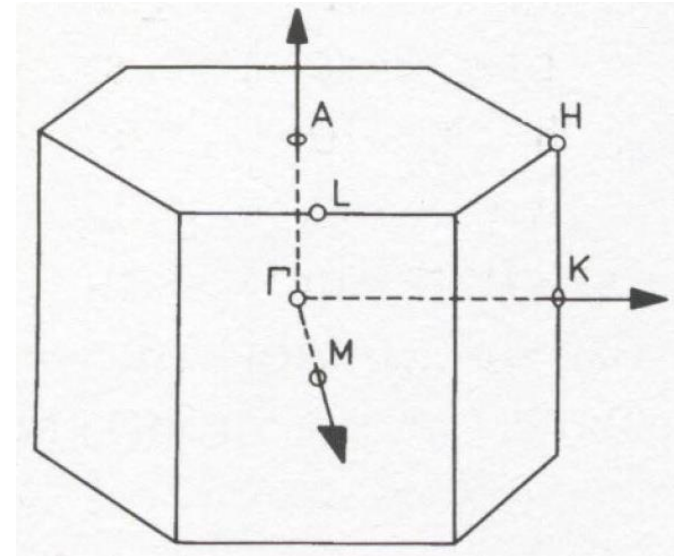
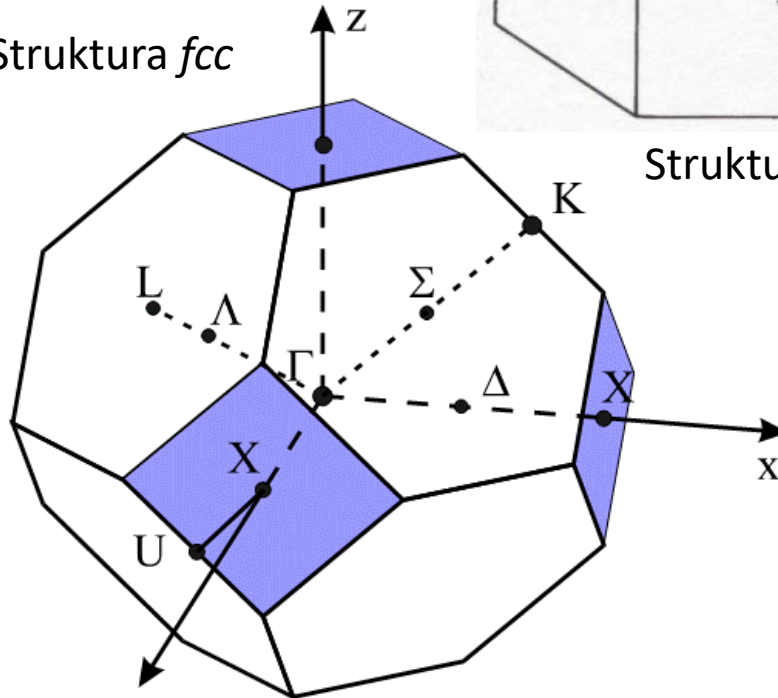
$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*,$$

$$m_i \in \mathbb{Z}$$

Struktura bcc

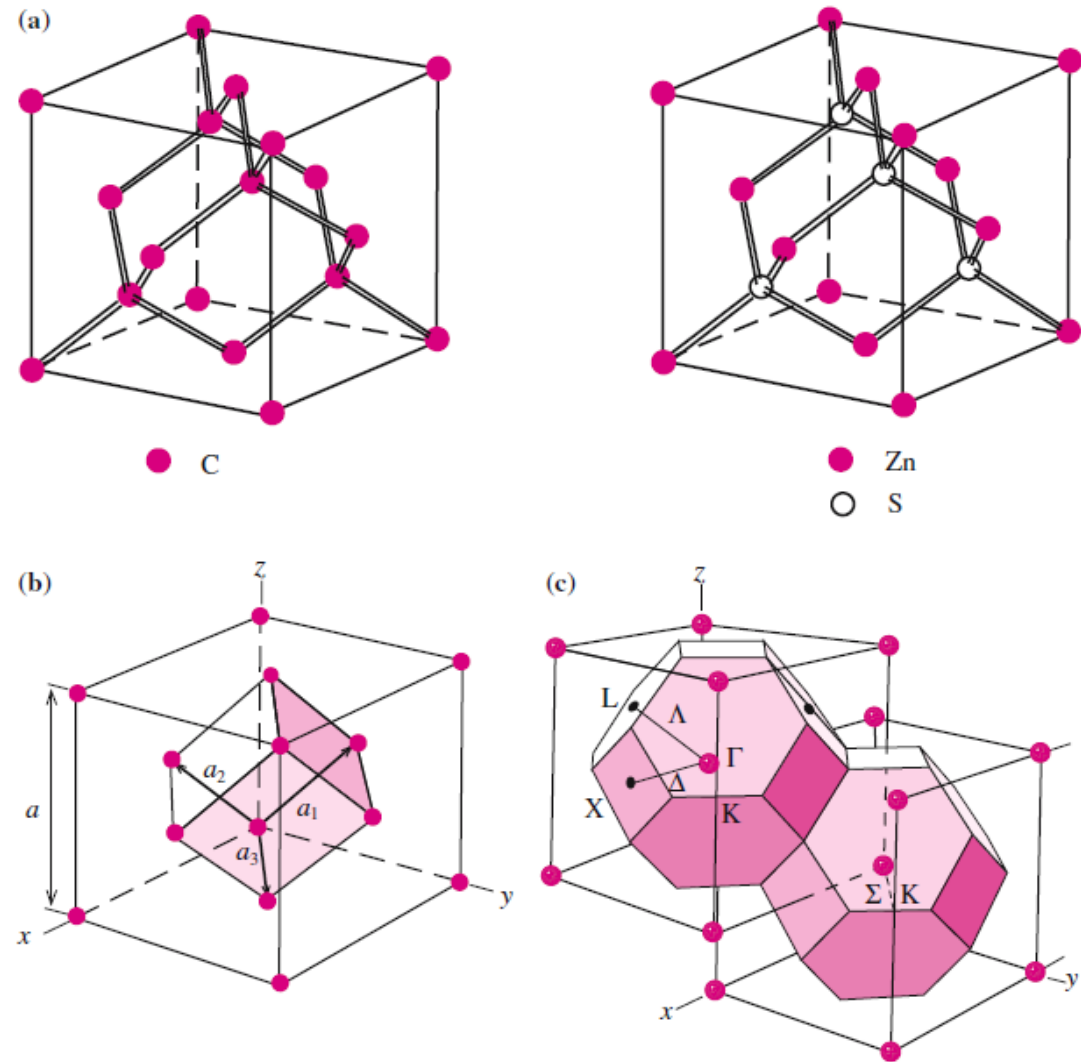


Struktura fcc



Struktura heksagonalna

Potencjał periodyczny



Metoda ciasnego wiązania - wnioski

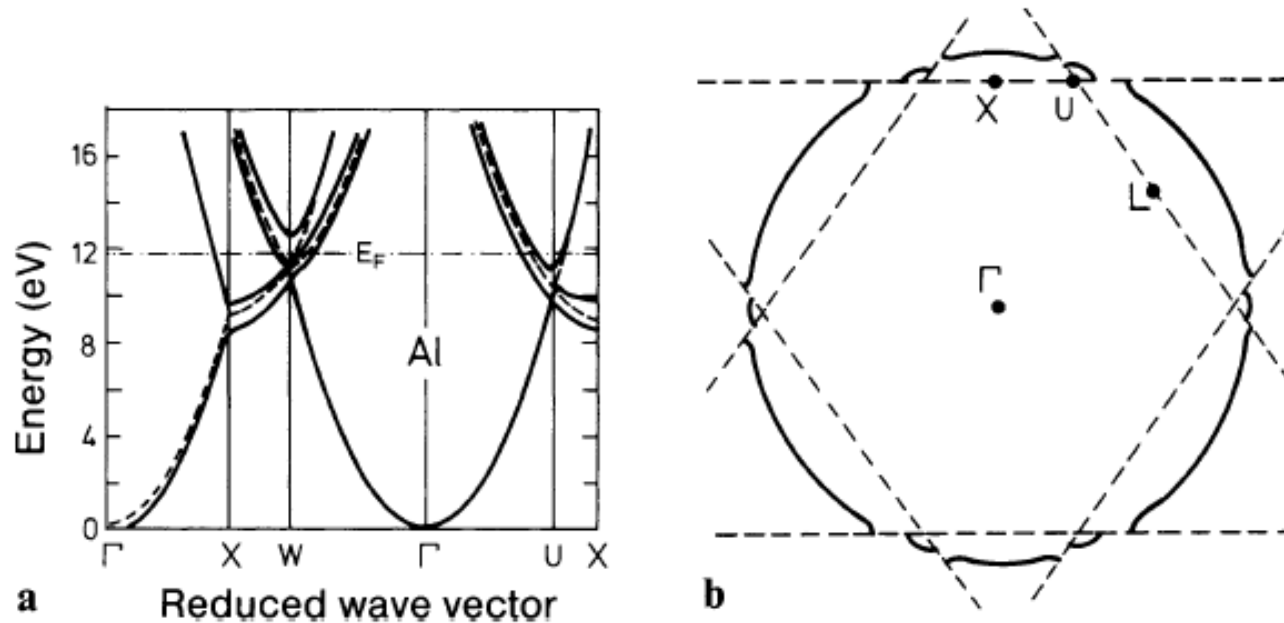
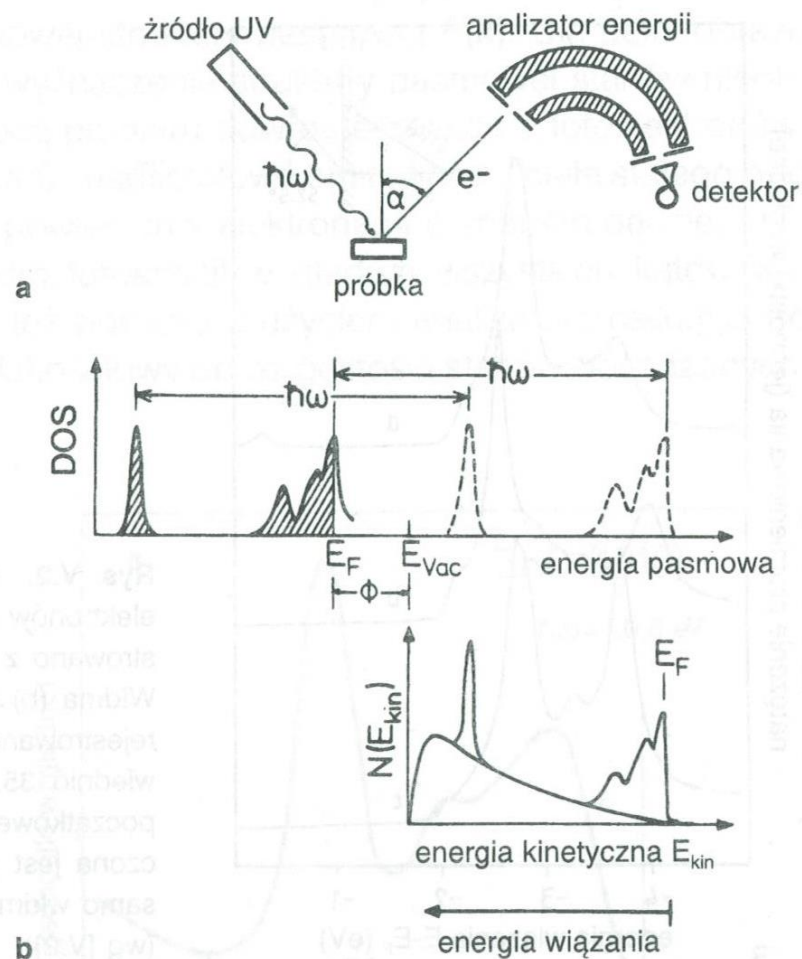


