

Podstawy Fizyki Półprzewodników 2007/2008

[Prof. Roman Stępniewski](#)

na podstawie notatek Prof. M. Grynberga



Spis Treści

I. Podstawy Fizyki Półprzewodników.....	5
1. Wstęp.....	5
a) Cel wykładu.....	5
b) Miejsce tego wykładu w cyklu kształcenia na Wydziale Fizyki:.....	5
c) Przydatne podręczniki:.....	6
d) Czym zajmuje się FCSt.....	6
e) Definicja Ciała Stałego.....	6
f) Ważne daty:.....	7
2. Elementy krystalografii.....	8
a) Sieć punktowa (Bravais).....	8
b) Podstawowe twierdzenia.....	11
c) Układy krystalograficzne -.....	12
d) Typy Sieci Bravais.....	13
e) Proste struktury krystaliczne.....	14
3. Wiązania chemiczne w ciałach stałych.....	16
a) <u>Wiązania metaliczne</u>	17
b) <u>Wiązania kowalencyjne</u>	17
c) <u>Wiązania jonowe</u>	17
d) <u>Wiązania Van der Waalsa</u>	18
4. Opis stanów elektronowych w ciele stałym.....	18
a) Teoria Drudego.....	18
b) Mechanika kwantowa w ciele stałym; Podstawy modelu jednoelektronowego.....	18
c) Twierdzenie Blocha.....	19
d) Równanie kp.....	20
e) Tensor masy efektywnej.....	21
- Masa efektywna z przybliżenia kp w modelu dwupasmowym.....	23
- Półprzewodnik z wąską przerwą energetyczną.....	24
5. Kwasi-klasyczny opis elektronów w ciele stałym.....	25
a) Prędkość grupowa elektronowej paczki falowej.....	25
b) Elektron w polu zewnętrznym.....	27
6. Równanie masy efektywnej.....	27
7. Struktura pasmowa stanów elektronowych.....	29
a) Model elektronów prawie swobodnych.....	29
b) Pasma energetyczne.....	32
Właściwości $E(k)$	32
c) Strefy Brillouina.....	33
d) Struktura pasmowa dla sieci krystalicznej trójwymiarowej.....	34
e) Konstrukcja I strefy Brillouina.....	34
8. Stany elektronowe atomowe a stany w kryształach:.....	36
9. Struktura pasmowa typowych półprzewodników.....	37
a) Półprzewodniki grupy IV i związki półprzewodnikowe.....	37
Typowa struktura wierzchołka pasma walencyjnego.....	37
Pasma przewodnictwa:.....	37
b) Stopy półprzewodnikowe (kryształy mieszane).....	37
10. Kwazicząstki w ciele stałym.....	37
a) Warunki periodyczności Born-Karmana.....	37
b) Gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego k	38

c)	Efekty spinowe	39
d)	Klasyfikacja metali i niemetalu a struktura elektronowa	40
e)	Własności pasm całkowicie wypełnionych	41
f)	Pojęcie i własności dziury	43
g)	Gęstość stanów dla pasma parabolicznego w przestrzeni jedno-, dwu-, i trój-wymiarowej	44
11.	Obsadzenie stanów elektronowych	45
a)	Statystyka elektronów w kryształach	45
	Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca	45
b)	Statystyka elektronów i dziur w niezdegenerowanych półprzewodnikach	46
c)	Przypadek samoistny	48
	Koncentracja samoistna typowych półprzewodników	49
12.	Domieszki i defekty	49
a)	Płytkie stany domieszkowe	50
b)	Głębokie stany domieszkowe	50
c)	Obsadzenie poziomów domieszkowych w stanie równowagi termodynamicznej	51
	1. Elektron swobodny w stanie o danym k i spinie	51
	2. Elektron swobodny w stanie o danym k	51
	3. Stan podstawowy domieszki	51
d)	Koncentracja nośników w półprzewodniku niesamoistnym	52
	Gaz elektronowy (dziurowy) niezdegenerowany:	52
	Pojęcie kompensacji	53
	Zakres niskich temperatur	53
e)	Donor w izolatorze (Zakres niskich temperatur dla półprzewodnika)	53
13.	Struktury obniżonego wymiaru	65
a)	powierzchnia półprzewodnika	65
b)	MOS	66
	Kwazi-dwuwymiarowy gaz elektronowy	66
c)	studnie kwantowe	68
d)	wielokrotne studnie kwantowe	68
e)	Supersieci	69
f)	Grafin	69
g)	Modulacyjnie domieszkowane studnie kwantowe	69
h)	Druty kwantowe	69
i)	Kropki kwantowe	69
14.	Transport elektronowy(dziurowy) w kryształach	54
a)	Mechanizmy rozpraszania	54
	Fonony optyczne	55
b)	Czas relaksacji pędowej	55
c)	Równanie kinetyczne Boltzmana	55
	Linearyzacja równania Boltzmana	56
d)	Zależność energetyczna czasu relaksacji pędowej dla podstawowych procesów rozpraszania	58
	Zależność energetyczna czasu relaksacji pędowej dla podstawowych procesów rozpraszania	58
e)	Rozwiązanie równania Boltzmana w polu elektrycznym	58
f)	Tensor przewodnictwa	59
g)	Transport w polu magnetycznym	59
h)	Efekt Halla,	59
i)	Transport wielonośnikowy	60

Transport dwunośnikowy	60	
Widmo ruchliwości	61	
j) Magnetoopór poprzeczny		61
k) Siła termoelektryczna		62
l) Gorąca sonda		64
m) Efekt Peltier		64
Podsumowanie zjawisk transportu	64	
n) 2D + pole magnetyczne		65
o) Kwantowy Efekt Halla		65
p) Ułamkowy Kwantowy Efekt Halla		65
15. Podsumowanie	65	
II. Dodatki	71	
1. Metoda ciasnego wiązania (będzie omówiona na wykładzie prof. J. Baranowskiego)		
71		
a) Oddziaływanie między dwoma atomami		71
b) Metoda ciasnego wiązania.		72
2. Klasyczny metal	73	
Poziom Fermiego w metalach.	73	
b) Liczenie średnich statystycznych dla gazu zdegenerowanego		73
c) Ciepło właściwe kryształów, wkład elektronowy		75
d) Ciepło właściwe kryształu, wkład fononów		76
Model Einsteina.....	76	
Model Debay'a.....	76	
I. $T \ll \Theta$	78	
II. $T \gg \Theta$	78	
3. Drgania sieci krystalicznej	78	
Przybliżenie adiabatyczne (Born – Oppenheima):.....	78	
Przybliżenie harmoniczne	79	
b) Drgania jednowymiarowej sieci monoatomowej. Fonony akustyczne		79
c) Pojęcie fononu		80
d) Drgania sieci jednowymiarowej z bazą		81
Przypadek szczególny	82	
e) Fonony w sieci trójwymiarowej		83
f) Doświadczalne badanie fononów		84

I. Podstawy Fizyki Półprzewodników.

1. Wstęp

Wstęp: cel wykładu, miejsce wykładu w cyklu studiów, podręczniki

a) Cel wykładu

Fizyka ciała stałego obejmuje: metale, półprzewodniki i dielektryki. W ramach tego wykładu skoncentrujemy się głównie na właściwościach półprzewodników.

Rola tego wykładu - opanowanie podstawowej wiedzy z Fizyki Półprzewodników; przygotowanie do pracy magisterskiej.

Forma zaliczenia: egzamin ustny na ocenę, ew. zaliczenie na podstawie obecności w indywidualnych przypadkach, ustalonych wcześniej z wykładowcą.

b) Miejsce tego wykładu w cyklu kształcenia na Wydziale Fizyki:

Wstęp do Fizyki

Mechanika Kwantowa I

Wstęp do optyki i fizyki ciała stałego

II pracownia

Podstawy Fizyki Półprzewodników

Proseminarium Fiz. Ciała Stałego - prof. M. Nawrocki

III Pracownia

Właściwości Optyczne Półprzewodników

Seminarium „wtorkowe”

Seminarium „piątkowe”

Pracownia specjalistyczna

Electronic properties of solids

Electronic Properties of Solids and Defects. - prof. J. Baranowski (V rok)

Wykłady monograficzne i IFT:

Wstęp do Fizyki Magnetyzmu - prof. A. Twardowski

Mechanika kwantowa II B (układów wielu ciał) prof. J. Majewski

Symetria w półprzewodnikach - prof. J. Krupski (semestr letni)

Teoria Ciała Stałego - prof. J. Majewski (semestr letni)

Between magnetism and superconductivity - dr hab. Andrzej Golnik (semestr letni)

Nowe technologie - dr Jacek Szczytko (pozakierunkowy)

Physical foundations of nanotechnology - prof. T. Dietl, prof. J. Majewski

Optyka instrumentalna - prof. C. Radzewicz

Computer simulations in condensed matter - prof. J. Majewski, dr Piotr Szymczak

Praca magisterska

c) Przydatne podręczniki:

L. Sosnowski - Wstęp do Fizyki Ciała Stałego cz. I, II (skrypt)

Kittel - Wstęp do Fizyki Ciała Stałego

J.M. Ziman - Wstęp do teorii Ciała Stałego

I.M. Cydlikowski - Elektrycy i dziury w półprzewodnikach.

W.A. Harrison - Teoria Ciała Stałego

K Sierański, M Kubisa, J. Szatkowski, J. Misiewicz – Półprzewodniki i struktury półprzewodnikowe

P.Y. Yu M. Cardona - Fundamentals of Semiconductors

N.W. Ashcroft N.D. Mermin - Fizyka Ciała Stałego

H. Ibach, H. Lüth - Fizyka Ciała Stałego

Plan + „skrypt” do tego wykładu – www.fuw.edu.pl/~stepniew

d) Czym zajmuje się FCSt

Struktura mikroskopowa

Wzbudzenia elementarne (kwazicząstki)

Oddziaływanie między nimi

Wpływ zewnętrznych pól

e) Definicja Ciała Stałego

Ciało stałe, stan stały – jeden z trzech podstawowych stanów skupienia materii, w którym substancja występuje w postaci skondensowanej, wykazującej określoną objętość i kształt...
(Słownik fizyczny)

daleki porządek - kryształy

bliski porządek - ciała bezpostaciowe (amorficzne), ciecze przechłodzone

Będziemy zajmować się kryształami. Będziemy wskazywać, jakie właściwości przenoszą się na ciała amorficzne.

Kryształ idealny i kryształ realny: polikryształy, granice ziaren, domieszki, defekty punktowe, dyslokacje.

Półprzewodniki - główny temat naszych rozważań.

Współcześnie badania półprzewodników dotyczą obiektów syntetycznych, o najwyższej czystości (1 obcy atom na 10^9 atomów) otrzymywanych przy zachowaniu kontroli z dokładnością do pojedynczych warstw atomowych.

Półprzewodniki w naturze: ZnS - blenda cynkowa, wurtzyt, PbS - galena, CuO -kupryt, HgTe - kryształki w głębinach morskich.

Monokryształy półprzewodnikowe: krzem (bezdyslokacyjny) - metoda Czochralskiego, GaAs, GaN -wysokie ciśnienia

Struktury półprzewodnikowe osadzone na podłożu (np. GaAs) - technologia MBE i MOVPE (MOCVD)

f) Ważne daty:

- 1833 - M. Faraday - zaobserwowanie zmniejszania się oporu siarczku srebra podczas ogrzewania.
- 1875 - W. Siemens - komórka fotoelektryczna - pierwszy przyrząd półprzewodnikowy
- 1883 - C.E. Frits - prostownik selenowy
- 1906 - detektor krystaliczny - złącze metal-półprzewodnik(PbS)
- 1913 - W.L. Bragg - określenie struktury kryształów KCl, NaCl, KBr i KJ. (Nobel 1915)
- 1914 - Dioda Schotky'ego
- 1918 - J. Czochralski - metoda wzrostu monokryształów
- 1947 - L. Sosnowski - teoria złącza p-n
- 1948 - J. Bardeen, W.H. Brattain i W.B. Shockley - tranzystor (Nobel 1956)
- 1955 - J. Luttinger W. Kohn - formalizm masy efektywnej
- 1959 - J.S. Kilby - układ scalony (Nobel 2000)
- 1963 - Z. I. Alferov, H. Kroemer - złącze pn ze studnią kwantową (Nobel 2000)
- 1969 - L. Esaki R.Tsu - supersieci
- 1980 - K. von Klitzing - Kwantowy Efekt Halla (Nobel 1985)
- 1982 - D.C. Tsui, H.L. Störmer, R.B. Laughlin - Ułamkowy Kwantowy Efekt Halla (Nobel 1998)

2. Elementy krystalografii.

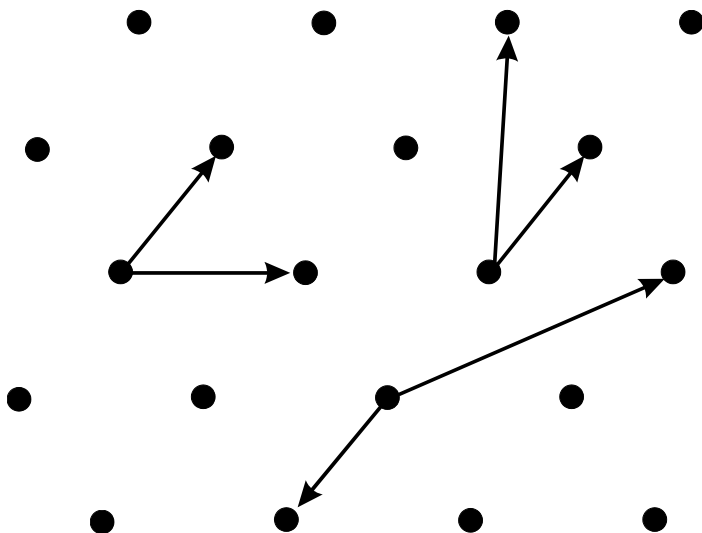
a) Sieć punktowa (Bravais)

Trójwymiarowa sieć Bravais'ego jest zbiorem wszystkich punktów przestrzeni, które wyznaczone są przez zespół wektorów:

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

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, - 3 wektory nie leżące w jednej płaszczyźnie, wektory jednostkowe (prymitywne)
 n_1, n_2, n_3 - liczby całkowite, wyznaczają nieskończony zbiór punktów.

Wybór wektorów jednostkowych dla danej sieci nie jest jednoznaczny

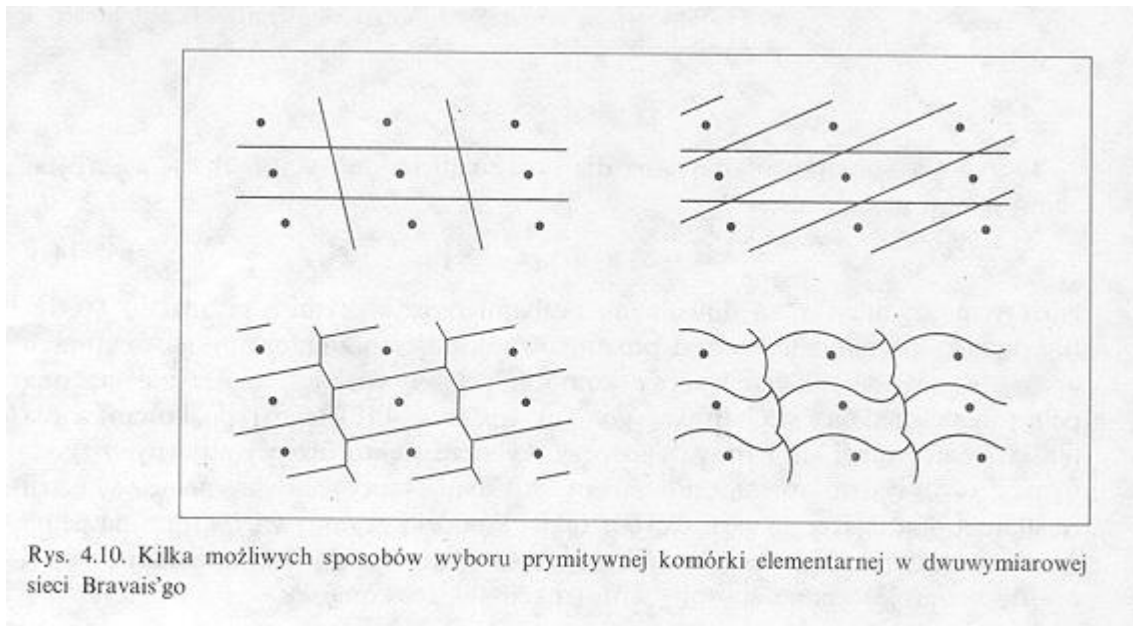


Prymitywna komórka elementarna - wyróżniona objętość przestrzeni, która po translacjach o wszystkie wektory danej sieci Bravais'ego, bez „luk” i bez obszarów przekrywania wypełnia całkowicie przestrzeń.

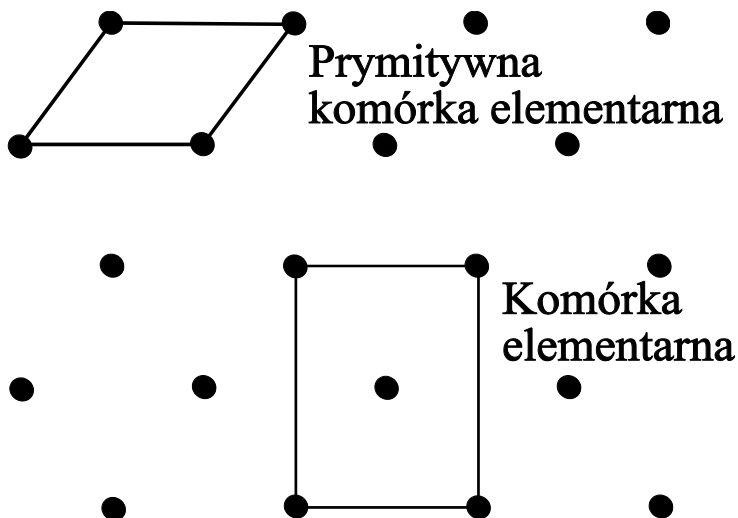
Każda prymitywna komórka elementarna zawiera jeden punkt sieci Bravais. Wybór takiej komórki jest niejednoznaczny.

Przykłady:

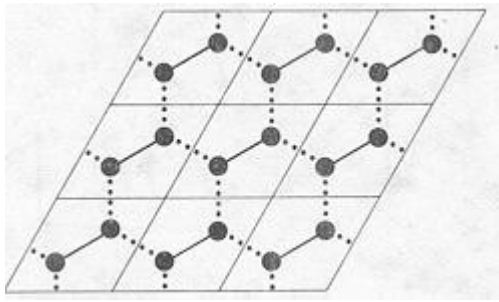
1. Komórka rozpięta przez wektory jednostkowe
2. Komórka wyznaczona przez sąsiednie płaszczyzny typu (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1).
3. Komórka Wignera-Seitza zbiór punktów przestrzeni, których odległość od danego punktu sieci jest nie większa od odległości od wszystkich innych punktów sieci. Komórka Wignera-Seitza ma taką samą symetrię jak symetria sieci.



Komórka elementarna - wyróżniona objętość przestrzeni, która po translacjach o pewien podzbiór wektorów danej sieci Bravais'ego, bez „luk” i bez obszarów przekrywania wypełnia całkowicie przestrzeń. Komórka elementarna może zawierać więcej niż jeden węzeł sieci Bravais (nie należy mylić z pojęciem „sieci z bazą”)



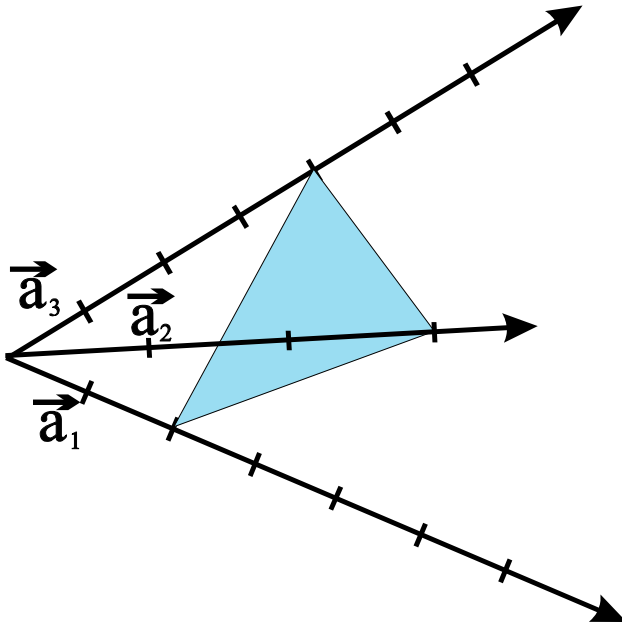
Sieć krystaliczna z bazą - każdemu węzłowi sieci Bravais przyporządkowana jest grupa atomów.



Rys 4.17 Ashcroft.

Proste sieciowe - proste, na których leży nieskończenie wiele punktów sieciowych

Płaszczyzny sieciowe - płaszczyzny, na których leży nieskończenie wiele punktów sieciowych



Równanie płaszczyzny sieciowej przechodzącej przez punkty $(n_1 a_1, 0, 0)$, $(0, n_2 a_2, 0)$, $(0, 0, n_3 a_3)$:

$$\frac{x}{n_1 a_1} + \frac{y}{n_2 a_2} + \frac{z}{n_3 a_3} = 1$$

Do opisu płaszczyzn sieciowych używamy wskaźników Millera

p - najmniejsza wspólna wielokrotność n_1, n_2, n_3

Można wprowadzić trójkę liczb:

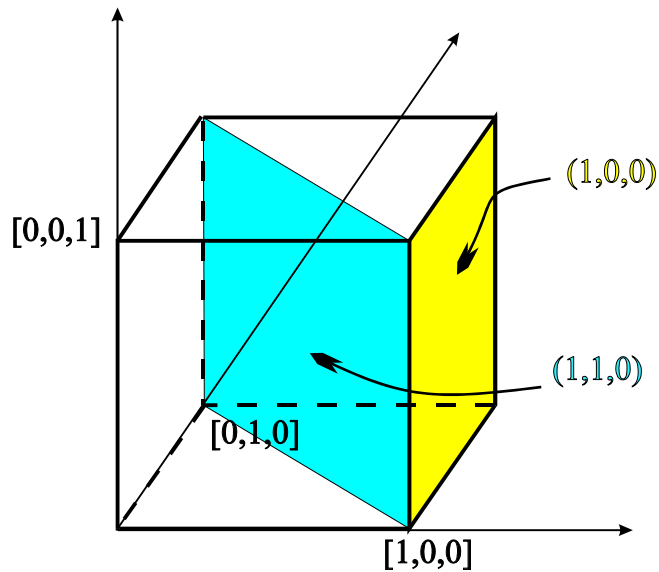
$$h = p/n_1 \quad k = p/n_2 \quad l = p/n_3$$

(h, k, l) wskaźniki Millera opisujące zbiór płaszczyzn sieciowych

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = p$$

w ogólności: $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Przykład



Kierunek $[h,k,l]$ -kierunek równoległy do wektora
 $\mathbf{R} = h \mathbf{a}_1 + k \mathbf{a}_2 + l \mathbf{a}_3$

Na przykład: oś x $[1,0,0]$

oś y $[0,1,0]$

oś z $[0,0,1]$

W ogólnym przypadku kierunek $[h,k,l]$ nie jest prostopadły do płaszczyzny (h,k,l) .

Sieć odwrotna do danej sieci Bravais jest to sieć rozpięta przez wektory $\mathbf{a}_1^*$, $\mathbf{a}_2^*$, $\mathbf{a}_3^*$,
 takie że: $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$

Prowadzi to do:

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3}$$

b) Podstawowe twierdzenia.

Twierdzenie 1

Wektor sieci odwrotnej $[h,k,l]^*$ jest prostopadły do płaszczyzny sieciowej (h,k,l) sieci punktowej.

Dowód

Wystarczy dowieść, że wektor $[h,k,l]^*$ jest prostopadły do dwu dowolnych, nierównoległych wektorów leżących w płaszczyźnie (h,k,l) .

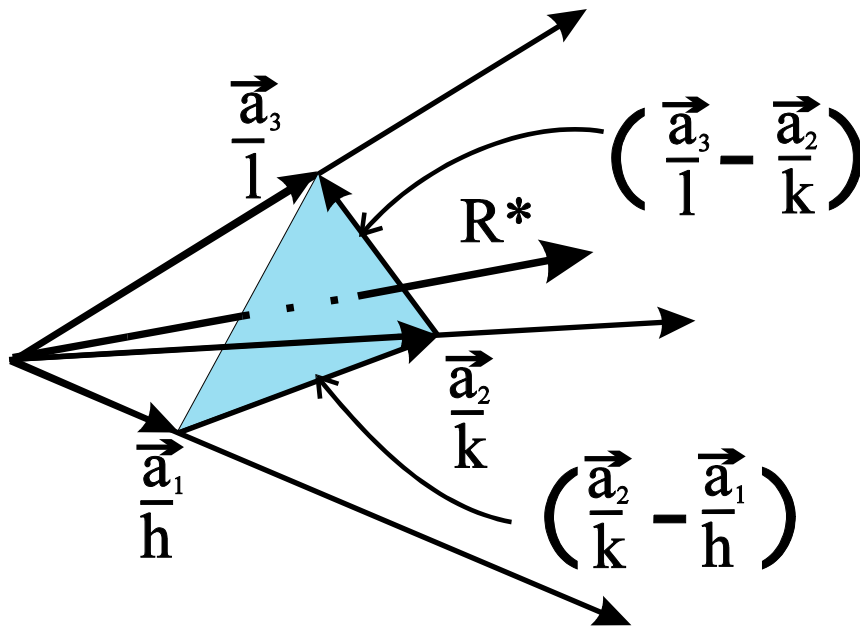
$$\mathbf{R}_{[h,k,l]}^* = h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* + l \mathbf{a}_3^*$$

Iloczyn skalarny

$$\mathbf{R}_{[h,k,l]}^* \cdot (\mathbf{a}_3/l - \mathbf{a}_2/k) = l \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_3/l - k \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_2/k = 1 - 1 = 0$$

Analogicznie dla drugiego wektora:

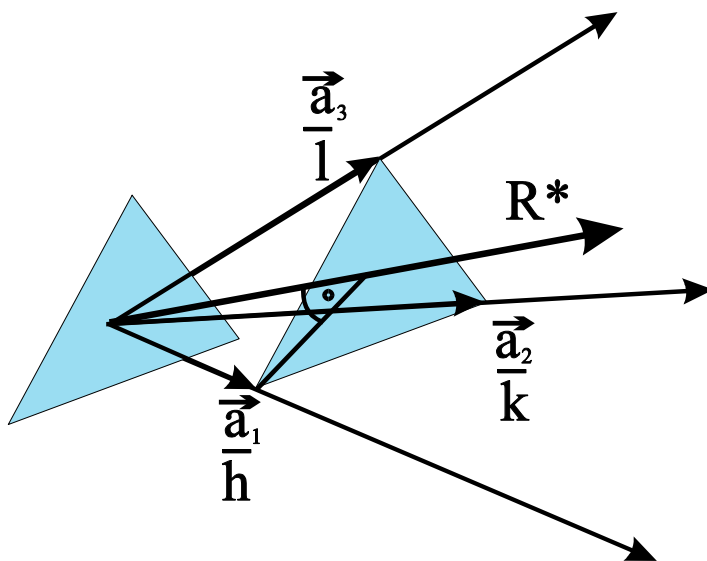
$$\mathbf{R}_{[h,k,l]}^* \cdot (\mathbf{a}_2/k - \mathbf{a}_1/h) = k \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_2/k - h \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1/h = 1 - 1 = 0$$



Twierdzenie 2

Odległość $d_{(h,k,l)}$ między sąsiednimi płaszczyznami (h,k,l) jest równa odwrotności długości wektora sieci odwrotnej $\vec{R}^*_{[h,k,l]}$

Równanie dwóch sąsiednich płaszczyzn:



$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = 0$$

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = 1$$

Niech np. $h \neq 0$

Odległość $d_{(h,k,l)}$ jest rzutem wektora $\vec{a}_1/h$ na kierunku $\vec{R}^*_{[h,k,l]}$, który jest prostopadły do płaszczyzny (h,k,l).

$$\vec{a}_1/h \cdot \vec{R}^*_{[h,k,l]} / |\vec{R}^*_{[h,k,l]}| = \vec{a}_1/h \cdot (h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^*) / |\vec{R}^*_{[h,k,l]}| = 1 / |\vec{R}^*_{[h,k,l]}|$$

c) Układy krystalograficzne -

zespoły własności charakteryzujących strukturę krystaliczną (kłopot z jednoznaczną definicją)

Dowolna struktura krystaliczna należy do jednego z sześciu układów krystalograficznych.

Dany układ krystalograficzny można opisać przy pomocy określonego układu osi współrzędnych, odpowiadają mu elementy symetrii charakteryzujące układ.

Możemy wyróżnić **6 układów krystalograficznych**:

Układ trójskośny - a_1, a_2, a_3 różne długości wektorów, kąty dowolne

Układ jednoskośny -

Płaszczyzna zwierciadlana- istnieje kierunek wyróżniony z podwójną osią inwersyjną. Ten kierunek wybieramy jako oś y. Pozostałe kierunki w płaszczyźnie xz, kąt między nimi może być dowolny, ale istnieją dwa kąty proste.

Układ rombowy

Kąty proste między kierunkami $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$. Długości wektorów są różne. Nazwa układu jest historyczna, komórka elementarna jest prostopadłościanem.

Układ tetragonalny

Dwie osie równoważne a,a,c. W sieci istnieje sieć czterokrotna - najbardziej charakterystyczny element symetrii.

Układ regularny

Trzy osie równoważne, komórka elementarna sześcianem. Oś trójkrotna pokrywająca się z dużą przekątną sześcianu (4 takie osie). Istnieje 48 elementów symetrii. Te same elementy symetrii co sześcian ma oktaedr - ośmiościan regularny. Grupę symetrii oktaedru oznacza się O_h . h- oznacza grupę holodryczną tj. grupę o najwyższej symetrii w danym układzie krystalograficznym.

