

Fizyka Materii Skondensowanej

Równanie *kp*. LCAO.



Wydział Fizyki UW
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

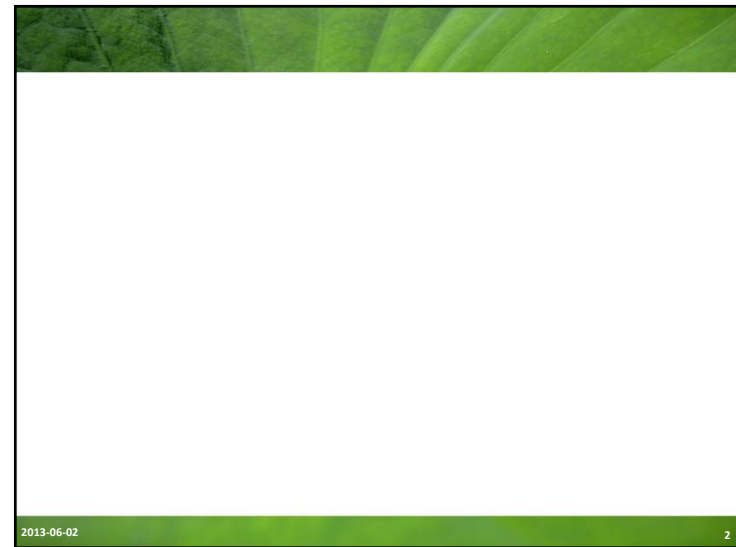


KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGICZNA SPRAWOŚCI



EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt: POKL 04.01.01-00-100/10-00 "Chemia, fizyka i biologia na potrzeby społeczeństwa XXI wieku: nowe makroierunki studiów I, II i III stopnia"



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

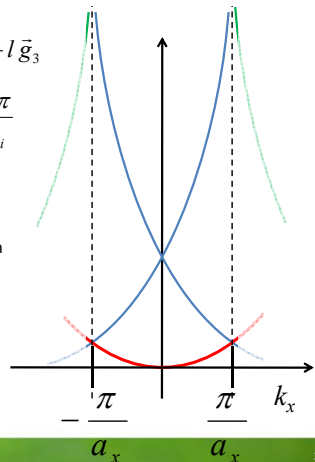
$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} =$$

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

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki $[hkl]=$

000,
100, 100, 200, 200,



2013-06-02 3

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

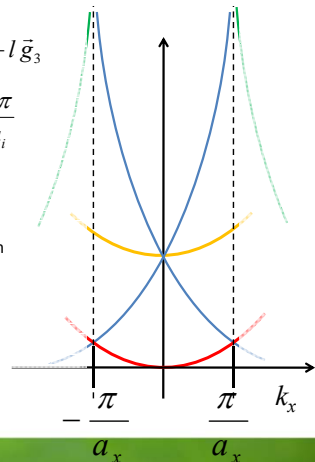
$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} =$$

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

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki $[hkl]=$

000,
100, 100, 200, 200,
010, 010, 001, 001,



2013-06-02 4

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

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

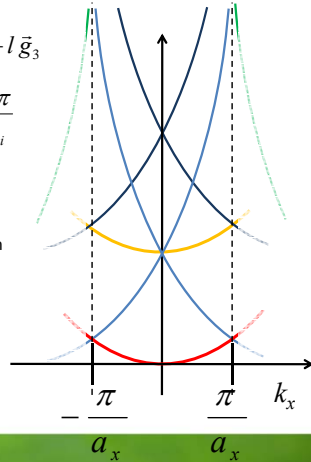
$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki $[hkl] =$

000,
100, $\bar{1}00$, 200, $\bar{2}00$,
010, $0\bar{1}0$, 001, $00\bar{1}$,
110, 101, $\bar{1}10$, $10\bar{1}$, $\bar{1}01$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}0\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}0$

W pustej przestrzeni?

2013-06-02



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Co z tą pustą przestrzenią?

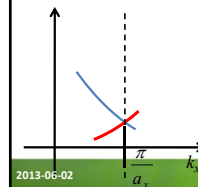
Przyjmijmy, że w węzłach sieci znajduje się „mały potencjał”

$$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a} x\right) \quad (\text{rozważymy przypadek jednowymiarowy})$$

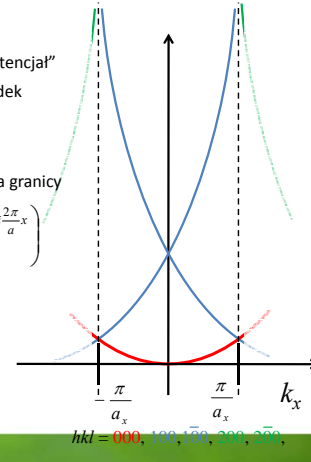
„mały potencjał”

Jak wygląda wpływ słabego potencjału na energie na granicy strefy Brillouina?

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} = \frac{V_0}{2} \left(e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} \right)$$



2013-06-02



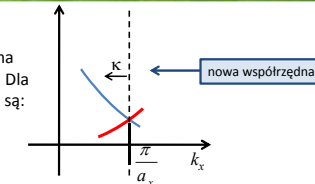
6

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Opis stanów elektronowych na granicy strefy Brillouina wymaga superpozycji co najmniej dwóch fal płaskich. Dla znikającego (ale niezerowego) potencjału falami tymi są:

$$\psi_{1,\vec{k}}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \quad \psi_{2,\vec{k}}(x) \sim e^{i(\frac{G}{2}-G)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$



$$\psi_+ \sim \left(e^{-i\frac{G}{2}x} + e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_- \sim \left(e^{-i\frac{G}{2}x} - e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



2013-06-02

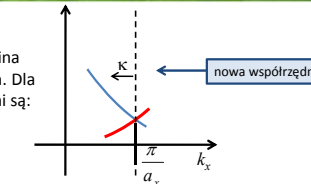
7

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Opis stanów elektronowych na granicy strefy Brillouina wymaga superpozycji co najmniej dwóch fal płaskich. Dla znikającego (ale niezerowego) potencjału falami tymi są:

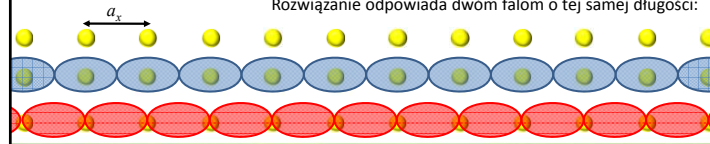
$$\psi_{1,\vec{k}}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \quad \psi_{2,\vec{k}}(x) \sim e^{i(\frac{G}{2}-G)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$



$$\psi_+ \sim \left(e^{-i\frac{G}{2}x} + e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_- \sim \left(e^{-i\frac{G}{2}x} - e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



2013-06-02

8

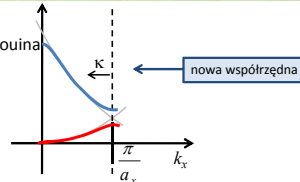
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

Patrz H.Ibach, H. Luth *Fizyka Ciała Stałego*.

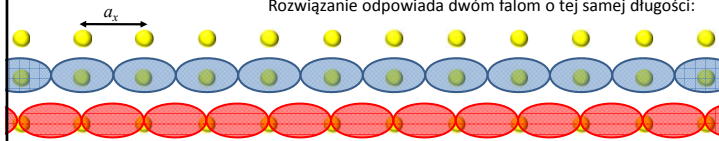
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$



$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

$$\rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



2013-06-02

9

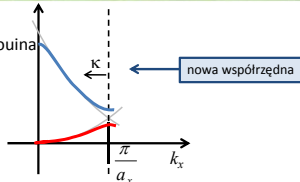
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

Patrz H.Ibach, H. Luth *Fizyka Ciała Stałego*.

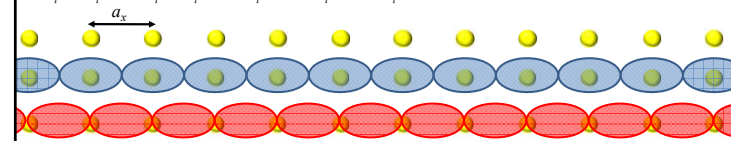
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$



$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

$$\rho_+ = \psi_-^* \psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



2013-06-02

10

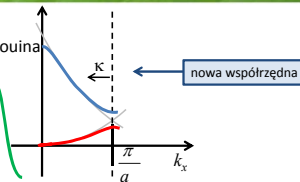
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

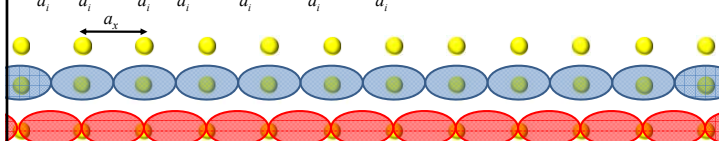
Patrz H.Ibach, H. Luth *Fizyka Ciała Stałego*.

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$



$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

$$\rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$



2013-06-02

11

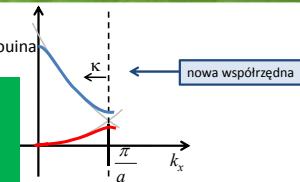
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

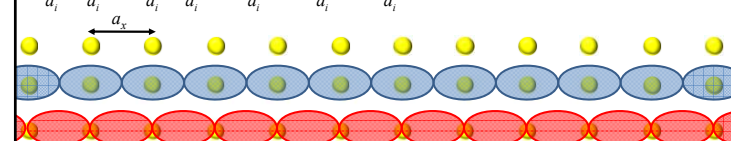
Patrz H.Ibach, H. Luth *Fizyka Ciała Stałego*.

