

Fizyka Materii Skondensowanej

Fonony, k_p , LCAO



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

KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGICZNA SPÓŁNOŚĆ

EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

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

Wstęp

Mamy:
Kryształ
Strukturę pasmową (f. Blocha)
Gęstości stanów elektronowych (prawie swobodny elektron, LCAO)

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) =$$

$$= \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) + \dots \}$$

Równanie Schrödingera dla ruchu jąder!

2013-06-02 2

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

2013-06-02 3

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})]\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwiązania dla pełnego hamiltonianu układu elektronów i jąder (jonów) poszukujemy teraz w postaci kombinacji liniowej $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$ odpowiadających różnym możliwym funkcjom elektronowym:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Operatory pędu dla jonów będą działały także na $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) =$$

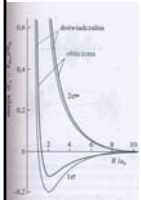
$$= \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) +$$

$$+ \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} [2\nabla_{R_N} \chi^k(\vec{R}) \nabla_{R_N} \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) + \chi^k(\vec{R}) \Delta_{R_N} \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})] \}$$

2013-06-02 4

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera



$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) + \dots \}$$

Równanie Schrödingera dla ruchu jąder!

Równowagowy układ położeń jąder/jonów (równowagowa wartość stałej sieci) odpowiada minimum efektywnego potencjału dla ruchu jąder:

$$U_{eff}^k(\vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \approx U_{eff}^k(\vec{R}_0) + U_{eff}^k(\delta\vec{R})$$

Energia potencjalna sieci zawierają czony co najmniej kwadratowe we względnych przesunięciach jonów. Ograniczenie się do członów kwadratowych daje nam obraz drgań sieci jako zbioru sprzężonych oscylatorów harmonicznch. Dołożenie wyższych członów rozwinięcia daje efekty anharmoniczne (np. rozszerzalność termiczną, oddziaływanie fonon-fonon)

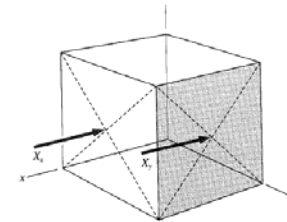
2013-06-02

5

Naprężenie

Naprężenie to siła działająca na jednostkę powierzchni ciała stałego. Mamy 9 składowych naprężeń: $X_x, X_y, X_z, Y_x, \dots$ itd.

kierunek siły kierunek \perp płaszczyzny



Uwaga: oznaczenia X_y lub σ_{xy} itp.

Rys. 15. Składowa naprężenia X_x oznacza siłę działającą w kierunku x , przyłożoną do jednostkowej powierzchni, do której prostopadła ma również kierunek x ; X_y oznacza siłę działającą w kierunku x , przyłożoną do jednostkowej powierzchni, do której prostopadła ma kierunek y

Ch. Kittel Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

6

Naprężenie

Zgodnie z prawem Hooke'a dla dostatecznie małych deformacji odkształcenie jest wprost proporcjonalne do naprężenia:

$$\begin{aligned} [S] &= [\text{powierzchnia}]/[\text{siła}] \\ [S] &= [\text{objętość}]/[\text{energia}] \end{aligned}$$

lub notacja $\epsilon_{kl} = S_{kl ij} \sigma_{ij}$

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y, \\ \epsilon_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y, \\ \epsilon_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y, \\ \epsilon_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y, \\ \epsilon_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y, \\ \epsilon_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y. \end{aligned}$$

Zatem składowe naprężenia są linowymi funkcjami składowych odkształcenia:

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}\epsilon_{xx} + C_{12}\epsilon_{yy} + C_{13}\epsilon_{zz} + C_{14}\epsilon_{yz} + C_{15}\epsilon_{zx} + C_{16}\epsilon_{xy}, \\ Y_y &= C_{21}\epsilon_{xx} + C_{22}\epsilon_{yy} + C_{23}\epsilon_{zz} + C_{24}\epsilon_{yz} + C_{25}\epsilon_{zx} + C_{26}\epsilon_{xy}, \\ Z_z &= C_{31}\epsilon_{xx} + C_{32}\epsilon_{yy} + C_{33}\epsilon_{zz} + C_{34}\epsilon_{yz} + C_{35}\epsilon_{zx} + C_{36}\epsilon_{xy}, \\ Y_z &= C_{41}\epsilon_{xx} + C_{42}\epsilon_{yy} + C_{43}\epsilon_{zz} + C_{44}\epsilon_{yz} + C_{45}\epsilon_{zx} + C_{46}\epsilon_{xy}, \\ Z_x &= C_{51}\epsilon_{xx} + C_{52}\epsilon_{yy} + C_{53}\epsilon_{zz} + C_{54}\epsilon_{yz} + C_{55}\epsilon_{zx} + C_{56}\epsilon_{xy}, \\ X_y &= C_{61}\epsilon_{xx} + C_{62}\epsilon_{yy} + C_{63}\epsilon_{zz} + C_{64}\epsilon_{yz} + C_{65}\epsilon_{zx} + C_{66}\epsilon_{xy}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [C] &= [\text{siła}]/[\text{powierzchnia}] \\ [C] &= [\text{energia}]/[\text{objętość}] \end{aligned}$$