Bardzo ważny układ w fizyce półprzewodników.

Układ heksagonalny

$$a|a_1| = |a_2| \neq |a_3|, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Występuje oś trójkrotna zwykła, lub oś trójkrotna inwersyjna, bądź oś sześciokrotna inwersyjna. Nie wszystkie kąty proste.

W niektórych podręcznikach wyróżnia się dwa układy: heksagonalny i romboedryczny.

Układ romboedryczny daje się przedstawić jako podwójnie centrowaną komórkę heksagonalną (węzły w punktach $(2/3, 1/3, 1/3)$ i $(1/3, 2/3, 2/3)$)

d) Typy Sieci Bravais

Dla danej struktury krystalicznej wybieramy komórkę elementarną aby miała ona jak najwyższą symetrię.

Nie zawsze jest to komórka elementarna prosta (P), w której przypada jeden atom na komórkę elementarną - węzły w narożach komórki.

Mogą być komórki, które oprócz węzłów w narożach mają:

 węzły w objętości - objętościowo centrowane (I)

 węzły na podstawach - o centrowanej podstawie (C)

 węzły na ścianach - płasko centrowane (F)

Ogółem istnieje 14 różnych rodzajów komórek odpowiadającym 14 rodzajom sieci Bravais.

Układ	cechy		Typy sieci Bravais
Trójskośny	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	trójskośna
Jednoskośny	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	jednoskośna P, jednoskośna C
Rombowy	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	rombowa P rombowa C rombowa I rombowa F
Tetragonalna	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	tetragonalna P tetragonalna I
Heksagonalny*	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$	heksagonalna P romboedryczna
Regularny	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	regularna P regularna I regularna F

Sieć punktowa + baza = struktura krystaliczna

W przypadku istnienia bazy więcej niż jednoatomowej mogą pojawić się nowe elementy symetrii: osie śrubowe, płaszczyzny poślizgu.

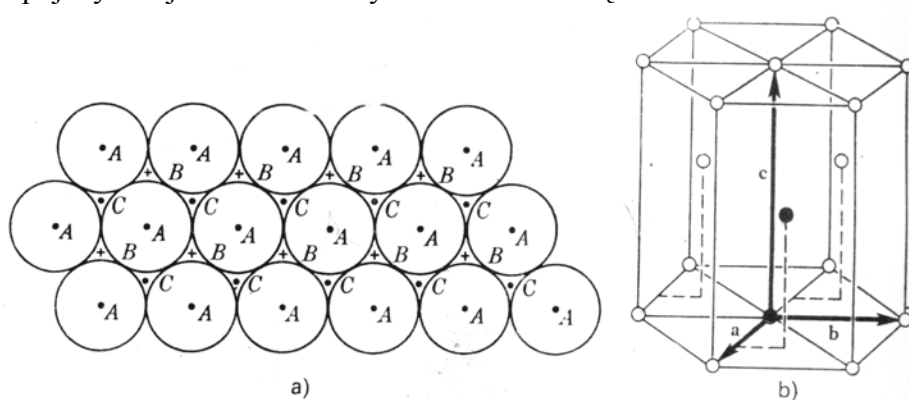
e) Proste struktury krystaliczne.

Najgęstsze upakowanie kul w przestrzeni.

Liczba koordynacyjna - liczba najbliższych sąsiadów.

Dla struktur gęstego upakowania LK=12.

W pojedynczej warstwie każdy atom ma 6-ciu sąsiadów.



Rys 1.27 Kittel

Układamy kolejne warstwy jedną na drugiej. Na warstwie typu A układamy warstwę typu B. Na warstwie typu B można ułożyć warstwę typu A lub C. Prowadzi to do dwóch rodzajów struktur gęstego upakowania.

Struktura heksagonalna gęstego upakowania.

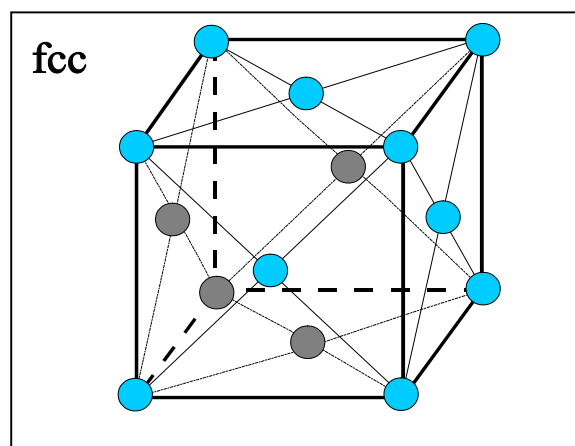
Dla układu (AB)-(AB) - struktura heksagonalna, sieć z bazą.

Położenie atomu A - (0,0,0), atomu B- (2/3,1/3, 1/2).

Przykłady- He, Hg, Ti

Struktura regularna płasko centrowana

Dla układu (ABC)-(ABC) - struktura regularna



plasko centrowana **fcc**.

Przykłady- gazy szlachetne (Ne, Ar), metale jednowartościowe (Ag, Au, Pt).

Uwagi:

- 1) Małe zmiany ułożenia atomów prowadzą do zdecydowanie różnych struktur.
- 2) Baza nie musi być z różnych atomów, mogą być te same atomy w różnych położeniach - struktura heksagonalna gęstego upakowania. Podobnie będzie dla struktury diamentu.

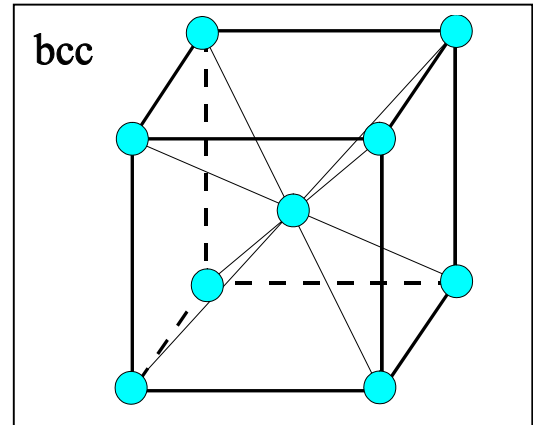
Struktura regularna objętościowo centrowana - bcc

LK=8.

Przykłady - Na, K, Li

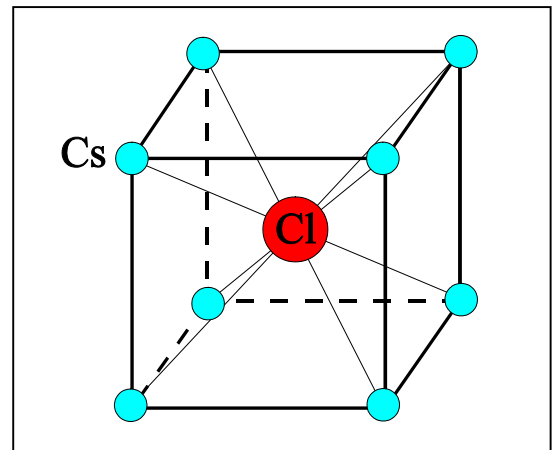
Struktura prosta kubiczna

LK=6



Struktura CsCl

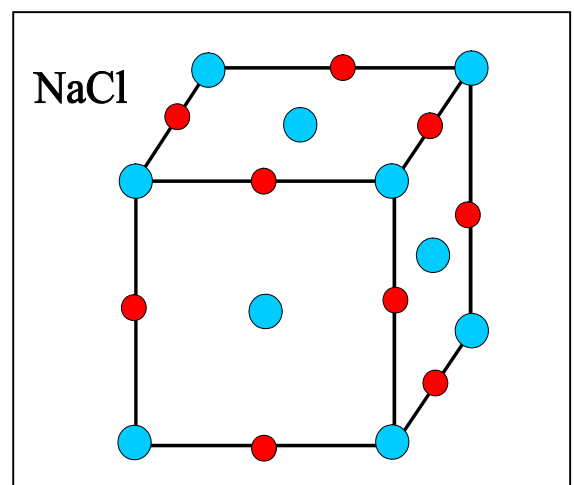
Taka jak bcc, z tym, że atom w środku sześcianu jest inny niż w narożach. Baza dwuatomowa, atomy w bazie różne.



Struktura NaCl

Dwie podsieci Na i Cl - każda z nich -fcc
Wzdłuż kierunku [1,1,1] kolejno warstwy Na i Cl.
Dwie sieci przesunięte względem siebie o połowę głównej przekątnej sześcianu Na - (0,0,0), Cl - (1/2,1/2,1/2).

Przykłady - PbS, PbTe, PbSe.



Struktura diamentu

Dwie sieci płasko centrowane, przesunięte względem siebie o $1/4$ głównej przekątnej.

Baza dwuatomowa, położenie atomów $(0,0,0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, atomy takie same.

Istnienie bazy dwuatomowej i przesunięcie o $1/4$ zmienia LK z 12 do 4.

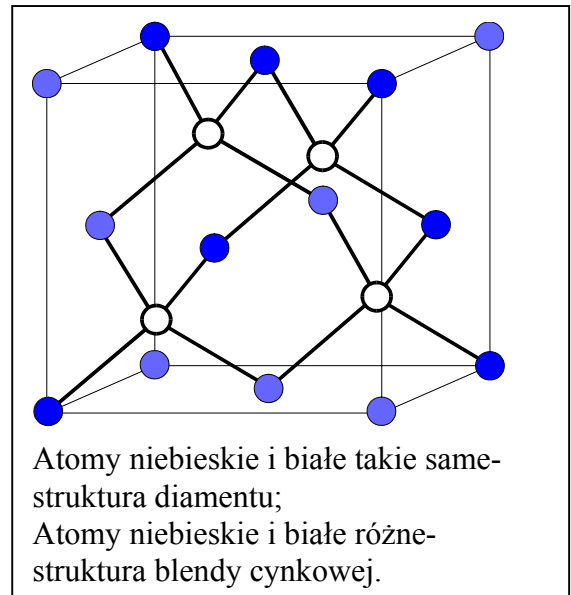
Charakterystyczne tetraedryczne otoczenie atomu.

Trójkrotna oś symetrii wokół kierunku $[1,1,1]$.

Środek inwersji (nie w węźle) w połowie odcinka pomiędzy dwoma sąsiednimi węzłami na głównej przekątnej.

48 elementów symetrii.

Przykłady - diament, german, krzem, α -Sn.



Struktura blendy cynkowej. (ZnS)

Podobna do struktury diamentu, z tym że dwie podsieci składają się z różnych atomów np. Zn i S.

Istnieje oś trójkrotna, brak symetrii inwersji, 24 elementy symetrii

Przykłady - półprzewodniki grupy III-V (GaAs, InSb) i II-VI (CdTe, HgTe).

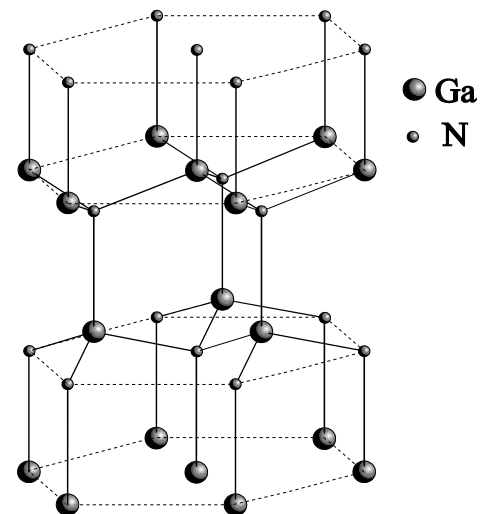
Struktura wurcytu

Struktura o wiązaniach tetraedrycznych.

Dwie gęsto upakowane sieci heksagonalne przesunięte względem siebie wzdłuż osi c, podsieć anionowa i kationowa.

Bliskie uporządkowanie takie samo jak dla struktury blendy cynkowej, daleki porządek inny - różne struktury krystaliczne.

Przykłady: GaN, ZnO, CdS



Struktura wurcytu

3. Wiązania chemiczne w ciałach stałych

Jeśli kryształ zbudowany jest z jednego pierwiastka, sieć składa się z N atomów o liczbie atomowej Z to mamy ZN elektronów i N jonów.

Wewnętrzne powłoki zamknięte - rdzenie.

Zewnętrzne powłoki elektronowe biorą udział w wiązaniach chemicznych - elektrony z powłok s,p,d.

Mamy zatem układ:

N - rdzeni

N·n - elektronów walencyjnych

Równowaga i jej warunki dla takiego układu stanowią problem fizykochemiczny.

a) Wiązania metaliczne

Elektrony rozlokalizowane (skolektywizowane) o koncentracji rzędu 10^{22} cm^{-3} .

Dodatnie rdzenie + plazma elektronowa.

Same rdzenie odpychają się, z plazmą układ równowagi.

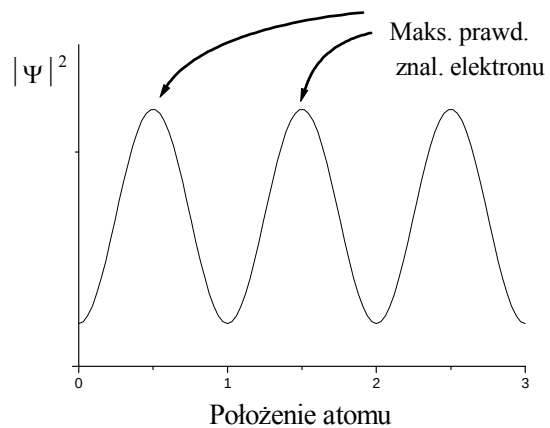
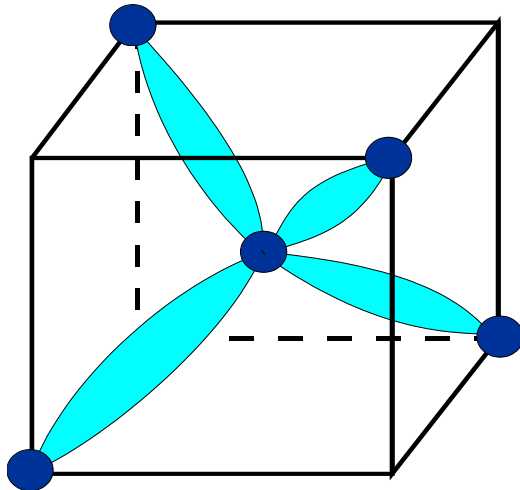
Wiązania nieukierunkowane. Najczęściej spotykamy struktury gęstego upakowania (fcc lub heksagonalna).

b) Wiązania kowalencyjne

Wiązania kierunkowe.

Zazwyczaj każdy z atomów oddaje jeden elektron do wiązania.

Przykład - wiązanie tetraedyczne dla struktury diamentu

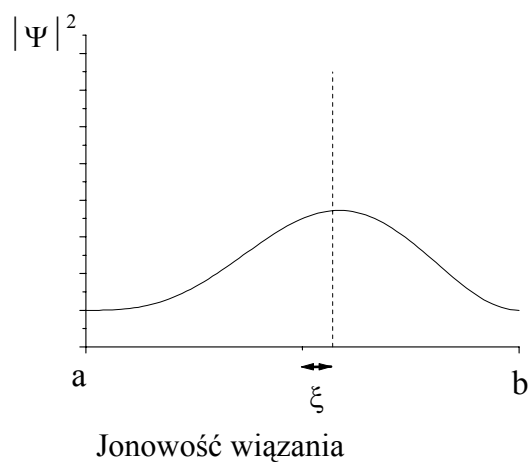
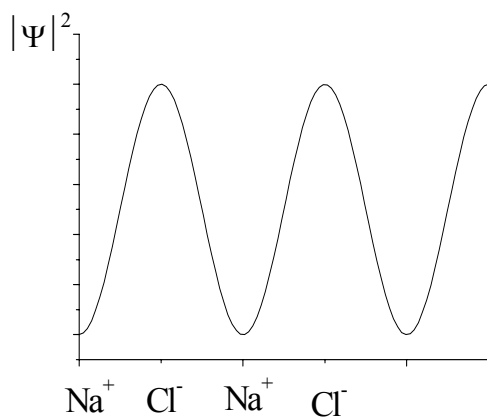


Maksimum gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronów walencyjnych w środku odległości między atomami.

W czwartej grupie (C, Ge, Si, α -Sn) każdy atom oddaje 4 elektrony walencyjne do wiązań; wiązania czysto kowalencyjne.

c) Wiązania jonowe.

Siły kulombowskie. Typowy przykład NaCl. Elektron przechodzi od Na do Cl i tam jest zlokalizowany.



Nie ma idealnych wiązań jonowych, przyczynek kowalencyjny

Przesunięcie rozkładu gęstości elektronowej informuje o jonowości wiązania.

d) Wiązania Van der Waalsa

Powłoki atomowe zamknięte - wiązania słabe, bardzo niskie temperatury krystalizacji. Np. Kryształy gazów szlachetnych

4. Opis stanów elektronowych w ciele stałym

a) Teoria Drudego.

Teoria opisująca przewodnictwo elektryczne związane ze swobodnymi elektronami. Teoria Drudego powstała zaraz po odkryciu elektronu.

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu = n \cdot e \cdot \frac{v_u}{E} = n \cdot e \cdot \frac{e \cdot E}{mE} \tau = n \cdot e \cdot \frac{e \cdot l}{m v}$$

gdzie: μ - ruchliwość, tzn. prędkość unoszenia v_u w jednostkowym polu elektrycznym, τ - czas pomiędzy rozproszeniami, l - średnia droga swobodna pomiędzy zderzeniami, v - średnia prędkość elektronów.

n - koncentracja elektronów, można znać z dokładnością do rzędu wielkości

v - można oszacować z termodynamiki ($\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$)

σ - mierzymy

W ten sposób można oszacować dla czystych metali drogę swobodną elektronów $l \sim 5 \times 10^{-6} \text{ m}$ w temperaturze 300K (dla $T = 4\text{K}$ $l \sim 1\text{cm}$)

W oparciu o fizykę klasyczną spodziewamy się drogi swobodnej rzędu odległości międzyatomowej.

Modele klasyczne często używane w innych działach fizyki są trudno stosowalne w fizyce ciała stałego.

Bez mechaniki kwantowej „przezroczystość” kryształu dla poruszających się elektronów jest niezrozumiała.

b) Mechanika kwantowa w ciele stałym; Podstawy modelu jednoelektronowego

Założenia przybliżenia jednoelektronowego:

Położenie atomów sztywno związane z węzłami sieci.

Metoda pola samouzgodnionego - sprowadzamy zagadnienie wieloelektronowe do rozważania jednego elektronu znajdującego się w potencjale pochodzącym od jonów w węzłach i pozostałych elektronów.

Potencjał jest periodyczny

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{T}_{\mathbf{R}_n} \mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$$

Ruch elektronu opisany jest równaniem Schrödingera.

$$\mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, t) = E \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$$

Operator energii:

$$\mathbf{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$V(\mathbf{r})$ - samouzgodniony, zatem niezależny od czasu.

Można zatem rozseparować $\Psi(\mathbf{r}, t)$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

Po podstawieniu otrzymujemy równanie niezależne od czasu:

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Zadanie - znaleźć $\Psi(\mathbf{r})$.

Co daje periodyczność kryształu?

c) Twierdzenie Blocha

Twierdzenie Blocha

Jeżeli potencjał jest periodyczny, tzn:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \text{ dla każdego } \mathbf{R} \text{ rozpinającego sieć Bravais}$$

to rozwiązania równania Schrödingera mają postać:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

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

Dowód:

$T_{\mathbf{R}}$ - operator translacji o wektor $\mathbf{R}$

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

Jeśli $\psi(\mathbf{r})$ - rozwiązanie równania Schrödingera o energii E , to $T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$ też jest rozwiązaniem tego równania o tej samej energii bo

$$H(T_{\mathbf{R}}\Psi) = T_{\mathbf{R}}H(T_{\mathbf{R}}\Psi) = T_{\mathbf{R}}(H\Psi) = T_{\mathbf{R}}(E\Psi) = E T_{\mathbf{R}}(\Psi)$$

Założmy, że stan $\psi(\mathbf{R})$ jest stanem niezdegenerowanym (przypadek stanów zdegenerowanych rozważony jest np. w książce Ziman'a).

$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$ i $\psi(\mathbf{r})$ opisują ten sam stan, zatem

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = c_{\psi}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}) \text{ i } |c_{\psi}(\mathbf{R})| = 1$$

Zatem istnieje funkcja rzeczywista $f(\mathbf{R})$ taka że

$$c_{\psi}(\mathbf{R}) = e^{if(\mathbf{R})}$$

Ponieważ dla każdego $\mathbf{R}$ i $\mathbf{R}'$:

$$c_{\psi}(\mathbf{R} + \mathbf{R}') \psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'} \psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}'} \psi(\mathbf{r}) = c_{\psi}(\mathbf{R}) c_{\psi}(\mathbf{R}') \psi(\mathbf{r})$$

$$\text{stąd } e^{if(\mathbf{R} + \mathbf{R}')} = e^{if(\mathbf{R})} e^{if(\mathbf{R}')} = e^{i[f(\mathbf{R}) + f(\mathbf{R}')]}$$

Zatem funkcja $f(\mathbf{R})$ spełnia

$$f(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = f(\mathbf{R}) + f(\mathbf{R}'), \text{ oraz } f(\mathbf{0}) = 0$$

Powyższe warunki spełnia tylko funkcja liniowa:

$$f(\mathbf{R}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$$

Zatem dla każdej funkcji będącej rozwiązaniem równania Schrödingera istnieje wektor $\mathbf{k}$ taki

$$\text{że, } T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$$

Oznaczmy zatem naszą funkcję $\Psi_{n,\mathbf{k}}$, gdzie n odróżnia różne funkcje o tym samym $\mathbf{k}$

Zdefiniujmy:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{n,\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$T_{\mathbf{R}}(u_{n,\mathbf{k}}) = T_{\mathbf{R}}(\Psi_{n,\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{n,\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})} = \Psi_{n,\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = u_{n,\mathbf{k}}$$

Zatem $\Psi_{n,\mathbf{k}} = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, i $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ - funkcja periodyczna

Stany własne elektronu w potencjale periodycznym opisują dwie liczby kwantowe n i $\mathbf{k}$, gdzie:

$\mathbf{k}$ – wektor falowy

n – numeruje różne stany o tym samym $\mathbf{k}$.

Jak później zobaczymy dane n opisuje pasmo energetyczne.

Funkcja Blocha

Rozwiązanie równania Schrödingera postaci

$\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, gdzie $u_{n,k}(\mathbf{r})$ - funkcja periodyczna, nazywamy funkcją Blocha.
($\Psi_{n,k}(\mathbf{r})$ - nie jest w ogólności funkcją periodyczną.)

Ruch elektronu w stałym potencjale

$V = \text{const}$

V jest periodyczne z dowolnym dystansem.

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\Psi(\mathbf{r}) = (E - V)\Psi(\mathbf{r})$$

Rozwiązaniem jest fala płaska:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

Operator pędu

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

$$\hat{\mathbf{p}}(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = -i\hbar\nabla(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = \hbar\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Dla stałego potencjału rozwiązania równania Schrödingera są funkcjami własnymi operatora pędu. Pęd jest dobrze określony, wartość własna operatora pędu: $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (sens fizyczny wektora falowego $\mathbf{k}$).

Potencjał periodyczny $V(\mathbf{r})$

Pełna funkcja Blocha - $\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, gdzie $u_{n,k}(\mathbf{r})$ - funkcja periodyczna.

$\mathbf{k}$ - wektor falowy elektronu, $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$

Czy funkcja Blocha opisuje elektron o dobrze określonym pędzie ?

Czy $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ jest wartością własną operatora pędu.

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

$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ - nie jest wartością własną operatora pędu.

$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ - nazywa się pędem krystalicznym (kwazipędem)

(operator pędu nie komutuje z Hamiltonianem)

d) Równanie kp

Wiemy że równanie Schrödingera z potencjałem periodycznym ma rozwiązania w postaci funkcji Blocha: $\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, gdzie $u_{n,k}(\mathbf{r})$ - funkcja periodyczna.

Po podstawieniu do równania Schrödingera otrzymujemy

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = E \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\begin{aligned} \Delta u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Delta u_{n,\mathbf{k}} + i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla u_{n,\mathbf{k}} + i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla u_{n,\mathbf{k}} - k^2 u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \\ &= \left(\Delta u_{n,\mathbf{k}} + 2i\mathbf{k} \nabla u_{n,\mathbf{k}} - k^2 u_{n,\mathbf{k}} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \hat{\mathbf{p}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_{n,\mathbf{k}} \end{aligned}$$

po podstawieniu do równania Schrödingera i skróceniu czynnika $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$:

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

Jest to tzw. równanie kp.

e) Tensor masy efektywnej

Jak pokazano powyżej stany w kryształcie opisuje funkcja Blocha: $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, gdzie $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ spełnia równanie kp:

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

Właściwości równania kp:

- Nazwa równania ze względu na występowanie członu proporcjonalnego do $\mathbf{k} \hat{\mathbf{p}}$.
- Jest to równanie na periodyczną część funkcji Blocha $u_{n,\mathbf{k}}$.
- Dla $\mathbf{k}=0$ równanie jest analogiczne jak dla pełnej funkcji $\Psi(\mathbf{r})$, ale rozwiązania poszukujemy w postaci funkcji periodycznej.
- Znając rozwiązania dla $\mathbf{k}=0$ – rozwiązanie dla dowolnego $\mathbf{k}$ stosując rachunek zaburzeń.
- Zależność $E_n(\mathbf{k})$ jest funkcją analityczną, zatem funkcją ciągłą – pasmo energetyczne.

Założmy że:

- znamy energię dla $\mathbf{k}=0$ - punkt Γ (w ogólności dla danego $\mathbf{k}_0$)
- znając energię w punkcie Γ rachunkiem zaburzeń można wyznaczyć energie wokół punktu Γ .

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}), \quad E' = \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right), \quad \mathbf{H}' = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \hat{\mathbf{p}}$$

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

$$\text{gdzie: } H'_{nl} = \int u_{n,0}^*(\mathbf{r}) \mathbf{H}' u_{l,0}(\mathbf{r}) d^3r = -\frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k} \int u_{n,0}^*(\mathbf{r}) \nabla u_{l,0}(\mathbf{r}) d^3r$$

Ze względu na periodyczność funkcji u_n całkowanie ograniczyć można do komórki elementarnej.

H'_{nl} – liniowa funkcja $\mathbf{k}$, można zatem energię n-tego pasma przedstawić w postaci (dla stanu niezdegenerowanego):

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

Jeśli w $\mathbf{k}=0$ (punkt Γ) jest ekstremum energii (np. minimum), to:

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=0} = 0$$

Z tego wynika że współczynniki a_i muszą być równe zero, zatem nie ma członów liniowych i (ograniczając się do drugiego rzędu rachunku zaburzeń) energia jest kwadratową funkcją $\mathbf{k}$:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(0) + \sum_{ij} m^{-1}_{ij} \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2}$$

gdzie przez analogię do klasycznej zależności energii kinetycznej od pędu wprowadzamy tensor odwrotności masy efektywnej m^{-1}_{ij} :

$$m^{-1}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\hbar^2 \int u_{n0}^* \frac{\partial u_{l0}}{\partial x_i} d_3 r \int u_{l0}^* \frac{\partial u_{n0}}{\partial x_j} d_3 r}{E_n - E_l}$$

$E(\mathbf{k})$ – forma kwadratowa $\Leftrightarrow$ forma symetryczna dwuliniowa.

m^{-1}_{ij} - tensor masy efektywnej (symetryczny).

Jeśli ekstremum energii jest w punkcie Γ ($\mathbf{k}=0$) to powierzchnia stałej energii – elipsoida w przestrzeni $\mathbf{k}$.

Po sprowadzeniu do osi głównych:

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

m_1^*, m_2^*, m_3^* - „składowe” masy efektywnej (masy efektywne dla kierunków osi głównych)

Masa efektywna m^* w ogólności $\neq m_0$.

Taka postać zależności masy energii od wektora falowego $\mathbf{k}$ jest wynikiem wpływu potencjału periodycznego na ruch elektronu.

Elipsoida stałej energii opisana jest równaniem $E_n(\mathbf{k}) = \text{const}$.

Dalsze informacje możemy wyciągnąć w oparciu o znajomość symetrii kryształu.

W przypadku kryształu jednoosiowego (np. GaN) mamy dla punktu Γ :

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

Powierzchnia stałej energii – elipsoida obrotowa.

W kryształach kubicznym, izotropowym – masa efektywna jest skalarem:

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

W pobliżu ekstremum (np. punkt Γ) możemy się ograniczyć do przybliżenia parabolicznego – pasmo paraboliczne.

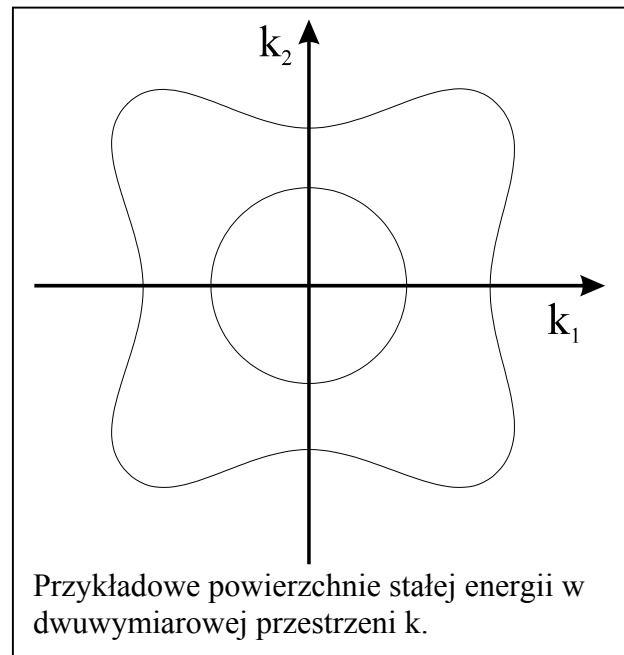
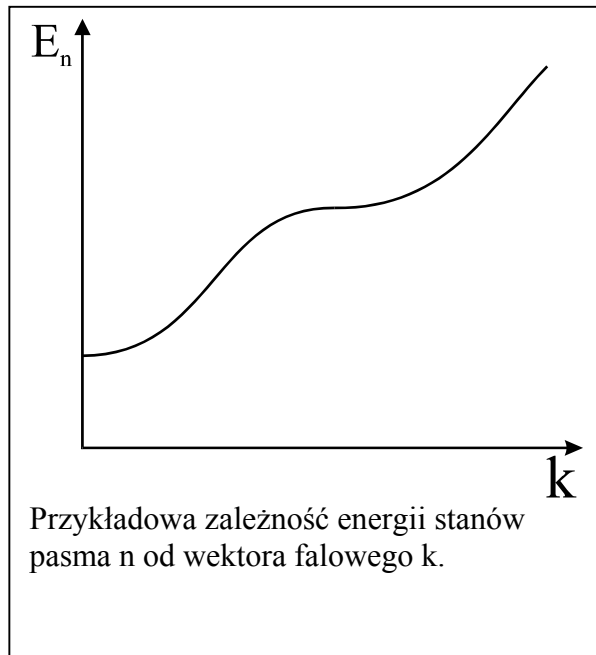
W ogólności w zależności energii od wektora falowego występują człony wyższego rzędu, które zostały zaniedbane.