Fig. 7.11. (a) Theoretical bandstructure $E(k)$ for Al along directions of high symmetry (Γ is the center of the Brillouin zone). The dotted lines are the energy bands that one would obtain if the s - and p -electrons in Al were completely free ("empty" lattice). After [7.3]. (b) Cross section through the Brillouin zone of Al. The zone edges are indicated by the dashed lines. The Fermi "sphere" of Al (—) extends beyond the edges of the first Brillouin zone

Spektroskopia fotoemisyjna



$$\hbar\omega = \phi + E_{kin} + E_b$$

praca wyjścia

bariera potencjału

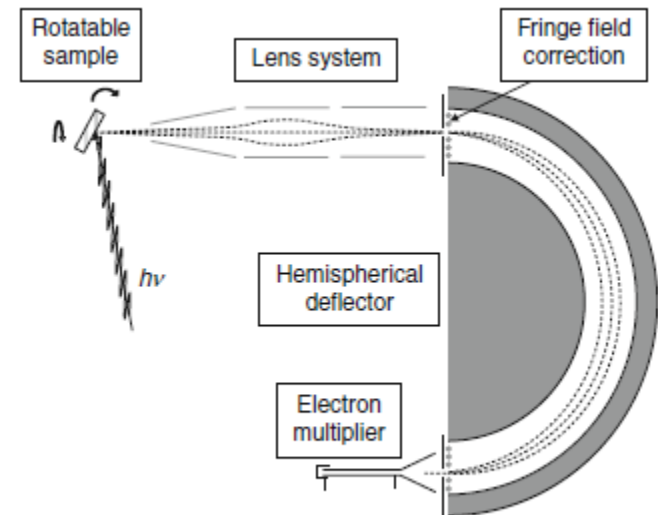


Fig. V.1. Experimental setup for photoemission spectroscopy

Spektroskopia fotoemisyjna

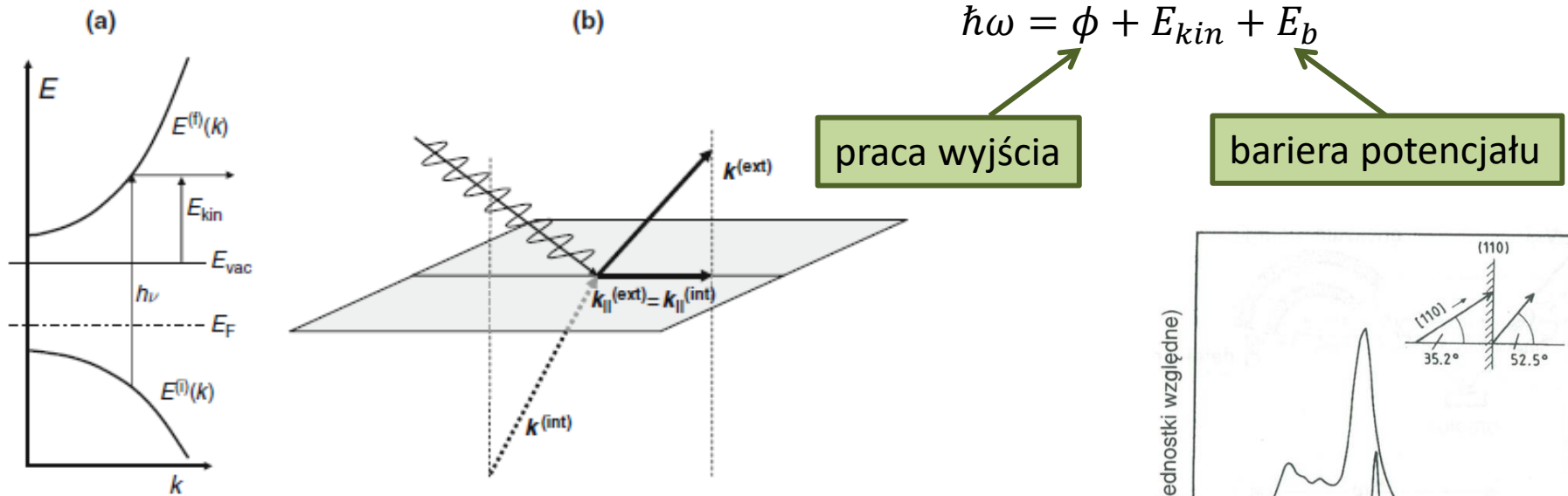
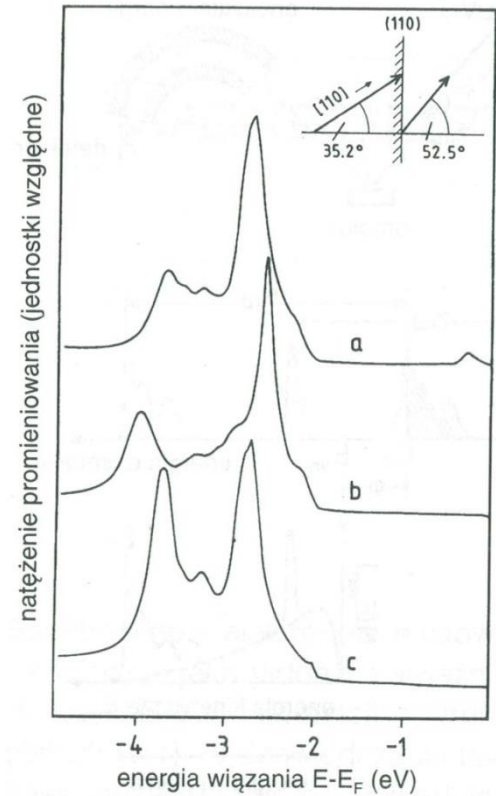


Fig. V.3. Illustration of the photoemission process. (a) A photon of energy $h\nu$ excites an electron from the initial state $E^{(i)}(k)$ to the final state $E^{(f)}(k)$ above the vacuum level E_{vac} . The kinetic energy of the photoemitted electron is $E_{kin} = E^{(f)}(k) - E_{vac}$. (b) The wave vectors of the electron inside $k^{(int)}$ and outside $k^{(ext)}$ have the same parallel components since the spatial phase $i\mathbf{r}_{||}k_{||}$ has to be identical to make the wave function continuous at any given point $\mathbf{r}_{||}$ of the surface

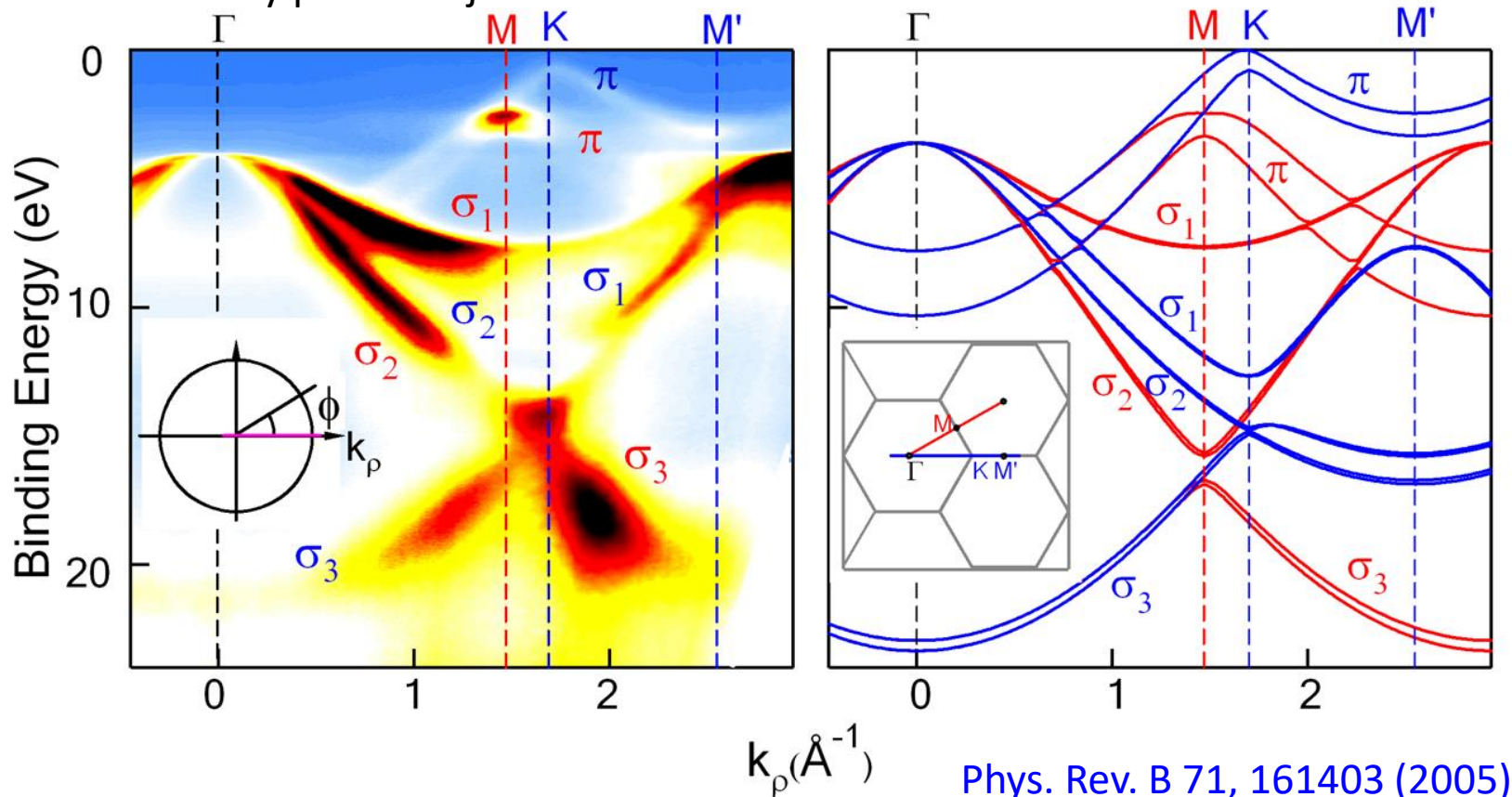


Rys. V.2. Pomiar rozkładu kątownego widma fotoelektronów z powierzchni miedzi. Widmo (a) zarejestrowano z powierzchni Cu(111) w kierunku [111]. Widma (b) i (c) pochodzą z powierzchni Cu(110) i rejestrowane były pod kątami biegunowymi odpowiednio $35,2^\circ$ i $52,5^\circ$. Wielkość wektora $\mathbf{k}$ stanu początkowego odpowiadającego widmu (a) wyznaczona jest przez rzut wektora $\mathbf{k}$, dla którego takie samo widmo rejestrowane jest z powierzchni (110) (wg [V.2])