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$



$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

$$\rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$



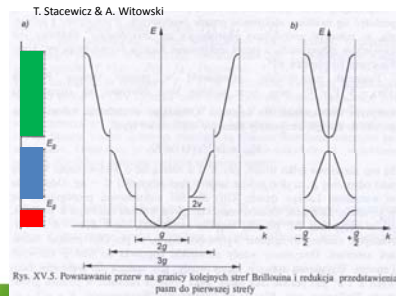
2013-06-02

12

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

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



2013-06-02

13

Model ciasnego wiązania (LCAO)

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

$H_A(\vec{r} - \vec{R}_n)\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_i\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$

Oddziaływanie e z „własnym” atomem

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

i -ty stan e

Atom w położeniu \vec{R}_n

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

gdzie mała poprawka od potencjału pochodzącego od wszystkich pozostałych atomów:

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

2013-06-02

14

Model ciasnego wiązania (LCAO)

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

$H_A(\vec{r} - \vec{R}_n)\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_i\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$

Oddziaływanie e z „własnym” atomem

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

i -ty stan e

Atom w położeniu \vec{R}_n

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

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

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

2013-06-02

15

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Przybliżone rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

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

Sprawdzić:

Przy tablicy!

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

Energie wyznaczmy metodą wariacyjną:

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

Wyrażenie

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

łatwo uprościć zakładając małe nakrywanie się funkcji falowych dla $n \neq m$

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

Ile?

2013-06-02

16

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Przybliżone rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

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

Sprawdzić:

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

Energie wyznaczmy metodą wariacyjną:

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

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

2013-06-02

17

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Przybliżone rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

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

Sprawdzić:

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

Energie wyznaczmy metodą wariacyjną:

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

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

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

2013-06-02

18

Model ciasnego wiązania (LCAO)

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

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

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

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

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

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

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

2013-06-02

19

Model ciasnego wiązania (LCAO)

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

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

Wynik sumowania zależy od struktury, dla której wykonujemy rachunki

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

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

Dla struktury bcc:

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

Dla struktury fcc:

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

2013-06-02

20

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Dla struktury sc: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$
 $E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$

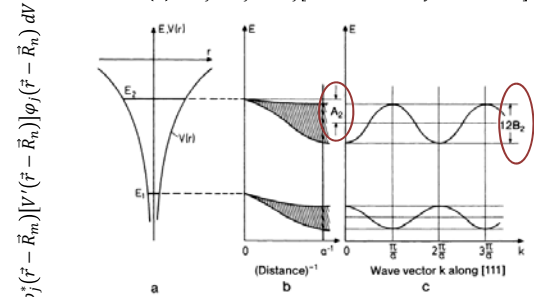


Fig. 7.8 a-c. Qualitative illustration of the result of a tight-binding calculation for a primitive cubic lattice with lattice constant a . (a) Position of the energy levels E_1 and E_2 in the potential $V(r)$ of the free atom. (b) Reduction and broadening of the levels E_1 and E_2 as a function of the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

2013-06-02

21

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Model ciasnego wiązania (LCAO)

Dla struktury sc: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$
 $E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$

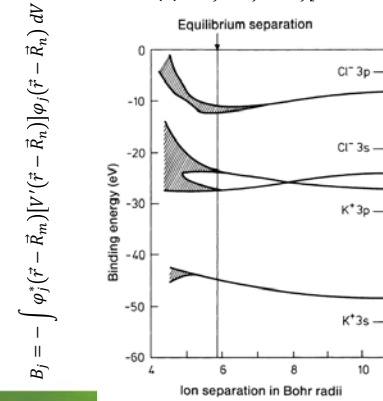


Fig. 7.10. The four highest occupied energy bands of KCl calculated as a function of the ionic separation in Bohr radii ($a_0 = 5.29 \times 10^{-9}$ cm). The energy levels in the free ions are indicated by arrows. (After [7.2])

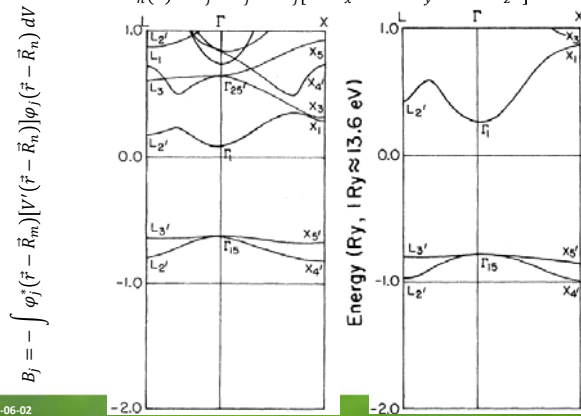
2013-06-02

22

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Model ciasnego wiązania (LCAO)

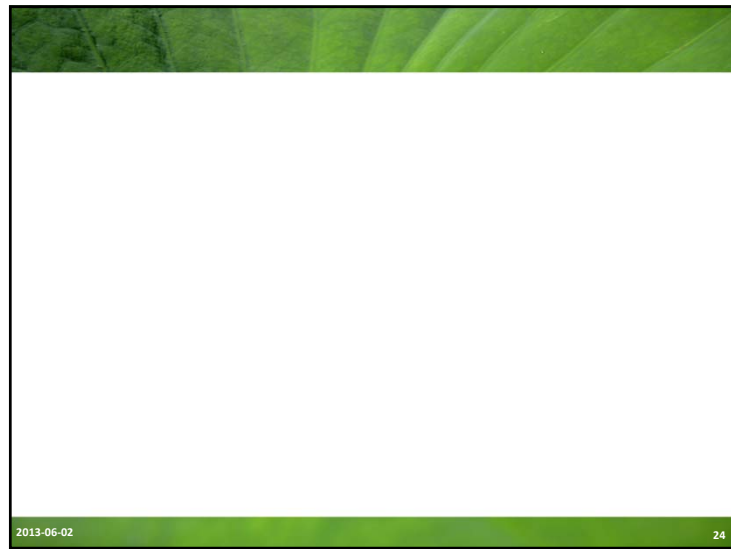
Dla struktury sc: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a);$
 $E_n(\vec{k}) \approx E_j - A_j - 2B_j[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$



Kunz, A.B.: Phys. Rev. **B26**, 2056 (1982)

2013-06-02

23



2013-06-02

24

Równanie $k\mathbf{p}$ – masa efektywna

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

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

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

Funkcja Blocha w równaniu Schrödingera:

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

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

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

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

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

2013-06-02

25

Równanie $k\mathbf{p}$ – masa efektywna

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

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

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

Pełny hamiltonian

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

Zaburzenie:

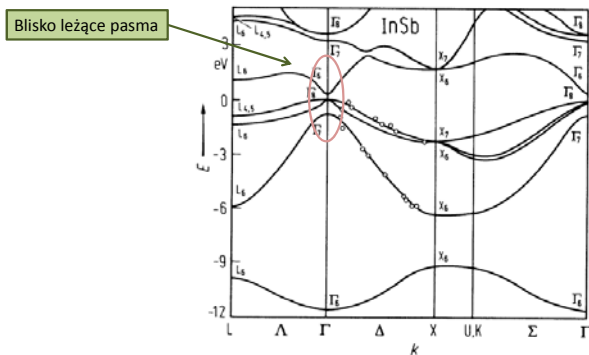
$$\hat{H}' = \frac{\hbar}{m}(\vec{k} - \vec{k}_0)\hat{p}$$

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

2013-06-02

26

Równanie $k\mathbf{p}$ – masa efektywna



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

Landolt-Boernstein

2013-06-02

27

Równanie $k\mathbf{p}$ – masa efektywna

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

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

Dla

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

Liniowe w \vec{k}

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

W ekstremum człony liniowe znikają

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

2013-06-02

28

Równanie kp – masa efektywna

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

Wprowadzamy tzw. tensor odwrotności masy efektywnej:

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

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

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

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

2013-06-02

29

Równanie kp – masa efektywna

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

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

Dla kryształu kubicznego:

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

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

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

W ogólności energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego $k=(k_1, k_2, k_3)$. Powierzchnia stałej energii w ogólnym przypadku może mieć skomplikowany charakter, a jej kształt zależy od wszystkich pasm.

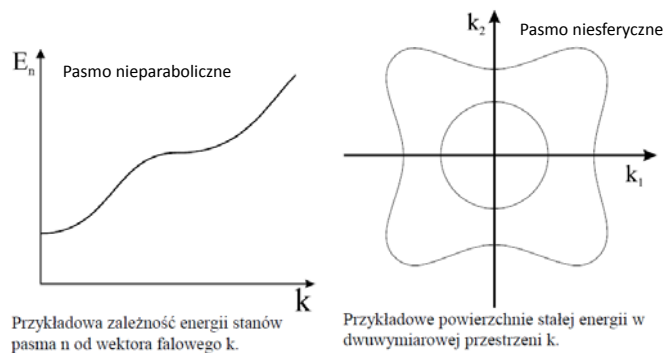
Badanie tensora masy efektywnej to jeden z głównych problemów fizyki ciała stałego.