W ogólności:

Energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego $\mathbf{k}=(k_1, k_2, k_3)$

- W zależności energii od wektora falowego występują człony wyższego rzędu, które zostały zaniedbane – uwzględnienie wyższych rzędów rachunku zaburzeń. Powierzchnia stałej energii w ogólnym przypadku może mieć skomplikowany charakter

- Jej kształt zależy od wszystkich pasm
- badanie tensora masy efektywnej – jeden z głównych problemów fizyki ciała stałego



Dla większych wartości wektora k, nie można zaniedbać dalszych członów

- W powyższym opisie można je uwzględnić wprowadzając zależność $m^*(E)$ bądź $m^*(|k|)$ – pasmo nieparaboliczne.
- Formalizm jak dla swobodnego elektronu (analogiczne wzory).
- Masa zależna od pseudopędu, zatem zależna od prędkości (typ efektów relatywistycznych)
Analogie dość daleko idące w przypadku półprzewodników z wąską przerwą energetyczną.

- Masa efektywna z przybliżenia kp w modelu dwupasmowym

Dla równania **kp** mamy.

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

$$(H + H') u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E' u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}), \quad H' = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \hat{\mathbf{p}}$$

Upřednio było pokazane że dla ekstremum w $\mathbf{k}=0$, w drugim rzędzie rachunku zaburzeń:

$$E_{n\mathbf{k}} = E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{|\mathbf{p}_{l,n}|^2}{E_{n,0} - E_{l,0}}$$

$$\text{gdzie } \mathbf{p}_{l,n} = \langle u_{l,0} | \hat{\mathbf{p}} | u_{n,0} \rangle$$

Przyjmijmy, że odległość dwóch pasm (np. pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego) jest istotnie mniejsza od pozostałych – model dwu-pasmowy.

$$\text{Oznaczmy } |E_1 - E_2| = E_g$$

Dla tych pasm mamy:

$$E_{\pm\mathbf{k}} = E_{\pm 0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} \frac{|\mathbf{p}_{1,2}|^2}{E_g} = E_{\pm 0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\pm}^*}$$

$$\text{gdzie } m_{\pm}^* = \frac{m}{1 \pm \frac{2|\mathbf{p}_{1,2}|^2}{mE_g}} = \frac{E_g m}{E_g \pm \frac{2|\mathbf{p}_{1,2}|^2}{m}}$$

Przez porównanie widać, że $\frac{|\mathbf{p}_{1,2}|^2}{2m}$ odpowiada energii kinetycznej w modelu prawie swobodnych elektronów (patrz str. 32).

Wielkość $E_p = \frac{2|\mathbf{p}_{1,2}|^2}{m}$ dla typowych półprzewodników grupy III-V i II-VI jest rzędu 10-20 eV, podczas gdy E_g jest w zakresie od ułamka bądź 1 eV.

Zatem z dobrym przybliżeniem:

$$\frac{m_{\pm}^*}{m} = \frac{E_g}{E_g \pm E_p}$$

i np. dla pasma +

$$\frac{m_+^*}{m} \approx \frac{E_g}{E_p}$$

Zatem w modelu dwupasmowym m^* silnie (liniowo) zależy od przerwy energetycznej.

W praktyce jest to słuszne dla pasma przewodnictwa w typowych półprzewodnikach. Pasma walencyjne ma strukturę bardziej skomplikowaną i nie daje się tak prosto opisać.

- Półprzewodnik z wąską przerwą energetyczną

W sytuacji, kiedy rozważane energie w paśmie stają się porównywalne z energią przerwy energetycznej to musimy w sposób bardziej bezpośredni uwzględnić efekt zaburzenia H' . W takiej sytuacji, w modelu dwupasmowym szukamy rozwiązania postulując funkcję falową w postaci:

$$\Psi = (au_{v,0} + bu_{c,0})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \text{ gdzie } u_{v,0} \text{ i } u_{c,0} \text{ funkcje Blocha dla pasma walencyjnego i}$$

przewodnictwa dla $\mathbf{k}=0$. (Formalnie – dokonujemy rozwinięcia funkcji falowej Ψ w bazie stanów własnych Hamiltonianu dla $\mathbf{k}=0$ i pomijamy w zerowym przybliżeniu przyczynki od innych pasm).

Ψ spełnia równanie Schrödingera

$$H\Psi = E\Psi$$

Zatem spełnione jest także

$$\langle u_{v,0} | H\Psi \rangle = E \langle u_{v,0} | \Psi \rangle$$

$$\langle u_{c,0} | H\Psi \rangle = E \langle u_{c,0} | \Psi \rangle$$

$$\text{Zatem: } \begin{vmatrix} E_c - E & \frac{\hbar \mathbf{k} \mathbf{P}^*}{m} \\ \frac{\hbar \mathbf{k} \mathbf{P}}{m} & E_v - E \end{vmatrix} = 0$$

gdzie E_c i E_v – energie dna pasma przewodnictwa i walencyjnego, $\mathbf{P} = \langle u_c | \hat{\mathbf{p}} | u_v \rangle$.

Jeżeli wybierzemy skalę energii tak że $E_v=0$, to

$$E = \frac{1}{2} E_c \pm \sqrt{\left(\frac{E_c}{2}\right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2 P^2}{m^2}}$$

W bardziej zaawansowanych modelach uwzględnia się przyczynek od pozostałych pasm stosując w ramach rachunku zaburzeń tzw. transformację Löwdina (P.O. Löwdin, J. Chem Phys. **19**, 1396 (1951), E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957), P. Pfeffer and W. Zawadzki, Phys. Rev. B **53**, 12813 (1996))

5. Kwasi-klasyczny opis elektronów w ciele stałym

a) Prędkość grupowa elektronowej paczki falowej

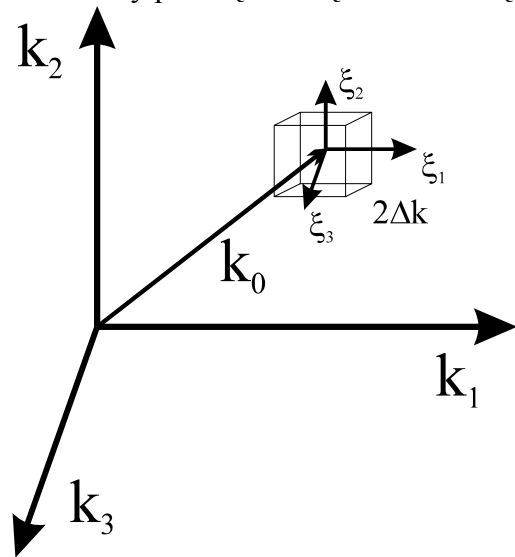
Jeżeli uwzględnimy zależność funkcji falowej od czasu to funkcja Blocha ma postać:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \text{ gdzie } \omega = E/\hbar.$$

Elektron opisany tą funkcją falową jest w pełni zdelokalizowany, prawdopodobieństwo znalezienia w każdej komórce elementarnej jest takie same

$$\int_{\Omega} \Psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d_3r = \int_{\Omega} u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d_3r$$

Utwórzmy paczkę falową ze stanów będącym otoczeniem stanu o wektorze falowym $\mathbf{k}_0$.



$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \int_{\Delta_V} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)} d_3k$$

Całkujemy po wszystkich $\mathbf{k}$ z otoczenia $\mathbf{k}_0$ – sześcian o boku $2\Delta k$.

Paczka falowa nie jest funkcją własną Hamiltonianu.

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\xi}$$

Energia jest ciągłą funkcją $\mathbf{k}$, zatem:

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}_0) + \nabla_{\mathbf{k}} \omega \cdot \boldsymbol{\xi} + \dots$$

$$\omega(\mathbf{k}_0) = \omega_0$$

Zakładamy:

funkcja $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – jest szybkozmienną funkcją $\mathbf{r}$ ale jest wolnozmienną funkcją $\mathbf{k}$.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A u_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \int_{\Delta_V} e^{i[(\mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\xi})\mathbf{r} - (\omega_0 + \nabla_{\mathbf{k}} \omega \cdot \boldsymbol{\xi})t]} d_3\xi = A u_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) e^{i[\mathbf{k}_0\mathbf{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta_V} e^{i[\boldsymbol{\xi}\mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{k}} \omega \cdot \boldsymbol{\xi} t]} d_3\xi$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A u_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) e^{i[\mathbf{k}_0\mathbf{r} - \omega_0 t]} \bullet J_1 \bullet J_2 \bullet J_3$$

gdzie $J_j = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\xi_j \left[x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} t \right]} d\xi_j$

$$J_j = \frac{2 \sin \left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} t \right) \right]}{\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} t \right)} = \frac{\sin \alpha}{\alpha}$$

$\Psi(\mathbf{r}, t)$ ma maksimum tam gdzie J_j ma maksimum.

Warunek dla maksimum:

$$x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i} t = 0$$

lub

$$\mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{k}} \omega \cdot t = 0$$

Po zróżniczkowaniu tego równania po czasie dostajemy wzór na prędkość poruszania się paczki falowej - **prędkość grupowa** elektronu w kryształach:

$$\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega \Rightarrow \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$$

Wnioski:

- Prędkość grupowa elektronu zależy od struktury pasmowej
- W potencjale periodycznym elektron porusza się ze stałą prędkością (nieskończona droga swobodna)
- Skończona droga swobodna w realnych kryształach wiąże się z odstępstwami od idealnego potencjału periodycznego – defekty punktowe, drgania termiczne, dyslokacje, błędy ułożenia itp.
- Kierunek prędkości jest prostopadły do powierzchni stałej energii.

Pasmo paraboliczne:

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

$$\mathbf{v} = \hbar \left(\frac{k_1}{m_1^*}, \frac{k_2}{m_2^*}, \frac{k_3}{m_3^*} \right)$$

W ogólności w przybliżeniu parabolicznym można zapisać:

$$\frac{\hbar}{m^*} \mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}$$

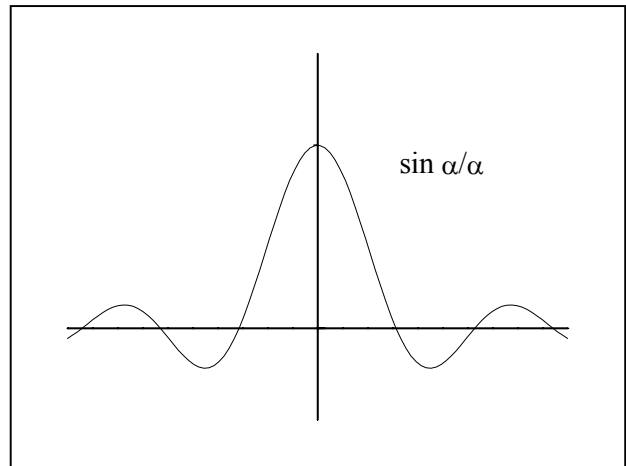
Można to uogólnić wprowadzając pojęcie **masy pędowej**:

$$m_i^* \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) = \hbar k_i$$

$i=1,2,3$ współrzędne dla osi głównych.

$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{\hbar^2 k_i} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right)$$

Masę pędową możemy wyznaczyć doświadczalnie badając zachowanie elektronu w polu zewnętrznym.



b) Elektron w polu zewnętrznym

Załóżmy, że została przyłożona zewnętrzna siła działająca na elektrony znajdujące się w sieci krystalicznej.

Jeśli elektron porusza się z prędkością $\mathbf{v}$ (prędkość grupowa) to praca wykonana w jednostce czasu równa się zmianie energii elektronu w tym czasie:

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt}(\mathbf{F} \cdot \mathbf{s}) = \frac{dE}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \hbar \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{k}}$$

Ponieważ jest to spełnione dla dowolnej prędkości $\mathbf{v}$, zatem:

$$\mathbf{F} = \hbar \dot{\mathbf{k}} \text{ - zmiana pseudopędu w czasie.}$$

Jest to prawdziwe niezależnie o rodzaju siły (pole elektrycznego, siła Lorentza):

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Zatem wektor $\hbar \mathbf{k}$ –spełnia to samo równanie co pęd dla elektronu swobodnego (drugie prawo Newtona).

Uwaga - siła $\mathbf{F}$ jest siłą zewnętrzną. Na elektron działają siły oddziaływania rdzeni i elektronów, ale to już zostało uwzględnione dając m^* .

Zapiszmy inaczej równanie Newtona:

$$\mathbf{a} = \dot{\mathbf{v}} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \dot{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}$$

Równanie to daje nam definicję tensora odwrotności masy efektywnej („krzywiznowej”) dla dowolnej wartości wektora $\mathbf{k}$:

$$\frac{1}{\bar{m}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} \end{pmatrix}$$

Tensor ten jest symetryczny. Dla punktu Γ ($\mathbf{k}=0$) jest on tożsamy z tensorem odwrotności masy efektywnej wprowadzonym przy omawianiu zależności $E(\mathbf{k})$.

Jeśli tensor ten sprowadzimy do osi głównych to jest diagonalny:

$$\bar{\bar{m}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3^*} \end{pmatrix}$$

Dla kryształów regularnych dla punktu Γ , $\mathbf{k}=0$: $\bar{\bar{m}} = m^* \cdot \bar{\bar{1}}$, gdzie m^* - skalar.

W przypadku pasma parabolicznego:

- masa efektywna pędowa (z zależności prędkości od $\mathbf{k}$)
 - masa efektywna „krzywiznowa” (z zależności przyspieszenia od siły)
- są identyczne.

W ogólnym przypadku są one różne.

6. Równanie masy efektywnej

Wprowadzone powyżej pojęcie masy efektywnej opierało się na rozważaniach dotyczących zachowania paczki falowej, wykorzystując wprowadzenie pojęcia prędkości grupowej.

Rozważania te można uogólnić wprowadzając formalizm masy efektywnej (Effective Mass Approximation - EMA)*.

Zgodnie z nim:

dla równania Schrödingera w postaci:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

dla którego:

$V(\mathbf{r})$ – potencjał periodyczny sieci krystalicznej

$U(\mathbf{r})$ – potencjał wolnozmienny w obszarze komórki elementarnej (np. potencjał domieszki)

$u_{n,0}(\mathbf{r})$ - rozwiązania równania dla $U=0$, $\mathbf{k}=0$

$E_n(\mathbf{k})$ – energie dla $U=0$ (funkcja analityczna)

rozwiązaniami dla n-tego pasma są funkcje w postaci:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_n(\mathbf{r}) \cdot u_{n,0}(\mathbf{r})$$

gdzie $\Phi_n(\mathbf{r})$ spełnia:

$$[E_n(-i\nabla) + U(\mathbf{r})] \Phi_n(\mathbf{r}) = E \Phi_n(\mathbf{r})$$

Funkcję $\Phi_n(\mathbf{r})$ nazywamy funkcją obwiedni (envelope function).

Dla pasma sferycznego, parabolicznego:

$$E(\mathbf{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} (-i\nabla)^2 + U(\mathbf{r}) \right) \Phi_n(\mathbf{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\mathbf{r})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \Phi_n(\mathbf{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\mathbf{r})$$

Jeśli $U=0$

$$\Phi_n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

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

Sens fizyczny funkcji obwiedni: kwadrat jej modułu określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu dla danej komórki elementarnej.

dla $U=0$ – funkcja $\Phi_n(\mathbf{r})$ jest falą płaską; prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w każdej komórce jest takie samo

dla $U(\mathbf{r}) \neq 0$ – funkcja $\Phi_n(\mathbf{r})$ nie jest falą płaską; prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w każdej komórce zależy od postaci $U(\mathbf{r})$ i jest różne dla różnych komórek elementarnych.

Np. potencjał kulombowski powoduje lokalizację elektronu w pobliżu centrum.

Przy znajdowaniu prawdopodobieństwa znalezienia elektronu trzeba $\Phi_n(\mathbf{r})$ uśredniać w obrębie komórki elementarnej.

Przykład zastosowania formalizmu masy efektywnej zostanie podany dla opisu płytkich stanów domieszkowych.

* J. Luttinger and W. Kohn, Physical Review **97**, 869 (1955)

7. Struktura pasmowa stanów elektronowych.

a) Model elektronów prawie swobodnych^{*}

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

$$H\Psi = E\Psi$$

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \text{ dla } \mathbf{R} \in \text{sieci Bravais}$$

Rozwijamy potencjał $V(\mathbf{r})$ i część periodyczną funkcji Blocha w szereg Fouriera.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}$$

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{h}} b_{\mathbf{h}} e^{i\mathbf{h}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{h}} b_{\mathbf{h}} e^{i(\mathbf{h}+\mathbf{k})\mathbf{r}}$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera

$$\sum_{\mathbf{h}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 b_{\mathbf{h}} e^{i(\mathbf{h}+\mathbf{k})\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{h}'} \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}'} e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{h}'+\mathbf{k})\mathbf{r}} = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{h}} b_{\mathbf{h}} e^{i(\mathbf{h}+\mathbf{k})\mathbf{r}}$$

W drugim wyrażeniu został zmieniony wskaźnik sumowania $\mathbf{h}$ na $\mathbf{h}'$.

Podstawmy $\mathbf{g} + \mathbf{h}' = \mathbf{h}$, zatem $\mathbf{h}' = \mathbf{h} - \mathbf{g}$.

$$\sum_{\mathbf{h}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 b_{\mathbf{h}} e^{i(\mathbf{h}+\mathbf{k})\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{h}+\mathbf{k})\mathbf{r}} = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{h}} b_{\mathbf{h}} e^{i(\mathbf{h}+\mathbf{k})\mathbf{r}}$$

Porównując czynniki odpowiadające tym samym składowym fourierowskim mamy:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 b_{\mathbf{h}} + \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} = E_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{h}}$$

Niech:

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^S = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{h})^2$$

$$(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^S - V_0) b_{\mathbf{h}} - \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} = 0 \quad (*)$$

Zastosujmy rachunek zaburzeń:

$$E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}' + E_{\mathbf{k}}'' + \dots$$

$$b_{\mathbf{h}} = b_{\mathbf{h}}^0 + b_{\mathbf{h}}' + b_{\mathbf{h}}'' + \dots$$

0) Przybliżenie zerowe

$$V_{\mathbf{g}} = 0$$

$$(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^S) b_{\mathbf{h}}^0 = 0$$

$$\mathbf{h} \neq 0 \Rightarrow b_{\mathbf{h}}^0 = 0$$

(Nie jest to prawda jeżeli dla jakiegoś $\mathbf{g}'$ $E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}^0 = 0$ - ten przypadek zostanie rozważony później)

$$\mathbf{h} = 0 \Rightarrow b_0^0 = 1$$

^{*} Brillouin (1930)

W zerowym przybliżeniu:

$$E_{\mathbf{k}}^0 = E_{\mathbf{k}}^S = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \Psi_{\mathbf{k}}^0 = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

I rząd rachunku zaburzeń (zostawiamy w równaniu (*) wyrazy co najwyżej pierwszego rzędu względem zaburzenia)

$$(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}' - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^0 - V_0)(b_{\mathbf{h}}^0 + b_{\mathbf{h}}') - \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^0 = 0$$

Z zerowego przybliżenia: $b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^0 = \delta_{\mathbf{h}\mathbf{g}}$

Zatem dla $\mathbf{h}=\mathbf{0}$

$$\sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} b_{-\mathbf{g}}^0 = 0, \text{ bo } b_{-\mathbf{g}}^0 = 0$$

$$(E_{\mathbf{k}}' - V_0)(b_{\mathbf{0}}^0 + b_{\mathbf{0}}') = 0 \Rightarrow E_{\mathbf{k}}' = V_0$$

dla $\mathbf{h} \neq \mathbf{0}$

$$(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^0) b_{\mathbf{h}}' - V_{\mathbf{h}} = 0$$

$$b_{\mathbf{h}}' = \frac{V_{\mathbf{h}}}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^0}$$

II rząd rachunku zaburzeń (zostawiamy w równaniu (*) wyrazy co najwyżej drugiego rzędu względem zaburzenia)

$$(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}' + E_{\mathbf{k}}'' - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^0 - V_0)(b_{\mathbf{h}}^0 + b_{\mathbf{h}}' + b_{\mathbf{h}}'') - \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} (b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^0 + b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}') = 0$$

Po przekształceniu i pominięciu czynników wyższego rzędu względem zaburzenia niż II mamy:

$$\underbrace{(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}' - E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}}^0 - V_0)(b_{\mathbf{h}}^0 + b_{\mathbf{h}}')}_{=0} + E_{\mathbf{k}}'' b_{\mathbf{h}}^0 - \underbrace{\sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^0}_{=0} - \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}' = 0$$

Wykorzystując wynik I rzędu rachunku zaburzeń:

$$E_{\mathbf{k}}'' b_{\mathbf{h}}^0 - \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}' = 0$$

Dla $\mathbf{h}=\mathbf{0}$

$$E_{\mathbf{k}}'' = \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{V_{\mathbf{g}} V_{-\mathbf{g}}}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0} = \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^0}$$

(w ostatnim wyrażeniu dokonano zamiany wskaźnika $-\mathbf{g}$ na $\mathbf{g}$)

Korzystając z wyrażenia $E_{\mathbf{k}}^0$ otrzymujemy wzór na energie stanów elektronowych w drugim rzędzie rachunku zaburzeń:

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{g^2 + 2\mathbf{g}\mathbf{k}}$$

Musimy liczyć inaczej gdy dla pewnego $\mathbf{g}'$ pojawia się osobliwość w mianowniku powyższego wyrażenia.

$$g'^2 + 2\mathbf{g}'\mathbf{k} \approx 0 \quad (\text{warunek Bragga})$$

Stosujemy rachunek zaburzeń jak dla stanów zdegenerowanych.

Z równania (*) dla $\mathbf{h}=\mathbf{0}$ i $\mathbf{h}=\mathbf{g}'$ w przybliżeniu zerowym

$$\begin{aligned}(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}^0 - V_0) b_0 - V_{-\mathbf{g}'} b_{\mathbf{g}'} &= 0 \\ (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}^0 - V_0) b_{\mathbf{g}'} - V_{\mathbf{g}'} b_0 &= 0\end{aligned}$$

Można zapisać powyższy układ w postaci macierzowej:

$$\begin{bmatrix} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}^0 - V_0) & -V_{-\mathbf{g}'} \\ -V_{\mathbf{g}'} & (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}^0 - V_0) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_{\mathbf{g}'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Rozwiązaniem tego układu równań jest:

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = V_0 + \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}^0)^2 + 4|V_{\mathbf{g}'}|^2}$$

W szczególności dla $|\mathbf{k} + \mathbf{g}| = |\mathbf{k}|$

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = V_0 + E_{\mathbf{k}}^0 \pm |V_{\mathbf{g}'}|$$

Przykład: 1 wymiar

Okolice punktu $k_0 = \frac{\pi}{a}$,

$$g' = -\frac{2\pi}{a}, \quad E_{k_0} = E_{k_0+g'}$$

$$k = k_0 + \chi = \frac{\pi}{a} + \chi$$

$$E_{k+g'}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} + \chi - \frac{2\pi}{a} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} - \chi \right)^2$$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} + \chi \right)^2$$

$$E_{k+g'}^0 - E_k^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right) (-2\chi)$$

$$\frac{1}{2}(E_{k+g'}^0 + E_k^0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a} \right)^2 + \chi^2 \right]$$

$$E_{\chi}^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a} \right)^2 + \chi^2 \right] \pm \sqrt{|V_{g'}|^2 \left[1 + \frac{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \chi^2}{|V_{g'}|^2} \right]}$$

Rozwijając dla małych χ

$$E_{\chi}^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \pm |V_{g'}| + \frac{\hbar^2}{2m} \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \frac{1}{|V_{g'}|} \right] \chi^2$$

Dla $\chi=0$ pojawia się przerwa energetyczna

$$E_g = 2|V_{g'}|$$

Wprowadźmy $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$

$$E_{\chi}^{\pm} = E_0 \pm \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m} \frac{1 \pm \frac{4E_0}{E_g}}{1 \pm \frac{4E_0}{E_g}}$$

$$E_{\chi}^{\pm} = E_0 \pm \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_{\pm}^*}$$

$$m_{\pm}^* = \frac{m}{1 \pm \frac{4E_0}{E_g}} \approx \pm \frac{mE_g}{4E_0}$$

dla $E_0 \gg E_g$ - warunek rachunku zaburzeń

Wnioski:

- na granicy strefy Brillouin'a pojawia się przerwa energetyczna.

- pasma rozdzielane przerwą energetyczną mają ekstrema

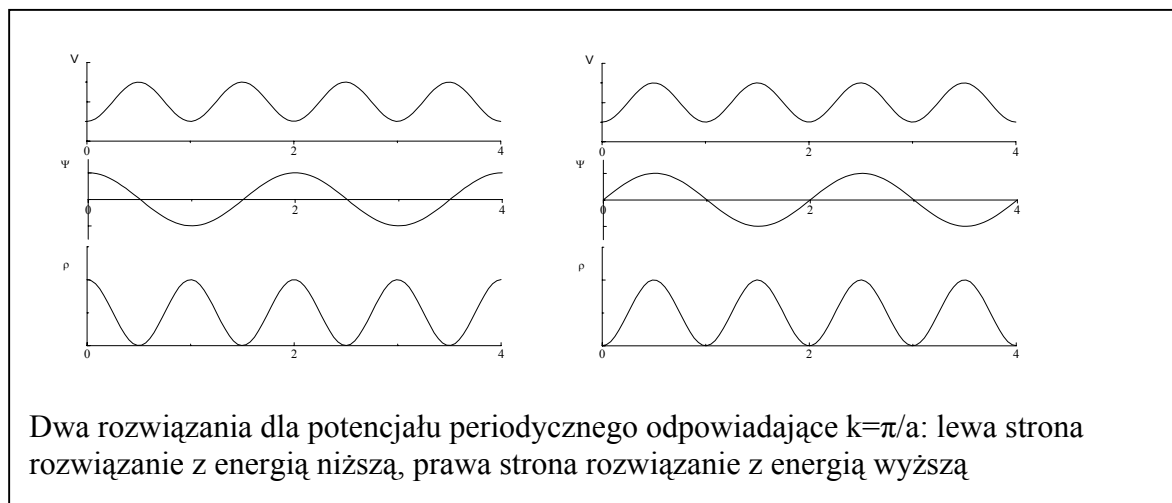
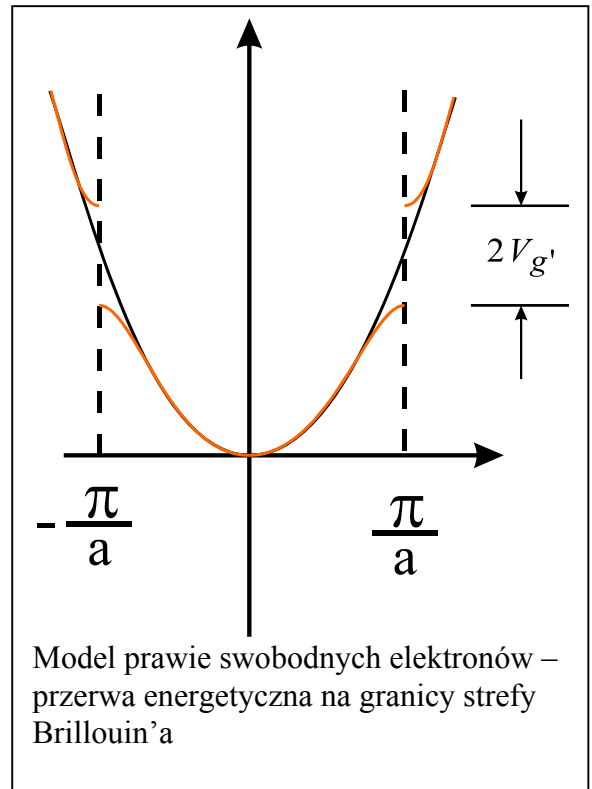
- masa efektywna dla obu pasm jest różna

- $E_0 > E_g$ (warunek stosowalności rachunku zaburzeń), zatem

$\text{sign } m_+^* = -\text{sign } m_-^*$; masy efektywne mają różny znak.

- wartość $m_{\pm}^*$ zależy od stosunku energii kinetycznej E_0 do energii potencjalnej E_g .

- jeśli przerwa energetyczna (energia potencjalna) E_g mała to masy efektywne $m_{\pm}^*$ również małe, zatem $m(E_g)$ – **bardzo ważny wynik**



b) Pasmo energetyczne.

Właściwości $E(\mathbf{k})$

$$H\psi = E\psi$$

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad E_n(\mathbf{k})$$

Zbadamy właściwości $E_n(\mathbf{k})$

Dla funkcji sprzężonej mamy :

$$H\psi^* = E\psi^*$$

Zatem $\Psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ jest rozwiązaniem o energii E .