Spektroskopia fotoemisyjna

Struktura pasmowa ciał stałych

Wyznaczanie struktury pasmowej

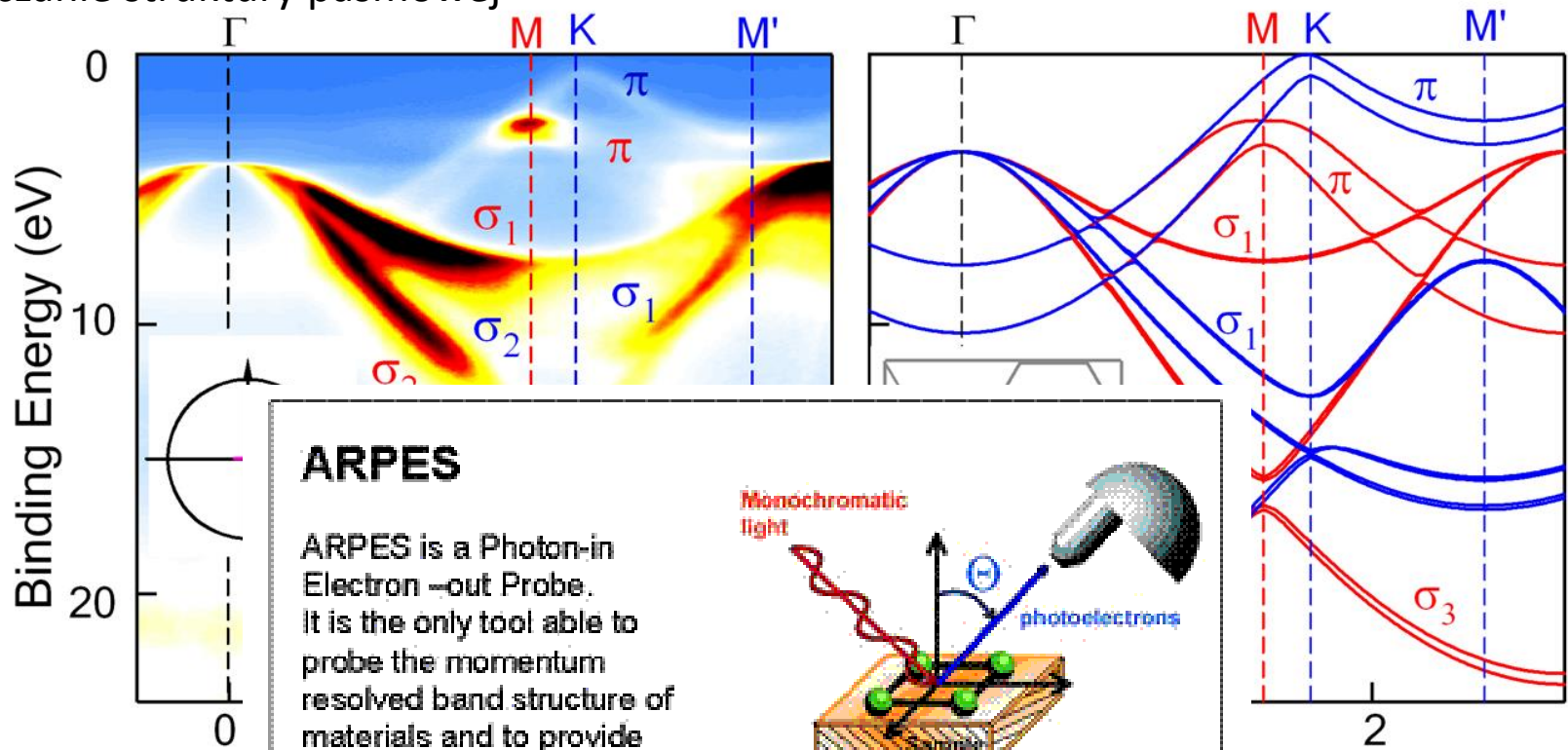


<http://www.physics.berkeley.edu/research/lanzara/research/Graphite.html>

Spektroskopia fotoemisyjna

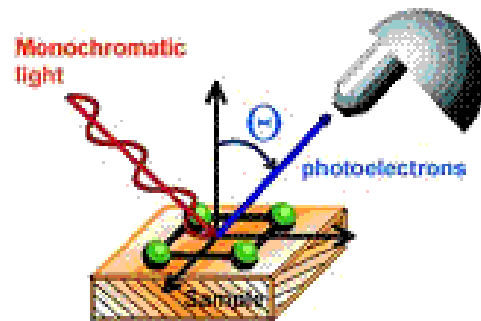
Struktura pasmowa ciał stałych

Wyznaczanie struktury pasmowej



ARPES

ARPES is a Photon-in Electron-out Probe. It is the only tool able to probe the momentum resolved band structure of materials and to provide direct insight on the many interaction in solids.

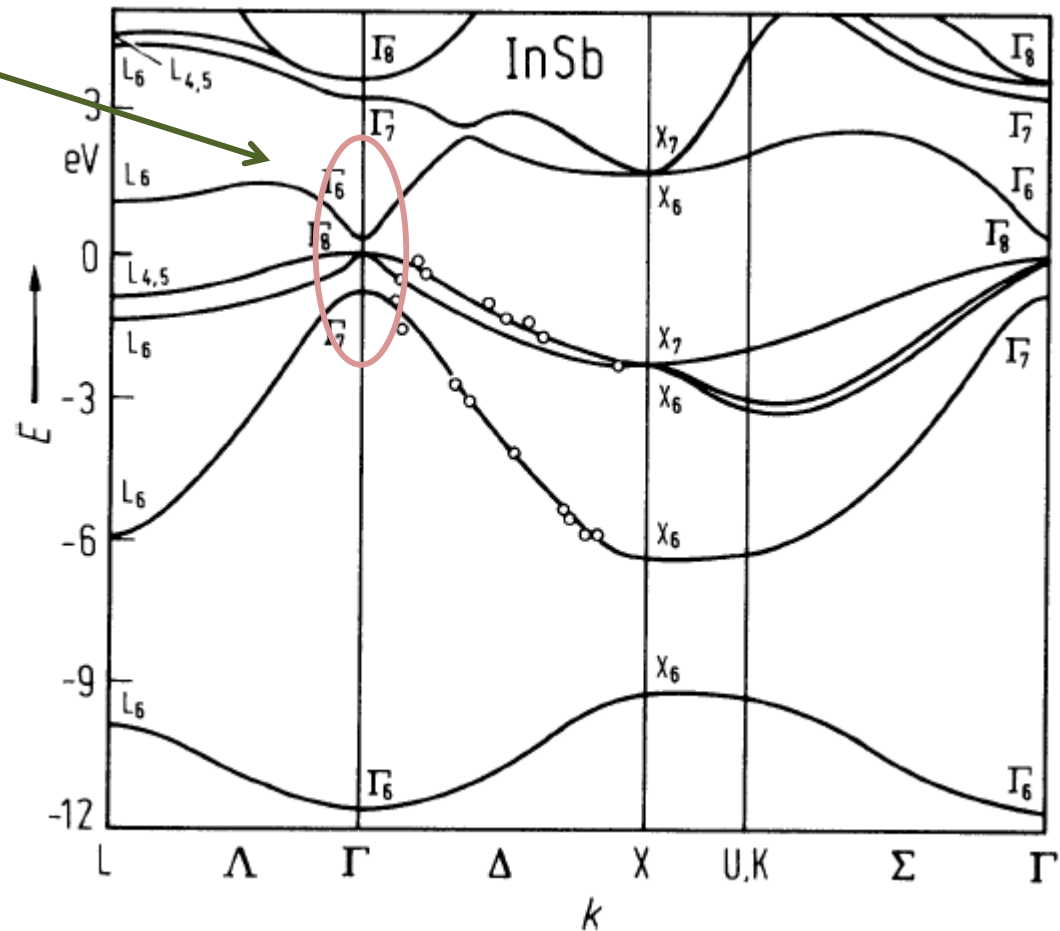


[71, 161403 \(2005\)](#)

[ra/research/Graphite.html](#)

Równanie kp – masa efektywna

Blisko leżące pasma



Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

Równanie kp – masa efektywna

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Wektor $\vec{k}$ nie jest pędem (operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$)

$$\hat{p}\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar \left(u_{n,\vec{k}} i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Funkcja Blocha w równaniu Schrödingera:

$$\Delta\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \dots = \left(\Delta u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + 2i\vec{k}\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - \vec{k}^2 u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Po wstawieniu do równania i uproszczeniu przez $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ dostajemy równanie na $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\hbar}{m} i\vec{k}\nabla + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}\hat{p} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}\hat{p} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Równanie kp – masa efektywna

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Wektor $\vec{k}$ nie jest pędem (operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$)

$$\hat{p}\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar \left(u_{n,\vec{k}} i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Funkcja Blocha w równaniu Schrödingera:

$$\Delta\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \dots = \left(\Delta u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + 2i\vec{k}\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - \vec{k}^2 u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Po wstawieniu do równania i uproszczeniu przez $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ dostajemy równanie na $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\hbar}{m} i\vec{k}\nabla + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}\hat{p} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}\hat{p} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Równanie kp – masa efektywna

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \hat{p} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Jest to tzw. równanie **kp** wykorzystywane do obliczeń energii i funkcji falowych wokół pewnego znanego rozwiązania dla $\vec{k} = \vec{k}_0$.

Pełny hamiltonian

$$\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\hat{H}_{\vec{k}_0} + \hat{H}' \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Zaburzenie:

$$\hat{H}' = \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \hat{p}$$

Funkcję $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ oraz energię $E_n(\vec{k})$ znajdujemy w rachunku zaburzeń

Równanie kp – masa efektywna

Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + H'_{nn} + \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{E_n(0) - E_l(0)} + \dots$$

Dla

$$H'_{nl} = \int u_{n,0}(\vec{r}) \hat{H}' u_{l,0}(\vec{r}) d^3r = -\frac{i\hbar}{m} \vec{k} \int u_{n,0}(\vec{r}) \nabla u_{l,0}(\vec{r}) d^3r = \sum_{i=1}^3 a_i k_i$$

Liniowe w $\vec{k}$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 a_i k_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta_{ij} + b_{ij} \right) k_i k_j + \dots$$

W ekstremum człony liniowe znikają

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m^*} \right) \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2} + \dots$$

Równanie kp – masa efektywna

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m_{ij}^*} \right) \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2} + \dots$$

Wprowadzamy tzw. tensor odwrotności masy efektywnej:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2\hbar^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_i} u_{l,0} d^3r \cdot \int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_j} u_{l,0} d^3r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

Tensor jest symetryczny ($m_{ij} = m_{ji}$). Jeśli ekstremum energii jest w punkcie $\Gamma(\mathbf{k}=0)$ to powierzchnia stałej energii jest elipsoidą w przestrzeni $\vec{k}$, która po sprowadzeniu do osi głównych ma postać:

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1^*} + \frac{k_2^2}{m_2^*} + \frac{k_3^2}{m_3^*} \right)$$

Gdzie m_i^* to masy efektywne w kierunku osi głównych.

Równanie kp – masa efektywna

Energia $E_n(\mathbf{k})$ wokół ekstremum dla kryształu jednoosiowego (np. GaN):

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

Dla kryształu kubicznego:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{tzw. pasmo sferyczne}$$

W pobliżu ekstremum (np. punkt $\Gamma(\mathbf{k}=0)$) możemy ograniczyć się do przybliżenia parabolicznego – **pasmo paraboliczne**.

W ogólności w zależności energii od wektora falowego występują człony wyższego rzędu, które zostały zaniedbane (wyższe rzędy rachunku zaburzeń).