2013-06-02

30

Równanie kp – masa efektywna

Energia $E_n(k)$ wokół ekstremum



R. Stępniewski

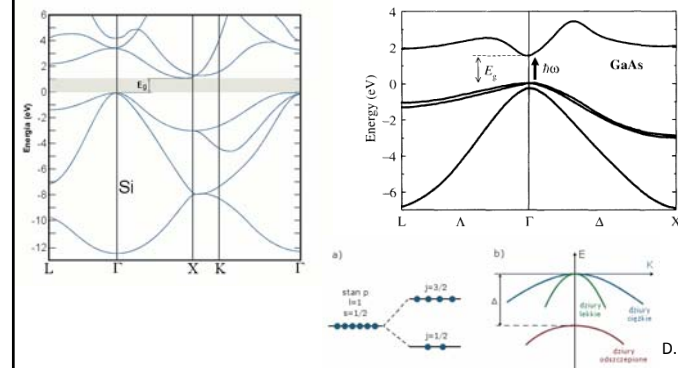
2013-06-02

31

Równanie kp – masa efektywna

Struktura pasmowa ciał stałych

Przykłady:



2013-06-02

32

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

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) +$$

2013-06-02 33

Gęstość stanów

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

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów k jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Born-Karmana
 Skończone rozmiary kryształu L_x, L_y, L_z
 Ψ – postać funkcji Blocha
 $\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z)$

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

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

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

$$\vec{k}_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L_i}, \pm \frac{4\pi}{L_i}, \dots, \pm \frac{2\pi m_i}{L_i}$$

Ilość stanów w objętości = $\frac{1}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{V}{(2\pi)^3}$

2013-06-02 34

Gęstość stanów

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

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów k jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Born-Karmana
 Skończone rozmiary kryształu L_x, L_y, L_z
 Ψ – postać funkcji Blocha
 $\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z)$

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

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

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

$$\vec{k}_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L_i}, \pm \frac{4\pi}{L_i}, \dots, \pm \frac{2\pi m_i}{L_i}$$

BYŁO WIELOKROTNIIE!

Ilość stanów w objętości = $\frac{1}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{V}{(2\pi)^3}$

2013-06-02 35

Gęstość stanów

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

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

Przypadek 3D

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

Dla pasma sferycznego i parabolicznego:

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

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

2013-06-02 36

Gęstość stanów 3D

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

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

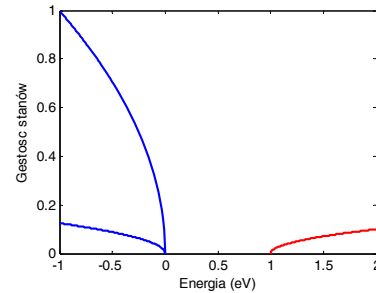
Przypadek 3D

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

Dla pasma sferycznego i parabolicznego:

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

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



2013-06-02

37

Gęstość stanów 2D

Wewnątrz studni:

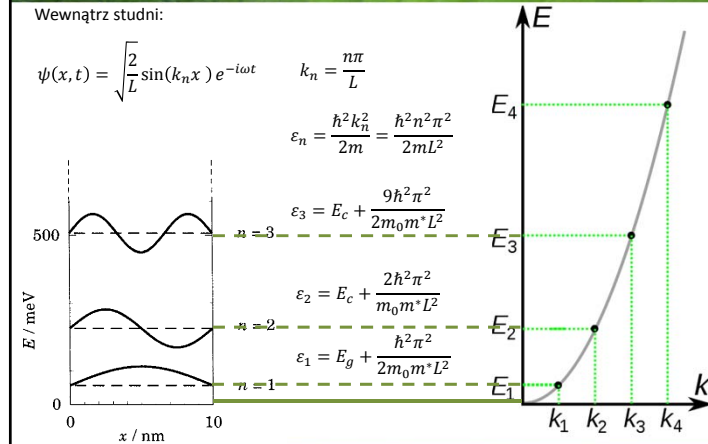
$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) e^{-i\omega t} \quad k_n = \frac{n\pi}{L}$$

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

$$\epsilon_3 = E_c + \frac{9\hbar^2 \pi^2}{2m_0 m^* L^2}$$

$$\epsilon_2 = E_c + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_0 m^* L^2}$$

$$\epsilon_1 = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 m^* L^2}$$



2013-06-02

38

Gęstość stanów 2D

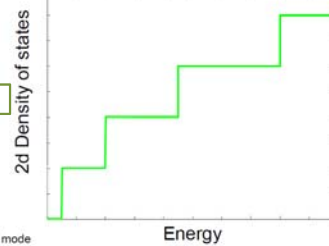
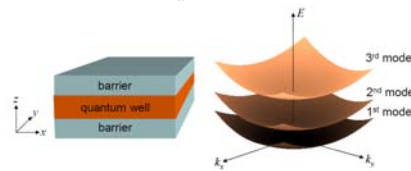
Gęstość stanów 2D dla pasma sferycznego i parabolicznego:

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

$$\rho_a^{2D}(E)dE = \frac{m_0 m^*}{\pi \hbar^2} \theta(E - E_a) dE$$

funkcja „schodkowa” θ Heaviside'a

$$\rho^{2D}(E)dE = \frac{m_0 m^*}{\pi \hbar^2} \sum_a \theta(E - E_a) dE$$



Marc Baldo MIT OpenCourseWare Publication May 2011

2013-06-02

39

Gęstość stanów 2D

$$\psi_{k_x, k_y, n}(x, y, z) = \exp(ik_x x) \exp(ik_y y) u_n(z) = \psi_{k,n}(r, z) = \exp(ik \cdot r) u_n(z)$$

$$E_n(k_x, k_y) = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} \quad E_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

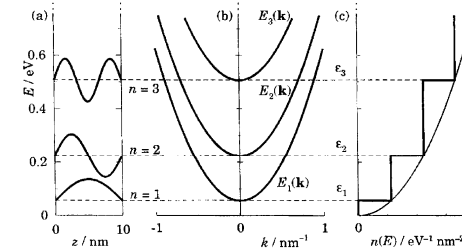


FIGURE 4.7. (a) Potential well with energy levels, (b) total energy including the transverse kinetic energy for each subband, and (c) step-like density of states of a quasi-two-dimensional system. The example is an infinitely deep square well in GaAs of width 10 nm. The thin curve in (c) is the parabolic density of states for unconfined three-dimensional electrons.

2013-06-02

40

Gęstość stanów 2D

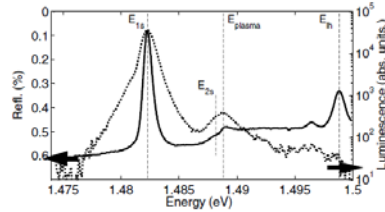


FIG. 1. cw absorption (i.e., 1 - reflectivity; bold line, left axis) and the TR-PL integrated over 1300 ps (logarithmic scale, right) results. $E_{1s} = 1.4823$ eV ($E_{2s} = 1.4882$ eV) is the 1s (2s) heavy-hole exciton. $E_{plasma} = 1.4888$ eV, light-hole exciton $E_h = 1.4988$ eV (vertical lines). The low energy exponential tail of the excitonic transition originates from the trion at 1.4807 eV (discussed in [18]).

J. Szczytko, et al. Phys. Rev. Lett. 93, 137401 (2004)

2013-06-02

41

Gęstość stanów 1D

Gęstość stanów 1D dla pasma sferycznego i parabolicznego:

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

$$\rho^{1D}(E)dE = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{m_0 m^*}{2\hbar^2}} \sum_{a_x, a_y} \frac{\theta(E - E_{a_x, a_y})}{\sqrt{E - E_{a_x, a_y}}} dE$$

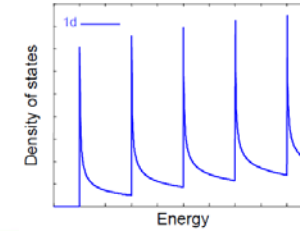
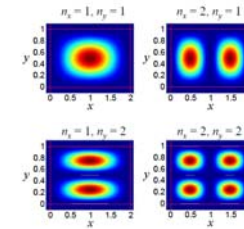
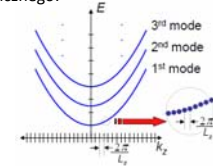


Fig. 2.13. The first four modes of the quantum well. Since in this example, $L_x > L_y$, the $n_x = 2, n_y = 1$ mode has lower energy than the $n_x = 1, n_y = 2$ mode.