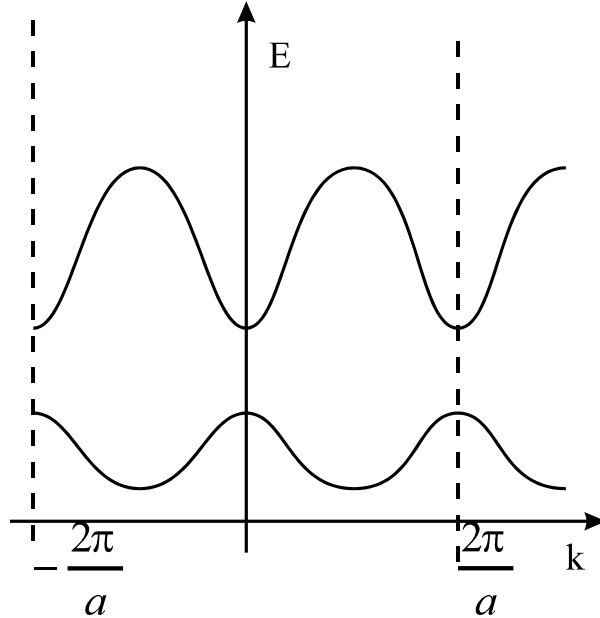
(W ogólności, jeżeli uwzględnimy spin $E_{n,\uparrow}(-\mathbf{k}) = E_{n,\downarrow}(\mathbf{k})$)

Niech $\mathbf{g}=2\pi\mathbf{R}^*$

$$\Psi_{n,\mathbf{k}} = \underbrace{u_{n,\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}}}_{e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}}} \underbrace{e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}_{e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}}} = u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}}$$

$E_n(\mathbf{k}+\mathbf{g})=E_n(\mathbf{k})$ -funkcja periodyczna

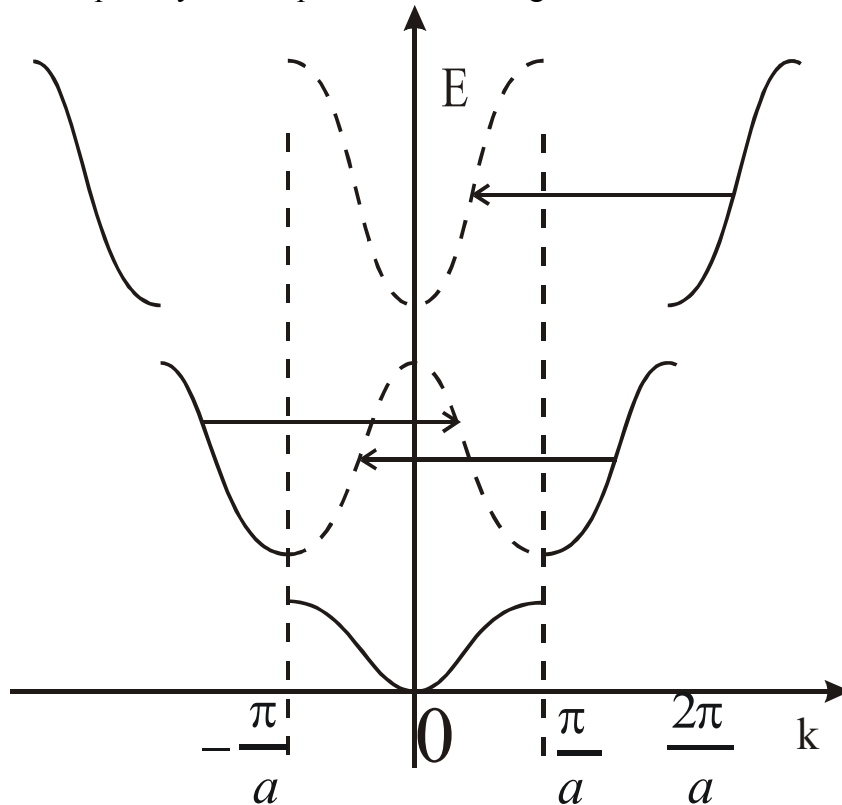
Dla jednego wymiaru prowadzi to do następującego obrazu:



c) Strefy Brillouina

Dla jednego wymiaru (jeden stopień swobody) mamy pasmo energetyczne opisane dwoma liczbami kwantowymi (n, k) dla k rzeczywistego (za wiele liczb kwantowych).

Warunek periodyczności pozwala nam na ograniczenie rozważań nad przebiegiem $E(k)$ do



przedziału $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$. Jest to tzw. pierwsza strefa Brillouine'a.

Wybór środka rozważanego przedziału jest dowolny, zwykle środek w $k=0$, wyłącznie sprawa wygody. Każde rozwiązanie dla k spoza niej można przedstawić jako rozwiązanie z I strefy Brillouine'a.

d) Struktura pasmowa dla sieci krystalicznej trójwymiarowej

Dotychczasowe rozważania dotyczące sieci jednowymiarowej możemy uogólnić na przypadek sieci trójwymiarowej.

Przypomnijmy zasadnicze cechy jakie spełnia zależność $E_n(\mathbf{k})$:

Parzystość – $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$ (przy zaniedbaniu spinu)

Periodyczność – $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{R}^*)$

gdzie $\mathbf{R}^* = m_1\mathbf{a}_1^* + m_2\mathbf{a}_2^* + m_3\mathbf{a}_3^*$ – wektor sieci odwrotnej

Zatem znajomość zależności $E_n(\mathbf{k})$ w obszarze prymitywnej komórki elementarnej sieci odwrotnej (powiększonej 2π razy) daje nam pełną informację o strukturze pasmowej.

Tradycyjnie wybieramy komórkę sieci odwrotnej w postaci komórki Wignera-Seitza. Jest to tzw. pierwsza strefa Brillouina.

e) Konstrukcja I strefy Brillouina

Przypomnijmy definicję komórki Wignera-Seitza:

Komórka Wignera-Seitza - zbiór punktów przestrzeni, których odległość od danego punktu sieci jest nie większa od odległości od wszystkich innych punktów sieci.

Jako środek komórki wybieramy punkt $\mathbf{k}=0$.

Dla każdego punktu sieci $\mathbf{G}=2\pi\mathbf{R}^*$ znajdujemy płaszczyznę oddzielającą punkty znajdujące się bliżej punktu $\mathbf{k}=0$ niż punktu $\mathbf{G}$.

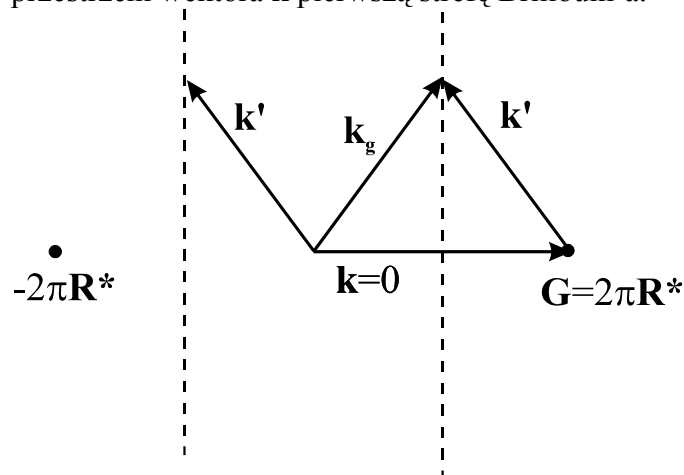
$\mathbf{k}_g$ – wektor z granicy strefy Brillouina.

Rzut tego wektora na wektor $\mathbf{G}$ jest równy połowie długości wektora $\mathbf{G}$.

Zatem wektory granicy strefy Brillouina spełniają:

$$\frac{\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{G}}{|\mathbf{G}|} = \frac{|\mathbf{G}|}{2}$$

Biorąc kolejne punkty sieci odwrotnej Bravais ($*2\pi$) z otoczenia punktu $\mathbf{k}=0$ konstruujemy w przestrzeni wektora $\mathbf{k}$ pierwszą strefę Brillouin'a.



Wektory granicy strefy spełniają:

$$2\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{G} = G^2$$

$$G^2 - 2\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{G} = 0$$

$$G^2 - 2\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{G} + \mathbf{k}_g^2 = \mathbf{k}_g^2$$

$$(\mathbf{k}_g - \mathbf{G})^2 = \mathbf{k}_g^2$$

Zdefiniujemy $\mathbf{k}' = \mathbf{k}_g - \mathbf{G}$

Wektor $\mathbf{k}'$ wyznacza nam punkt przeciwległej granicy strefy odpowiadający punktowi $\mathbf{k}_g$.

Wektory $\mathbf{k}$ i $\mathbf{k}'$ odpowiadają dwóm równoważnym punktom z granicy I strefy Brillouin'a.

$$E_n(\mathbf{k}_g) = E_n(\mathbf{k}')$$

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$$

$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ - warunek dyfrakcji Laue'go

Stany z granicy I strefy Brillouin'a odpowiadają elektronowym falom stojącym

Przykłady

1) sieć kubiczna

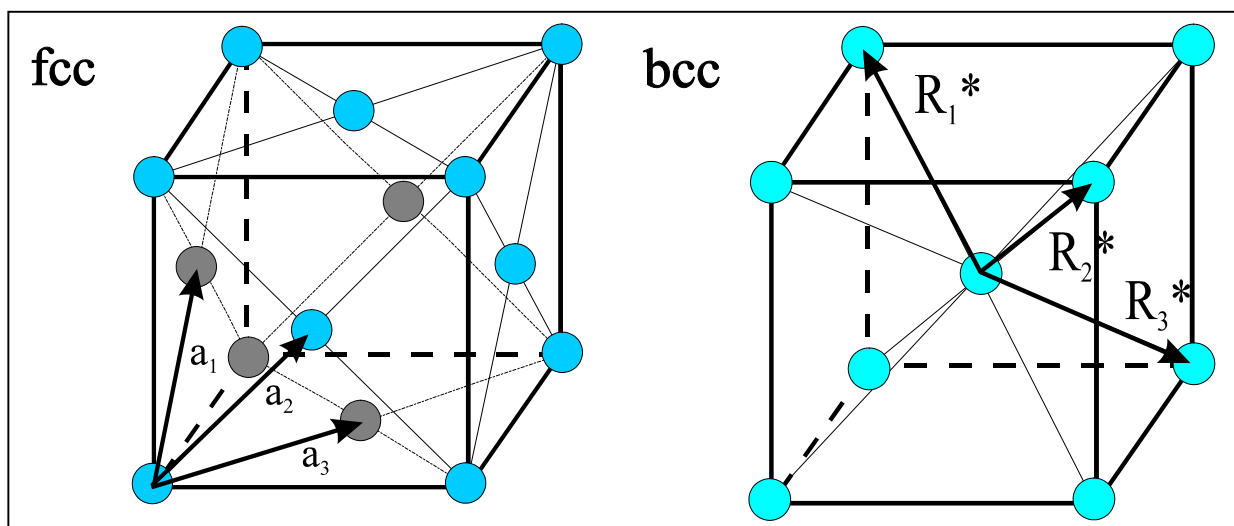
Wektory prymitywne sieci prostej wybieramy w kierunkach typu [001], stała sieci – a .

Wektory sieci odwrotnej:

$$\mathbf{R}_1^* = \left(\frac{1}{a}, 0, 0\right); \mathbf{R}_2^* = \left(0, \frac{1}{a}, 0\right); \mathbf{R}_3^* = \left(0, 0, \frac{1}{a}\right)$$

Pierwszą strefę Brillouin'a stanowi sześcian o boku $\frac{2\pi}{a}$; punkt $\mathbf{k}=0$ znajduje się w środku sześcianu.

2) sieć kubiczna płasko centrowana



Komórka elementarna – sześcian o boku a

Wybieramy wektory prymitywne postaci:

$$\mathbf{a}_1 = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right); \mathbf{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right); \mathbf{a}_3 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right);$$

Wyznamy wektory sieci odwrotnej:

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \cdot \left(-\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}\right) = \frac{a^3}{4}$$

$$\mathbf{R}_1^* = \frac{1}{a}(-1, 1, 1); \mathbf{R}_2^* = \frac{1}{a}(1, -1, 1); \mathbf{R}_3^* = \frac{1}{a}(1, 1, -1);$$

Siecią odwrotną do sieci FCC jest sieć BCC

Wyznamy kształt I strefy Brillouin'a.

Najbliższe węzły znajdują się na kierunkach typu $[111]$ w odległości $\frac{\sqrt{3}}{a}$.

Odpowiadające im wektory wyznaczają płaszczyzny (prostopadłe do nich) będące granicami strefy Brillouin'a. Tworzą one ośmiościan foremny.

Kolejne atomy znajdują się na kierunkach typu $[100]$ w odległości $\frac{1}{a}$. Odpowiadające

im płaszczyzny tworzą sześcian.

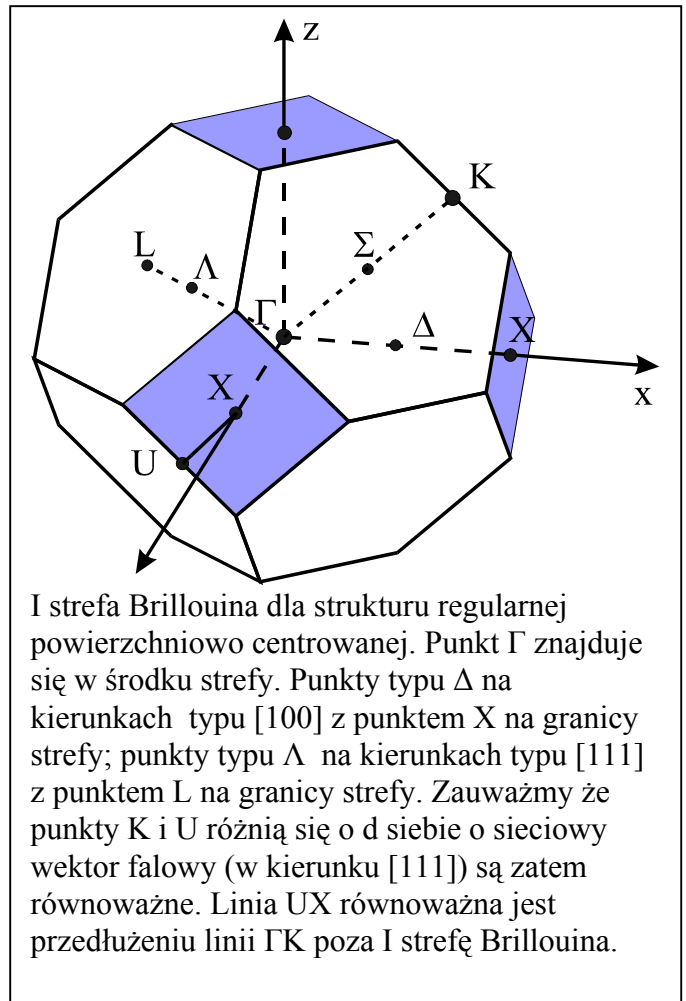
Pierwsza strefa Brillouin'a – czternastościan – wynik przenikania ośmiościanu i sześcianu.

8. Stany elektronowe atomowe a stany w kryształach:

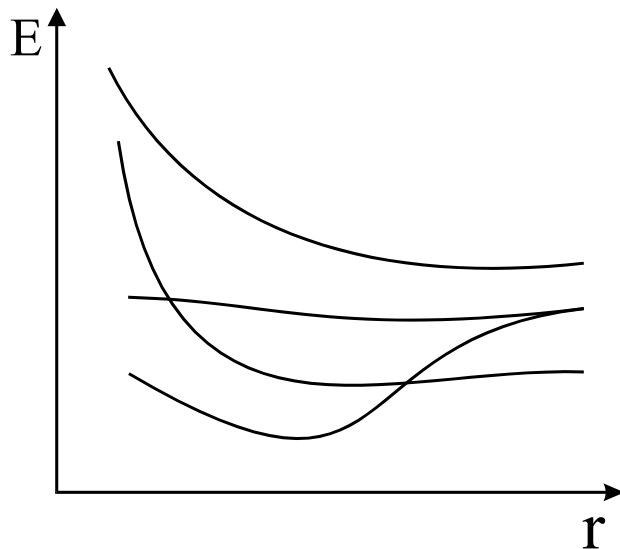
Stany atomowe klasyfikowane są poprzez przynależność do kolejnych powłok elektronowych: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d ...

W kryształach stany te ulegają modyfikacji wskutek wzajemnego oddziaływania (patrz dodatek „Metoda ciasnego wiązania” str. 71). Powoduje to następujące zmiany:

- Energia poszczególnych stanów może ulec zmianie.
- Degeneracja stanów niższa niż w atomie – rozszczepienia w polu o symetrii grupy punktowej.
- Pewne właściwości zostają zachowane i mówimy o stanach o symetrii „s”, „p”, „d” ... sens – transformują się tak jak stany atomowe o danej symetrii.
- Mówienie o „genetyce” stanów w pasmowych w z konkretnych stanów atomowych w kryształach ma ograniczony charakter – silne domieszki innych stanów np. stanów d do stanów p.
- Poziomy mogą krzyżować się – inny porządek w kryształach niż w atomach.



I strefa Brillouina dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Punkt Γ znajduje się w środku strefy. Punkty typu Δ na kierunkach typu $[100]$ z punktem X na granicy strefy; punkty typu Λ na kierunkach typu $[111]$ z punktem L na granicy strefy. Zauważmy że punkty K i U różnią się o d siebie o sieciowy wektor falowy (w kierunku $[111]$) są zatem równoważne. Linia UX równoważna jest przedłużeniu linii ΓK poza I strefę Brillouina.



9. Struktura pasmowa typowych półprzewodników.

a) Półprzewodniki grupy IV i związki półprzewodnikowe

Typowa struktura wierzchołka pasma walencyjnego

W półprzewodnikach grupy IV (Ge, Si,) i związkach półprzewodnikowych grup $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, InSb, GaP, GaN) i $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe, CdS) maksimum pasma walencyjnego znajduje się w punkcie Γ i jest zbudowane głównie ze stanów typu p anionu. 6-cio krotna degeneracja ulega zniesieniu wskutek oddziaływania spin-orbita (więcej na ten temat będzie dalej). Dla półprzewodników krystalizujących w strukturze wurcytu (GaN, CdS, CdSe) występuje dodatkowe rozszczepienie pasma walencyjnego wynikającego z symetrii osiowej tych kryształów, tzw. oddziaływanie pola krystalicznego (crystal field)

Pasmo przewodnictwa:

German – 4 równoważne minima w punktach L strefy Brillouina (takich punktów jest osiem ale przeciwległe pary są różniące się o wektor sieci odwrotnej).

Krzem – 6 równoważnych minimów w punktach typu Δ w pobliżu punktów X

Półprzewodniki grup $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, InSb, GaN) i $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe, CdS) – minimum w punkcie Γ .

b) Stopy półprzewodnikowe (kryształy mieszane).

Przykład $Ga_{1-x}Al_xAs$ – kryształ mieszany $x \cdot (AlAs) + (1-x) \cdot GaAs$

W podsieci kationowej mamy losowo rozłożone atomy Ga i Al.

Nie ma symetrii translacji.

Przybliżenie kryształu wirtualnego (VCA – virtual crystal approximation):

Do opisu, w pierwszym przybliżeniu stosujemy ”potencjał uśredniony”

$$V(\vec{r}) = x \cdot V_{AlAs}(\vec{r}) + (1-x) \cdot V_{GaAs}(\vec{r})$$

Różnicę pomiędzy prawdziwym potencjałem ciasnego potencjałem „wirtualnym” (potencjał stopowy) uwzględniamy w rachunku zaburzeń.

10. Kwazicząstki w ciele stałym

a) Warunki periodyczności Born-Karmana

- Kryształ nieskończony $\Rightarrow$ twierdzenie Blocha $\Rightarrow$ struktura pasmowa kryształu

- Kryształ nieskończony $\Rightarrow$ nieskończona ilość stanów, kłopot z normalizacją funkcji falowej.

- Kryształ skończony $\Rightarrow$ możemy wprowadzić warunki brzegowe – funkcja falowa znika na końcach kryształu $\Rightarrow$ fale stojące – trudności z opisem dynamiki na falach stojących.
- W realnych kryształach droga swobodna elektronu jest mała w porównaniu z rozmiarami kryształu
- Szukamy takiego podejścia, które dla kryształu skończonego (skończona ilość stanów) zapewni warunek periodyczności (prawidłowy opis struktury pasmowej).

W jednowymiarowej sieci – zamknięcie łańcucha w pierścień – zapewniona i periodyczność i skończona ilość stanów.

W dwuwymiarowej sieci – dwuwymiarowy torus (powierzchnia pierścienia)

Równoważne jest to periodyczności z dużym okresem L .

Dla przestrzeni trójwymiarowej wprowadzamy dodatkowe warunki brzegowe jakie mają spełniać funkcje falowe.

Warunki periodyczności Borna-Karmana

$$\Psi(\mathbf{r} + L_j \mathbf{a}_j) = \Psi(\mathbf{r}) ; j = 1, 2, 3$$

L_j – liczby całkowite (w ogólności różne)

Zatem funkcja Blocha musi spełniać:

$$u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = u_k(\mathbf{r} + L_j \mathbf{a}_j) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}L_j \mathbf{a}_j} = u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}L_j \mathbf{a}_j} \quad \text{dla } j = 1, 2, 3$$

co prowadzi do $e^{i\mathbf{k}L_j \mathbf{a}_j} = 1$ dla $j = 1, 2, 3$

czyli wektor $\mathbf{k}$ musi spełniać:

$$\mathbf{k} \mathbf{a}_j = 2\pi \frac{n_j}{L_j} ; \text{ gdzie } n_j - \text{całkowite, dla } j = 1, 2, 3$$

Jeżeli wektor $\mathbf{k}$ rozłożymy na składowe używając jako bazy wektorów jednostkowych sieci odwrotnej, to

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{a}_1^* + k_2 \mathbf{a}_2^* + k_3 \mathbf{a}_3^*$$

z definicji tych wektorów ($\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$) wynika że:

$$\mathbf{k} \mathbf{a}_j = k_j \text{ zatem}$$

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi n_1}{L_1} \mathbf{a}_1^* + \frac{2\pi n_2}{L_2} \mathbf{a}_2^* + \frac{2\pi n_3}{L_3} \mathbf{a}_3^*$$

Zatem dozwolone stany $\mathbf{k}$ stanowią dyskretną sieć punktów rozłożonych równomiernie w przestrzeni wektora falowego – stała gęstość stanów. Komórkę elementarną sieci odwrotnej (powiększoną 2π razy w każdym kierunku) wypełnia $L_1 \cdot L_2 \cdot L_3$ takich punktów - liczba stanów w paśmie.

b) Gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego $\mathbf{k}$

W obszarze kryształu wyznaczonym warunkami brzegowymi Borna-Karmana znajduje się $L_1 \cdot L_2 \cdot L_3$ komórek elementarnych. Taka sama jest ilość stanów w pojedynczym paśmie. Zatem gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego jest stała i wynosi:

$$\rho(k) = \frac{L_1 \cdot L_2 \cdot L_3}{V'} , \text{ gdzie } V' - \text{objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej (x2\pi)}.$$

$$V' = (2\pi)^3 \mathbf{a}_1^* (\mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*)$$

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1} = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_{el}} , \mathbf{a}_2^* = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_{el}} , \mathbf{a}_3^* = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_{el}}$$

$$V' = (2\pi)^3 \mathbf{a}_1^* (\mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*) = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)]$$

Wykorzystując: $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$ mamy:

$$V' = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \{ \mathbf{a}_1 [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2] - \mathbf{a}_2 [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_1] \}$$

$$V' = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}}$$

Zatem gęstość stanów

$$\rho(k) = \frac{L_1 \cdot L_2 \cdot L_3}{V'} = \frac{L_1 \cdot L_2 \cdot L_3 V_{el}}{(2\pi)^3} = \frac{V_{kryszt.}}{(2\pi)^3}$$

Jeżeli liczymy gęstość stanów na jednostkową objętość to:

$$\rho(k) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

Gęstość stanów w przestrzeni wektora $\mathbf{k}$ jest wielkością stałą i niezależną od struktury. Analogicznie, dla układów o obniżonej wymiarowości, dla przestrzeni o wymiarze 1 i 2 otrzymamy:

$$\rho_{2D}(k) = \frac{1}{(2\pi)^2}, \quad \rho_{1D}(k) = \frac{1}{2\pi}$$

c) Efekty spinowe

Gęstość stanów przy zaniedbaniu dodatkowego stopnia swobody - spinu

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

Jeżeli uwzględnimy spin to stanów jest dwa razy więcej.
zatem :

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3} = \frac{1}{4\pi^3}$$

Funkcja falowa zależy od zmiennych: przestrzennej - $\mathbf{r}$ i spinowej - σ

Jeśli nie ma sprzężenia między $\mathbf{r}$ i σ :

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r}) \chi(\sigma)$$

W rzeczywistości istnieje sprzężenie spin-orbita i równanie Schrödingera przyjmuje przybliżoną postać (z rozwinięcia równania Diraca):

$$(H + H_{so})\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = E \Psi(\mathbf{r}, \sigma)$$

gdzie H_{so} - człon typu relatywistycznego, poprawki do energii $\sim 1/c^2$.

$$H_{so} = \frac{\hbar^2}{(2mc)^2} \boldsymbol{\sigma} [\nabla V \times \mathbf{p}]$$

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

W ciele stałym poprawki te okazują się być bardzo istotne:

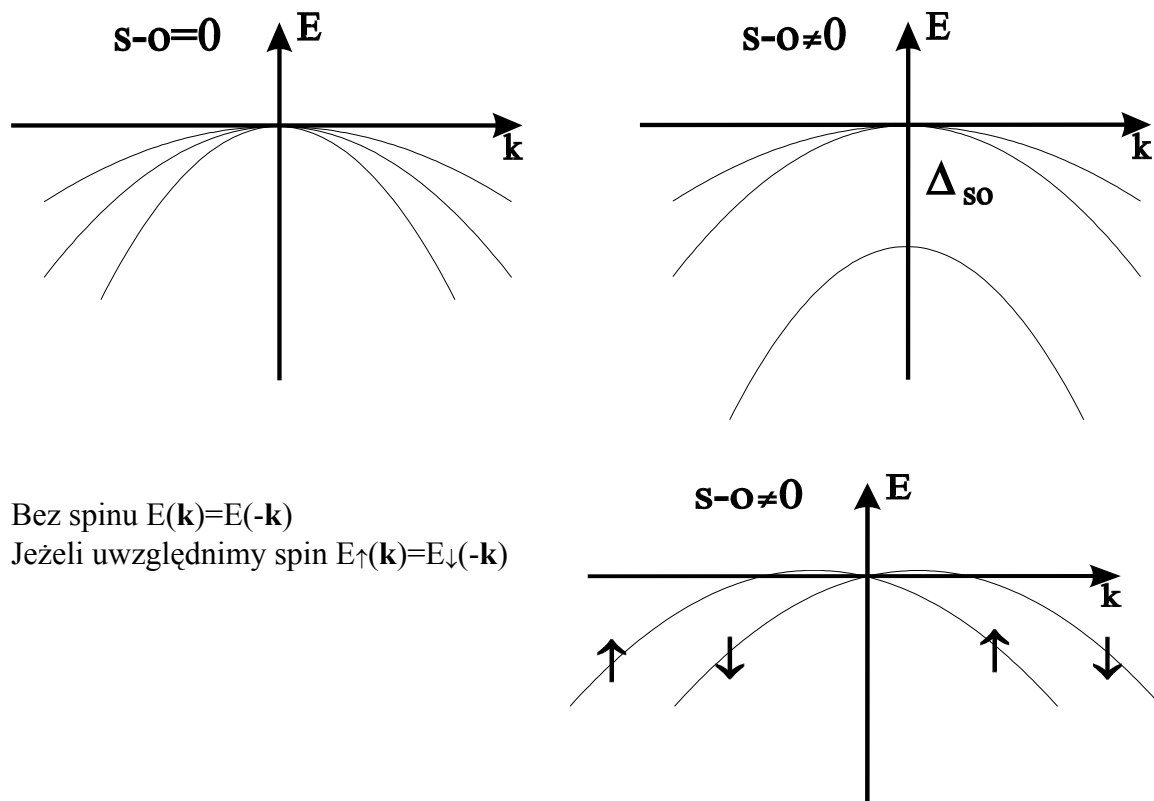
dla dowolnego $\mathbf{k}$ stany $\uparrow$ i $\downarrow$ będą w ogólności różne

znosi degenerację niektórych stanów

proporcjonalne do ∇V - duży dla ciężkich jonów; np. dla Te większy niż dla Se czy S, dla Si mniejszy niż dla Ge

Jeśli stan jest o symetrii S tzn. $L=0$ nie ma rozszczepienia so . Dla stanów P ($L=1$) występuje rozszczepienie na stany o $J=3/2$ i $J=1/2$.

W przypadku Ge, Si i związków półprzewodnikowych III-V czy II-VI pasmo walencyjne zbudowane głównie ze stanów atomowych P atomów V lub VI grupy. Pasmo ulega rozszczepieniu na skutek oddziaływania so .



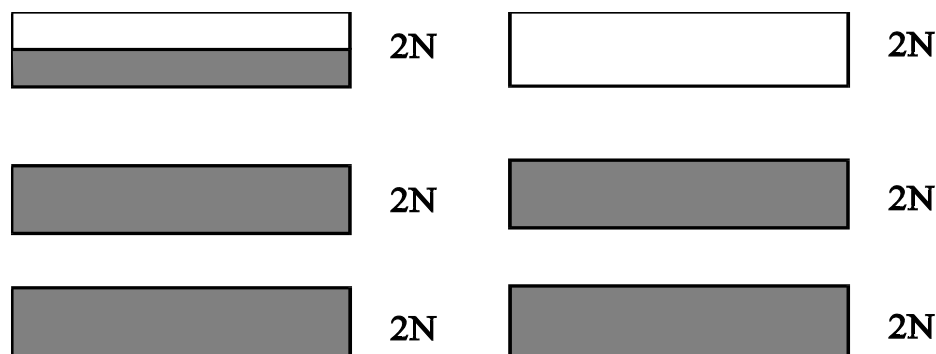
Bez spinu $E(\mathbf{k})=E(-\mathbf{k})$

Jeżeli uwzględnimy spin $E_{\uparrow}(\mathbf{k})=E_{\downarrow}(-\mathbf{k})$

d) Klasyfikacja metali i niemetałów a struktura elektronowa

Bez uwzględnienia spinu - jeśli jest N komórek elementarnych to każdemu stanowi atomowemu odpowiada N miejsc na elektrony.