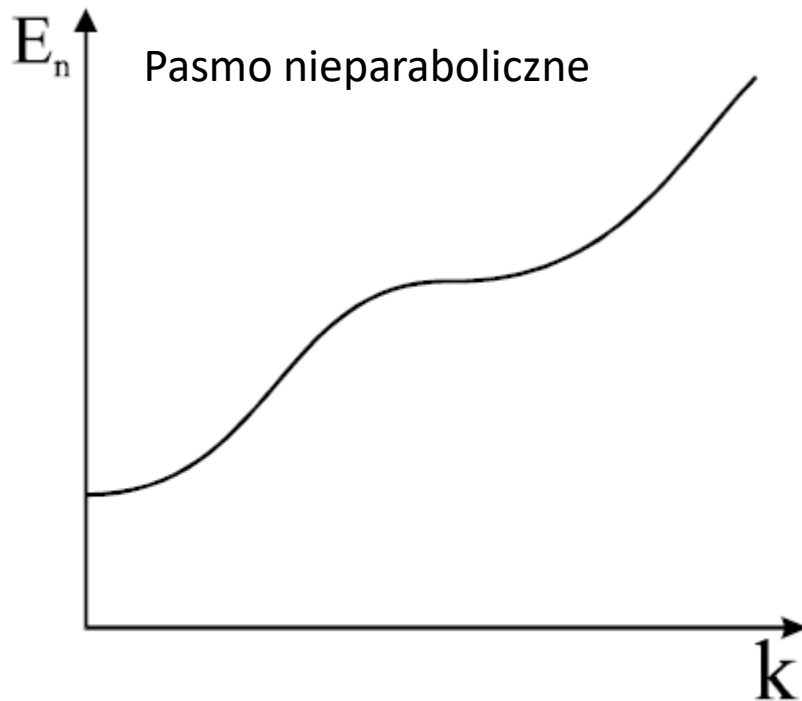
W ogólności energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego $\mathbf{k}=(k_1, k_2, k_3)$.

Powierzchnia stałej energii w ogólnym przypadku może mieć skomplikowany charakter, a jej kształt zależy od wszystkich pasm.

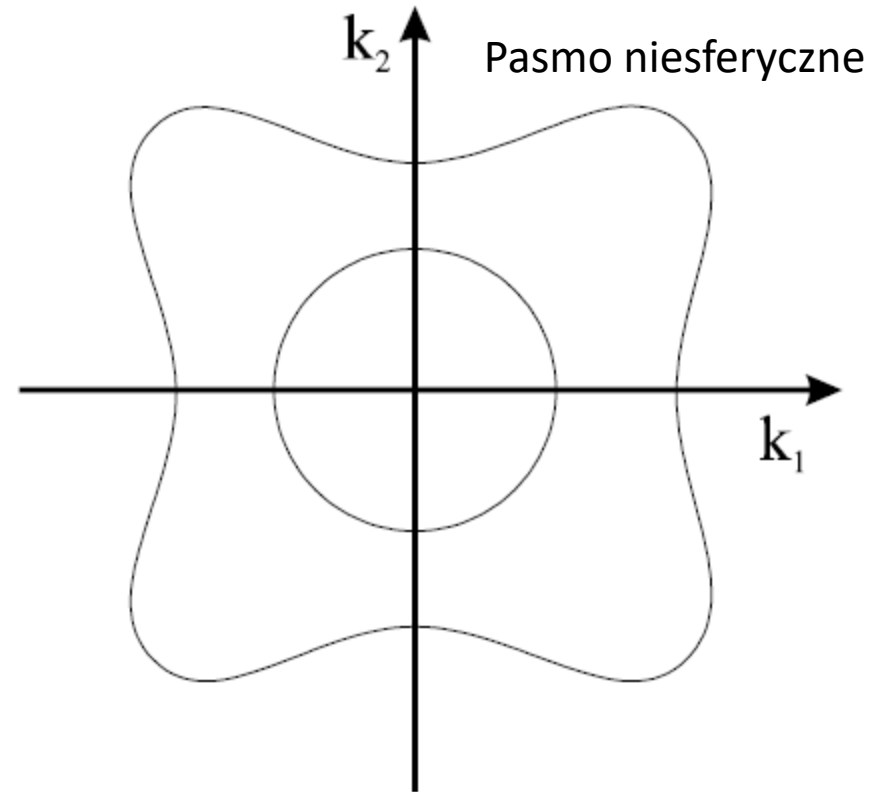
Badanie tensora masy efektywnej to jeden z głównych problemów fizyki ciała stałego.

Równanie kp – masa efektywna

Energia $E_n(\mathbf{k})$ wokół ekstremum



Przykładowa zależność energii stanów pasma n od wektora falowego k .



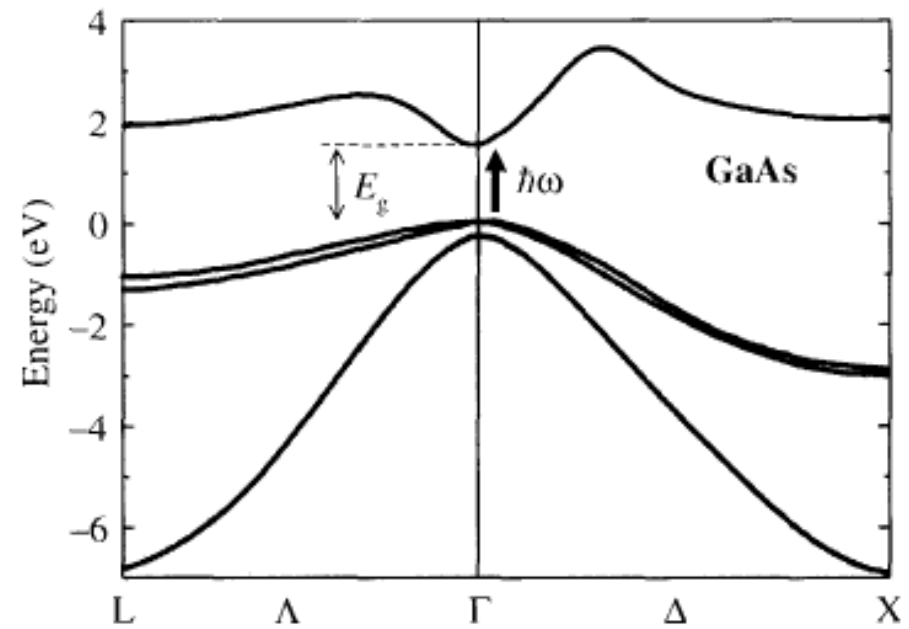
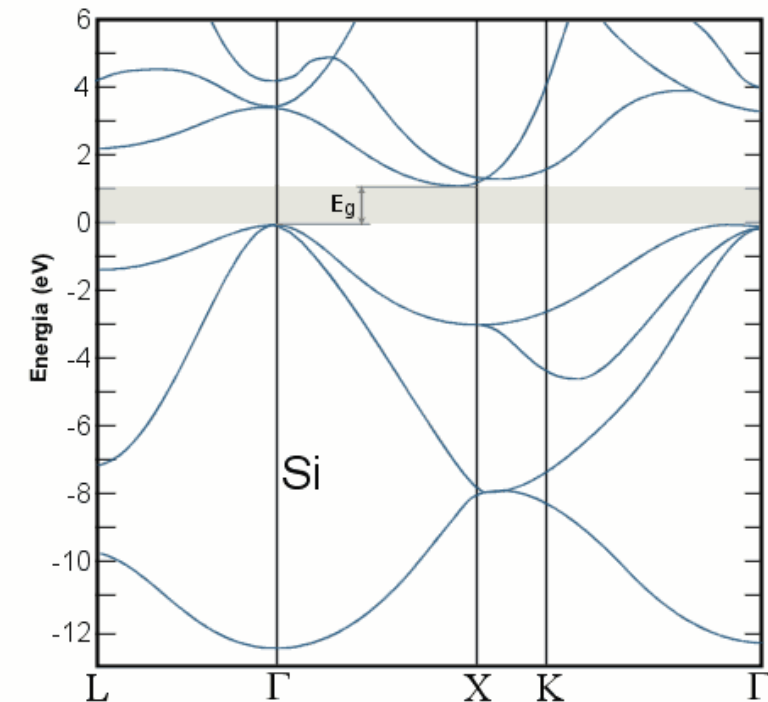
Przykładowe powierzchnie stałej energii w dwuwymiarowej przestrzeni k .

R. Stępniewski

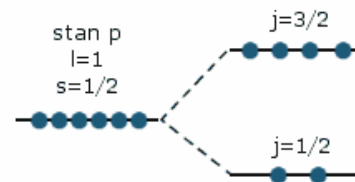
Równanie kp – masa efektywna

Struktura pasmowa ciał stałych

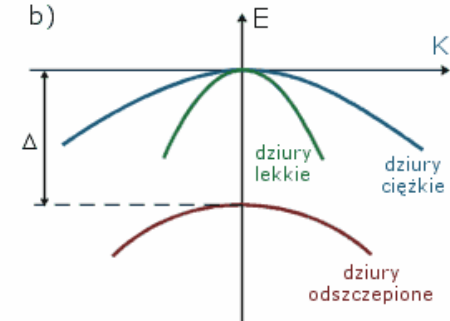
Przykłady:



a)