2013-06-02

42

Gęstość stanów 0D

Gęstość stanów 0D

Dla IZOLOWANEJ kropki $\Delta E \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow \infty$ $\rho^{0D}(E)dE = g_n \delta(E - E_n)dE$

Załóżmy, że czas życia stanu o energii E jest równy τ , założymy też zanik wykładniczy

$$|\psi(t)|^2 = |A|^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad t > 0$$

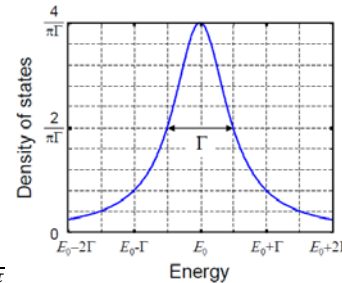
$$\psi(t) = A \exp\left(-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{t}{2\tau}\right), \quad t > 0$$

Transformata Fouriera

$$\psi(\omega) = \frac{A}{\frac{1}{2\tau} + i\left(\frac{E_0}{\hbar} - \omega\right)}$$

Profil Lorentza

$$\rho^{0D}(E)dE = \frac{1}{2\pi} |\psi(\omega)|^2 \frac{d\omega}{dE} = \frac{2}{\pi} \frac{\frac{\hbar}{2\tau}}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)^2}$$



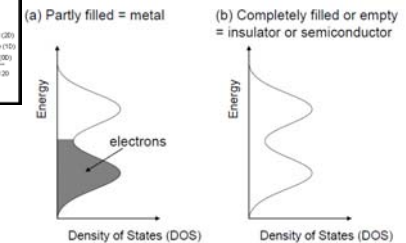
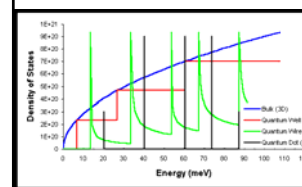
Marc Baldo MIT OpenCourseWare Publication May 2011

2013-06-02

43

Gęstość stanów - podsumowanie

Gęstość stanów



Marc Baldo MIT OpenCourseWare Publication May 2011

2013-06-02

44

Gęstość stanów

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}}$$

Mamy:

$$dE = \frac{(\nabla_{\vec{k}}E(\vec{k}))d\vec{k}}{dV_{\vec{k}} = dS_E dk_{\perp}}$$

Stąd:

$$\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dS_E dk_{\perp} = \frac{1}{(2\pi)^n} \left[\int_{E(\vec{k})=const} \frac{dS_E}{|\nabla_{\vec{k}}E(\vec{k})|} \right]$$

Czyli obszary, w których $|\nabla_{\vec{k}}E(\vec{k})| \approx 0$ dają istotny wkład do gęstości stanów.

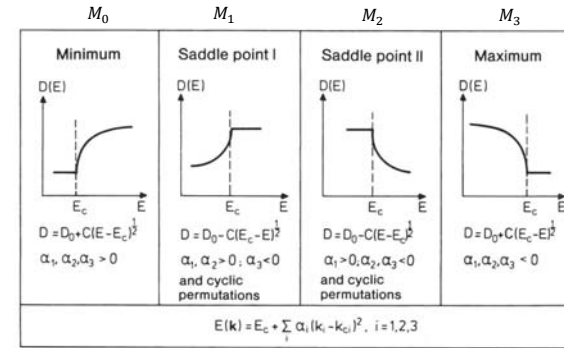
Są to tzw. osobliwości van Hove [L. Van Hove, Physical Review **89**, 1189 (1953)]

2013-06-02

45

Gęstość stanów

Punkty osobliwe w 3D (van Hove):



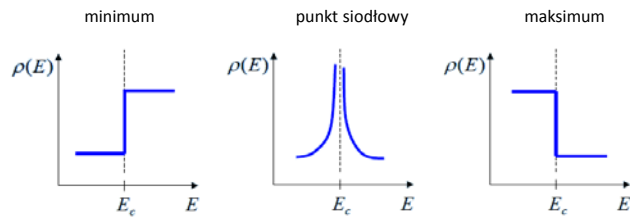
2013-06-02

46

H. Ibach, H. Lüth, Solid State Physics

Gęstość stanów

Punkty osobliwe w 2D:



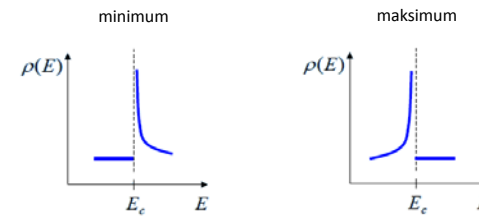
$$\rho(E) = C - A \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right|$$

2013-06-02

47

Gęstość stanów

Punkty osobliwe w 1D:

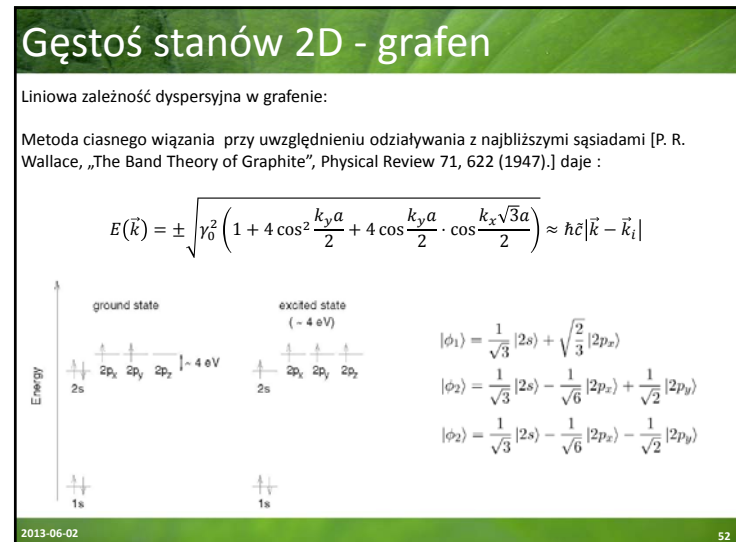
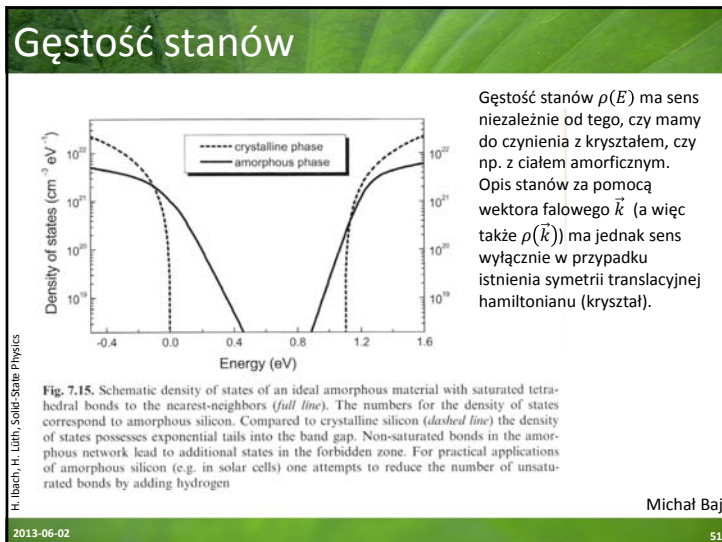
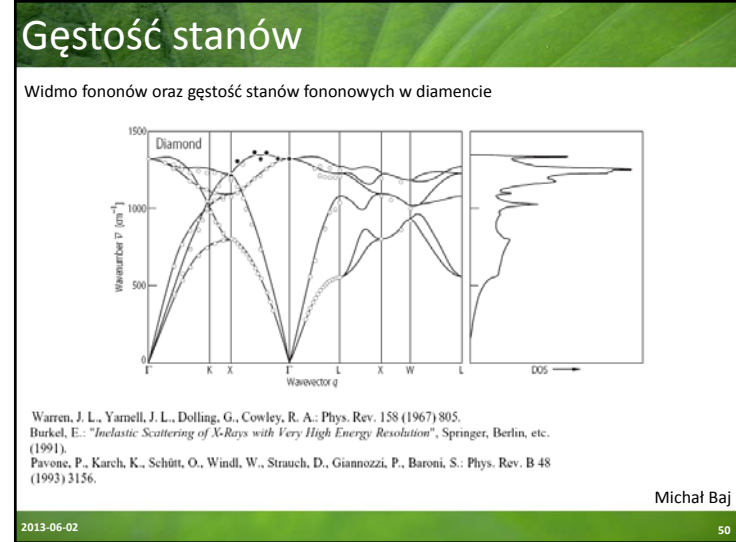
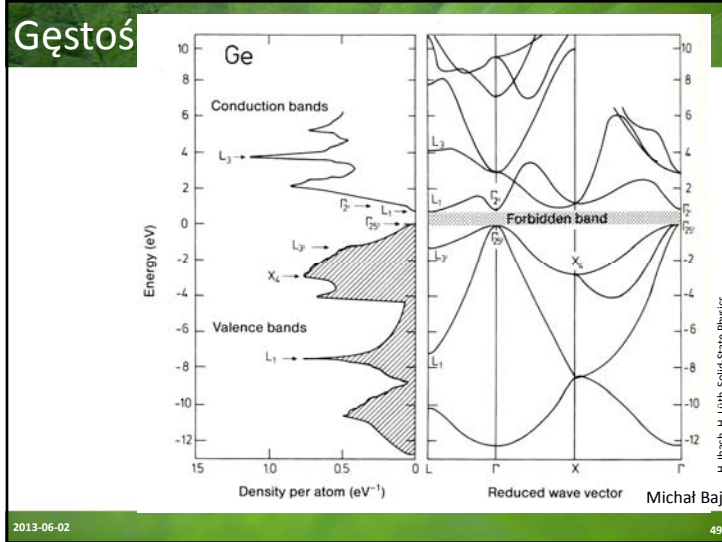


$$(E - E_c)^{-\frac{1}{2}}$$

$$(E_c - E)^{-\frac{1}{2}}$$

2013-06-02

48

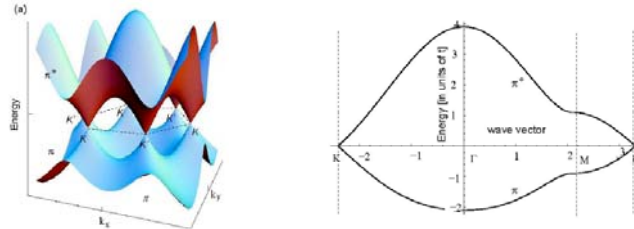


Gęstość stanów 2D - grafen

Liniowa zależność dyspersyjna w grafenie:

Metoda ciasnego wiązania przy uwzględnieniu oddziaływania z najbliższymi sąsiadami [P. R. Wallace, „The Band Theory of Graphite”, Physical Review 71, 622 (1947).] daje :

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)} \approx \hbar c |\vec{k} - \vec{k}_i|$$



2013-06-02

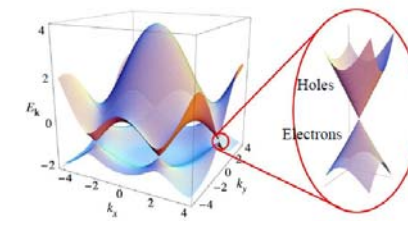
53

Gęstość stanów 2D - grafen

Liniowa zależność dyspersyjna w grafenie:

Metoda ciasnego wiązania przy uwzględnieniu oddziaływania z najbliższymi sąsiadami [P. R. Wallace, „The Band Theory of Graphite”, Physical Review 71, 622 (1947).] daje :

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)} \approx \hbar c |\vec{k} - \vec{k}_i|$$



2013-06-02

54

Gęstość stanów 2D - grafen

Liniowa zależność dyspersyjna w grafenie:

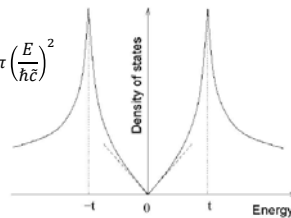
Metoda ciasnego wiązania przy uwzględnieniu oddziaływania z najbliższymi sąsiadami [P. R. Wallace, „The Band Theory of Graphite”, Physical Review 71, 622 (1947).] daje :

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)} \approx \hbar c |\vec{k} - \vec{k}_i|$$

Liczba stanów w objętości πk^2 :

$$N(E) = \frac{2}{(2\pi)^2} \pi k^2 = \frac{2}{(2\pi)^2} \pi (\vec{k} - \vec{k}_i)^2 = \frac{2}{(2\pi)^2} \pi \left(\frac{E}{\hbar c} \right)^2$$

$$\rho(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial E} = \frac{E}{\pi (\hbar c)^2}$$

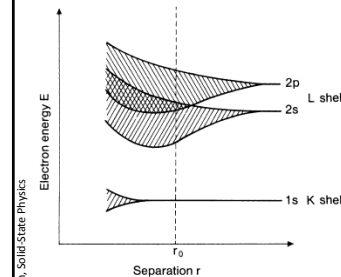


2013-06-02

55

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

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



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

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

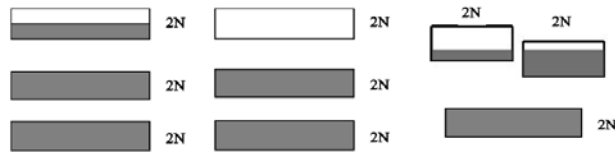
Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the 2s and 2p bands, elements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

2013-06-02

56

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

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



Nieparzysta liczba elektronów na komórkę (metal)

Parzysta liczba elektronów na komórkę (niemetal)

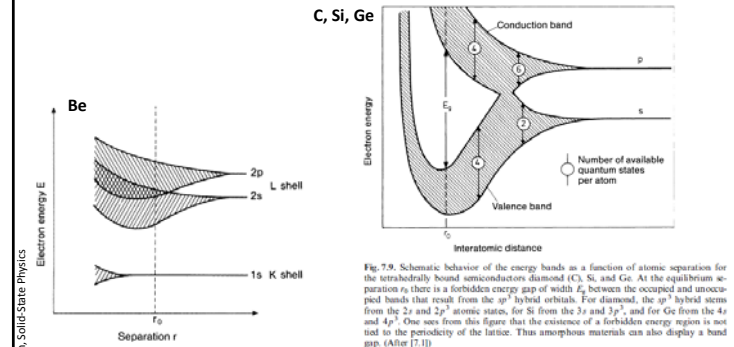
Parzysta liczba elektronów na komórkę ale przekrywające się pasma (metale II grupy, np. Be → slajd wcześniej!)

H. Ibach, H. Lüthi, Solid State Physics

2013-06-02

57

Metoda ciasnego wiązania - wnioski



H. Ibach, H. Lüthi, Solid State Physics

2013-06-02

58

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

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

Stany się mieszają – przykładem może być np. hybrydyzacja sp^3 stanów tworzących wiązania w kryształach kowalencyjnych, domieszki stanów d do pasm p itp.

mówiąc o stanach (pasmach) o symetrii s , p , d etc. mamy na myśli własności transformacyjne pod działaniem operacji grupy symetrii punktowej kryształu – stany te transformują się tak jak odpowiednie stany atomowe

degeneracje stanów określone są przez **wymiar nieprzywiedlnych reprezentacji** odpowiedniej grupy wektora falowego i są niższe niż stanów atomowych (rozszczenia stanów atomowych z powodu obniżenia symetrii)

stany mają oczywiście inne energie niż odpowiednie stany atomowe, z których się wywodzą i ich kolejność w skali energii może być inna

Michał Baj

2013-06-02

59

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

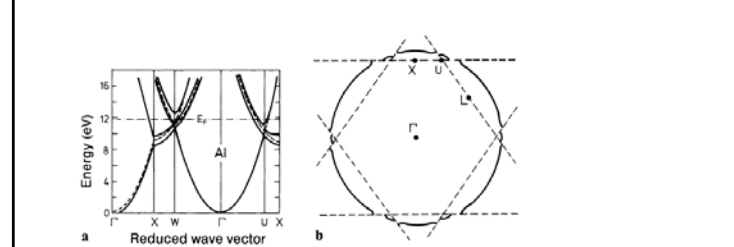


Fig. 7.11. (a) Theoretical bandstructure $E(\mathbf{k})$ for Al along directions of high symmetry (Γ is the center of the Brillouin zone). The dotted lines are the energy bands that one would obtain if the s - and p -electrons in Al were completely free ("empty" lattice). After [7.3]. (b) Cross section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

2013-06-02

Michał Baj

60

Powierzchnie Fermiego metali

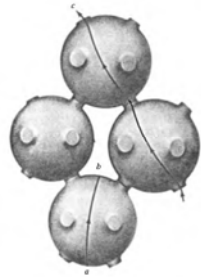


Figure 15.7
 Indicating only a few of the surprisingly many types of orbits an electron can pursue in k -space when a uniform magnetic field is applied to a noble metal. (Recall that the orbits are given by slicing the Fermi surface with planes perpendicular to the field.) The figure displays (a) a closed particle orbit, (b) a closed hole orbit; (c) an open orbit, which continues in the same general direction indefinitely in the repeated-zone scheme.

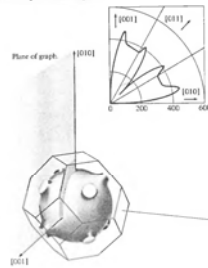


Figure 15.8
 The spectacular direction dependence of the high-field magnetoresistance in copper that is characteristic of a Fermi surface supporting open orbits. The [001] and [010] directions of the copper crystal are as indicated in the figure, and the current flows in the [100] direction perpendicular to the graph. The magnetic field is in the plane of the graph. Its magnitude is fixed at 18 kilogauss, and its direction varied continuously from [001] to [010]. The graph is a polar plot of

$\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$
 vs. orientation of the field. The sample is very pure and the temperature very low (4.2 K—the temperature of liquid helium) to insure the highest possible value for $\rho(0)$. (J. R. Klunder and J. E. Kuntler, *The Fermi Surface*, Harrison and Webb, Wiley, New York, 1966.)

Ashcroft, Mermin

2013-06-02

61

Powierzchnie Fermiego metali

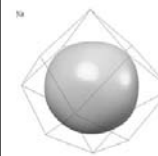


Fig.10 Fermi surface of sodium.



Fig.13 Fermi surface of aluminum

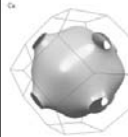


Fig. 11 In the three noble metals the free electron sphere bulges out in the [111] directions to make contact with the hexagonal zone faces.