Jeśli uwzględnić spin to mamy $2N$ miejsc w każdym z pasm.



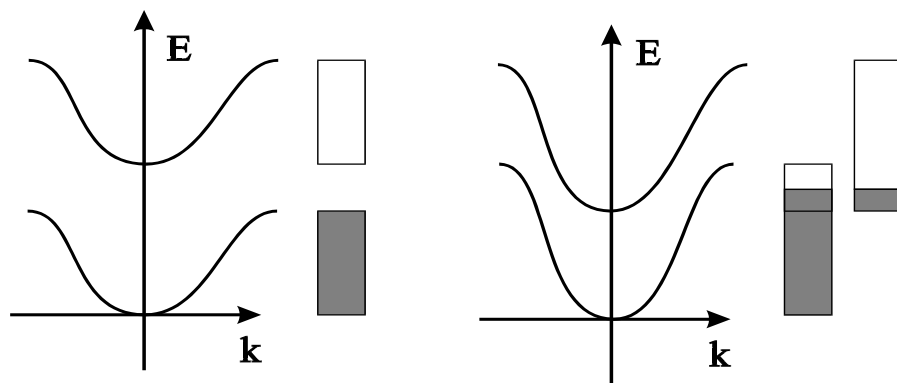
Jeśli na komórkę przypada nieparzysta ilość elektronów to mamy metal. Oprócz pasm całkowicie wypełnionych mamy pasmo wypełnione częściowo. Wystarczy dowolnie mała energia do przeniesienia elektronu do wyższego stanu energetycznego.

Jeśli na komórkę przypada parzysta ilość elektronów i pasma nie zachodzą na siebie to mamy niemetal. W $T=0$ mamy pasma całkowicie wypełnione i całkowicie puste. Niemetale dzielimy

na izolatory i półprzewodniki w zależności od wielkości przerwy energetycznej oddzielającej najwyższe pasmo całkowicie wypełnione od pierwszego pustego. Granica ta jest umowna (ok. 5eV).

Czasami dla parzystej liczby elektronów przypadających na komórkę elementarną mamy przypadek zachodzenia pasm na siebie. Wtedy mamy metal. Np. metale II grupy.

Tej samej wartości energii E odpowiadają elektrony z dwu różnych pasm (różne masy efektywne i prędkości).



Aby stwierdzić czy w danym przypadku mamy metal czy niemetal trzeba określić:
 ilość atomów na komórkę elementarną
 strukturę pasmową tzn. zależność $E(\mathbf{k})$
 czy pasma zachodzą na siebie czy nie.

e) Własności pasm całkowicie wypełnionych

Aby określić wkład wszystkich elektronów z danego pasma do danej wielkości fizycznej $f(\mathbf{k})$ (np. pęd, prędkość) lub jej wartość średnią, musimy liczyć sumy po ok. 10^{22} wektorach strefy Brillouin'a (całkowita liczba stanów odpowiada liczbie atomów).

$$\langle f \rangle = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \int_{SB} f(\mathbf{k}) \rho(\mathbf{k}) d_3\mathbf{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{SB} f(\mathbf{k}) d_3\mathbf{k}$$

Sumaryczny pseudopęd

$$\langle \hbar \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{k}'} \hbar \mathbf{k}' = 0$$

Powyższa całka po strefie Brillouine'a znika ze względu na nieparzystość $\mathbf{k}$.

Dla $f(\mathbf{r})$ -funkcji okresowej dla sieci Bravais mamy:

$$I(\mathbf{r}') := \int_{\Omega} d_3\mathbf{r} f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \text{const}$$

gdzie Ω - komórka elementarna

$$0 = \nabla' I(\mathbf{r}') := \int_{\Omega} d_3\mathbf{r} \nabla' f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_{\Omega} d_3\mathbf{r} \nabla f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

$$0 = \nabla'^2 I(\mathbf{r}') := \int_{\Omega} d_3\mathbf{r} \nabla'^2 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_{\Omega} d_3\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

tzn. że w szczególności dla $\mathbf{r}' = 0$, dla funkcji okresowej $f(\mathbf{r})$ mamy:

$$\int_{\Omega} d_3\mathbf{r} \nabla f(\mathbf{r}) = 0$$

$$\int_{\Omega} d_3\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) = 0$$

$E(\mathbf{k})$ jest okresowe w sieci odwrotnej.

Zatem :

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int_{SB} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) d_3\mathbf{k} = 0$$

$$\langle \overline{\mathbf{m}}^{-1} \rangle = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^2} \int_{SB} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) d_3\mathbf{k} = 0$$

Całkowity prąd:

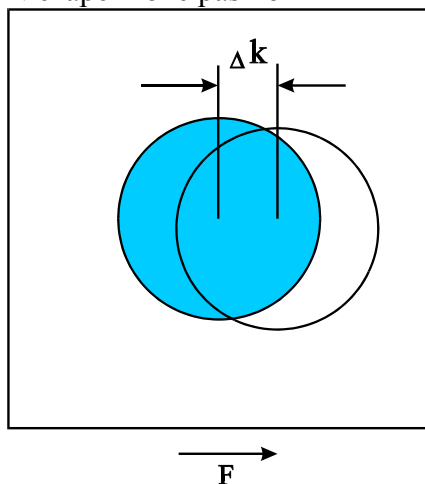
$$\langle j \rangle = -e \sum_{i=1}^{2N} \mathbf{v}_i = -e \langle \mathbf{v} \rangle = 0$$

Przyspieszenie:

$$\langle \dot{\mathbf{v}} \rangle = \langle \overline{\mathbf{m}}^{-1} \mathbf{F} \rangle = \langle \overline{\mathbf{m}}^{-1} \rangle \mathbf{F} = 0$$

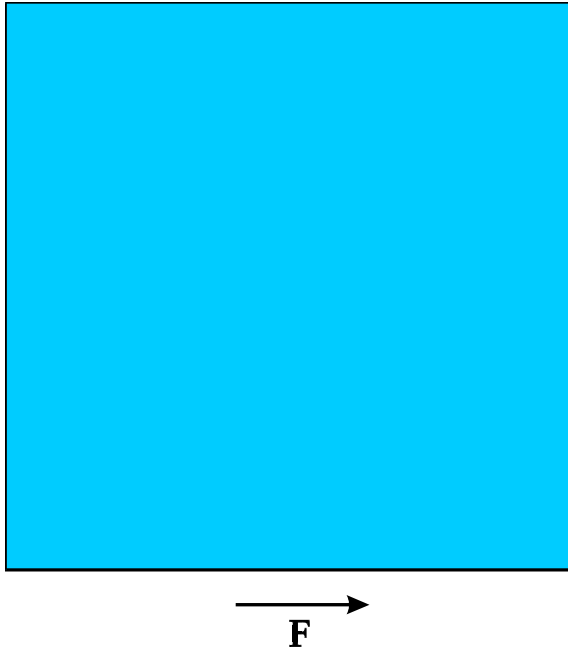
elektrony całkowicie wypełnionego pasma nie mogą uzyskać dodatkowego pędu.

Niezapełnione pasmo



rozkład elektronów pod wpływem zaburzenia (np. pola elektrycznego) ulega zmianie. Całkowity pęd ulega zmianie

Zapełnione pasmo.



każdy elektron pod wpływem zaburzenia „dochodzący” do granicy strefy „przeskakuje” na drugą powierzchnię. Sumarycznie nic się nie zmienia.
 $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$

Wpływ zajętych pasm można zaniedbać w wielu rozważaniach np. dynamiki (transport)

elektrony w kryształach $\Rightarrow$ zajęte pasma + niezajęte pasma

$\Downarrow$
nie mają wpływu

f) Pojęcie i własności dziury

Jeśli z zajętego pasma zabrać jeden elektron to zostaje pasmo zajęte $2N-1$ elektronami.

Dla opisu sumarycznych właściwości tych $2N-1$ elektronów wprowadzamy pojęcie nowej kwazicząstki - dziury.

Jeśli $f(\mathbf{k})$ pewna wielkość fizyczna charakteryzująca elektron o wektorze falowym $\mathbf{k}$ to wartość tej wielkości dla dziury:

$$f_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} f(\mathbf{k}_i) \quad - \text{ dla pasma w którym brakuje elektronu w stanie } j$$

Wektor falowy dziury:

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

Prędkość dziury:

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

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

Masa efektywna dziury:

$$m_d(\mathbf{k}) = -m_e(\mathbf{k})$$

(W przybliżeniach jakie stosujemy nie zależy czy $\mathbf{k}_e$ czy $\mathbf{k}_d$)

W polu elektrycznym $\mathbf{E}$:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}}_d = -\hbar \dot{\mathbf{k}}_e = +e\vec{E} \quad - \text{ z równania Newtona}$$

Zatem ładunek dziury jest dodatni.

Dla wszystkich elektronów w paśmie:

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} E_e(\mathbf{k})$$

Energia dziury:

$$E_d = E_0 - E_e(\mathbf{k})$$

Jeśli energia brakującego elektronu rośnie to energia dziury maleje.

Energia elektronu w paśmie walencyjnym, liczona od dna pasma przewodnictwa:

$$E_e = -E_G - \frac{\hbar^2 k^2}{2|m_e^*|}$$

Zatem:

$$E_d = E_0 + E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*}$$

E_0 można pominąć (przeskalowanie energii).

$$E_d = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*} \quad (m_d^* > 0)$$

masa dziury na wierzchołku pasma jest dodatnia (elektronu ujemna).

Jeśli interesuje nas tylko pasmo walencyjne, wygodnie jest operować językiem dziur.

$$\mathbf{v}_d = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}_d)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}}_d = e \vec{E}$$

A energia dziury w paśmie: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d}$

Dziura jest fermionem.

W transporcie liczy się wkład zarówno od elektronów jak i dziur. Stosujemy wtedy model dwunośnikowy, np. w sytuacji przekrywających się pasm (Bi).

Jeśli w danym zjawisku biorą udział i elektrony i dziury trzeba uwzględnić oba pasma.

g) Gęstość stanów dla pasma parabolicznego w przestrzeni jedno-, dwu-, i trój-wymiarowej

Wyznamy gęstość $\rho(E)$ dla pasma parabolicznego

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

Niech $N(E)$ liczba stanów o energii $E' < E$.

$$N(E) = \int_0^E \rho(E') dE'$$

Gęstość stanów $\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}$

D=1	D=2	D=3
$N(E) = 2k(E)\rho_k$ $= k(E)\frac{2 \cdot 2}{2\pi}$	$N(E) = \pi[k(E)]^2 \rho_k$ $= \pi[k(E)]^2 \frac{2}{(2\pi)^2}$	$N(E) = \frac{4}{3}\pi[k(E)]^3 \rho_k$ $= \frac{4}{3}\pi[k(E)]^3 \frac{2}{(2\pi)^3}$
$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$		
$k = \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$k^2 = \frac{2m^* E}{\hbar^2}$	$k^3 = \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$
$N(E) = \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{4}{2\pi}$	$N(E) = \pi \frac{2m^* E}{\hbar^2} \frac{2}{(2\pi)^2}$	$N(E) = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{(2\pi)^3}$
$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$	$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \frac{m^*}{\hbar^2} \text{ dla } E > 0$	$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$
(ważne!!)		

11. Obsadzenie stanów elektronowych

a) Statystyka elektronów w kryształach

Dotychczas rozważaliśmy sytuację odpowiadającą temperaturze $T=0$. Elektrony obsadzały stany o najniższej energii. Układ osiągał stan odpowiadający minimum energii wewnętrznej. Dla $T \neq 0$ w stanie równowagi termodynamicznej (dla $V=\text{const}$, $N=\text{const}$) minimalna nie jest energia całkowita układu U a energia swobodna

$F=U-TS$, gdzie S – entropia układu.

Możliwe jest obsadzenie stanów o wyższej energii.

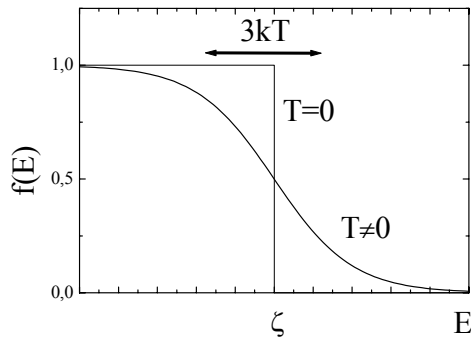
W sytuacji równowagi termodynamicznej prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu zależy tylko od energii tego stanu i temperatury.

Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

Elektrony są fermionami, zatem podporządkowane są statystyce Fermiego-Diraca. Jeżeli układ jest w równowadze termodynamicznej to prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu o energii E wynosi:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)} + 1};$$

gdzie: ζ - potencjał chemiczny, inaczej – energia Fermiego



Właściwości rozkładu Fermiego:

- $0 \leq f(E) \leq 1$
- $f(\zeta) = 0.5$ – prawdopodobieństwo obsadzenia stanu o energii równej energii Fermiego
- dla $T=0$ – rozkład schodkowy.
- dla $T \neq 0$ – „rozmycie” schodka rzędu $3kT$
- $1-f(E)$ – prawdopodobieństwo że stan jest nieobsadzony

Jeżeli w paśmie jest n elektronów to

$$n = \sum_i f(E_i) = \int_{\text{pasmo}} f(E(\mathbf{k})) \rho(\mathbf{k}) d_3k = \int_{\text{pasmo}} f(E) \rho(E) dE$$

Całkę po d_3k możemy zastąpić całką jednowymiarową po energii.

b) Statystyka elektronów i dziur w niezdegenerowanych półprzewodnikach

Rozważmy przypadek półprzewodnika dla którego znaczącym źródłem swobodnych elektronów i dziur jest mechanizm aktywacji termicznej przez przerwę energetyczną.

Zakładamy że $E_G \gg k_B T$

Zatem możemy oczekiwać że ζ znajduje się gdzieś w pobliżu połowy przerwy energetycznej.

Wybermy zero skali energetycznej w środku przerwy.

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanów przez elektrony opisana jest rozkładem Fermiego-Diraca:

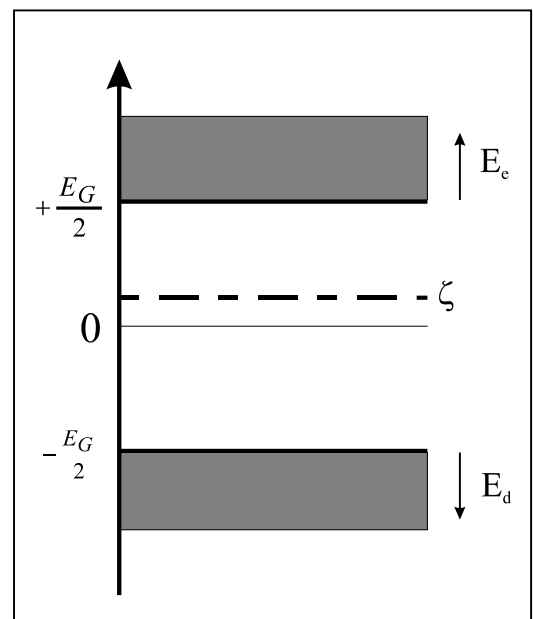
$$f_e = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\zeta}{k_B T}}}$$

Funkcja rozkładu dziur:

$$f_d = 1 - f_e = \frac{e^{\frac{E-\zeta}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{E-\zeta}{k_B T}}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\zeta}{k_B T}}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{-E+\zeta}{k_B T}}}$$

Pamiętając, o tym że dla dziur energię liczymy z przeciwnym znakiem widzimy, że dla dziur - energia Fermiego, liczona względem środka przerwy energetycznej, zmienia znak.

Wprowadźmy oddzielne skale energetyczne, liczone od dna pasm: E_e dla elektronów i E_d dla dziur.



Dla elektronów:

$$E = \frac{E_G}{2} + E_e$$

dla dziur:

$$E = -\frac{E_G}{2} - E_d$$

Wtedy:

$$f_e = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_G}{2k_B T} + \frac{E_e}{k_B T} - \frac{\zeta}{k_B T}}}$$

$$f_d = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_G}{2k_B T} + \frac{E_d}{k_B T} + \frac{\zeta}{k_B T}}}$$

Jeżeli $\frac{E_G}{2k_B T} \gg 1$ można zaniedbać 1 w mianownikach:

$$f_e = e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} e^{-\frac{E_e}{k_B T}} e^{\frac{\zeta}{k_B T}} = e^{-\frac{\varepsilon_G}{2}} e^{-\varepsilon_e} e^{\eta}$$

$$\text{gdzie: } \varepsilon_G = \frac{E_G}{k_B T}, \quad \varepsilon_e = \frac{E_e}{k_B T}, \quad \eta = \frac{\zeta}{k_B T}$$

Podobnie dla dziur

$$f_d = e^{-\frac{\varepsilon_G}{2}} e^{-\varepsilon_d} e^{-\eta}$$

$$\text{gdzie } \varepsilon_d = \frac{E_d}{k_B T}$$

W takim przybliżeniu elektrony i dziury opisane są rozkładem Boltzmana.

Koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa:

$$n = \int_{p.przew.} f_e(E) \rho_e(E) dE$$

dla dziur

$$p = \int_{p.walenc.} f_d(E) \rho_d(E) dE$$

Całki możemy rozszerzyć do nieskończoności ze względu na szybki zanik funkcji wykładniczej.

Dla pasm sferycznych parabolicznych:

$$n = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_G}{2}} e^{\eta} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

$$\text{po podstawieniu } x = \frac{E}{k_B T}$$

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_G}{2}} e^{\eta} \underbrace{\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

Zatem:

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_G}{2}} e^{\eta}$$

Analogicznie dla dziur:

$$p = 2 \left(\frac{m_d^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_G}{2}} e^{-\eta}$$

Lub inaczej zapisując w postaci rozkładu Boltzmana dla dyskretnego poziomu:

$$n = N_c(T) e^{\frac{-(E_c - \zeta)}{k_B T}}$$

$$p = P_v(T) e^{\frac{-(\zeta - E_v)}{k_B T}}$$

gdzie w wykładniku mamy odległość energetyczną dna danego pasma od energii Fermiego. N_c i P_v – efektywna gęstość stanów w paśmie:

$$N_c(T) = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$P_v(T) = 2 \left(\frac{m_d^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Powyższe wzory są prawdziwe zawsze (przy spełnieniu założeń gazu nie zdegenerowanego) niezależnie od tego czy mamy stany domieszkowe czy nie.

c) Przypadek samoistny

Źródłem elektronów w paśmie przewodnictwa jest wyłącznie pasmo walencyjne

$$n = p = n_s$$

$$\frac{n}{p} = 1 = \left(\frac{m_e^*}{m_d^*} \right)^{3/2} e^{2\eta_s}$$

$$\eta_s = \frac{3}{4} \ln \left(\frac{m_d^*}{m_e^*} \right)$$

Otrzymujemy warunek na energię Fermiego (liczoną względem środka przerwy energetycznej):

$$\zeta_s = \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_d^*}{m_e^*} \right)$$

Ponieważ zazwyczaj $m_d^* > m_e^*$ zatem $\zeta > 0$

Możemy wyznaczyć:

$$n_s = \sqrt{n \cdot p} = 2 \left(\frac{\sqrt{m_e^* m_d^*} k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2kT}}$$

W przypadku samoistnym koncentracja nośników jest w dobrym przybliżeniu zależy wykładniczo od $1/kT$. (Ściślej - $n_s \cdot T^{-3/2}$)

W ogólnym przypadku ($n \neq p$) korzystając z wzoru na koncentrację samoistną można zapisać:

$$n = n_s e^{\eta - \eta_s}$$

$$p = n_s e^{-(\eta - \eta_s)}$$

Należy pamiętać że zarówno n_s jak i η_s są funkcją temperatury.

Z powyższego widać, że dla gazu elektronowego niezdegenerowanego w półprzewodnikach zawsze jest spełnione:

$$n \cdot p = n_s^2$$

Koncentracja samoistna typowych półprzewodników

$E_g \setminus T$	77K	300K	1200K	materiał
0,25eV	10^9 cm^{-3}	10^{16} cm^{-3}	10^{18} cm^{-3}	InSb PbSe
1eV	-	10^{10} cm^{-3}	10^{17} cm^{-3}	Ge, Si, GaAs
4eV	-	-	10^{11} cm^{-3}	ZnS, SiC, GaN, ZnO, C (diament)

W powyższej tabelce wartości poniżej 10^{10} cm^{-3} nie mają sensu gdyż koncentracja zanieczyszczeń, a co za tym idzie koncentracja wynikająca z nieintencjonalnego domieszkowania jest większa.

Dla krzemu $1 \text{ cm}^3 \rightarrow 10^{23}$ atomów

koncentracja zanieczyszczeń - 10^{10} cm^{-3}

Domieszkowanie o koncentracji 10^{16} cm^{-3} (1 obcy atom na 10^7) zmienia w sposób istotny własności krzemu.

np. domieszkowanie fosforem (P – V grupa) $\rightarrow$ materiał typu n

domieszkowanie borem (B – III grupa) $\rightarrow$ materiał typu p

Widać że wartość przerwy energetycznej nie jest wystarczającym kryterium na rozróżnienie półprzewodników i izolatorów, np. czysty Ge, Si i GaAs mają w temperaturze pokojowej bardzo niską koncentrację nośników co czyni je materiałami o właściwościach izolatorów. Lepsze kryterium – dla półprzewodników istnieje możliwość domieszkowania powodującego znaczące zmiany koncentracji i typu przewodnictwa (elektrony lub dziury)

12. Domieszki i defekty

W półprzewodnikach spotykamy szereg odstępstw od idealnej struktury kryształu. Należą do nich:

- defekty struktury kryształu, luki, atomy w położeniu międzywęzłowym, dyslokacje powstałe np. w procesie wzrostu.
- obce atomy wprowadzane intencjonalnie lub skutek zanieczyszczeń (poziom czystości)

Wskutek ich występowania pojawiają się między innymi:

- stany dozwolone w przerwie wzbronionej na skutek odstępstw od potencjału idealnej sieci
- ładunki przestrzenne w izolatorach
- ekranowanie przez swobodne nośniki

Stany domieszkowe dzielimy na:

- głębokie – potencjał krótkozasięgowy, zlokalizowany głównie w obszarze jednej komórki elementarnej – np. luka, domieszka izoelektronowa (o tej samej wartościowości co macierzysty atom np. N w InP).
- płytkie - głównie potencjał długozasięgowy – kulombowski.

a) Płytkie stany domieszkowe

- nazwa historyczna
- potencjał kulombowski
- np. obcy atom o wartościowości o 1 większej (mniejszej) niż atom podstawiany

Przykłady: atom V grupy w Ge lub Si, Si podstawiający Ga w GaAs.

Atom o wartościowości wyższej o jeden niż atom macierzysty staje się źródłem potencjału kulombowskiego zmodyfikowanego stałą dielektryczną kryształu, wywołanego dodatkowym protonem w jądrze. Dodatkowy elektron będący w paśmie przewodnictwa odczuwa ten potencjał. Jego stany są opisane równaniem masy efektywnej (patrz str. 27):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta + U(r) \right] \Phi(r) = E \Phi(r)$$

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

Energie wodoropodobnych stanów związanych:

$$E_n = -\frac{R_B^*}{n^2}$$

$$\text{gdzie } R_B^* = R_B \frac{1}{\epsilon_s} \left(\frac{m_e^*}{m} \right); \quad R_B = \frac{m e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

Energia wiązania dla stanu podstawowego

$$E_D = 13.6 \text{ eV} \frac{1}{\epsilon_s} \left(\frac{m_e^*}{m} \right)$$

Dla typowych półprzewodników $m_e^* \approx 0.1m$; $\epsilon_s \approx 10$, zatem energia wiązania dla stanu podstawowego jest rzędu milielektronowoltów.

Promień Bohra dla stanu podstawowego jest rzędu 100Å:

$$r_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m e^2} \epsilon_s \left(\frac{m}{m_e^*} \right) \approx 0.5 \text{ Å} \epsilon_s \left(\frac{m}{m_e^*} \right)$$

Stan podstawowy jest dwukrotnie zdegenerowany (spin).

Dla stanów akceptorowych sytuacja jest bardziej skomplikowana ze względu na degenerację pasma walencyjnego. W formalizmie masy efektywnej degeneracja stanu podstawowego jest taka sama jak degeneracja pasma walencyjnego dla $\mathbf{k}=0$.

b) Głębokie stany domieszkowe

- nazwa historyczna – energia wiązania większa niż dla stanów płytkich
- aktualnie zwraca się przede wszystkim uwagę na charakter potencjału wiążącego – bardziej zlokalizowany niż kulombowski
- nie działa przybliżenie masy efektywnej
- funkcja falowa zbudowana nie tylko z funkcji Blocha najbliższego pasma
- położenie energetyczne może być mylące

stany pułapkowe, centa rekombinacyjne

c) Obsadzenie poziomów domieszkowych w stanie równowagi termodynamicznej

ζ – potencjał chemiczny (energia Fermiego) – energia elektronów w rezerwuarze

Średnia liczba cząstek w układzie:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j - \zeta N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j - \zeta N_j)}}$$

gdzie:

N_j – liczba cząstek w stanie j

E_j – energia stanu j

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$e^{-\beta(E_j - \zeta N_j)}$ – prawdopodobieństwo (z dokładnością do unormowania) że układ znajdzie się w stanie j .

Przykłady:

1. Elektron swobodny w stanie o danym k i spinie

stan $|k, s\rangle$ o energii E ;

obsadzenie stanu (przeniesieniu elektronu z rezerwuaru na stan) - zmiana energii o $(E - \zeta)$

dwa możliwe stany układu:

$N_0=0, E_0=0$

$N_1=1, E_1=E$

$$\langle n \rangle = \frac{1 e^{-\beta(E - \zeta)}}{1 + e^{-\beta(E - \zeta)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(E - \zeta)}} = f$$

2. Elektron swobodny w stanie o danym k

stan $|k\rangle$ o energii E ;

cztery możliwe stany układu:

$N_0=0, E_0=0$

$N_1=1, E_1=E$ (spin $\uparrow$)

$N_2=1, E_2=E$ (spin $\downarrow$)

$N_3=2, E_3=2E$ (spin $\downarrow\uparrow$)

$$\langle n \rangle = \frac{e^{-\beta(E - \zeta)} + e^{-\beta(E - \zeta)} + 2 e^{-\beta(2E - 2\zeta)}}{1 + e^{-\beta(E - \zeta)} + e^{-\beta(E - \zeta)} + e^{-\beta(2E - 2\zeta)}} = 2 \frac{e^{-\beta(E - \zeta)} (1 + e^{-\beta(E - \zeta)})}{(1 + e^{-\beta(E - \zeta)})^2} = 2f$$

3. Stan podstawowy domieszki

(pomijamy stany wzbudzone!!!)

stan $|1s\rangle$ o energii E_D

Możliwe stany układu:

$N_0=0, E_0=0$

$N_1=1 (\downarrow), E_0=E_D$

$N_2=1 (\uparrow), E_0=E_D$

Stan z dwoma elektronami ma wyższą energię ze względu na oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami.

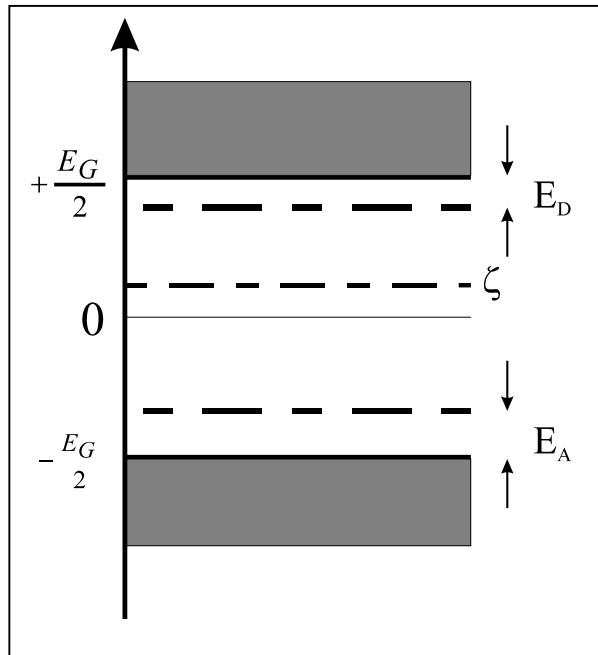
$$\langle n \rangle = \frac{e^{-\beta(E-\zeta)} + e^{-\beta(E-\zeta)}}{1 + e^{-\beta(E-\zeta)} + e^{-\beta(E-\zeta)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{\beta(E-\zeta)}}$$

W ogólności, dla stanu o degeneracji g , który może być obsadzony jednym elektronem:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e^{\beta(E-\zeta)}}$$

Dla koncentracji stanów donorowych N_D koncentracja donorów neutralnych

$$n_d = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} e^{\beta(E_D - \zeta)}}$$



d) Koncentracja nośników w półprzewodniku niesamoistnym

Rozważmy półprzewodnik, w którym:

N_A – koncentracja akceptorów

N_D – koncentracja donorów

p_A – koncentracja neutralnych akceptorów

n_D – koncentracja neutralnych donorów

n_c – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

p_v – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

Z warunku neutralności kryształu:

$$n_c + (N_A - p_A) = p_v + (N_D - n_D)$$

$$n_c + n_D = (N_D - N_A) + p_v + p_A$$

Gaz elektronowy (dziurowy) niezdegenerowany:

$$E_D - \zeta \gg k_B T, \quad \zeta - E_A \gg k_B T$$

Stąd:

$$n_D \ll N_D, \quad p_A \ll N_A$$

$$\begin{cases} \Delta n = n_c - p_v \approx N_D - N_A \\ n_c \cdot p_v = n_s^2 \end{cases}$$

Rozważmy przypadek $\Delta n > 0$ – półprzewodnik typu n.

$$n_c = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_s^2} + \Delta n \right\}$$

$$p_v = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_s^2} - \Delta n \right\}$$

Jeśli $\Delta n \gg n_s$ ($\sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dla Ge, Si, GaAs)

$n_c = \Delta n = N_D - N_A$ – wszystkie donory i akceptory zjonizowane, (N_A elektronów „spadło” na akceptory).

$$p_v = \frac{n_s^2}{N_D - N_A} = \frac{N_c(T)N_v(T)}{N_D - N_A} e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

Analogicznie dla półprzewodnika typu p $\Delta n < 0$

$$p_v = N_A - N_D$$

$$n_c = \frac{n_s^2}{N_A - N_D} = \frac{N_c(T)N_v(T)}{N_A - N_D} e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

Przykład:

Dla Si w 300K $n_s \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

Wprowadzamy $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ donorów (jeden na milion)

Oczywiście $n = N_D$

$$\text{Natomiast } p = \frac{n^2}{n} = 10^5 \text{ cm}^{-3}.$$

Pojęcie kompensacji

Należy zwrócić uwagę na rozróżnienie pomiędzy ilością swobodnych nośników a ilością centrów domieszkowych.