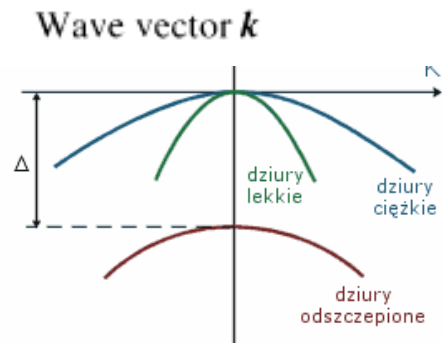
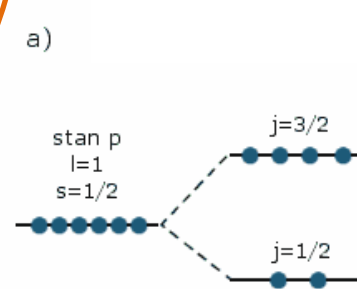
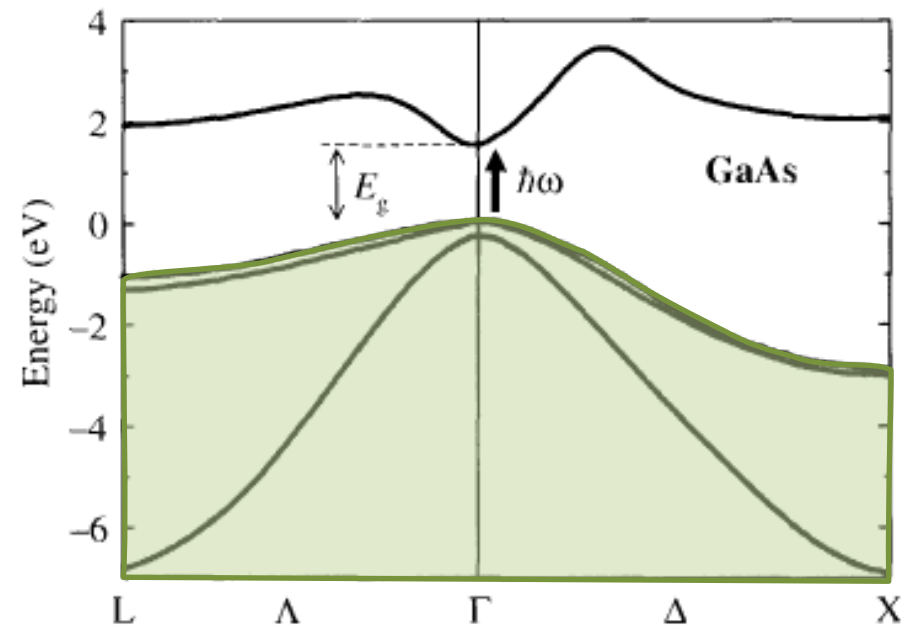
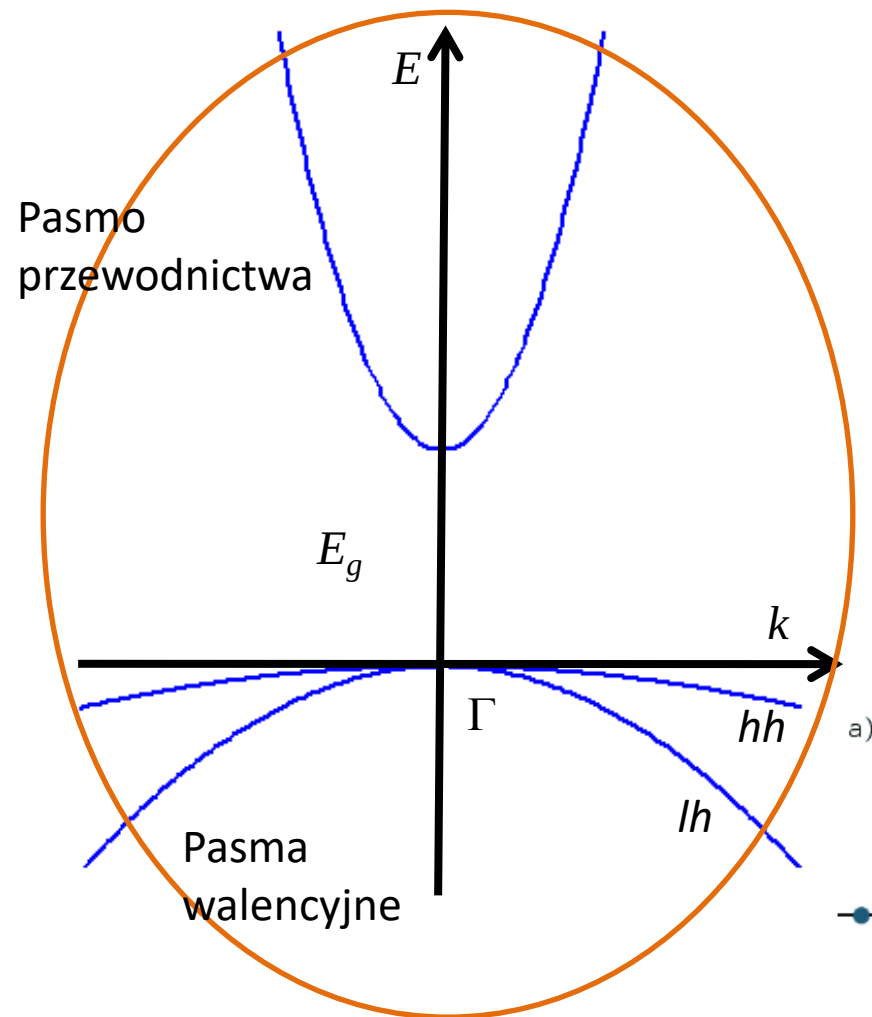
b)



D. Wasik.

Równanie kp – masa efektywna

Struktura pasmowa ciał stałych



D. Wasik.

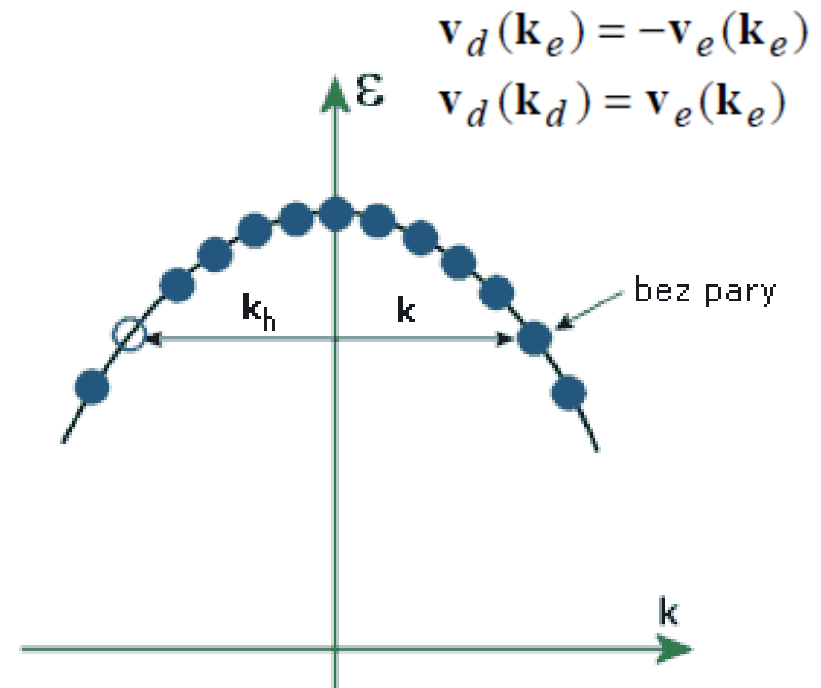
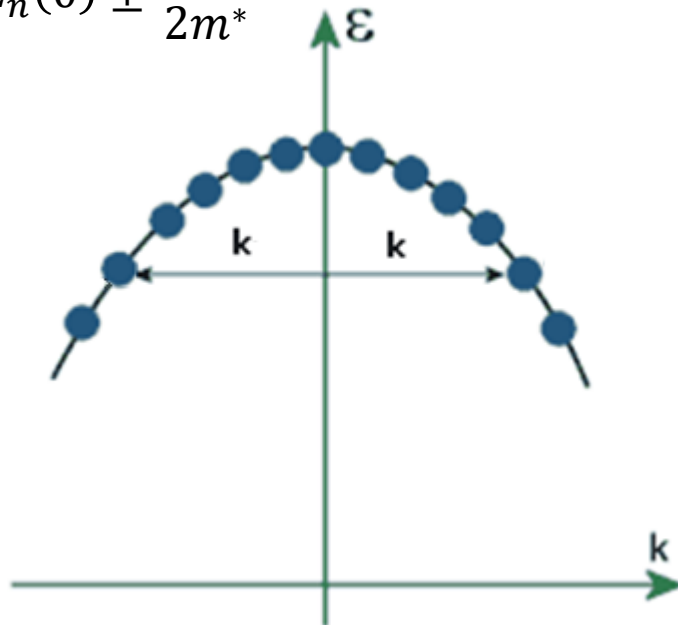
Równanie kp – masa efektywna

The energy $E_n(\mathbf{k})$ around extremum for the uniaxial crystal (np. GaN):

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

For a cubic crystal:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$



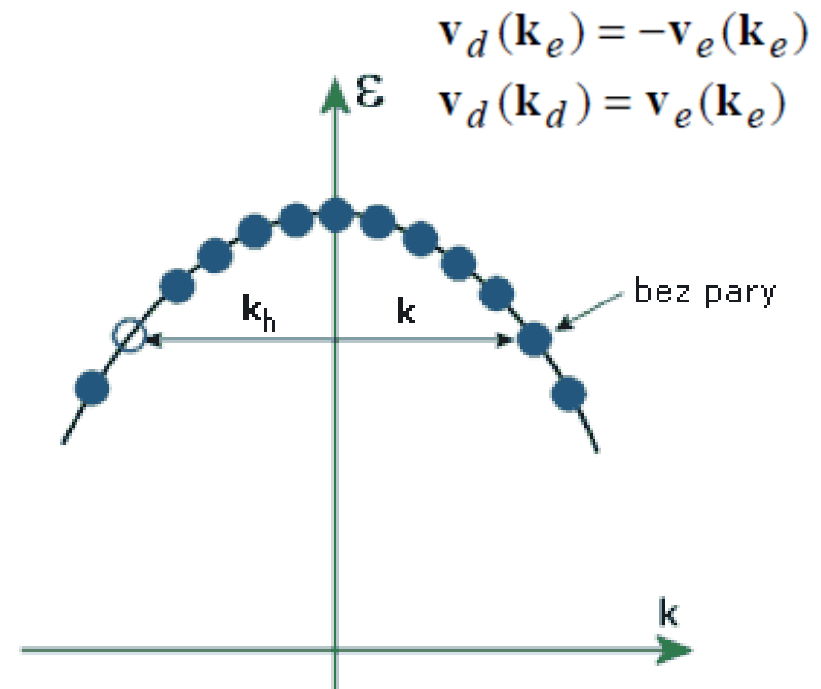
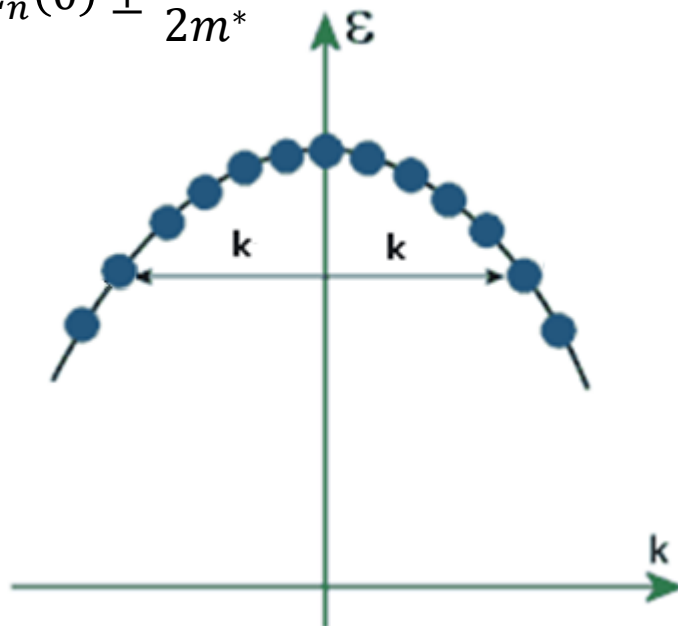
Równanie kp – masa efektywna

Elektrony i dziury

$$f_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} f(\mathbf{k}_i)$$

$$\mathbf{k}_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \mathbf{k}_i = \sum_{i=1}^{2N} \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_e$$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$



Tight-Binding Approximation

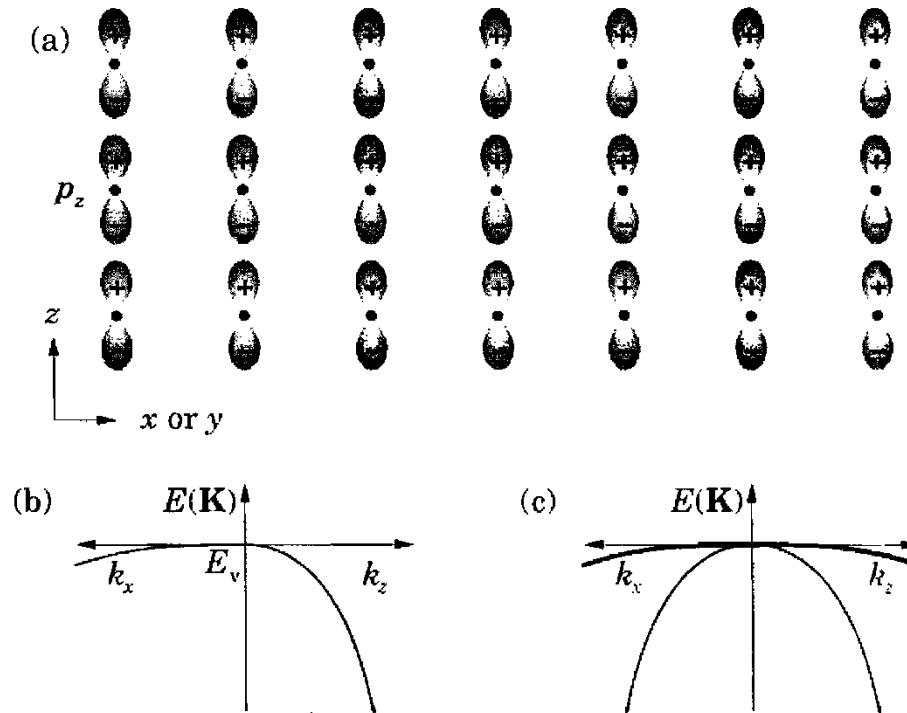


FIGURE 2.17. Valence bands constructed from p orbitals. (a) Lattice of p_z orbitals. (b) Band structure of the p_z orbitals only; the band is 'light' along k_z to the right and 'heavy' along k_x (or k_y) to the left. (c) Total bands from all three p orbitals, showing a doubly degenerate 'heavy' band and a single 'light' band.