Fig.12 Fermi surface of calcium

http://physics.unl.edu/tsymbal/teaching/SSP-927/Section%2010_Metals-Electron_dynamics_and_Fermi_surfaces.pdf

2013-06-02

62

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

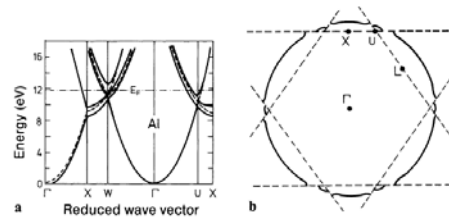


Fig. 7.11. (a) Theoretical bandstructure $E(k)$ for Al along directions of high symmetry (Γ is the center of the Brillouin zone). The dotted lines are the energy bands that one would obtain if the s - and p -electrons in Al were completely free ("empty" lattice). After [7.3]. (b) Cross section through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

Michał Baj

2013-06-02

63

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

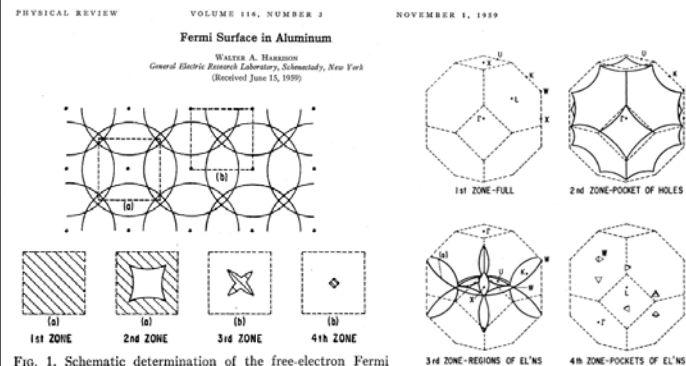


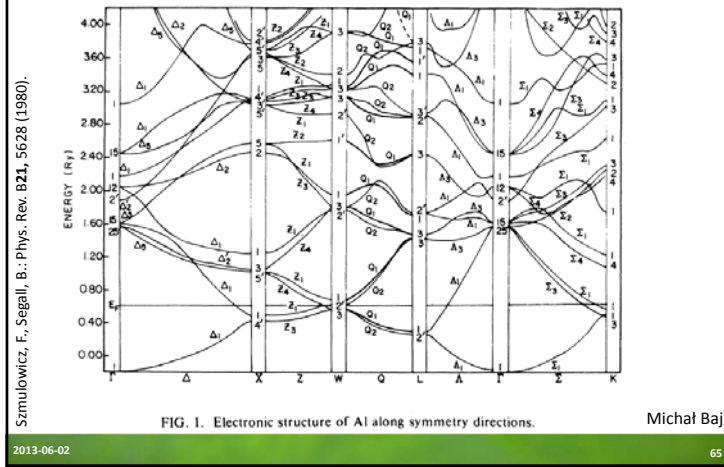
Fig. 1. Schematic determination of the free-electron Fermi "surface" in a two-dimensional square lattice. The diagram above indicates free-electron "spheres" drawn around each reciprocal lattice point; the dashed squares (a) and (b) represent two choices of Brillouin zones used in the drawings below. The cross-hatched areas below correspond to regions occupied by electrons.

Fig. 2. Free-electron Fermi surface in aluminum, constructed in a manner analogous to that indicated in Fig. 1. Various symmetry points are specified in each zone; points K and U are equivalent. The dotted curve (a) corresponds to an electron orbit in wave-number space corresponding to a particular orientation of magnetic field discussed in the text.

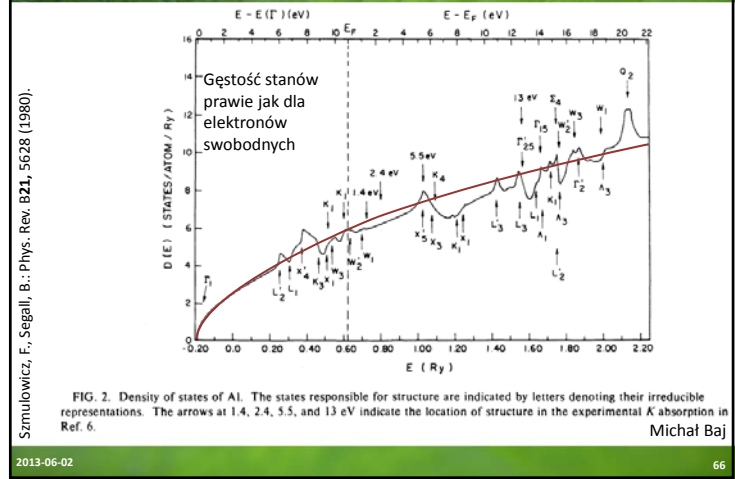
2013-06-02

64

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

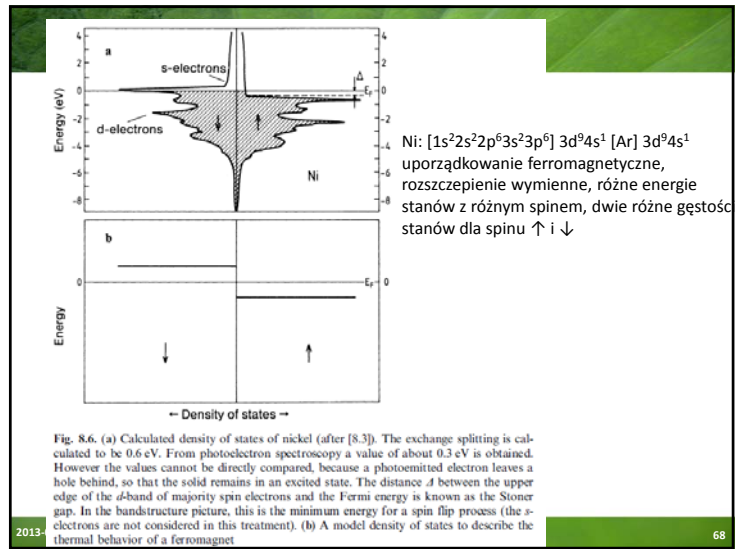
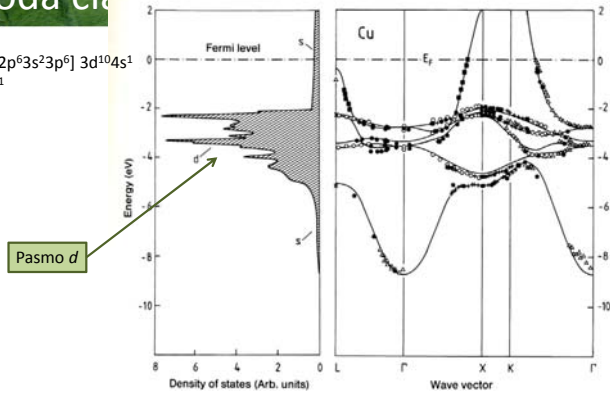


Metoda ciasnego wiązania - wnioski



Metoda cia

Cu: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$
 [Ar] $3d^{10} 4s^1$

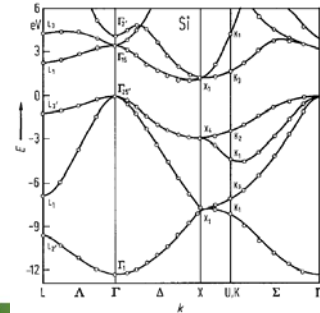


Półprzewodniki

Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu

Związki półprzewodnikowe AIIIBV (np. GaAs, GaN) i AIBVI (np. ZnTe, CdSe) – struktura blendy cynkowej lub wurcytu

Związki półprzewodnikowe AIVBVI (np. SnTe, PbSe) – struktura NaCl



Si
Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 1,1$ eV
Minimum pasma przewodnictwa na kierunku Δ , powierzchni stałej energii – elipsoidy obrotowe (6 sztuk), $m_{||}=0,92 m_0$, $m_{\perp}=0,19 m_0$,
Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,153 m_0$, $m_{hh}=0,537 m_0$, $m_{so}=0,234 m_0$, $\Delta s_0 = 0,043$ eV

2013-06-02

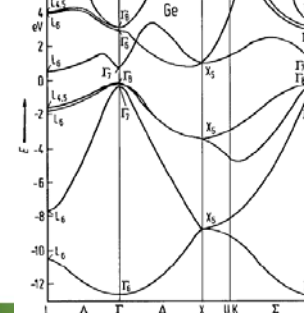
69

Półprzewodniki

Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu

Związki półprzewodnikowe AIIIBV (np. GaAs, GaN) i AIBVI (np. ZnTe, CdSe) – struktura blendy cynkowej lub wurcytu

Związki półprzewodnikowe AIVBVI (np. SnTe, PbSe) – struktura NaCl



Ge
Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 0,66$ eV
Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,04 m_0$, $m_{hh}=0,3 m_0$, $m_{so}=0,09 m_0$, $\Delta s_0 = 0,29$ eV
Minimum pasma przewodnictwa w punkcie L, powierzchni stałej energii – elipsoidy obrotowe (8 połówek), $m_{||}=1,6 m_0$, $m_{\perp}=0,08 m_0$,



2013

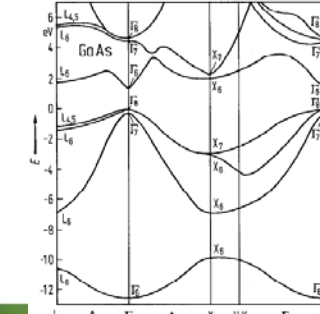
70

Półprzewodniki

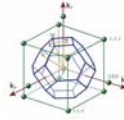
Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu

Związki półprzewodnikowe AIIIBV (np. GaAs, GaN) i AIBVI (np. ZnTe, CdSe) – struktura blendy cynkowej lub wurcytu

Związki półprzewodnikowe AIVBVI (np. SnTe, PbSe) – struktura NaCl



GaAs
Przerwa energetyczna prosta, $E_g = 1,42$ eV
Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,076 m_0$, $m_{hh}=0,5 m_0$, $m_{so}=0,145 m_0$, $\Delta s_0 = 0,34$ eV
Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchni stałej energii – sfery, $mc=0,065 m_0$



2013

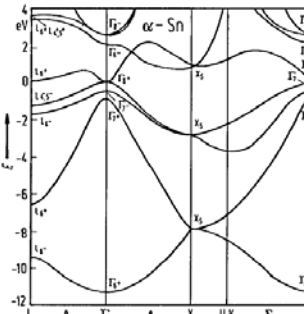
71

Półprzewodniki

Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu

Związki półprzewodnikowe AIIIBV (np. GaAs, GaN) i AIBVI (np. ZnTe, CdSe) – struktura blendy cynkowej lub wurcytu