W wysokich temperaturach koncentracja nośników równa jest różnicy koncentracji donorów i akceptorów a koncentracja zjonizowanych centrów domieszkowych – sumie.

Stopień kompensacji – ważna ale trudna do zmierzenia wielkość:

$$\text{dla typu „n” - } k = \frac{N_A}{N_D}, \text{ dla typu „p” - } k = \frac{N_D}{N_A}.$$

Zakres niskich temperatur

e) Donor w izolatorze (Zakres niskich temperatur dla półprzewodnika)

Część domieszek - neutralna.

Dla uproszczenia zakładamy brak kompensacji $N_D \gg N_A$.

Dla $T=0$ – spodziewamy się że poziom Fermiego w połowie pomiędzy stanem donorowym i pasmem przewodnictwa.

$$p_v \ll N_D - N_A$$

Dla $T \neq 0$ korzystamy z rozkładu Boltzmana

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} e^{\frac{\zeta}{k_B T}} = A e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} e^{\frac{\zeta}{k_B T}}$$

Koncentracja elektronów równa jest koncentracji pustych miejsc na domieszkach.

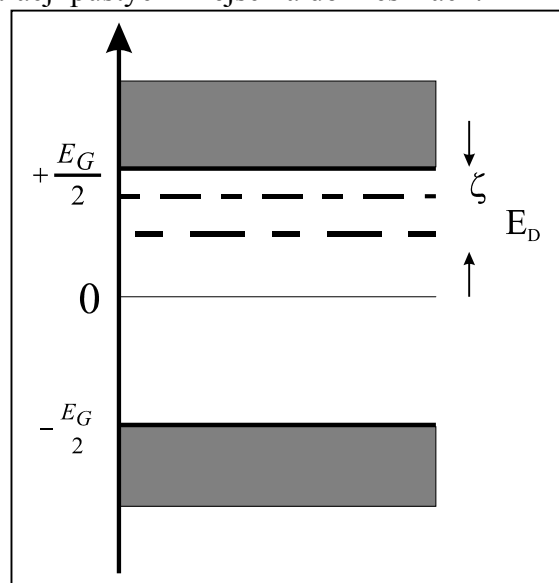
$$\begin{aligned} p_d &= N_D - \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} e^{\left(\frac{E_G}{2k_B T} - \frac{E_D}{k_B T} - \frac{\zeta}{k_B T} \right)}} \\ &= \frac{N_D}{2 e^{\left(\frac{E_G}{2k_B T} - \frac{E_D}{k_B T} - \frac{\zeta}{k_B T} \right)} + 1} \\ &\approx \frac{1}{2} N_D e^{\left(\frac{E_G}{2k_B T} - \frac{E_D}{k_B T} - \frac{\zeta}{k_B T} \right)} \end{aligned}$$

$$\text{jeżeli } E_D > k_B T \text{ i } \zeta > \frac{E_G}{2} - E_D$$

$$n = p_D$$

$$A e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} e^{\frac{\zeta}{k_B T}} = \frac{1}{2} N_D e^{\left(\frac{E_G}{2k_B T} - \frac{E_D}{k_B T} - \frac{\zeta}{k_B T} \right)}$$

$$e^{\frac{\zeta}{k_B T}} = \sqrt{\frac{N_D}{2A}} e^{\left(\frac{E_G}{2k_B T} - \frac{E_D}{2k_B T} \right)}$$



czyli $\zeta = \frac{E_G}{2} - \frac{E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_D}{2A}$

Czyli rzeczywiście dla $T=0$ poziom Fermiego w połowie pomiędzy pasmem przewodnictwa a stanem donorowym.

Koncentracja swobodnych elektronów:

$$n = \sqrt{\frac{AN_D}{2}} e^{-\frac{E_D}{2k_B T}} \quad (A - \text{słaba zależność od } T)$$

(Uwaga: Dla półprzewodników skompensowanych energia aktywacji termicznej wynosi E_D)

Tak opisany proces jonizacji domieszek w niskich temperaturach zachodzi gdy domieszki można traktować jako izolowane.

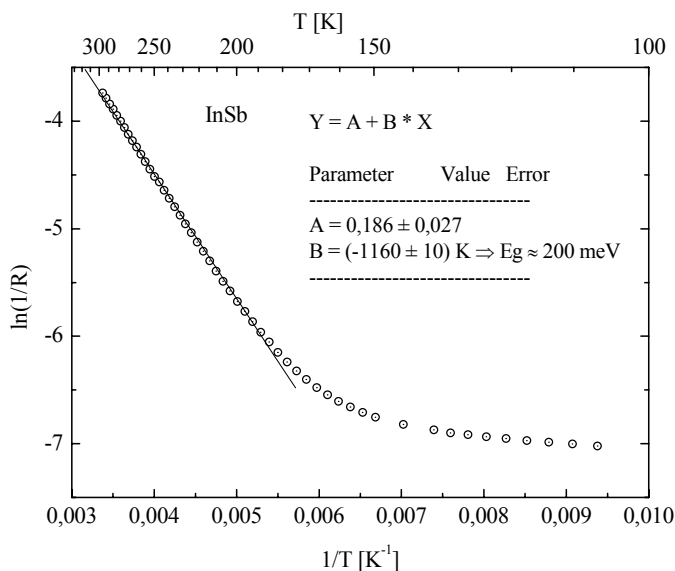
Dla większych koncentracji wraz z maleniem średnich odległości pomiędzy domieszkami istotne oddziaływanie między domieszkami + ekranowanie – powstawanie pasma domieszkowego.

Energia jonizacji maleje do zera – przejście Motta (fazowe) izolator – metal:

$$a_B^* \left(N_D^c \right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.24$$

Odróżnianie metalu od półprzewodnika badanie zależności $\ln(n)[1/T]$

Przykład: zależność oporu od temperatury dla InSb



Zakładając, że w pierwszym przybliżeniu przewodnictwo półprzewodnika jest wprost proporcjonalny do koncentracji nośników, możemy oszacować jego przerwę energetyczną.

13. Transport elektronowy(dziurowy) w kryształach

a) Mechanizmy rozpraszania

Dotychczas – idealny kryształ, stany określone numerem pasma i wektorem falowym.

Wprowadzamy potencjał wynikający z niedoskonałości sieci (defekty, domieszki, drgania sieci...) jako zaburzenie.

Przykładowo: dotychczas rozważaliśmy elektrony i fonony niezależnie. W rozważaniach transportu elektronowego musimy uwzględnić problem rozpraszania jednych na drugich.

Rozpraszanie zmienia wektor $\vec{k}$ elektronu: $\vec{k} \Rightarrow \vec{k}'$

Ograniczymy się do rozważania rozpraszania elastycznych: $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Prawdopodobieństwo

rozproszenia $\sim \left| \langle n\vec{k} | V | n\vec{k}' \rangle \right|^2$, gdzie V – potencjał rozpraszający.

Fonony optyczne

Z podłużnym fononem optycznym związany jest moment dipolowy, polaryzacja ośrodka. Potencjał zaburzenia:

$\Phi \sim \frac{e^*}{q}$, gdzie e^* – ładunek efektywny jonu.

Zatem prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu ze stanu $|n, k\rangle$ do stanu $|n, k'\rangle$

$$W(k, k') \sim \left| \langle n, k' | \Phi | n, k \rangle \right|^2 \sim \frac{e^{*2}}{q^2}$$

b) Czas relaksacji pędowej

c) Równanie kinetyczne Boltzmana

Transport elektronowy – metale lub półprzewodniki;

problem wielu cząstek, rozpraszanie + pola zewnętrzne – dla gazów rozwiązał Boltzman.

Stosujemy metody fizyki statystycznej, opisujemy stan układu przy pomocy

funkcji rozkładu prawdopodobieństwa obsadzeń stanów elektronowych.

Stan równowagi termodynamicznej – funkcja rozkładu Fermiego-Diraca – f_0 .

W ogólności poszukujemy funkcji f – funkcja rozkładu w stanie, który nie jest stanem równowagi; stan stacjonarny i bliski stanu równowagi.

$f(x, y, z, k_x, k_y, k_z, t)$ – funkcja zależna od położenia i wektora falowego; może być funkcją czasu.

Np. f_0 – zależy od k poprzez związek energii i k , f może zależeć w inny sposób od k . f może zależeć od położenia np. w sytuacji występowania gradientu temperatury.

Rozważmy poszczególne przyczynki wpływające na zmianę funkcji f w czasie:

1) dyfuzja – do miejsca $\mathbf{r}$ po czasie t napłyną te elektrony, które w czasie 0 były w miejscu

$(\mathbf{r}-\mathbf{v}t)$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{k}, 0)$$

$$\text{zatem } \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dyf} = \nabla f \cdot (-\mathbf{v})$$

2) pola zewnętrzne – pod wpływem działających sił zmianie ulega wektor falowy.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}t, 0) \quad \dot{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar}$$

$$\text{stad } \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{pole} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f$$

Łącząc te dwa czynniki otrzymujemy tzw. człon dryftowy równania Boltzmana – wynikający z równań ruchu:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{dryft}} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f$$

3) Musimy uwzględnić zmiany funkcji rozkładu wynikające z rozpraszania elektronów – człon zderzeniowy

Zderzenie – zmiana wektora falowego z $\mathbf{k}$ na $\mathbf{k}'$.

a – częstość zderzeń przeprowadzających elektron ze stanu $\mathbf{k}$ do jakiegokolwiek $\mathbf{k}'$.

b – częstość zderzeń przeprowadzających elektron do stanu $\mathbf{k}$ z jakiegokolwiek $\mathbf{k}''$.

$$a = \int_{BZ} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \underbrace{[1 - f(\mathbf{k}')]_{\text{stan } \mathbf{k}' \text{ wolny}}} \rho(\mathbf{k}') f(\mathbf{k}) d_3 \mathbf{k}'$$

$$b = \int_{BZ} W(\mathbf{k}'', \mathbf{k}) \underbrace{[1 - f(\mathbf{k})]_{\text{stan } \mathbf{k} \text{ wolny}}} \rho(\mathbf{k}'') f(\mathbf{k}'') d_3 \mathbf{k}''$$

Zmiana funkcji rozkładu prawdopodobieństwa wskutek zderzeń:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{zd}} = b - a$$

Ogólna postać równania Boltzmana opisuje zmianę funkcji rozkładu w czasie (ściśły dowód w oparciu o równanie Liouvillea):

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + b - a}$$

Warunek stacjonarny $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + b - a = 0$$

Równanie różniczkowo całkowe, ogólne rozwiązanie niemożliwe.

Linearyzacja równania Boltzmana

Zgodnie z mechaniką kwantową:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{zd}} = b - a = - \int_{BZ} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \{ [1 - f(\mathbf{k}')] \rho(\mathbf{k}') f(\mathbf{k}) - [1 - f(\mathbf{k})] \rho(\mathbf{k}') f(\mathbf{k}') \} d_3 \mathbf{k}'$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{zd}} = - \int_{BZ} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rho(\mathbf{k}') [f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k}')] d_3 \mathbf{k}'$$

Zakładamy że funkcja rozkładu jest bliska stanowi równowagi:

$$f = f_0 + f_1$$

Zakładamy specjalną postać funkcji f_1 (uzasadnimy poniżej):

$$f_1 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{X}(E), \text{ gdzie } \mathbf{X}(E) \text{ – funkcja wektorowa, zależna tylko od energii.}$$

Można pokazać że jest to równoważne przyjęciu że

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k} - \delta) \text{ - np. przykładamy pole elektryczne } \mathbf{E} \text{ i kula Fermiego przesuwana się o } \delta.$$

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k} - \delta) = f_0(\mathbf{k}) - \frac{\partial f_0}{\partial E} \underbrace{\nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \delta}_{\hbar \mathbf{v}} = f_0(E) + \mathbf{v} \cdot \mathbf{X}(E)$$

W tym przybliżeniu:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{zd}} = - \int_{BZ} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rho(\mathbf{k}') \mathbf{X}(E) [\mathbf{v}(\mathbf{k}) - \mathbf{v}(\mathbf{k}')] d_3 \mathbf{k}'$$

$$\rho(\mathbf{k}') = \frac{1}{4\pi^3}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow \mathbf{v} = \frac{\hbar}{m^*} \mathbf{k} \quad (\text{przybliżenie pasma parabolicznego})$$

Zatem

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{zd} = -\frac{1}{4\pi^3} \frac{\hbar}{m^*} \int_{BZ} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{X}(E) (\mathbf{k} - \mathbf{k}') d_3 \mathbf{k}'$$

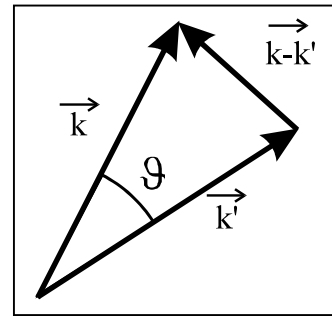
Właściwości $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$

zakładamy że:

- proces rozpraszania jest izotropowy (to założenie nie zawsze jest spełnione)
- zderzenia są elastyczne - $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta(k - k') \Theta(k, \vartheta)$$

gdzie: ϑ - kąt między $\mathbf{k}$ i $\mathbf{k}'$



Całkujemy w zmiennych sferycznych

$$\int d_3 \mathbf{k} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dk$$

Rzut $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ na kierunek wektora $\mathbf{k}$ - $k(1 - \cos \vartheta)$, składowa prostopadła do $\mathbf{k}$ po wycałkowaniu po φ daje zero.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{zd} &= -\frac{1}{4\pi^3} \frac{\hbar}{m^*} \int_{BZ} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \mathbf{X}(E) (\mathbf{k} - \mathbf{k}') d_3 \mathbf{k}' \\ &= -\frac{1}{4\pi^3} \frac{\hbar}{m^*} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \delta(k - k') \Theta(k, \vartheta) \mathbf{X}(E) (\mathbf{k} - \mathbf{k}') k^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dk \\ &= \frac{\hbar}{2\pi^2 m^*} \int_0^\pi \Theta(k, \vartheta) \mathbf{X}(E) \mathbf{k} (\cos \vartheta - 1) k^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{\hbar \mathbf{X}(E) \mathbf{k}}{2\pi^2 m^*} \int_0^\pi \Theta(k, \vartheta) (\cos \vartheta - 1) k^2 \sin \vartheta d\vartheta \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{zd} = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{X}(E)}{2\pi^2} \int_0^\pi \Theta(k, \vartheta) (\cos \vartheta - 1) k^2 \sin \vartheta d\vartheta$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{zd} = -\frac{f_1}{2\pi^2} \int_0^\pi \Theta(k, \vartheta) (1 - \cos \vartheta) k^2 \sin \vartheta d\vartheta$$

Wprowadźmy:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \Theta(k, \vartheta) (1 - \cos \vartheta) k^2 \sin \vartheta d\vartheta$$

$\tau(E)$ ma sens czasu relaksacji bo:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{zd} = -\frac{f_1}{\tau(E)} = -\frac{(f - f_0)}{\tau(E)} \text{ lub inaczej } \left(\frac{df_1}{dt}\right)_{zd} = -\frac{f_1}{\tau(E)}$$

Jeżeli wyłączymy przyczynę która spowodowała zaburzenie funkcji rozkładu to:

$$f_1(t) = f_1(0) e^{-\frac{t}{\tau(E)}}$$

$\tau(E)$ – czas po jakim zaburzenie funkcji rozkładu zmaleje e razy.

Uwaga:

- czas relaksacji zależy od energii
- dla różnych mechanizmów ta zależność może być różna

Powyższe rozważania pozwalają zapisać równanie Boltzmana w następującej postaci:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f - \frac{f_1}{\tau(E)}$$

gdzie $f_1 = f - f_0$

Warunek stacjonarny $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ daje:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \frac{f_1}{\tau(E)} = 0$$

gdzie $f_1 = f - f_0$

d) Zależność energetyczna czasu relaksacji pędowej dla podstawowych procesów rozpraszania

Zakładamy postać $\tau(E) = A E^{(p-1/2)} = \tau_0 E^{(p-1/2)}$

Można wykazać prawdziwość takiego założenia dla podstawowych procesów rozpraszania (tabela).

Zależność energetyczna czasu relaksacji pędowej

dla podstawowych procesów rozpraszania

fonony akustyczne	p=0	$\tau(E) = A E^{-1/2}$	E – rośnie $\Rightarrow \tau$ - maleje
neutralne domieszki	p=1/2	$\tau(E) = A$	τ - stałe
fonony optyczne (dla $E \gg E_f$) (problem z wprowadzeniem pojęcia czasu relaksacji pędowej – istotna zmiana energii)	p=1	$\tau(E) = A E^{1/2}$	E – rośnie $\Rightarrow \tau$ - rośnie
zjonizowane domieszki	p=2	$\tau(E) = A E^{3/2}$	E – rośnie $\Rightarrow \tau$ - rośnie

Droga swobodna $\lambda = v \tau \approx E^{1/2} \cdot E^{p-1/2} = E^p$

Dla rozpraszania na fononach akustycznych nie zależy od energii, dla innych procesów rozpraszania droga swobodna rośnie wraz ze wzrostem energii elektronu (dziury).

e) Rozwiązanie równania Boltzmana w polu elektrycznym

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \frac{f_1}{\tau(E)} = 0$$

Zakładamy że mamy system jednorodny tzn. $\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$.

Siła zewnętrzna $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$, $q = \pm e$

$$\frac{q}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \frac{f_1}{\tau} = 0$$

$$f = f_0 + f_1 \Rightarrow \nabla_{\mathbf{k}} f = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_{\mathbf{k}} E + \nabla_{\mathbf{k}} f_1$$

Ograniczamy się do członów liniowych względem zaburzenia; odrzucamy człon $\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_1$ jako małą drugiego rzędu.

$$\frac{q}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \mathbf{v} + \frac{f_1}{\tau} = 0$$

$$f_1 = q\tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{X}(E) \cdot \mathbf{v}$$

Odstępstwo od stanu równowagi jest proporcjonalne do pola elektrycznego.

Zauważmy że ten wynik odpowiada przesunięciu kuli Fermiego o wektor, $\delta = \frac{q\tau\mathbf{E}}{\hbar}$ ponieważ

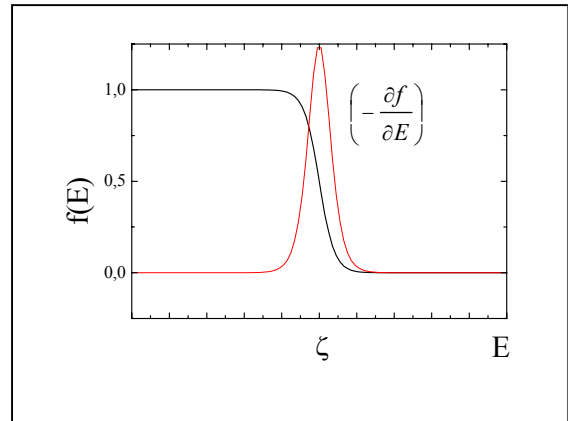
$$f_0\left(\mathbf{k} - \frac{q\tau\mathbf{E}}{\hbar}\right) = f_0(\mathbf{k}) + \underbrace{\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \mathbf{v} q\tau\mathbf{E}}_{f_1}$$

Zbadajmy właściwości pochodnej $f_0(E)$

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)} + 1}$$

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) = \frac{1}{k_B T} \frac{e^{\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)}}{\left(e^{\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)} + 1\right)^2}; \quad \otimes e^{-2x}$$

$$= \frac{1}{k_B T} \frac{e^{-\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)}}{\left(1 + e^{-\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)}\right)^2}$$



Zatem $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$ jest funkcją symetryczną względem ζ .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE = f_0(-\infty) - f_0(+\infty) = 1 - 0 = 1;$$

Korzystając z tych właściwości:

$$\text{gdy } T \rightarrow 0 \quad \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \Rightarrow \delta(\zeta)$$

f) Tensor przewodnictwa

Znając funkcję rozkładu

$$f = f_0 + f_1$$

można obliczyć gęstość prądu elektrycznego

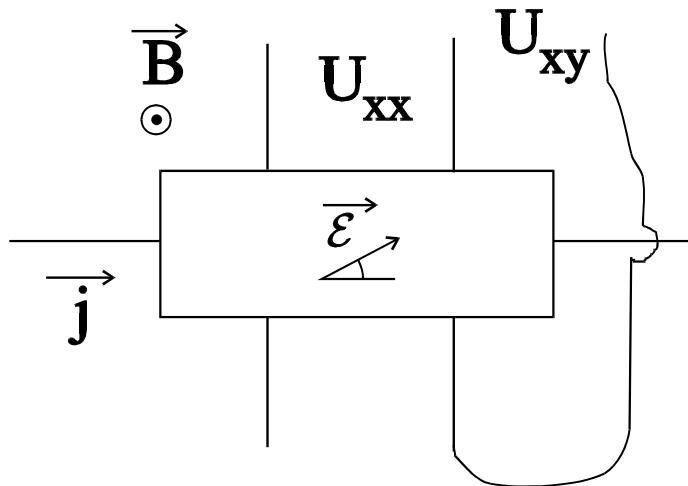
g) Transport w polu magnetycznym

h) Efekt Halla,

W Efekcie Halla mierzymy spadki potencjału U_{xx} i U_{xy} wzdłuż i w poprzek próbki.

Znając je możemy obliczyć składowe pola elektrycznego $\mathbf{E}$; tworzy ono pewien kąt z kierunkiem prądu, tzw. kąt Hallowskiego.

Eksperymentalnie wyznaczamy składowe tensora oporności właściwej ρ_{ij} .



$$\vec{j} = \hat{\sigma} \cdot \vec{E}$$

$$\vec{E} = (\hat{\sigma})^{-1} \vec{j}$$

$$\vec{E} = \hat{\rho} \vec{j}$$

i) Transport wielonośnikowy

Zakładamy, że nośniki które uczestniczą w transporcie można podzielić na grupy. Wkład każdej z nich opisany jest tensorem przewodnictwa σ_i .

$$\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i; \quad \vec{j}_i = \hat{\sigma}_i \vec{E}$$

Dla tensora przewodnictwa całkowitego mamy

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

$$\text{Zatem } \hat{\sigma} = \sum_i \hat{\sigma}_i$$

Transport dwunośnikowy

Częsty przypadek: dziury - $\hat{\sigma}^{(1)}$ i elektrony. $\hat{\sigma}^{(2)}$

$$\hat{\sigma}_{12}^{(1)} = \frac{e}{m_1^*} \langle s\tau \rangle_1 = \frac{e^2}{m_1^{*2}} \langle \tau^2 \rangle_1 B \quad \text{- dla dziur}$$

$$\hat{\sigma}_{12}^{(2)} = \frac{e}{m_2^*} \langle s\tau \rangle_2 = -\frac{e^2}{m_2^{*2}} \langle \tau^2 \rangle_2 B \quad \text{- dla elektronów}$$

Stała Hala:

$$R_H = \frac{1}{B} \rho_{12} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{12}}{\sigma^2} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{12}^{(1)} + \sigma_{12}^{(2)}}{\sigma^2} \quad (\text{dla słabych pól w mianowniku zaniedbujemy } \sigma_{12}^2 \text{ w porównaniu z } \sigma_{11}^2)$$

Zatem

$$R_H = \frac{e^2}{\sigma^2} \left(\frac{\langle \tau^2 \rangle_1}{m_1^{*2}} - \frac{\langle \tau^2 \rangle_2}{m_2^{*2}} \right)$$

Wprowadzając czynniki rozproszeniowe dla dziur i elektronów i zakładając że:

$$r_1 = r_2 = \frac{\langle \tau^2 \rangle_1 \cdot \langle 1 \rangle_1}{\langle \tau \rangle_1^2} = \frac{\langle \tau^2 \rangle_2 \cdot \langle 1 \rangle_2}{\langle \tau \rangle_2^2}$$

$$R_H = \frac{e^2}{\sigma^2} \left(\frac{\langle \tau \rangle_1^2}{m_1^{*2} \langle 1 \rangle_1} - \frac{\langle \tau \rangle_2^2}{m_2^{*2} \langle 1 \rangle_2} \right) = \frac{r}{\sigma^2} (p\mu_h^2 - n\mu_e^2)$$

gdzie: $\langle 1 \rangle_1 = p$, $\langle 1 \rangle_2 = n$.

Przykład

German typu p

$$p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\left(\frac{\mu_e}{\mu_h} \right)^2 \approx 10^3$$

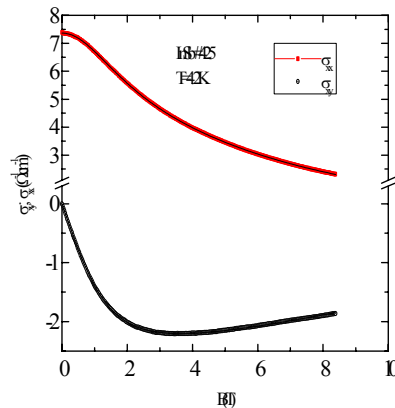
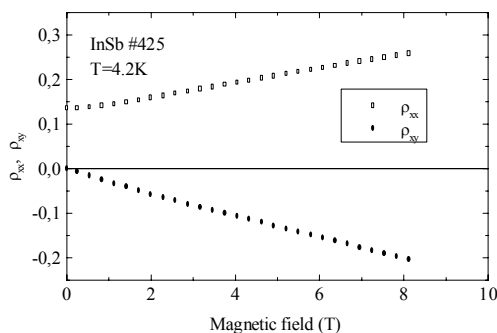
Znak efektu Halla taki jak dla półprzewodnika typu n – fałszywy rezultat

Widmo ruchliwości

Zakładamy, że w transporcie uczestniczą grupy nośników o różnej ruchliwości:

$$\sigma = \sum_i \sigma(\mu_i) \rightarrow \int \sigma(\mu) d\mu$$

Przykład: transport w warstwie epitaksyjnej InSb.



$$n_1 = (1.483 \pm 0.004) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad \mu_1 = (1361 \pm 5) \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$n_2 = (4.60 \pm 0.02) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad \mu_2 = (4622.6 \pm 9.5) \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$p = (1.77 \pm 0.06) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad \mu_p = (255 \pm 7) \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

Wnioski

- o znaku efektu Halla w modelu dwunośnikowym przy porównywalnych koncentracjach decydują nośniki o wyższej ruchliwości (zwykle elektrony)
- W przypadku transportu wielonośnikowego znak efektu Halla może ulegać zmianie
- Napięcie Halla może być zerowe.

warunek silnego pola – różny dla różnych nośników

j) Magnetoopór poprzeczny

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = -\frac{\Delta \sigma}{\sigma} \sim B^2 \quad \text{- efekt Gaussa}$$

Uwagi:

- $\Delta\rho/\rho > 0$ – opór rośnie z polem magnetycznym, $\Delta\rho/\rho \sim \mu^2$
- magnetoopór nie występuje dla $\vec{j} \parallel \vec{B}$ (magnetoopór podłużny)
- jeśli pasmo nie jest sferyczne magnetoopór podłużny pojawia się
- w przypadku dwóch rodzajów nośników – konieczna dokładniejsza analiza.
- **Efekt Halla jest efektem I rzędu w polu B**
- **Efekt Gaussa jest efektem II rzędu w polu B**
- **Efekt Halla i pomiar magnetooporu prowadzą do wyznaczenia tensora przewodnictwa – sposób na wyznaczenie $\langle \tau \rangle$.**

k) Siła termoelektryczna

Gradient temperatury – funkcja rozkładu zależy od położenia

$$-\nabla_r f \cdot \vec{v} - \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_k f - \frac{f_1}{\tau} = 0$$

$$f = f_0 + f_1$$

$$\nabla_r f \cong \nabla_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \xi}{k_B T}}}$$

$$\frac{E - \xi}{k_B T} = x, \quad \frac{\partial f_0}{\partial x} = f_0'$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial T} &= f_0' \left(-\frac{E - \xi}{k_B T^2} - \frac{1}{k_B T} \frac{d\xi}{dT} \right) \\ \text{Z drugiej strony:} \\ \frac{\partial f_0}{\partial E} &= \frac{1}{k_B T} f_0' \end{aligned} \right\} \frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \left(-\frac{E - \xi}{T} - \frac{d\xi}{dT} \right)$$

Rozważmy przypadek pola E i gradientu T; B=0.

$$-\frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_k f = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E \cdot q \vec{E} = q \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \cdot \vec{E}$$

$$\nabla_r T \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left(-\frac{E - \xi}{T} - \frac{d\xi}{dT} \right) \cdot \vec{v} + q \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \cdot \vec{E} - \frac{f_1}{\tau} = 0$$

$$f_1 = \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \left[q \vec{E} - \left(\frac{E - \xi}{T} \right) \nabla_r T - \frac{d\xi}{dT} \nabla_r T \right]$$

$$(1) \quad (2) \quad (3)$$

Rozważmy przypadek jednowymiarowy

$$j_x = q \int v_x f_1 \rho(k) d_3 k$$

$$(1) = \frac{q^2}{m^*} \langle \tau \rangle E_x$$

$$(3) = -\frac{q}{m^*} \langle \tau \rangle \frac{d\xi}{dT} \nabla_r T = -\frac{q}{m^*} \langle \tau \rangle \nabla_r \xi$$

$$\text{w (2) podstawiamy } \frac{E}{k_B T} = \varepsilon \quad \frac{\xi}{k_B T} = \eta$$

$$\text{tak jak w (1)} \quad q\vec{E} \rightarrow k_B(\varepsilon - \eta)\nabla_r T$$

$$(2) = \frac{qk_B}{m^*} (\langle \varepsilon \tau \rangle - \eta \langle \tau \rangle) \nabla_r T$$

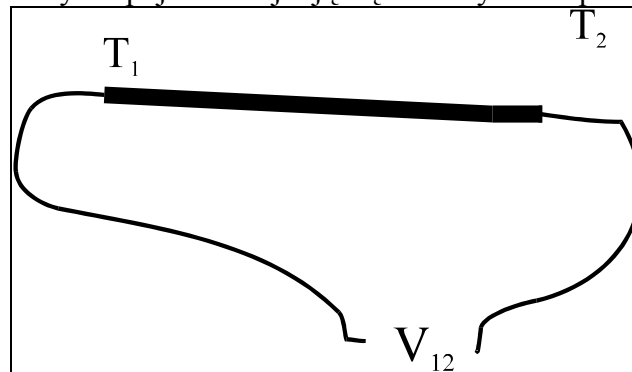
$$j_x = \frac{q^2 \langle \tau \rangle}{m^*} \left[E_x - \frac{1}{q} \nabla_r \xi - \frac{k_B}{q} \left(\frac{\langle \varepsilon \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta \right) \nabla_r T \right]$$

Mierzimy pojawiającą się różnicę potencjału dla braku przepływu prądu ($j_x=0$).

$$\frac{q^2 \langle \tau \rangle}{m^*} \left[E_x - \frac{1}{q} \nabla_r \xi - \frac{k_B}{q} \left(\frac{\langle \varepsilon \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta \right) \nabla_r T \right] = 0$$

Przykład: termopara

Dwa różne materiały, których spojenia znajdują się w różnych temperaturach.



$$\frac{dV_{12}}{dT} = \alpha_{12} - \text{zdolność termoelektryczna jednego metalu względem drugiego.}$$

- Siła termoelektryczna jest addytywna
- Należy jeden materiał uznać jako wzorcowy i wszystkie współczynniki definiować względem niego
- Najczęściej używa się jako wzorca cyny bądź ołowiu

Rozważając problem złącza dwóch ciał stałych należy uwzględnić fakt występowania potencjału kontaktowego.