Równanie kp – masa efektywna

Elektrony i dziury

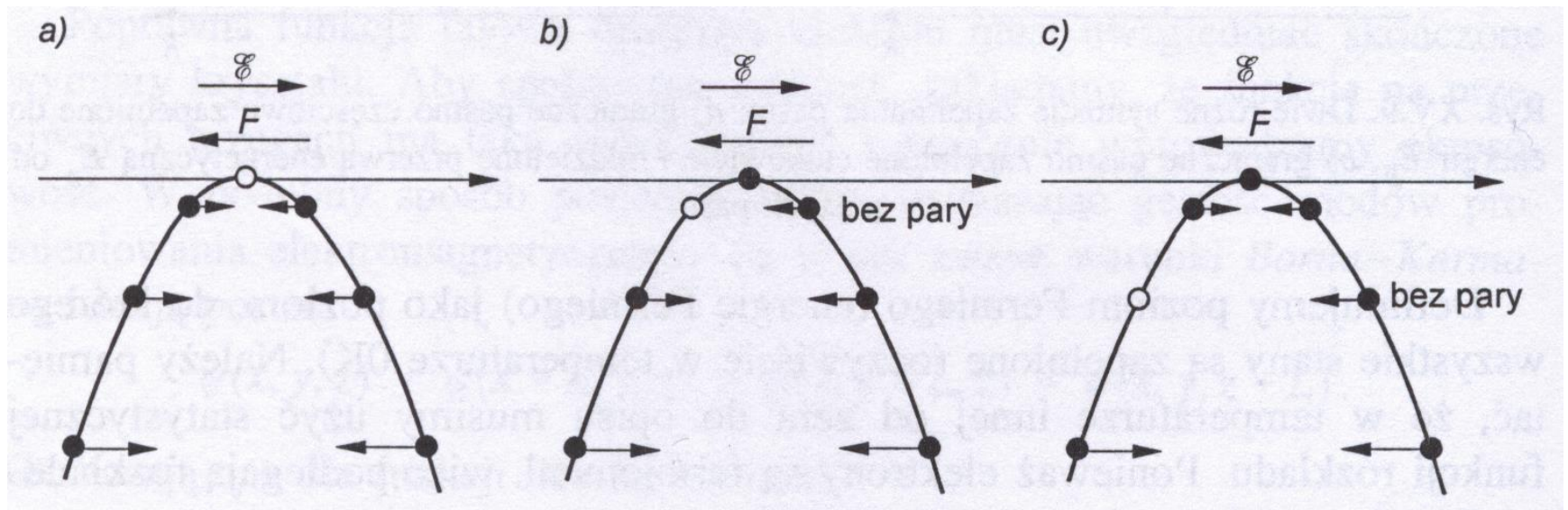
$$f_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} f(\mathbf{k}_i)$$

$$\mathbf{k}_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \mathbf{k}_i = \sum_{i=1}^{2N} \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_e$$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$\mathbf{v}_d(\mathbf{k}_e) = -\mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e)$$

$$\mathbf{v}_d(\mathbf{k}_d) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e)$$



Potencjał kulombowski (ekscyton)

NAJPIERW:

Potencjał kulombowski 3D w półprzewodniku o stałej dielektrycznej ϵ_r , masie efektywnej m^* :

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$Ry = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = 13.6 \text{ eV}$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2} = 0.5 \text{ Å}$$

$$E_n = -Ry \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -\left(\frac{m^*}{m_0} \right) \frac{1}{\epsilon_r^2} Ry \frac{1}{n^2}$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2} \left(\frac{m_0}{m^*} \right) = a_B \epsilon_r \left(\frac{m_0}{m^*} \right)$$

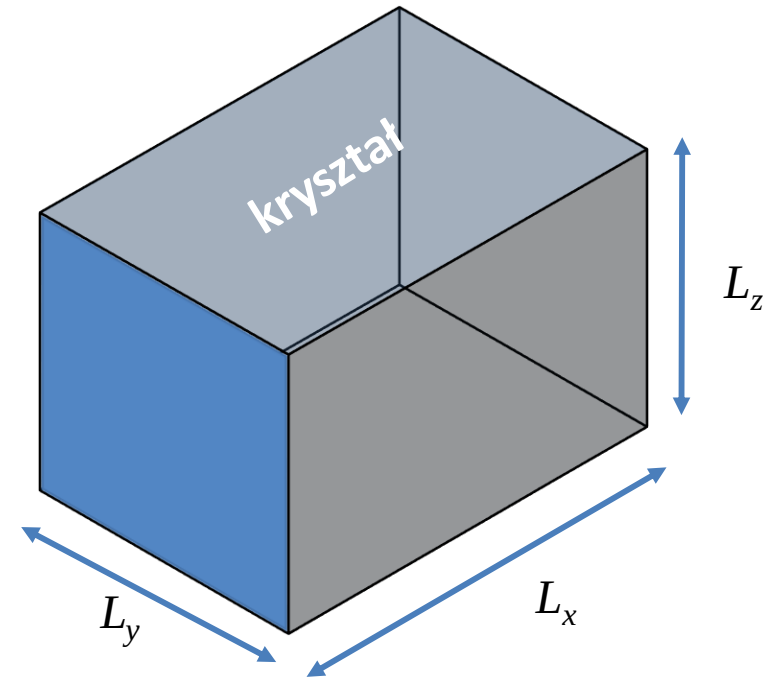
Potencjał periodyczny

W przypadku funkcji Blocha $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$\begin{aligned}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) e^{i\vec{k}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j)} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j}\end{aligned}$$

Musimy zażądać, żeby $e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j} = 1$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



dozwolone wektory falowe stanowią dyskretną sieć punktów równomiernie rozłożoną w przestrzeni wektora falowego; komórkę elementarną sieci odwrotnej (strefę Brillouina) wypełnia

$$N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

takich punktów. Tyle też będzie stanów w każdym paśmie. N_1, N_2, N_3 mogą być różne, ale najczęściej przyjmujemy takie same

Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów $\mathbf{k}$ jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć okresowe warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Born-Karmana

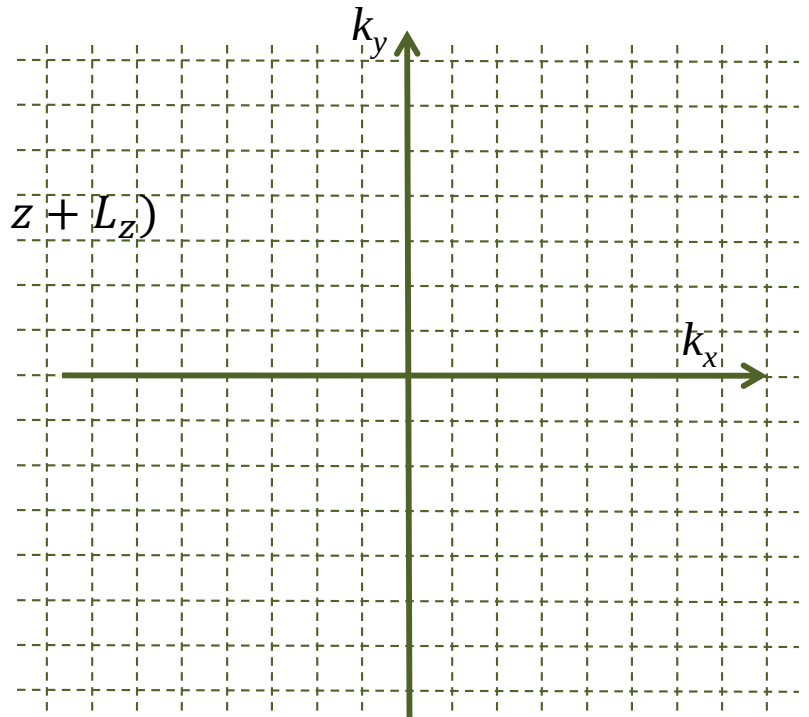
Skończone rozmiary kryształu L_x, L_y, L_z

$\psi_{n,\vec{k}}$ – postać funkcji Blocha

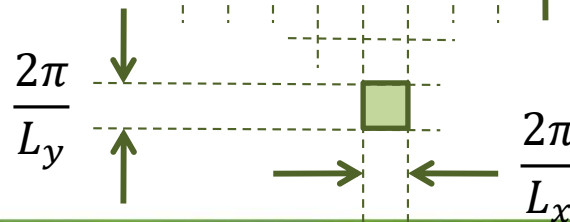
$$\psi_{n,\vec{k}}(x + L_x, y, z) = \psi_{n,\vec{k}}(x, y + L_y, z) = \psi_{n,\vec{k}}(x, y, z + L_z)$$

$$\begin{aligned} e^{ik_x L_x} &= 1 \\ e^{ik_y L_y} &= 1 \\ e^{ik_z L_z} &= 1 \end{aligned}$$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



$$\text{Ilość stanów w objętości} = \frac{2}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$$



Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

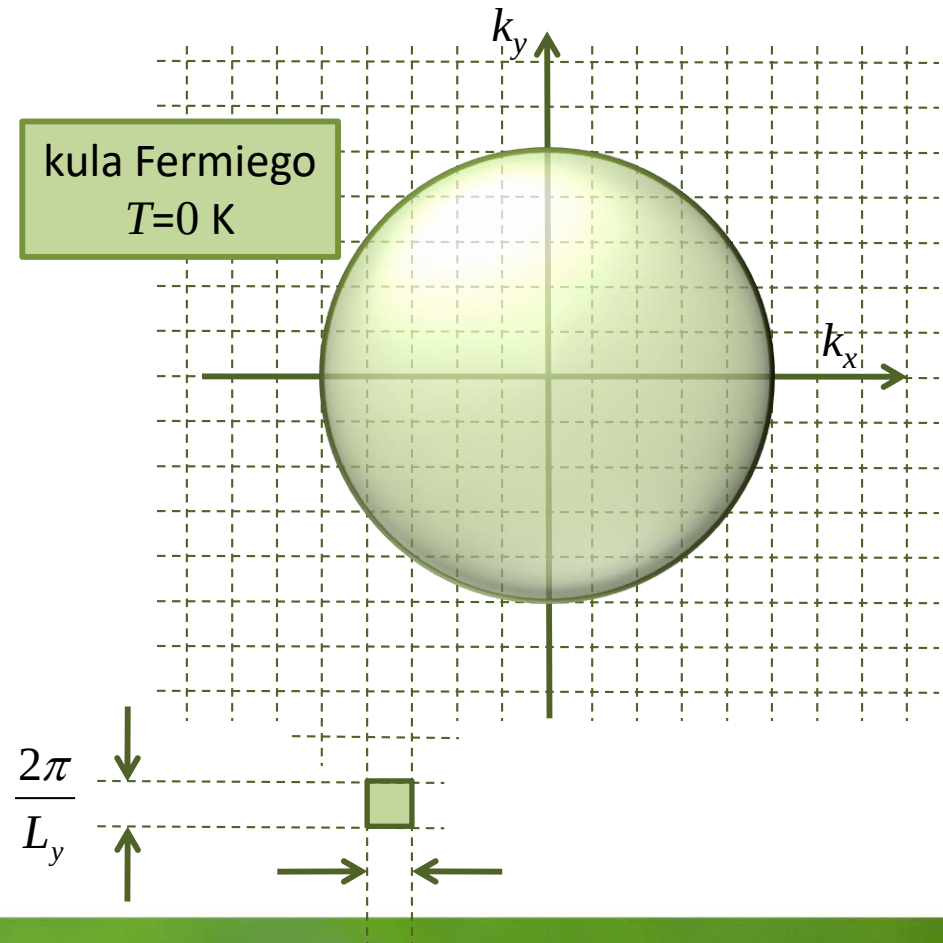
Przypadek 3D

$$\rho^{3D}(E)dE = \rho_k^{3D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk$$