Związki półprzewodnikowe AIVBVI (np. SnTe, PbSe) – struktura NaCl



α -Sn
Struktura diamentu
Zeroowa przerwa energetyczna, $E_g = 0$ eV (tzw. odwrócona struktura)
Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_v=0,195 m_0$, $m_{v2}=0,058 m_0$, $\Delta s_0 = 0,8$ eV
Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchni stałej energii – sfery, $mc=0,024 m_0$

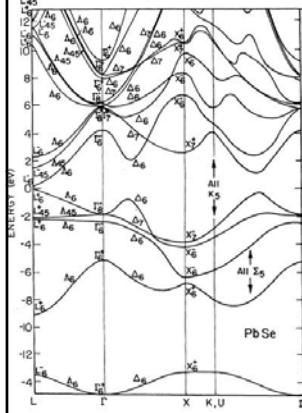


2013

72

Półprzewodniki

Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu



III-V (np. ZnTe, CdSe) – struktura blandy

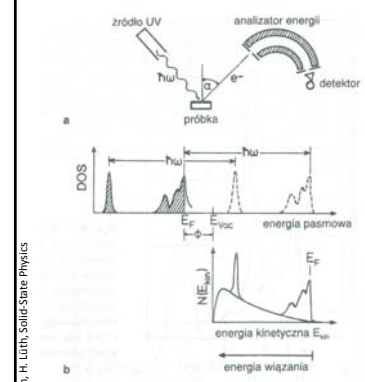
SnTe, PbSe) – struktura NaCl

PbSe
Przerwa energetyczna prosta w punkcie L, $E_g = 0,28$ eV

Maksimum pasma walencyjnego w punkcie L, powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe, $m_{||} = 0,068 m_0$, $m_{\perp} = 0,034 m_0$,

Minimum pasma przewodnictwa w punkcie L, powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe, $m_{||} = 0,07 m_0$, $m_{\perp} = 0,04 m_0$,

Spektroskopia fotoemisyjna



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

praca wyjścia bariera potencjału

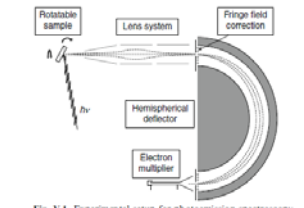
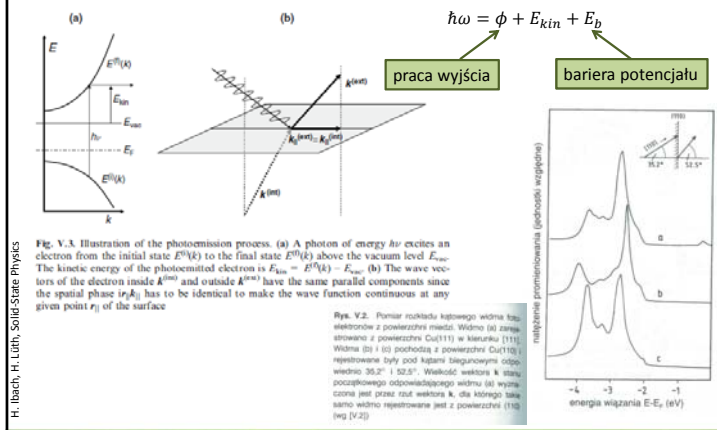


Fig. V.1. Experimental setup for photoemission spectroscopy

Spektroskopia fotoemisyjna



H. Ibach, H. Lüth, Solid State Physics

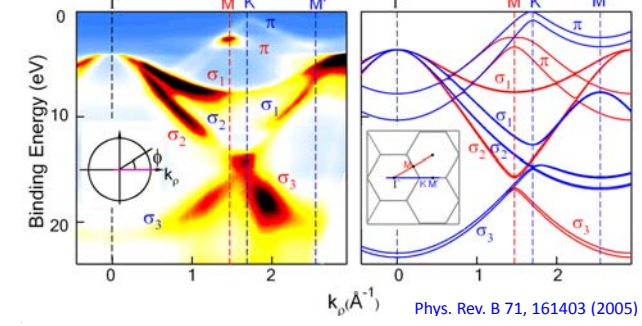
Fig. V.3. Illustration of the photoemission process. (a) A photon of energy $\hbar\nu$ excites an electron from the initial state $E^i(k)$ to the final state $E^f(k)$ above the vacuum level E_{vac} . The kinetic energy of the photoemitted electron is $E_{kin} = E^f(k) - E_{vac}$. (b) The wave vectors of the electron inside $k^i(k^i)$ and outside $k^f(k^f)$ have the same parallel components since the spatial phase $\exp(i\mathbf{k}_{||} \cdot \mathbf{r}_0)$ has to be identical to make the wave function continuous at any given point \mathbf{r}_0 of the surface

Rys. V.2. Pomiar rozkładu kątownego widma fotoemisji z powierzchni miedzi. Widmo (a) zarejestrowano z powierzchni Cu(111) w kierunku [111]. Widma (b) i (c) pochodzą z powierzchni Cu(110) i rejestrowane były pod kątem obserwacji odpowiednio $30,2^\circ$ i $52,5^\circ$. Wektory wektora \mathbf{k} oraz początkowego odpowiadającego widmu (a) wyznacza czarna strzałka wektora \mathbf{k} , dla którego także samo widno rejestrowane jest z powierzchni (110) [wg [V.2]]

Spektroskopia fotoemisyjna

Struktura pasmowa ciał stałych

Wyznaczanie struktury pasmowej



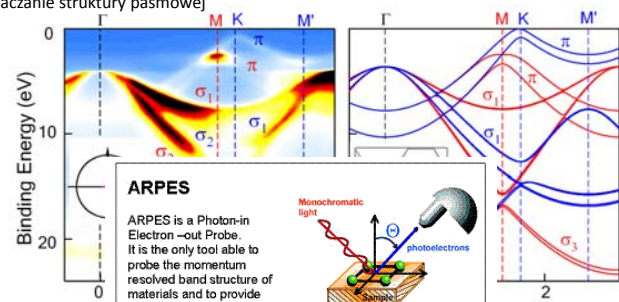
Phys. Rev. B 71, 161403 (2005)

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

Spektroskopia fotoemisyjna

Struktura pasmowa ciał stałych

Wyznaczanie struktury pasmowej



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

71, 161403 (2005)

ra/research/Graphite.html

2013-06-02

77

Heterostruktury półprzewodnikowe

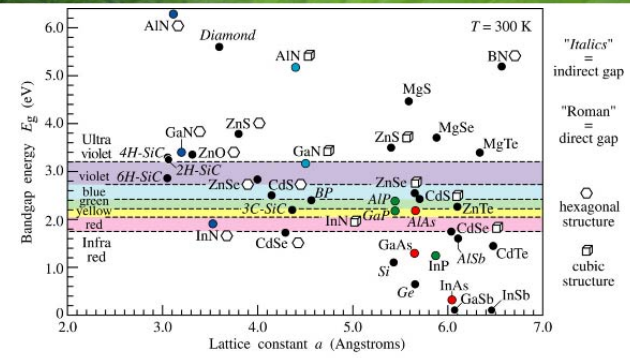
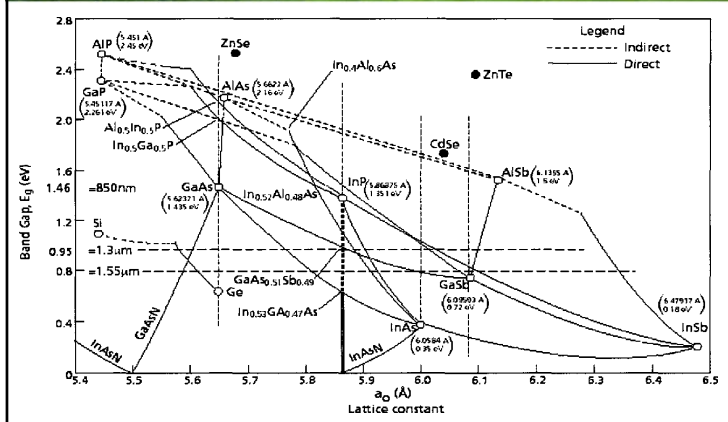


Fig. 11.4. Room-temperature bandgap energy versus lattice constant of common elemental and binary compound semiconductors.

2013-06-02

78

Heterostruktury półprzewodnikowe



Investigation of high antimony-content gallium arsenic nitride-gallium arsenic antimonide heterostructures for long wavelength application

2013-06-02

79

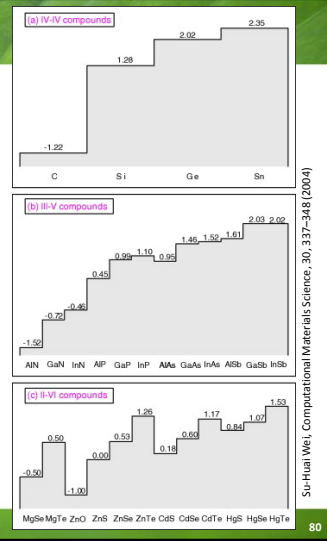
Bandgap engineering

Valence band offset

ϕ = work function
 χ = electron affinity (powinowactwo)
 E_G = band gap
 E_C = conduction band
 E_V = valence band

$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2 = \Delta\chi$
 $\Delta E_G = E_{G2} - E_{G1}$
 Valence band offset: $\Delta E_V = \Delta E_G - \Delta\chi$
 $\Delta E_G = \Delta E_C + \Delta E_V$

2013-06-02



http://en.wikipedia.org/wiki/Heterojunction
 Su-Huai Wei, Computational Materials Science, 30, 337-348 (2004)

80

Bandgap engineering

Valence band offset

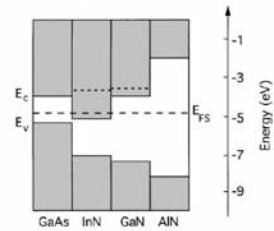


Fig. 4. Band offsets for group III-Nitrides. The dashed lines represent the Fermi energy for the maximum achievable free electron concentration in GaN and InN.