Przykład – złącze p-n. W obszarze złącza następuje przepływ ładunków tak długo aż nastąpi zrównanie poziomów Fermiego.

W obwodzie zamkniętym suma potencjałów kontaktowych wynosi zero.

Jeżeli energia poziomu Fermiego ulega zmianie wraz ze zmianą położenia to prowadzi to do pojawienia się różnicy potencjałów.

V_T – potencjał mierzony w obwodzie elektrycznym

V – potencjał dna pasma

ξ - energia (a nie potencjał) Fermiego mierzona względem dna pasma

$$V_T = V + \frac{\xi}{q}$$

Zatem

$$\nabla V_T = \nabla \left(V + \frac{\xi}{q} \right) = -\vec{E} + \frac{1}{q} \nabla \xi \quad (\text{np. przebieg dla złącza pn})$$

Zatem różnica potencjałów

$$\Delta V_T = \int_{x_1}^{x_2} \left[(-E) + \frac{1}{q} \frac{d\xi}{dx} \right] dx$$

Korzystając z wyprowadzonego poprzednio warunku:

$$\nabla_r V_T = -\frac{k_B}{q} \left(\frac{\langle \varepsilon \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta \right) \nabla_r T$$

Zatem

$$\alpha = \frac{dV_T}{dT} = -\frac{k_B}{q} \left(\frac{\langle \varepsilon \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta \right)$$

- Znak STE zależy od rodzaju nośników
- dla elektronów $q = -e$ - $\alpha > 0$.

l) Gorąca sonda

Efekt STE można wykorzystać do badania typu przewodnictwa półprzewodników: podłączamy jeden kontakt do półprzewodnika i dotykamy drugim, gorącym (np. drut na lutownicy lub próbka w ciekłym azocie)

Można łatwo zapamiętać: pod wpływem gradientu temperatury nośniki przemieszczają się do zimnego końca; znak potencjału zimnego końca - znakiem nośników.

- Rząd wielkości efektu $\frac{k_B}{q} = 86 \frac{\mu V}{\text{deg}}$
- Dla półprzewodników STE zależy od mechanizmów rozpraszania
- Napięcie termoelektryczne dla półprzewodników jest znacznie większe niż dla metali bo energia Fermiego silnie zależy od temperatury.
- Dla metali otrzymany przez nas wzór daje w pierwszym przybliżeniu 0; trzeba uwzględnić dalsze człony w rozwinięciu funkcji rozkładu po temperaturze

m) Efekt Peltier

Efektami odwrotnymi do siły termoelektrycznej jest efekt Peltier:

bierzemy dwa różne materiały, przepuszczamy przez parę złącz prąd – pojawia się gradient temperatury.

Zastosowanie – chłodzenie (np. detektorów).

Podsumowanie zjawisk transportu

Czynnik \ Czynnik \ pierwotny \	E		∇T	
	$\perp B$	$\parallel B$	$\perp B$	$\parallel B$
E	Hall	magnetoopór	Ettinghausena	Maggiiego-Righiego-Leduc
∇T	poprzeczne - podłużne zjawisko Nernsta - Ettinghausena			

- n) 2D + pole magnetyczne
- o) Kwantowy Efekt Halla
- p) Ułamkowy Kwantowy Efekt Halla

14. Struktury obniżonego wymiaru

a) powierzchnia półprzewodnika

Główne problemy dotyczące powierzchni:

- -zakończenie periodyczności, naturalny defekt
- powierzchnia idealna – czysta, a powierzchnia realna (tlenki)
- zerwane wiązania (dangling bonds) $\Rightarrow$ rekonstrukcja powierzchni
- sposób otrzymania powierzchni czystej

Liczba i charakter zerwanych wiązań na jeden węzeł sieci zależy od indeksów krystalograficznych powierzchni.

Przykład:

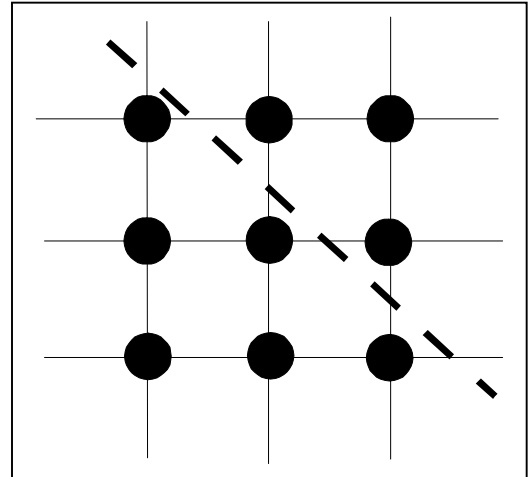
Dla struktury blendy cynkowej (np. GaAs)

powierzchnie prostopadła do kierunku $[111]$ i $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

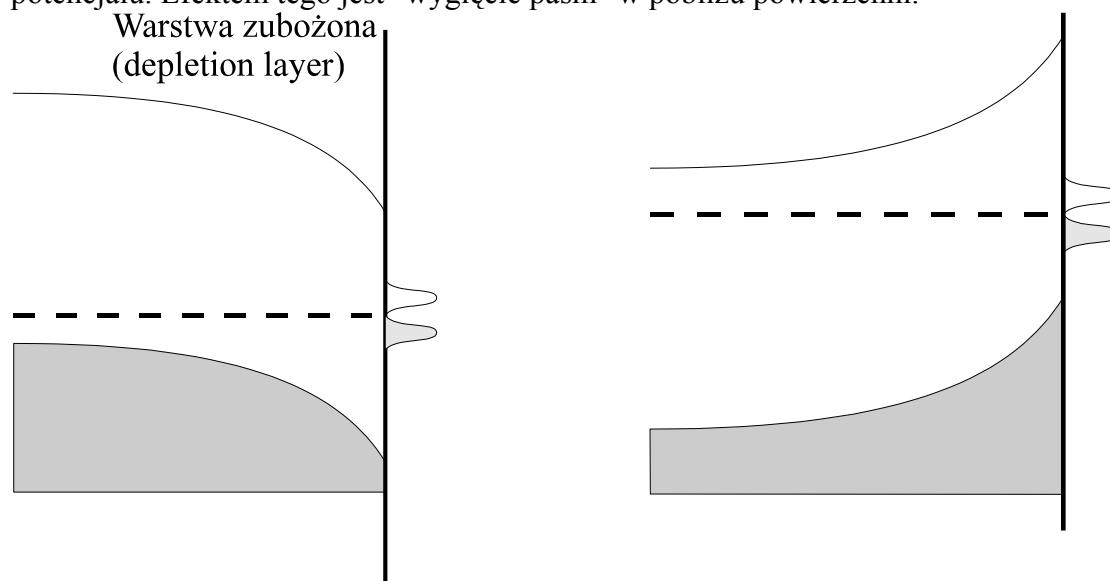
mają inne właściwości chemiczne - powierzchnie A i B.

To samo dotyczy powierzchni prostopadłych do osi c dla kryształów o symetrii wurcytu (np. GaN).

Rozróżniamy wtedy tzw. powierzchnię galową i azotową, co nie oznacza, że rzeczywiście powierzchnia kończy się atomami galu lub azotu.

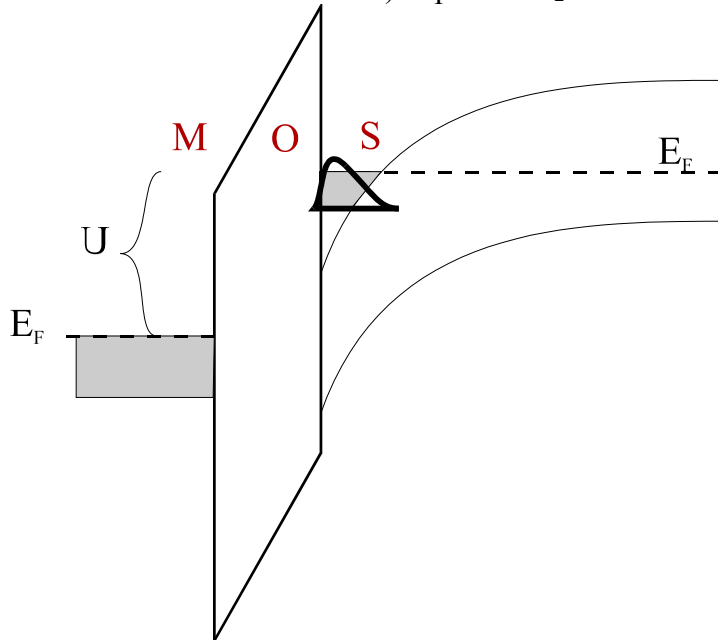


Na powierzchni kryształu występują różnego rodzaju stany powierzchniowe. Prowadzi to zwykle do pojawienia się dodatkowej gęstości stanów w obszarze przerwy wzbronionej. W obszarze tych stanów następuje uwięzienie (pinning) poziomu Fermiego. Ładunki powierzchniowe i objętościowe (zjonizowane domieszki) są źródłem dodatkowego potencjału. Efektem tego jest "wygięcie pasm" w pobliżu powierzchni.



b) MOS

Struktury: metal-izolator(tlenek)- półprzewodnik (MOS - metal-oxide-semiconductor, MIS - metal-isolator-semiconductor). Np. Si-SiO₂-metal

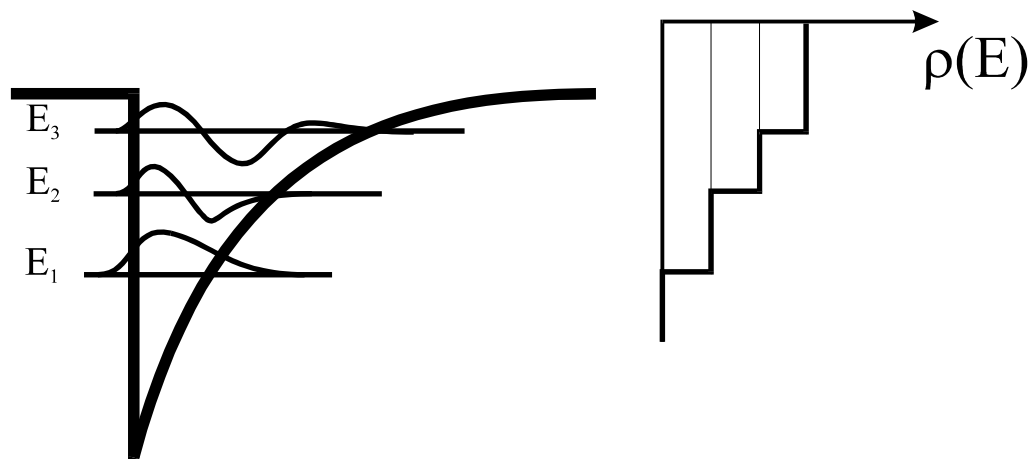


Polaryzując strukturę MOS możemy doprowadzić do wytworzenia ładunku powierzchniowego na granicy izolator - półprzewodnik. Koncentracja tego ładunku może być kontrolowana przykładanym napięciem.

Zastosowanie - tranzystor polowy.

Kwazi-dwuwymiarowy gaz elektronowy

Jeśli studnia potencjału wąska to na granicy półprzewodnik-izolator następuje kwantyzacja stanów.



W równaniu masy efektywnej (str. 27) dla potencjału $U(z)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta + U(z) \right] \Phi(r) = E \Phi(r)$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = \varphi(z) e^{i(k_x x + k_y y)}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(z) \right] \varphi(z) = E_i \varphi(z)$$

$$E = E_i + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m_e^*}$$

Jeśli obsadzony tylko najniższy stan (energia kinetyczna mniejsza od odległości między stanami) - układ kwazidwuwymiarowy.

Typowy sytuacja - układ MOS na p-Si z warstwą SiO₂ i bramką Al - można utworzyć warstwę inwersyjną w p-Si.

Wzdłuż warstwy inwersyjnej prąd przewodzi głównie dwuwymiarowy gaz elektronowy a nie objętość próbki.

Bardzo ważny parametr - powierzchniowa gęstość ładunku.

Koncentracja w warstwie inwersyjnej może być kontrolowana przyłożonym napięciem V_g (między metalem a półprzewodnikiem)

$$\sigma_{inv} = C_{ox} (V_g - V_{thr})$$

C_{ox} - pojemność tlenku na jedn. powierzchni.

V_{thr} - napięcie progowe.

Gęstość stanów dla pojedynczego, kwazi-dwuwymiarowego pasma:

$$\rho_{2D}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{m^*}{\hbar^2}$$

Otrzymujemy schodkową gęstość stanów.

c) studnie kwantowe

"Podwójne heterozłącze" (1963) dla diody elektroluminescencyjnej - Zhores I. Alferov, Herbert Kroemer - Nagroda Nobla 2000.

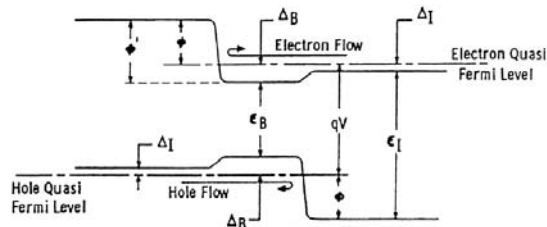
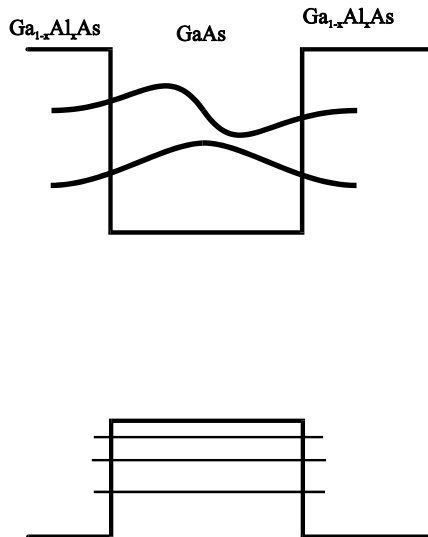


Figure 6: An energy diagram of a semiconducting heterojunction showing that electrons pass the barrier while holes are reflected, or vice versa depending upon the doping and ratios of band gaps on either side of the junction. Combining two junctions, it is possible to confine charge carriers to the region of the lower bandgap as well as photons in a double heterostructure laser. The drawing is taken from a paper by H. Kroemer, *Proc. IREE* 51, 1782 (1963).

Inaczej - półprzewodnikowa studnia potencjału - struktura składająca się z kolejnych warstw półprzewodników o różnej przerwie energetycznej.

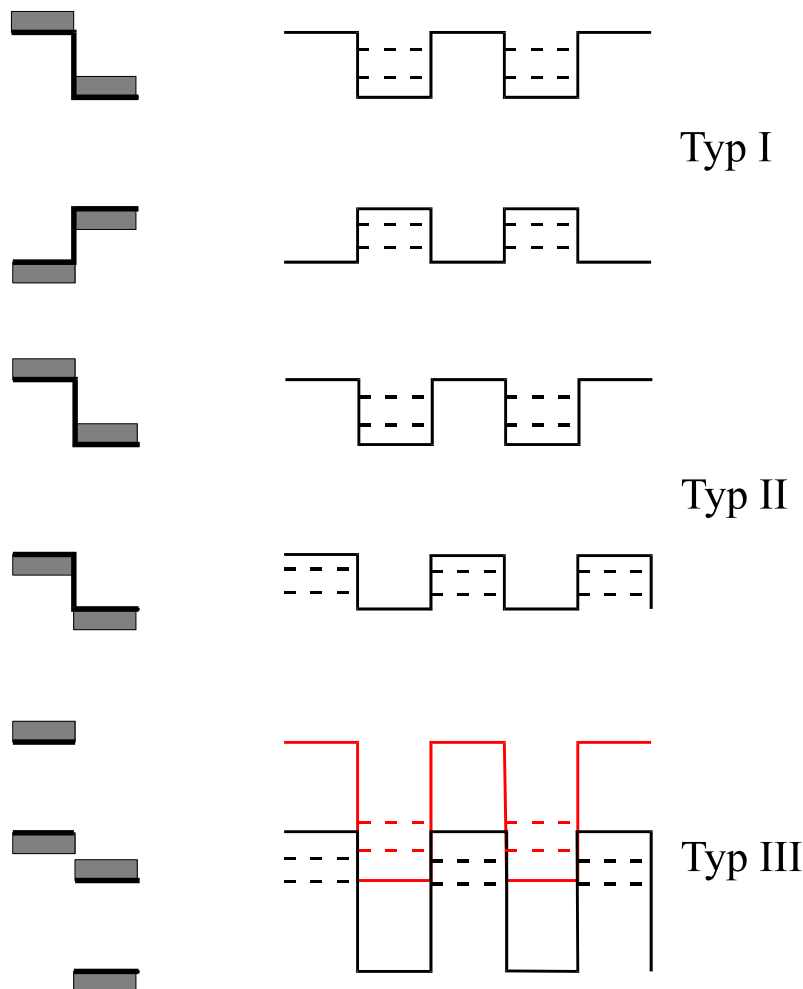


- Wykorzystuje się związki półprzewodnikowe (patrz stopy półprzewodnikowe str. 37) np. $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.
- kwantyzacja w kierunku z
- kwazidwuwymiarowe pasma

d) wielokrotne studnie kwantowe

Kolejne powtarzanie warstw dwóch półprzewodników prowadzi do układu wielokrotnej studni kwantowej.

Zależnie od wzajemnego położenia pasm przewodnictwa i walencyjnego rozróżniamy różne typy wielostudni kwantowych.



e) Supersieci

Jeżeli bariery są wystarczająco wąskie zamiast stanów dyskretnych mamy pasma (także powyżej bariery). Szerokość pasm dla stanów o wyższej energii jest większa.

f) Grafin

g) Modułacyjnie domieszkowane studnie kwantowe

h) Druty kwantowe

Otrzymywanie:

1. litografia: wycinanie, elektrody wytwarzające potencjał
2. samoorganizujące się – wiskersy,
3. nanorurki: węglowe i półprzewodnikowe

i) Kropki kwantowe

Otrzymywanie:

1. litografia: wycinanie, elektrody wytwarzające potencjał
2. samoorganizujące się – mod Stranski-Krastanov

Energetyczna gęstość stanów – dyskretne widmo

15. Podsumowanie

Przybliżenie adyabatyczne

Periodyczność sieci krystalicznej.

Twierdzenie Blocha.

Struktura pasmowa.

Formalizm masy efektywnej.

Pojęcie dziury.

Metale, półprzewodniki, izolatory.

Struktury kwazi-dwuwymiarowe. Studnie kwantowe

Statystyka elektronów w kryształach.

Domieszki.

Fonony.

Równanie Boltzmana

Transport elektronowy(dziurowy) w kryształach

II. Dodatki

1. Metoda ciasnego wiązania

(będzie omówiona na wykładzie prof. J. Baranowskiego)

W przybliżeniu elektronów prawie swobodnych zakładaliśmy że potencjał periodyczny nieznacznie modyfikuje stany elektronu swobodnego. Innym skrajnym przybliżeniem jest założenie że oddziaływanie pomiędzy atomami w sieci w sposób nieznaczny modyfikuje stany izolowanych atomów.

a) Oddziaływanie między dwoma atomami

Rozważmy niezdegenerowany stan $\phi(r)$ o energii E_0 atomu będący stanem własnym

$$\text{Hamiltonianu } H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

Ograniczmy się do opisu jednowymiarowego i założmy że $\phi(x)$ jest funkcją rzeczywistą, symetryczną i szybko zanikającą z odległością (tak jak np. funkcja 1s).

Dla dwóch atomów w odległości R mamy

$$\text{Hamiltonian } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + V(r-R).$$

Jeżeli atomy znajdują się w dużej odległości to $V(r-R)\phi(r) \approx 0$ i wzajemny wpływ atomów można pominąć. Stan o energii E_0 jest

dwukrotnie zdegenerowany i opisany funkcjami $\psi_1 = \phi(r)$ i $\psi_2 = \phi(r-R)$. Stanem własnym układu jest każda kombinacja liniowa stanów ψ_1 i ψ_2 .

Jeżeli zbliżamy atomy do siebie, wpływu sąsiedniego atomu nie można pominąć. Możemy zapostulować funkcję falową postaci $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$.

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H | \psi \rangle &= E \langle \psi_1 | \psi \rangle \\ \langle \psi_2 | H | \psi \rangle &= E \langle \psi_2 | \psi \rangle \end{aligned}$$

Otrzymujemy:

$$\begin{bmatrix} E_0 + E_1 - E & V_{12} \\ V_{12}^* & E_0 + E_1 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0$$

Gdzie

$$E_1 = \langle \phi(r) | V(r-R) | \phi(r) \rangle, \quad E_0 + E_1 = \langle \phi(r) | H | \phi(r) \rangle$$

$$V_{12} = \langle \phi(r) | V(r) | \phi(r-R) \rangle$$

Zauważmy że $V_{12} < 0$

Rozwiązaniami są:

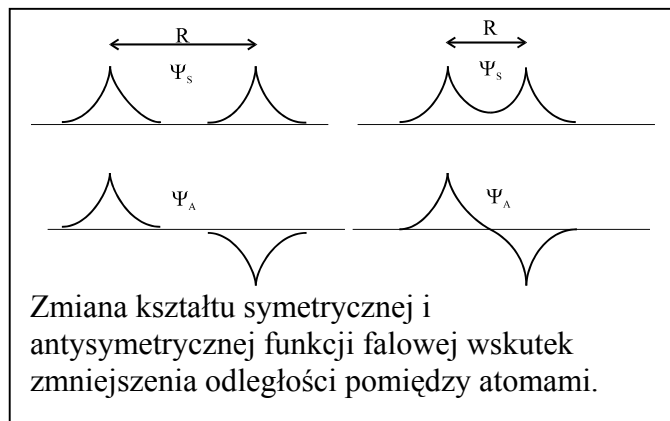
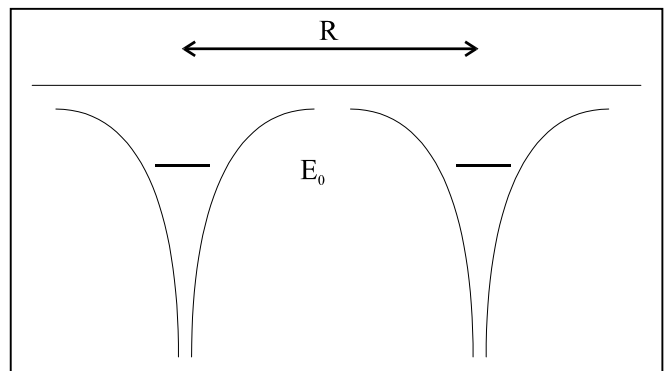
$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2), \quad E_S = E_0 + E_1 - |V_{12}|$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2), \quad E_A = E_0 + E_1 + |V_{12}|$$

Łatwo widać że

$$\left| \psi_S \left(\frac{R}{2} \right) \right|^2 \neq 0 \text{ natomiast } \left| \psi_A \left(\frac{R}{2} \right) \right|^2 = 0.$$

Zatem energie obu stanów są teraz różne i rozszczepienie jest zależne od R .



(J. Ginter Rys 7.5, 7.6)

Przy zbliżaniu N atomów otrzymujemy rozszczepienie na N stanów. Jak zobaczymy poniżej stany te rozciągają się w przedziale $\approx 2|V_{12}|$. Stany te tworzą nieciągłe pasmo energetyczne.

Typowa szerokość pasma jest rzędu 10eV; w kryształ o objętości 1cm³ znajduje się około 10²² atomów. Zatem w kryształ o objętości 1cm³ odległość pomiędzy kolejnymi stanami pasma jest rzędu 10⁻²¹eV – pasmo praktycznie ciągłe.

b) Metoda ciasnego wiązania.

Rozważmy jednowymiarową sieć atomów o stałej sieci a. Postać funkcji Blocha proponujemy w postaci:

$$\Psi(x) = \sum_n e^{ikna} \varphi(x - na) = e^{ikx} \sum_n e^{-ik(x-na)} \varphi(x - na) = e^{ikx} u(x)$$

gdzie $\varphi(x)$ – funkcja falowa izolowanego atomu. Funkcja $u(x)$ jest sumą takich samych składników $e^{-iky} \varphi(y)$ centrowanych na różnych punktach sieci, jest zatem funkcją periodyczną.

Założmy że $\varphi(x)$ jest funkcją rzeczywistą i symetryczną szybko zanikającą z odległością (tak jak np. funkcja 1s).

Wartość energii oczekiwanej dla stanu opisanego powyżej zdefiniowaną funkcją wynosi:

$$E(k) = \frac{\langle \Psi(x) | H | \Psi(x) \rangle_{k.el.}}{\langle \Psi(x) | \Psi(x) \rangle_{k.el.}}$$

gdzie ze względu na periodyczność całkowanie ograniczamy do obszaru jednej komórki ($n=0$).

W obliczeniach całek ze względu na szybki zanik funkcji uwzględnimy tylko wkłady od składników sumy odpowiadającym funkcjom centrowanym na sąsiednim komórkach.

$$\langle \Psi(x) | H | \Psi(x) \rangle_{k.el.} \approx \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx \left[e^{-ika} \varphi(x+a) + \varphi(x) + e^{ika} \varphi(x-a) \right]^* H \left[e^{-ika} \varphi(x+a) + \varphi(x) + e^{ika} \varphi(x-a) \right]$$

Wykorzystując symetryczność funkcji $\varphi(x)$ i potencjału $V(x)$ otrzymujemy:

$$\langle \Psi(x) | H | \Psi(x) \rangle_{k.el.} = A + B \cos(ka)$$

gdzie:

$$A = \langle \varphi(x) | H | \varphi(x) \rangle_{k.el.}$$

$$B = \langle \varphi(x) | H | \varphi(x+a) \rangle_{k.el.} + \langle \varphi(x-a) | H | \varphi(x) \rangle_{k.el.}$$

Analogicznie jak poprzednio $B < 0$.

Analogicznie

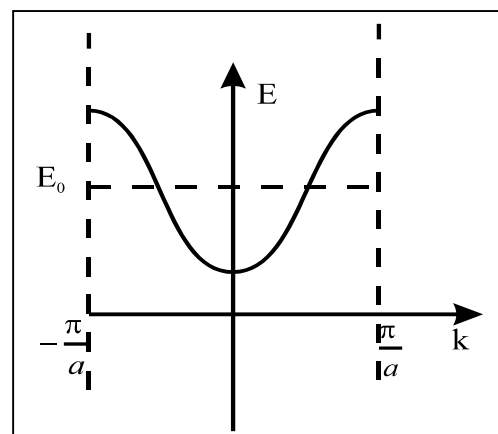
$$\langle \Psi(x) | \Psi(x) \rangle_{k.el.} = C + D \cos(ka), \quad C \approx 1$$

Zakładając, że $B \ll A$ i $D \ll C$ mamy

$$E(k) = E_0 - M \cos(ka)$$

Otrzymujemy pasmo energetyczne rozciągające się w zakresie od $E_0 - M$ dla $k=0$ do $E_0 + M$ dla $k = \pm \pi/a$.

Dla $k=0$ otrzymany stan jest analogiem stanu symetrycznego dla rozważanego powyżej przypadku dwóch atomów a dla $k = \pm \pi/a$ - stanu antysymetrycznego.



2. Klasyczny metal

Poziom Fermiego w metalach.

W metalu szerokość pasma jest rzędu 10eV. Jeśli przyjmiemy że energia Fermiego jest równa połowie szerokości pasma to w temperaturze pokojowej:



$$k_B T|_{300K} = 0.025eV; \eta = \zeta / k_B T \approx 200$$

Dla metali w całym dostępnym przedziale temperatur (poniżej temperatury topnienia) $\eta > 20$

Nawet dla najwyższych temperatur elektrony mogą być tylko w około 1% szerokości pasma powyżej energii Fermiego; cienka „skórka” wokół poziomu Fermiego gdzie są wolne miejsca poniżej i elektrony powyżej ζ .