Dla pasma sferycznego i parabolicznego:

$$\rho_c^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0 m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

$$\rho_v^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0 m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$



Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

Przypadek 3D

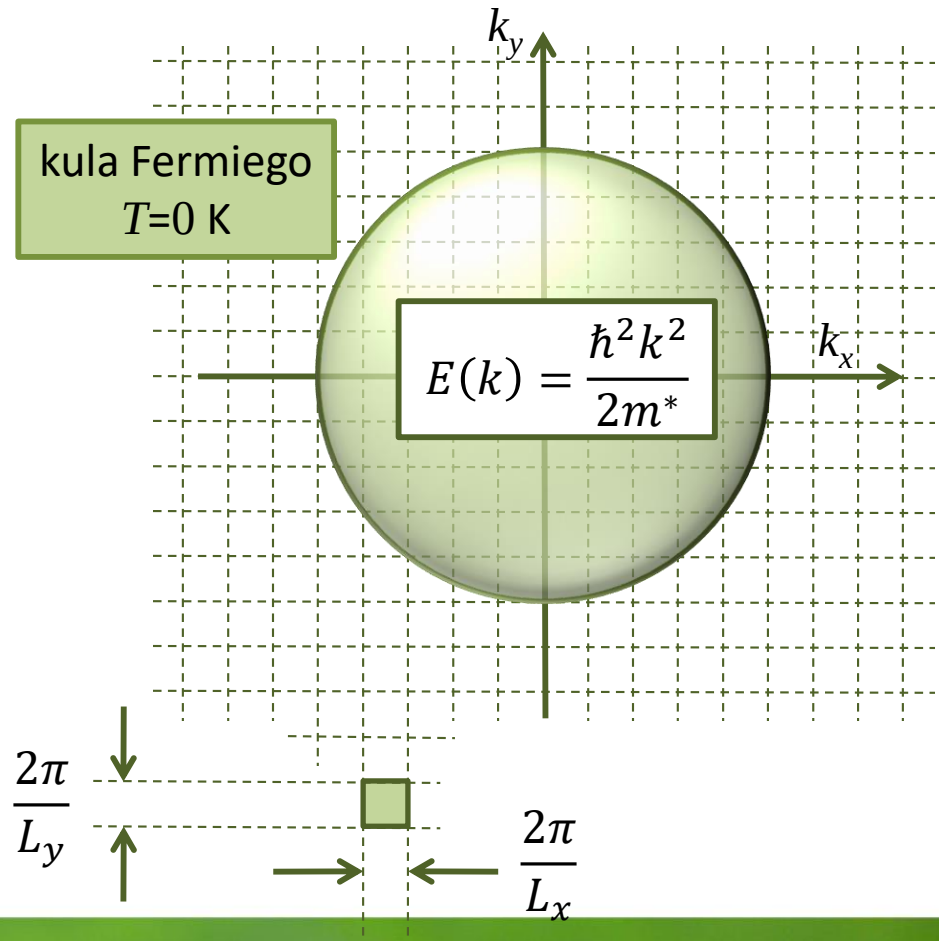
$$\rho^{3D}(E)dE = \rho_k^{3D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk$$

Przypadek 2D

$$\rho^{2D}(E)dE = \rho_k^{2D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 2\pi k dk$$

Przypadek 1D

$$\rho^{1D}(E)dE = \rho_k^{1D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^1 2 dk$$



Gęstość stanów 3D

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

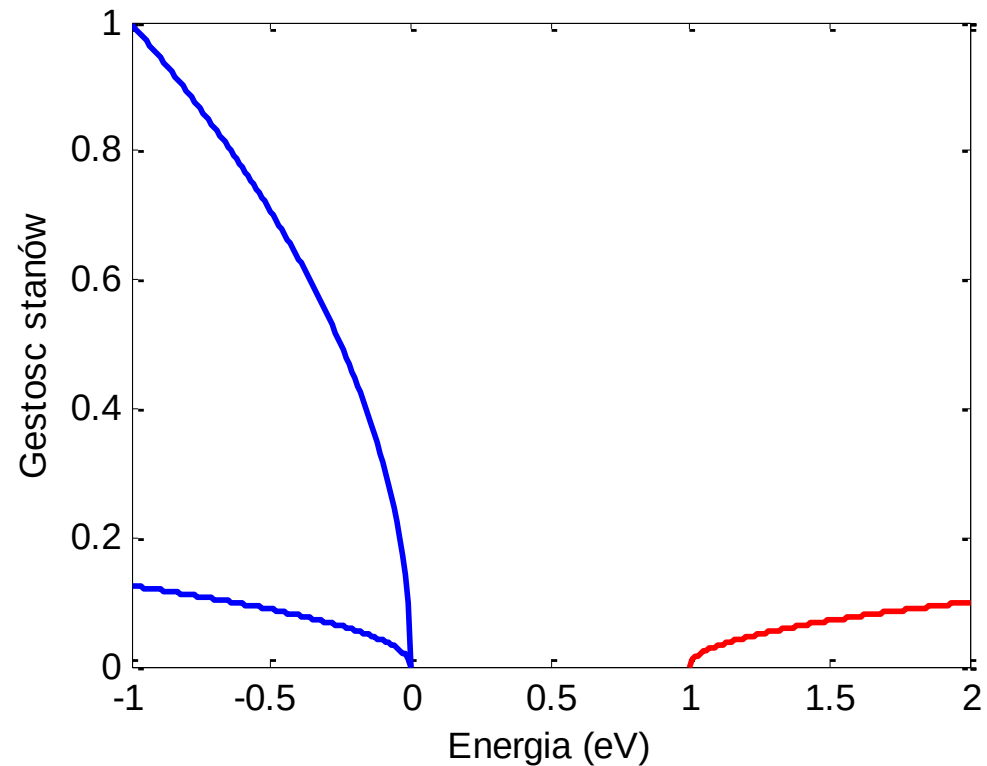
Przypadek 3D

$$\rho^{3D}(E)dE = \rho_k^{3D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk$$

Dla pasma sferycznego i parabolicznego:

$$\rho_c^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0 m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

$$\rho_v^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0 m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$



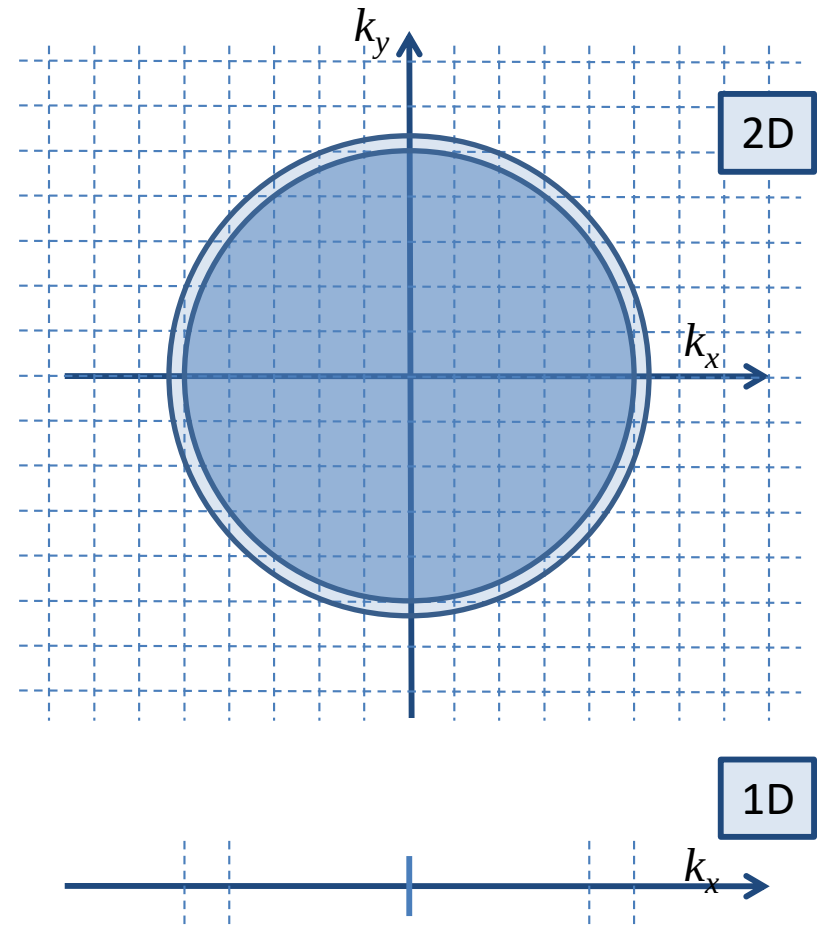
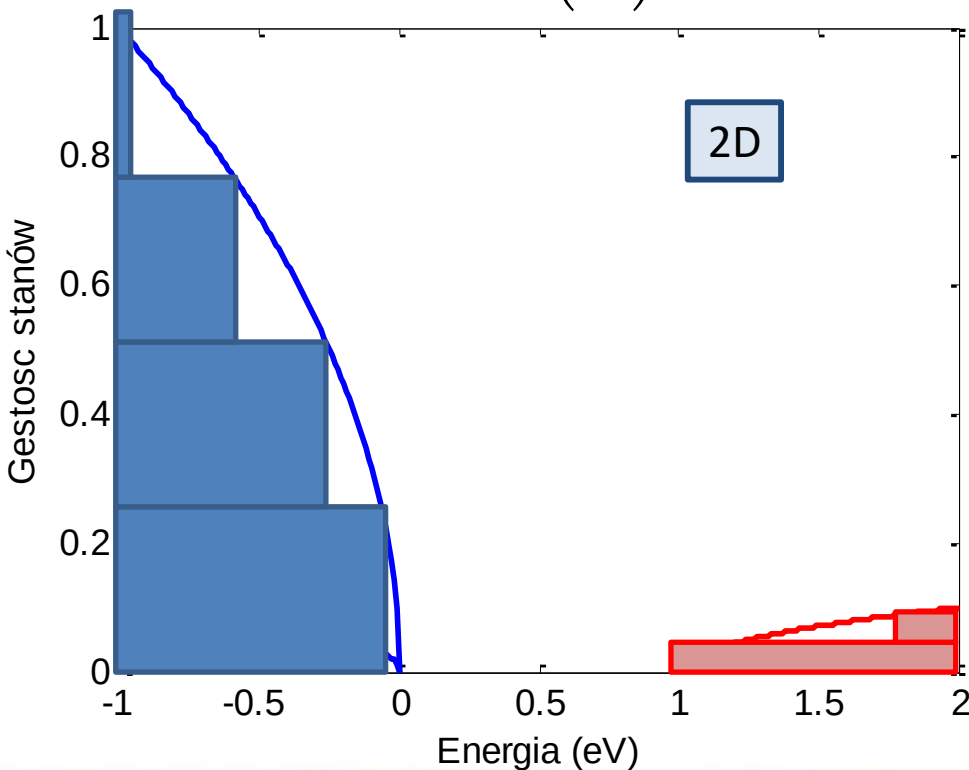
Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