2013-06-02

81

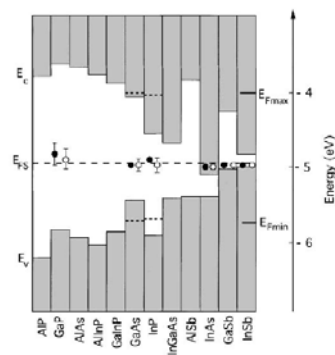


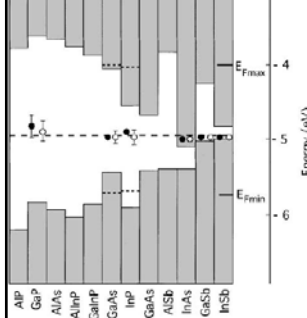
Fig. 1. Band offsets and the Fermi level stabilization energy (E_{FS}) in III-V compounds. The energy is measured relative to the vacuum level. The filled circles represent stabilized Fermi energies in heavily damaged materials, exposed to high energy radiation. The open circles correspond to the location of the Fermi energy on pinned semiconductor surfaces and at metal/semiconductor interfaces. The dashed lines show the location of the Fermi energy for a maximum equilibrium n- and p-type doping in GaAs and InP.

Wielokiewicz Physica B 302-303 (2001) 1123-1134

81

Bandgap engineering

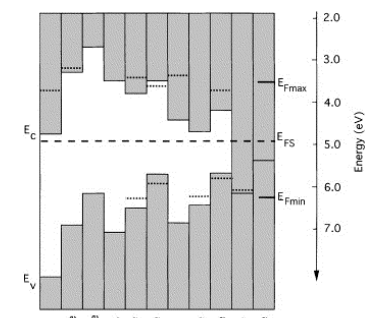
Valence band offset



Band offsets and the Fermi level stabilization energy in III-V compounds. The energy is measured relative to the vacuum level. The filled circles represent stabilized Fermi energies in heavily damaged materials, exposed to high energy radiation. The open circles correspond to the location of the Fermi energy on pinned semiconductor surfaces and at metal/semiconductor interfaces. The dashed lines show the location of the Fermi energy for a maximum equilibrium n- and p-type doping in GaAs and InP.

2013-06-02

82



Bandgap engineering

W jaki sposób możemy zmieniać strukturę pasmową heterostrukury:

- wybierając materiał (np. GaAs/AlAs)
- kontrolując skład
- kontrolując naprężenie

Prawo Vegarda:

określa stałą sieci stopu dwóch kryształów „binarnych” A i B (np. GaAs i GaP albo GaN i AlN)

$$a = a_A(1 - x) + a_B x$$

„prawo empiryczne”

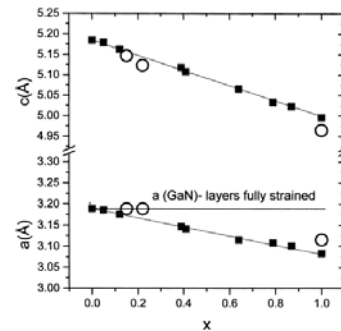


Fig. 5. Lattice parameters of 0.15–0.20 μm $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers. Lines—Vegard’s law between values for the AlN and GaN single crystals. Solid squares—layers on SiC, Open circles—layers on bulk GaN

2013-06-02

83

Bandgap engineering

W jaki sposób możemy zmieniać strukturę pasmową heterostrukury:

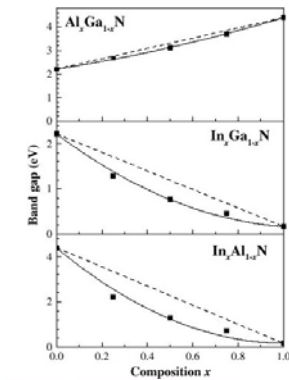
- wybierając materiał
- kontrolując skład
- kontrolując naprężenie

Prawo Vegarda:

dot. przerwy energetycznej stopu „binarnego”:

$$E = E_A(1 - x) + E_B x - bx(1 - x)$$

b - tzw. „bowing” przerwy energetycznej



Z. Dridi, et al., Semicond. Sci. Technol., 18 No 9 (September 2003) 850-856

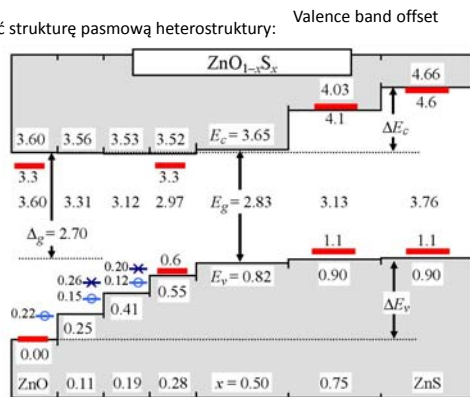
2013-06-02

84

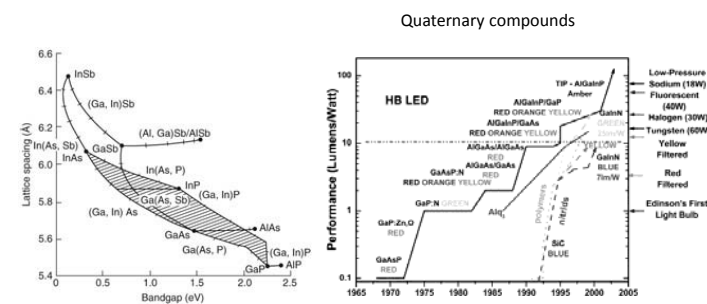
Bandgap engineering

W jaki sposób możemy zmieniać strukturę pasmową heterostruktury:

- wybierając materiał
- kontrolując skład
- kontrolując naprężenie



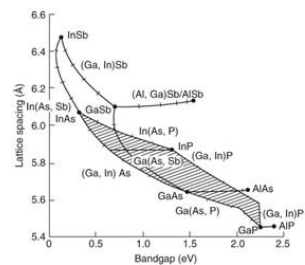
Heterostruktury półprzewodnikowe



<http://beta.globalspec.com/reference/45139/203279/chapter-iii-optical-properties>

Thin Solid Films 433 (2003) 22–26

Heterostruktury półprzewodnikowe



Quintenary compounds

50 nm p ⁺ -GaSb contact	Be: 1x10 ¹⁹ cm ⁻³	
20 nm p-AlSb/GaSb grading	Be: 1x10 ¹⁸ cm ⁻³	
2 μm p-Al _{0.3} Ga _{0.7} As _{0.08} Sb _{0.92} cladding	Be: 1x10 ¹⁸ cm ⁻³	
1 μm p-Al _{0.3} Ga _{0.7} As _{0.08} Sb _{0.92} cladding	Be: 1x10 ¹⁷ cm ⁻³	
300 nm Al _{0.3} Ga _{0.7} In _{0.5} As _{0.44} Sb _{0.56} waveguide		
10 nm Ga _{0.3} In _{0.7} As _{0.44} Sb _{0.56} QW	x5	
10 nm Al _{0.3} Ga _{0.7} In _{0.5} As _{0.44} Sb _{0.56} barrier		
290 nm Al _{0.3} Ga _{0.7} In _{0.5} As _{0.44} Sb _{0.56} waveguide		
1 μm n-Al _{0.3} Ga _{0.7} As _{0.08} Sb _{0.92} cladding		Te: 1x10 ¹⁷ cm ⁻³
2 μm n-Al _{0.3} Ga _{0.7} As _{0.08} Sb _{0.92} cladding		Te: 2x10 ¹⁷ cm ⁻³
20 nm n-AlSb/GaSb grading	Te: 1x10 ¹⁹ cm ⁻³	
n-GaSb buffer	Te: 5x10 ¹⁷ cm ⁻³	
n-GaSb substrate	Te: 5x10 ¹⁷ cm ⁻³	

Quintenary barriers push room-temperature operation of GaSb-based type-I lasers further into mid-infrared

<http://beta.globalspec.com/reference/45139/203279/chapter-iii-optical-properties>

Bandgap engineering

W jaki sposób możemy zmieniać strukturę pasmową heterostruktury:

- wybierając materiał (np. GaAs/AlAs)
- kontrolując skład
- kontrolując naprężenie

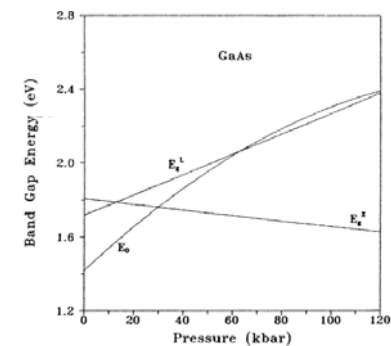


Fig. 2. Direct and indirect band gaps in GaAs as a function of pressure.