Taki gaz elektronowy nosi nazwę zdegenerowanego ($\zeta \gg k_B T$; $\eta > 3$).

W prowadźmy nową zmienną dla rozkładu Fermiego

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-\zeta}{k_B T}\right)} + 1}$$

$$\frac{E-\zeta}{k_B T} = x$$

$$E = \zeta + x k_B T$$

$$f(x) = \frac{1}{e^x + 1}$$

Zbadajmy właściwości pochodnej $f(x)$

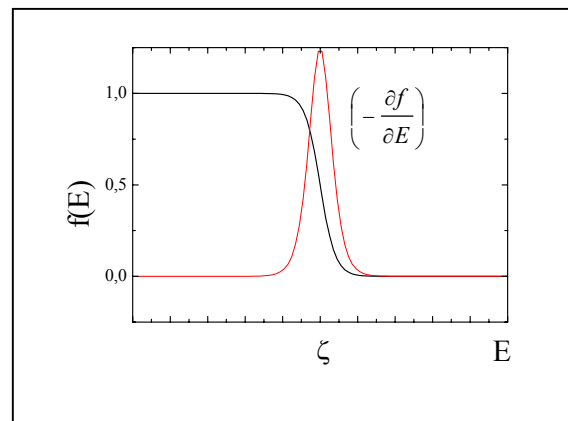
$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) &= \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}; \quad \left| \otimes e^{-2x} \right. \\ &= \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \end{aligned}$$

Zatem $\left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right)$ jest funkcją symetryczną.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx = f(-\infty) - f(+\infty) = 1 - 0 = 1;$$

Korzystając z tych właściwości:

$$\text{gdy } T \rightarrow 0 \quad \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \Rightarrow \delta(\zeta)$$



b) Liczenie średnich statystycznych dla gazu zdegenerowanego

Jeżeli mamy jakąś wielkość fizyczną zależną od energii elektronu $A(E)$ to możemy zdefiniować dla temperatury T jej średnią wartość (średnia termodynamiczna z wkładu od wszystkich elektronów)

$$A(T) = \int_{\text{pasmo}} A(E) f(E, T) \rho(E) dE$$

Wprowadźmy wielkość

$$G(E) = \int_0^E A(E') \rho(E') dE'$$

Zatem

$$A(T) = \int_{\text{pasma}} \frac{\partial G}{\partial E} f(E, T) dE$$

Możemy zastosować całkowanie przez części

$$A(T) = \int_{\text{pasma}} \frac{\partial G}{\partial E} f(E, T) dE = G(E) f(E) \Big|_0^{E_{\max}} - \int_{\text{pasma}} G(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$

$$A(T) = G(E) f(E) \Big|_0^{E_{\max}} + \int_{\text{pasma}} G(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$

$G(E) \Big|_0 = 0$ - z definicji G

$f(E) \Big|_{E_{\max}} = 0$

Zatem

$$A(T) = \int_0^{\infty} G(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$

Całkowanie możemy rozciągnąć do nieskończoności bo wkład do całki z przedziału powyżej $E_{\max}$ jest zerowy.

Tak więc o właściwościach gazu zdegenerowanego decydują elektrony znajdujące się w pobliżu poziomu Fermiego.

Podstawiając

$$\frac{E - \zeta}{k_B T} = x$$

$$E = \zeta + x k_B T$$

$$dE = k_B T dx$$

W nowych zmiennych

$$A(T) = \int_{-\frac{\zeta}{k_B T}}^{\infty} G(\zeta + x k_B T) \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} G(\zeta + x k_B T) \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx$$

Możemy formalnie rozszerzyć granice całkowania bo dla $x < 0$ $G(x) = 0$.

Rozpatrzmy przypadek metalu – gaz elektronowy zdegenerowany $\zeta/k_B T > 20$

Istotny wkład do całki dają tylko człony wokół ζ .

Rozwińmy funkcję $G(\zeta + x k_B T)$ w szereg wokół ζ :

$$G(\zeta + x k_B T) = G(\zeta) + \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right)_{\zeta} x k_B T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^2} \right)_{\zeta} x^2 (k_B T)^2 + \dots$$

Ponieważ $\left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right)$ jest funkcją symetryczną, człony nieparzyste w x nie dają wkładu do całki.

$$A(T) = G(\zeta) + (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^2} \right)_{\zeta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{2} \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + O(T^4)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{2} \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx = \int_0^{\infty} x^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx = -x^2 f(x) \Big|_0^{\infty} + 2 \int_0^{\infty} x f(x) dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{6}$$

Czyli:

$$A(T) = \int_0^{\zeta} A(E) \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(A(E) \rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta}$$

c) Ciepło właściwe kryształów, wkład elektronowy

Wyznamy jak zmienia się energia Fermiego w funkcji zmian temperatury.

Jeżeli podstawimy $A=1$ to równanie

$$n = \int_0^{\zeta_0} A(E) \rho(E) dE$$

określa nam wartość energii Fermiego ζ_0 dla $T=0$.

Dla $T \neq 0$:

$$n = \int_0^{\zeta} 1 f(E) \rho(E) dE = \int_0^{\zeta} \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(\rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta}$$

$$n = \int_0^{\zeta_0} \rho(E) dE + (\zeta - \zeta_0) \rho(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(\rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta}$$

Zatem zmiana energii Fermiego określona jest wzorem:

$$(\zeta - \zeta_0) \rho(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(\rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta} = 0$$

A energia Fermiego:

$$\zeta = \zeta_0 - \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(\ln \rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta}$$

Energia wewnętrzna gazu elektronowego jest równa:

$$\begin{aligned} U(T) &= \int_0^{\zeta} E \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(E \rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta} = \\ &= \int_0^{\zeta_0} E \rho(E) dE + (\zeta - \zeta_0) \rho(\zeta) \cdot \zeta + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \left[\frac{\partial(\rho(E))}{\partial E} \right]_{\zeta} \cdot \zeta + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \rho(\zeta) \end{aligned}$$

$$U(T) = U_0 + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \rho(\zeta)$$

gdzie U_0 – energia gazu elektronowego dla $T=0$.

Jak widzimy zmiana energii elektronów z temperaturą zależy od gęstości stanów na poziomie Fermiego.

Wyznamy tę wielkość dla pasma parabolicznego

$$\rho(E) \sim \sqrt{E}$$

$$\text{Zatem } \rho(E) = \rho(\zeta) \sqrt{\frac{E}{\zeta}}$$

Dla koncentracji elektronów mamy (jeżeli pominiemy w tym miejscu nieistotną zmianę energii Fermiego z temperaturą)

$$n = \int_0^{\zeta} \rho(E) dE = \rho(\zeta) \int_0^{\zeta} \sqrt{\frac{E}{\zeta}} dE = \frac{2}{3} \rho(\zeta) \zeta$$

stąd

$$\rho(\zeta) = \frac{3}{2} \frac{n}{\zeta}$$

Po podstawieniu do wzoru na energię wewnętrzną

$$U(T) = U_0 + \frac{\pi^2}{4} \frac{k_B^2 T^2}{\zeta} n$$

Możemy teraz policzyć wkład do ciepła właściwego kryształów pochodzący od swobodnych elektronów:

$$C_{el} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \left(\frac{k_B T}{\zeta} \right)$$

Jeżeli przyjmiemy że jeden atom oddaje jeden elektron to dla jednego mola $n k_B = R$ i otrzymujemy dla ciepła molowego

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left(\frac{k_B T}{\zeta} \right)$$

Dla gazu klasycznego $U = \frac{3}{2} RT$ a $C_{klas} = \frac{3}{2} R$.

W oparciu o klasyczne teorie gazu elektronowego spodziewano się że ciepło właściwe metali będzie o 50% większe od ciepła właściwego izolatorów (Prawo Dulonga –Petita:

$C_{sieciowe} = 3R$).

Widzimy, że uwzględnienie kwantowego opisu gazu elektronowego daje nam redukcję wielkości ciepła właściwego gazu elektronowego o czynnik rzędu $\frac{k_B T}{\zeta}$ - tylko elektrony w pobliżu energii Fermiego dają wkład do zmian energii wewnętrznej gazu elektronowego.

d) Ciepło właściwe kryształu, wkład fononów

Doświadczalna obserwacja - ciepło właściwe kryształów - $C_V = 3R \approx 6 \text{ cal/mol K}$.

Model klasyczny:

N atomów w kryształach $\Rightarrow 3N \sim 3N$ niezależnych drgających stopni swobody + zasada ekwipartycji energii $\Rightarrow$ prawo Dulonga-Petita $U = 3NkT (=3RT)$

Ale doświadczalnie stwierdzono że dla $T \rightarrow 0$; $C_V \sim T^3 \rightarrow 0$

Model Einsteina

Założenia:

- Oscylatory sieciowe o stałej energii (w przybliżeniu słuszne dla fononów optycznych $[\omega(q) = \text{const}]$).
- Średnia energia $3N$ oscylatorów o częstości ω (rozkład Bosego-Einsteina)

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

$$\text{Stąd } C_V = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \text{ gdzie } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T},$$

Teoria daje prawo Dulonga-Petita dla wysokich temperatur. Dla niskich temperatur silniejsza zależność niż obserwowana T^3 .

Model Debay'a

Założenia:

- Uproszczona dyspersja fononów akustycznych

$$\omega_T = u_T q; \omega_L = u_L q$$

Powtarzając rozumowanie prowadzone dla elektronów dostaje się wyrażenie na gęstość stanów w przestrzeni q :

$$\rho(q) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

Gęstość stanów dla danej gałęzi fononowej (zakładając symetrię sferyczną):

$$Z_i(q) dq = \frac{1}{8\pi^3} 4\pi q^2 dq = \frac{q^2 dq}{2\pi^2} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u_i^3}$$

Sumując wkłady po wszystkich gałęziach:

$$Z = \sum_{i=1}^3 Z_i = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{2}{u_T^3} + \frac{1}{u_L^3} \right)$$

Wprowadzamy prędkość wypadkową:

$$\frac{3}{u^3} = \frac{2}{u_T^3} + \frac{1}{u_L^3}$$

Otrzymujemy:

$$Z = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 u^3}$$

Ilość wszystkich możliwych drgań - $3N$ (stąd warunek na maksymalną częstotliwość ω_m).

$$3N = \int_0^{\omega_m} Z(\omega) d\omega = \frac{\omega_m^3}{2\pi^2 u^3}$$

$$\text{Stąd: } \omega_m = u \sqrt{6\pi^2 N}$$

Wyliczenie średniej energii:

Fonony - bozonami (rozkład Bosego-Einsteina)

$$f_B(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Średnia dla wielkości $A(\omega)$:

$$A(T) = \int_0^{\omega_m} Z(\omega) f_B(\omega) A(\omega) d\omega$$

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_m}{k_B}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \Rightarrow \omega = \frac{x k_B T}{\hbar}$$

Θ - temperatura Debay'a

$$\begin{aligned} A(T) &= \int_0^{\Theta/T} \frac{3x^2 k_B^2 T^2}{\hbar^2 2\pi^2 u^3} \frac{1}{e^x - 1} A(x) \frac{k_B T}{\hbar} dx = \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{u\hbar} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{A(x) x^2 dx}{e^x - 1} \end{aligned}$$

$$\text{Korzystając z } 3N = \frac{\omega_m^3}{2\pi^2 u^3} \Rightarrow \frac{1}{(u\hbar)^3} = \frac{6\pi^2 N}{(k_B \Theta)^3}$$

$$\text{Otrzymujemy } A\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 9N \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} A(x) \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

$\Theta \sim u$ (prędkość dźwięku). Czym lżejsze jony tym większe u .
Szukamy średniej energii drgań kryształu U ; zatem $A = \hbar\omega$
Ponieważ: $\hbar\omega = xk_B T$; $Nk_B = R$

$$U\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 9R\Theta\left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Całkę można rozwiązać numerycznie.

Rozpatrzmy 2 przypadki, niskich i wysokich temperatur:

I. $T \ll \Theta$

Ponieważ całkujemy z e^x w mianowniku, możemy całkowanie rozciągnąć do nieskończoności.

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$U \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \Rightarrow C_v \sim T^3 - \text{zgodnie z doświadczeniem.}$$

Wynik na U - podobny do prawa Stefana-Boltzmana jak dla fotonów.

Analogia ścisła: statystyka bozonowa, brak limitu całkowania; różnica - dla fotonów 2 stopnie swobody - nie ma drgań podłużnych.

II. $T \gg \Theta$

$x \ll 1 \Rightarrow$ można rozwinąć $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$

$$U\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 9RT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} x^2 dx = 3RT \quad (\text{prawo Dulonga-Petita})$$

3. *Drgania sieci krystalicznej*

- Dotychczas rozważana struktura elektronowa w zamrożonej sieci krystalicznej
- Statystyka elektronów już w funkcji T
- Zakładaliśmy milcząco, że dla $T \neq 0$ nawet jeśli coś się będzie działo z siecią to nie zmieni to funkcji falowych elektronowej
- kiedy to możliwe?

Przybliżenie adiabatyczne (Borna – Oppenheimera):

Sieć drga powoli w stosunku do częstości własnych elektronowych (różnica mas).

Częstość charakterystyczna dla sieci krystalicznej - ω_L ,

Częstość charakterystyczna dla elektronów - ω_e ($E_g = \hbar\omega_e$).

$$\omega_L \ll \omega_e$$

Można więc przyjąć, że dla każdego chwilowego położenia jonów elektrony „natychmiast” znajdują się w stanach kwantowych odpowiadających potencjałowi istniejącemu dla aktualnej konfiguracji jonów.

Pełny Hamiltonian opisujący idealny kryształ:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$$

Możemy go zapisać w postaci:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + G(\mathbf{R})$$

gdzie: $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$, $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots)$

Szukamy funkcji falowej w postaci

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{R})$$

gdzie $\psi_{\mathbf{R}}$ funkcja wieloelektronowa, która spełnia równanie Schrödingera dla elektronów w nieruchomej sieci:

$$\left\{ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

Po podstawieniu funkcji falowej Ψ i pominięciu członów nieistotnych (patrz np. Ziman „Wstęp do teorii..”) otrzymujemy równanie na funkcje falowe jonów:

$$\left\{ \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + E_e(\mathbf{R}) + G(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R})$$

Gdzie $E_e(\mathbf{R})$ – adiabatyczny wkład elektronów w energię sieci.

Przybliżenie harmoniczne

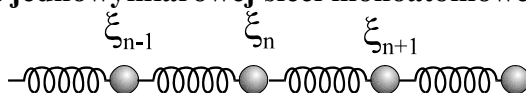
Zastosujmy do powyższego równania przybliżenie klasyczne. Energię jonów możemy przybliżyć opisując ich ruch względem położenia równowagi:

$$H_{ion} = H_0(\mathbf{R}_0) + H'(\mathbf{dR})$$

gdzie H_0 – energia jonów gdy wszystkie znajdują się w położeniu równowagi, H' – jej zmiana wskutek zmiany położenia jonów o $\mathbf{dR}$.

Rozwijamy H' względem $\mathbf{dR}$, człon liniowy znika (minimum). Dodatkowo, jeśli wszystkie jony przesuniemy o ten sam wektor $\mathbf{dR}_i$ to otrzymamy przesunięcie całego kryształu. W przybliżeniu harmonicznym utrzymujemy zależność energii kryształu od kwadratu względnego przesunięcia jonów $\mathbf{d}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$.

b) Drgania jednowymiarowej sieci monoatomowej. Fonony akustyczne



Rozważmy jednowymiarową sieć atomów o stałej sieci a (sprężynki symbolizują oddziaływania pomiędzy atomami).

Położenie równowagi n -tego atomu - na .

ξ_n - wychylenie n -tego atomu z położenia równowagi.

Ograniczmy nasze rozważania do przypadku oddziaływań pomiędzy sąsiednimi atomami.

W przybliżeniu harmonicznym:

$$m \ddot{\xi}_n = \alpha(\xi_{n+1} - \xi_n) - \alpha(\xi_n - \xi_{n-1})$$

Otrzymujemy nieskończony układ równań różniczkowych.

Szukamy rozwiązania w postaci fali:

$$\xi_n = A e^{i(qna - \omega t)} - \text{zaburzenie o wektorze falowym } q \text{ i częstotliwości } \omega.$$

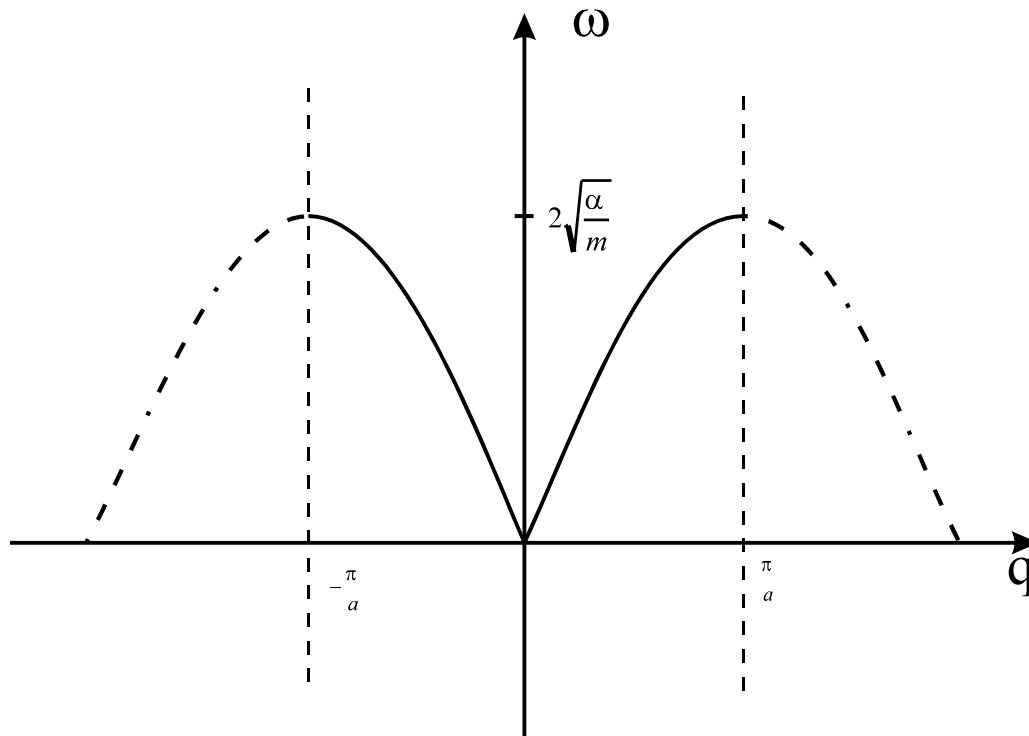
Po podstawieniu:

$$-m\omega^2 = \alpha(e^{iqa} + e^{-iqa}) - 2\alpha$$

$$-m\omega^2 = 2\alpha(\cos qa - 1)$$

Stąd otrzymujemy relację dyspersyjną:

$$\boxed{\omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|}$$



Własności:

- $\omega(q) = \omega(-q)$
- funkcja jest periodyczna z okresem $2\pi/a$

Można zatem wprowadzić pojęcie strefy Brillouine'a, jak w przypadku elektronów.

Dla $q \rightarrow 0$ $\omega \rightarrow 0$

$$q \rightarrow 0 \Rightarrow \omega \approx 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \frac{qa}{2} = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} qa$$

$$\text{Prędkość fazowa } u = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} a = \sqrt{\frac{\alpha a}{m}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Gdzie E- moduł sprężystości, ρ - gęstość.

$$(\text{Siła sprężystości } F = E \frac{\Delta l}{l} = E \frac{\Delta a}{a} = \frac{E}{a} \Delta a = \alpha_{\Delta} a \Rightarrow E = \alpha a)$$

Uzyskujemy wyrażenie analogiczne do prędkości dźwięku w ciałach stałych.

Otrzymana zależność dyspersyjna $\equiv$ gałąź akustyczna.

Najmniejsza długość fali $\Leftrightarrow$ sąsiednie atomy drgają w przeciwfazie.

$$\lambda_{\min} = 2a \Rightarrow q_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi}{a}$$

Zatem sens fizyczny mają drgania dla $|q| \leq \frac{\pi}{a}$.

Periodyczność w zależności $\omega(q)$ jest czysto formalna.

(Powyższe nie dotyczy dyskusji właściwości strefy Brillouin'a dla elektronów - funkcja falowa rozciągła; dla drgań sieci - funkcja falowa opisuje położenia dyskretnych jonów)

c) Pojęcie fononu

Ilość stopni swobody układu drgającego = liczbie drgających atomów (w sieci jednowymiarowej)

Dowolne drganie można przedstawić jako superpozycję drgań normalnych układu (superpozycja drgań harmoniczných o energii E i pędzie $\mathbf{p}$).

Stąd jeden krok do kwantowania takiego układu.

W opisie z wykorzystaniem formalizmu mechaniki kwantowej:

wzbudzenia kryształu $\Rightarrow$ fonony o energii $\hbar\omega_q$.

Energia układu (oscylatory kwantowe):

$$E = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_q = E_0 + \sum_q n_q \hbar\omega_q$$

n_q - liczba całkowita, ilość fononów o wektorze falowym q

E_0 - energia zerowa układu (dla $T=0$ $E \neq 0$).

Fonony o wektorze falowym $\mathbf{q}$ niosą pęd $\mathbf{p}_{fon} = \hbar\mathbf{q}$

Formalizm opisujący fonony jest analogiczny do kwantowania pola elektromagnetycznego, wówczas kwantami są fotony (stąd podobieństwo nazwy).

fotony - stany wzbudzenia próżni

fonony - stany wzbudzenia kryształu.

Często spotyka się opis wzbudzeń fononowych w języku drugiej kwantyzacji, korzystając z operatorów a i a^+ .

Fonony są bozonami; statystyka opisana przez rozkład Bosego-Einsteina (podobnie jak fotony).

d) Drgania sieci jednowymiarowej z bazą

Dwa atomy w bazie o masach m_1 i m_2

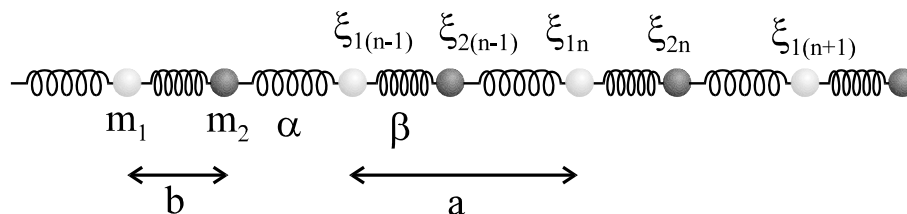
Stała sieci - a

odległość w bazie b

Stałe siłowe - w bazie β

- poza bazą α

Wychylenia atomów z położenia równowagi ξ_{1n}, ξ_{2n}



Równania ruchu:

$$m_1 \ddot{\xi}_{1n} = \beta(\xi_{2n} - \xi_{1n}) - \alpha(\xi_{1n} - \xi_{2(n-1)})$$

$$m_2 \ddot{\xi}_{2n} = \alpha(\xi_{1(n+1)} - \xi_{2n}) - \beta(\xi_{2n} - \xi_{1n})$$

Szukamy rozwiązania w postaci fal biegnących

$$\xi_{1n} = A e^{i(qna - \omega t)}; \xi_{2n} = B e^{i(qna - \omega t)}$$

A, B w ogólności zespolone (różnica fazy pomiędzy ξ_{1n} i ξ_{2n}).

Po podstawieniu do powyższego układu równań:

$$-m_1 A \omega^2 = \beta(B - A) - \alpha(A - B e^{-iqa})$$

$$-m_2 B \omega^2 = \alpha(A e^{iqa} - B) - \beta(B - A)$$

Można to przepisać jako układ równań na współczynniki A i B .

$$A[m_1 \omega^2 - (\alpha + \beta)] + B(\beta + \alpha e^{-iqa}) = 0$$

$$A(\beta + \alpha e^{iqa}) + B[m_2 \omega^2 - (\alpha + \beta)] = 0$$

Układ ma nietrywialne rozwiązania jeśli znika wyznacznik:

$$[m_1 \omega^2 - (\alpha + \beta)][m_2 \omega^2 - (\alpha + \beta)] - (\beta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\beta \cos qa) = 0$$

Oznaczmy $\delta^2 = \beta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\beta \cos qa$

δ - ma charakter quasi stałej siłowej

$$|\beta - \alpha| \leq \delta \leq \alpha + \beta$$

Równanie jest dwukwadratowe i dla każdego q ma dwa rozwiązania (gałęzie dyspersyjne $\omega(q)$).

Przypadek szczególny

$m_1 = m_2 = m$ - baza dwuatomowa tych samych atomów (np. sieć diamentu)

Równanie przybiera postać :

$$[m \omega^2 - (\alpha + \beta)]^2 - \delta^2 = 0$$

Rozwiązania:

$$\omega_{1,2} = \sqrt{\frac{(\alpha + \beta) \mp \delta}{m}}$$

Rozpatrzmy zachowanie w punktach granicznych:

$q \rightarrow 0$

$$\delta^2 = \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta = (\alpha + \beta)^2 \Rightarrow \delta = (\alpha + \beta)$$

$$\omega_1 = 0; \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2(\alpha + \beta)}{m}}$$

$q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$

$$\delta^2 = \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos(\pm\pi) = (\alpha - \beta)^2 \Rightarrow \delta = |\alpha - \beta|$$

jeśli $\alpha > \beta$ to $\delta = \alpha - \beta$

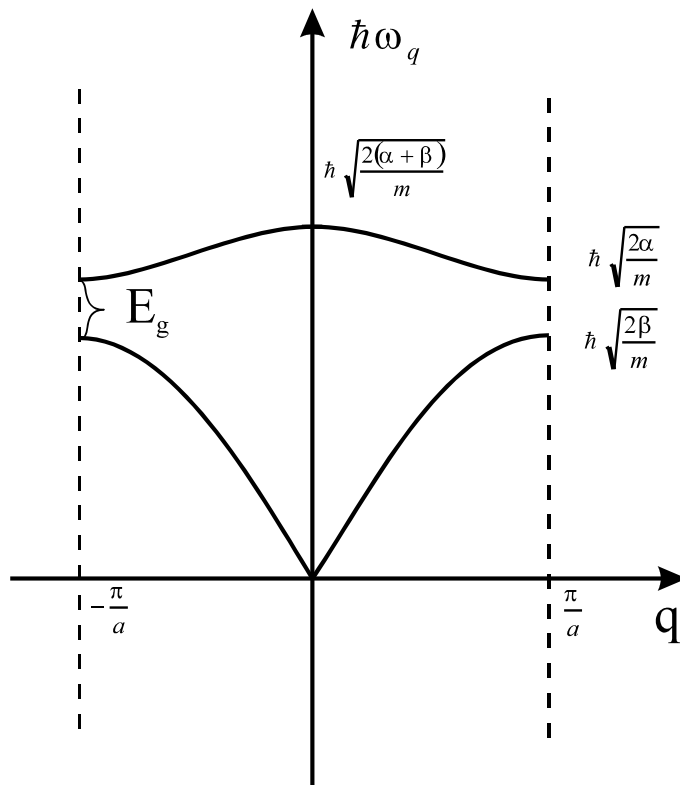
$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\alpha + \beta - \alpha + \beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{\alpha + \beta + \alpha - \beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$$

(Jeśli $\alpha < \beta$, częstości zamieniają się miejscami)

Na granicy jest przerwa energetyczna:

$$E_g = \hbar \sqrt{\frac{2}{m}} (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta})$$



Mamy dwie gałęzie fononów: niżej energetyczna - akustyczna i wyżej energetyczna - optyczna.

Jeżeli do równania podstawimy ω_1 (akustyczna) to dla $q \rightarrow 0$ $A=B$ - sąsiednie atomy bazy drgają zgodnie w fazie.

Dla gałęzi optycznej (ω_2) dla $q \rightarrow 0$ $A=-B$ - sąsiednie atomy bazy wychylają się w przeciwnych kierunkach.

Gałąz optyczna w kryształach jonowych - moment dipolowy; oddziaływanie z falą elektromagnetyczną.

Wynik nie jest związany z różnicą mas m_1 i m_2 ale z istnieniem bazy.

Dla kryształów jonowych - silna absorpcja promieniowania elektromagnetycznego dla częstości odpowiadającym fononom optycznym (Reststrahlen).

e) Fonony w sieci trójwymiarowej

- Trzeba wprowadzić warunki Borna -Karmana
- Jeśli łańcuch jednowymiarowy N komórek to N stopni swobody.
- Gałąz akustyczna; N - drgań własnych.

N komórek bez bazy - N drgań własnych

N komórek z bazą 2 atomową - 2N drgań własnych

W sieci z bazą - drgania akustyczne i optyczne

Sieć trójwymiarowa:

N komórek, kryształ jednoatomowy - 3N stopni swobody $\Rightarrow$ 3 gałęzie fononów (wszystkie akustyczne) - 2 gałęzie fononów akustycznych poprzecznych TA (czasami zdegenerowane) + 1 gałąz fononów akustycznych podłużnych LA.

Różne nachylenia krzywej dyspersji dla $q \rightarrow 0$ (prędkość dźwięku).

Sieć trójwymiarowa z bazą, np. baza dwuatomowa - $6N$ stopni swobody - 3 gałęzie akustyczne (LA+2TA) i 3 optyczne (LO+2TO)

W ogólnym przypadku dla s atomów w bazie: 3 gałęzie akustyczne i $3(s-1)$ gałęzi optycznych.

TO - mają moment dipolowy - sprzęgają się z promieniowaniem EM

LO - wnoszą istotny wkład do polaryzacji ośrodka (stała dielektryczna)

f) Doświadczalne badanie fononów

Metody badawcze: - nieelastyczne rozpraszanie neutronów - $\omega(q)$

- odbicie światła - $\omega(q=0)$

- efekt Ramana $\omega(q \approx 0)$, bądź małe

- repliki fononowe w widmie luminescencji.