Przypadek 2D

$$\rho^{2D}(E)dE = \rho_k^{2D}d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 2\pi k dk$$



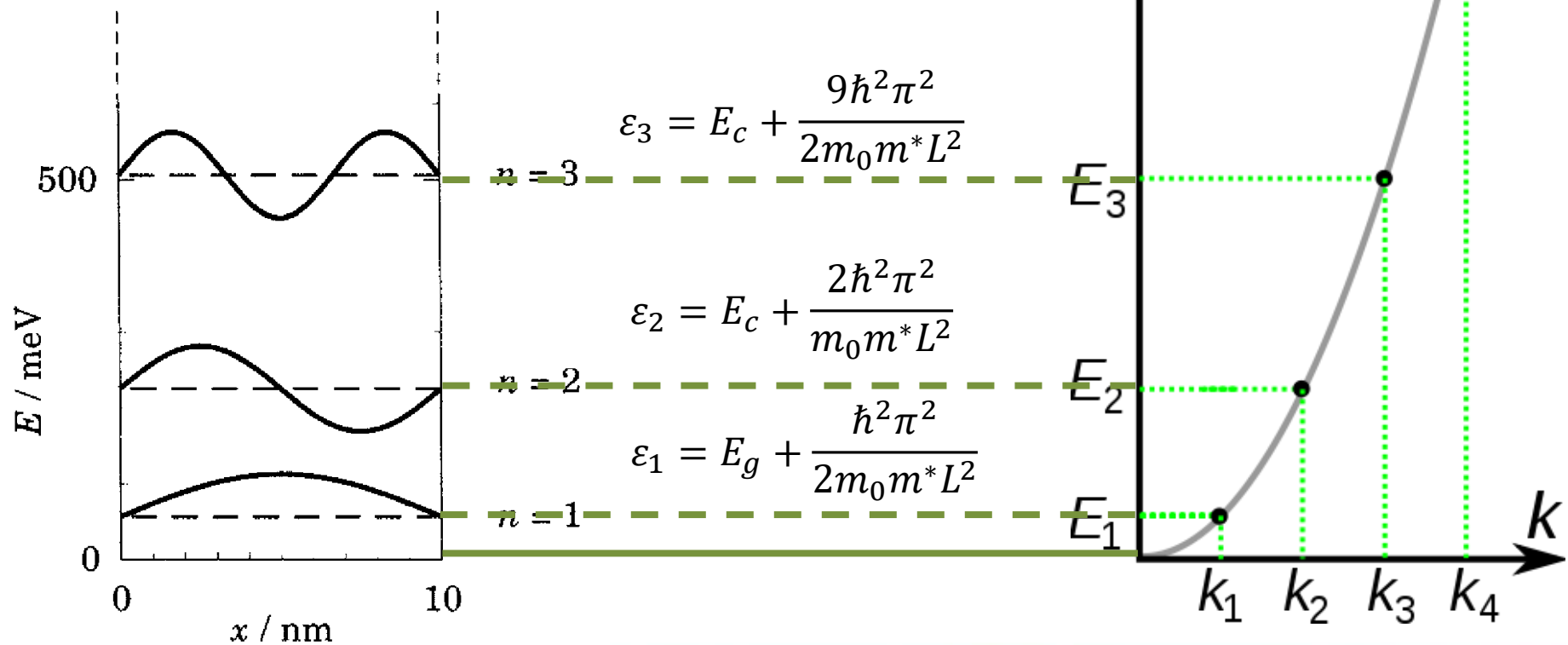
Gęstość stanów

Wewnątrz studni:

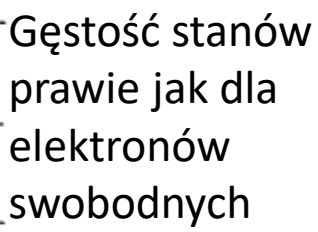
$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) e^{-i\omega t}$$

$$k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$



Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B **21**, 5628 (1980).



Michał Baj

The band theory of solids.

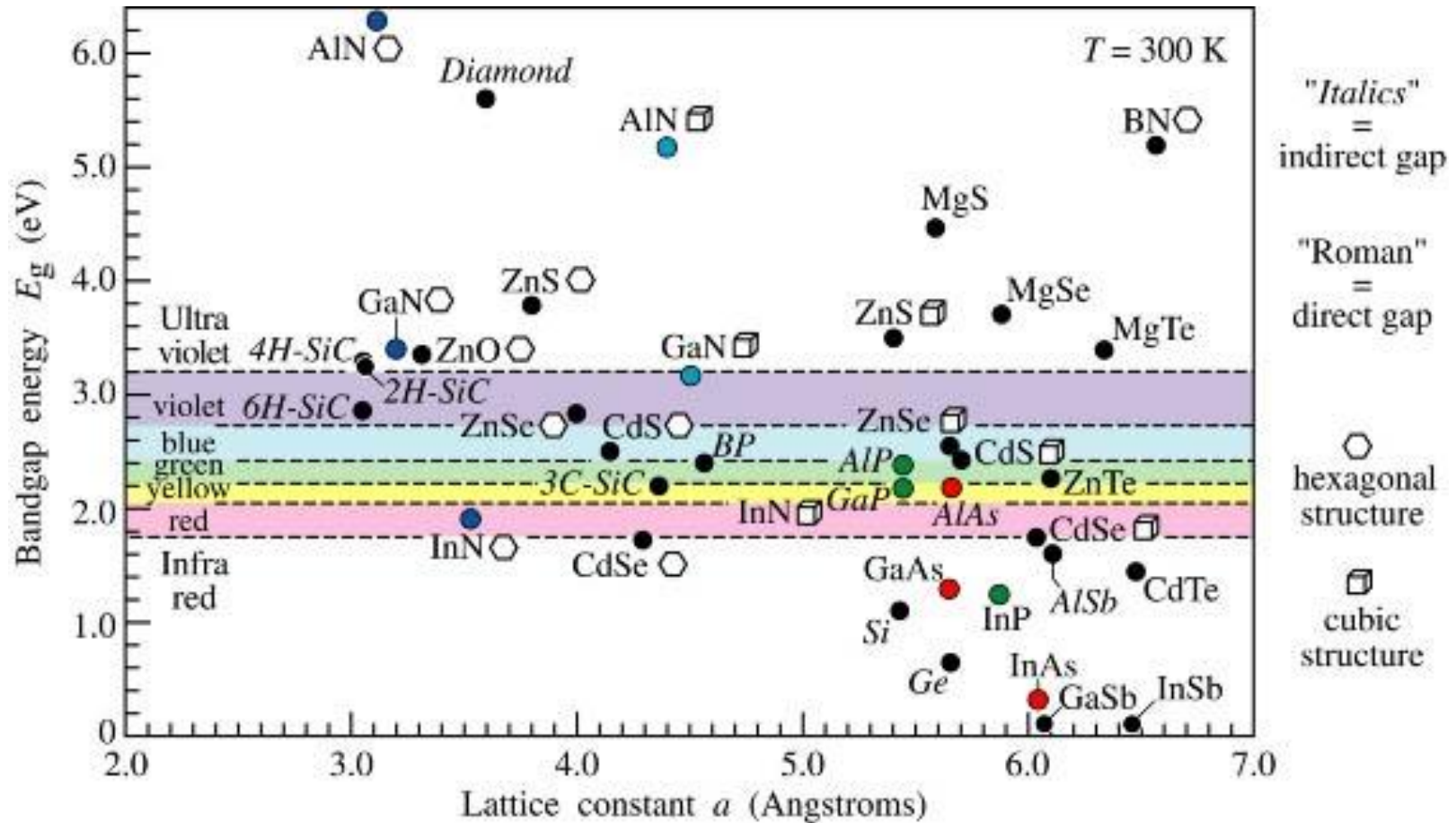
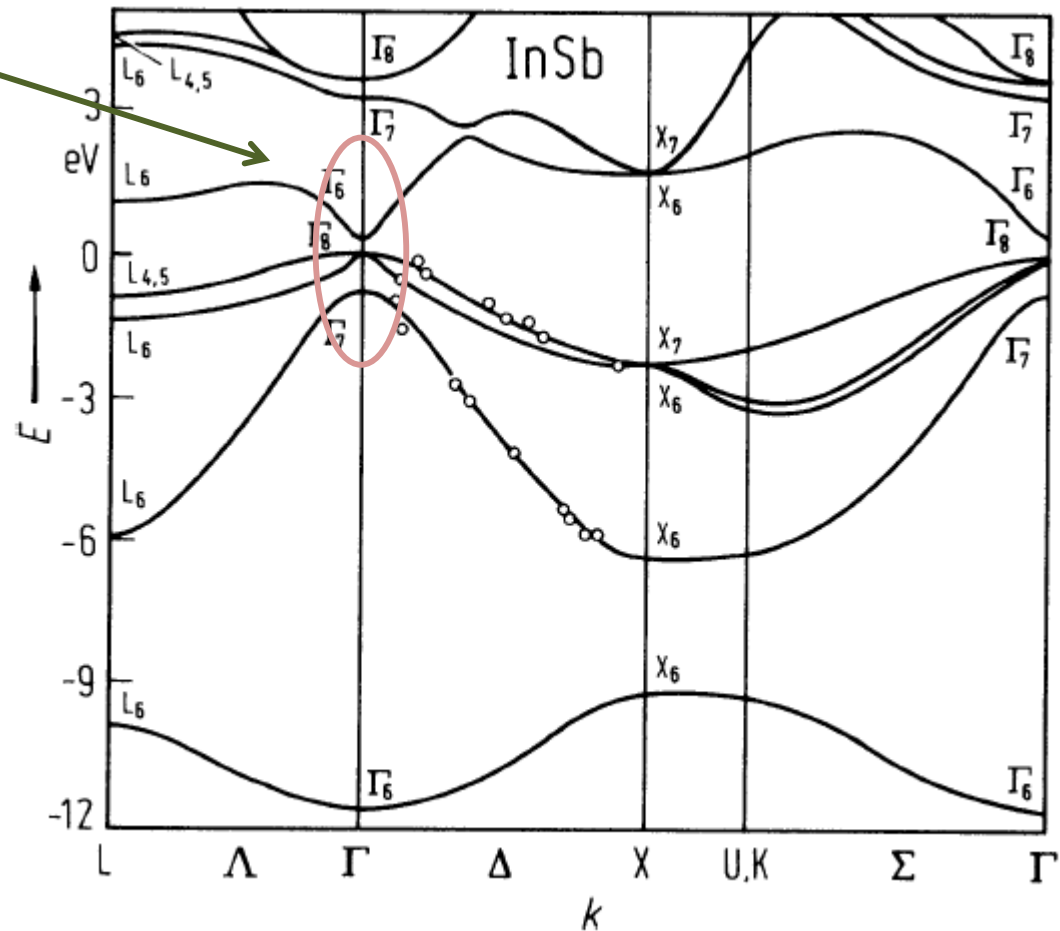


Fig. 11.4. Room-temperature bandgap energy versus lattice constant of common elemental and binary compound semiconductors.

Równanie kp – masa efektywna

Blisko leżące pasma



Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

Landolt-Boernstein