lub notacja $\sigma_{kl} = C_{kl ij} \epsilon_{ij}$

Ch. Kittel Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

7

Naprężenie

Gęstość energii sprężystej (w zakresie stosowalności prawa Hooke'a):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\mu}$$

Gdzie wskaźniki od 1 do 6 są zdefiniowane jako:

1 \equiv xx, 2 \equiv yy, 3 \equiv zz, 4 \equiv yz, 5 \equiv zx, 6 \equiv xy

tensor czwartego rzędu (36 składowych)

Notacja Voigta:

$$S_{ij} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

Składowe naprężenia to pochodne energii względem odkształcenia:

$$X_x = \sigma_{xx} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{xx}} \equiv \frac{\partial U}{\partial \epsilon_1} = \tilde{C}_{11}\epsilon_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\tilde{C}_{1\beta} - \tilde{C}_{\beta 1})\epsilon_{\beta}$$

Stąd $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha} = \frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} - \tilde{C}_{\beta\alpha})$ - ostatecznie „tylko” 21 składowych.

dalej pominiemy ~

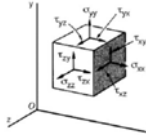
2013-06-02

8

Naprężenie

Notacja Voigta:

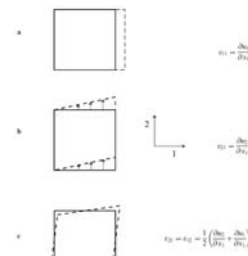
$$S_{ij} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$



3 naprężenia osiowe: $\sigma_1 \equiv \sigma_{xx}$, $\sigma_2 \equiv \sigma_{yy}$, $\sigma_3 \equiv \sigma_{zz}$ i 3 ścinania: $\sigma_5 \equiv \sigma_{xz} = \sigma_{zx}$ itp. (na rysunku zaznaczono τ_{xz} itp.)

Tensor odkształceń (deformacji – inna definicja $\rightarrow \frac{1}{2}$):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial R_i}{\partial e_j} + \frac{\partial R_j}{\partial e_i} \right) = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2} \varepsilon_6 & \frac{1}{2} \varepsilon_5 \\ \frac{1}{2} \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2} \varepsilon_4 \\ \frac{1}{2} \varepsilon_5 & \frac{1}{2} \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$



1 \equiv xx, 2 \equiv yy, 3 \equiv zz, 4 \equiv yz, 5 \equiv zx, 6 \equiv xy

Ch. Kittel Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

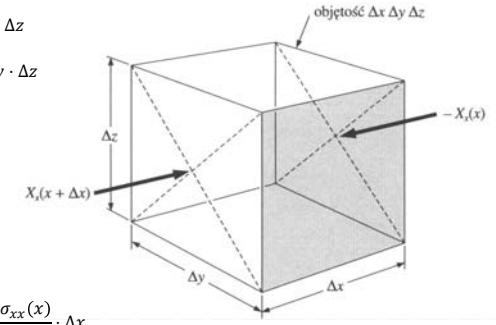
Fig. 4.6. Illustration to establish the terminology in the theory of elasticity. (a) Strain along the x-axis, the shear along the y-axis, without separation of the rotational part of ε_{ij} .

Fale sprężyste

Równanie ruchu:

Kostka o wymiarach $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$

$$F_x \sim \sigma_{xx}(x) \cdot S = \sigma_{xx}(x) \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$



$$\sigma_{xx}(x + \Delta x) \approx \sigma_{xx}(x) + \frac{\partial \sigma_{xx}(x)}{\partial x} \cdot \Delta x$$

$$F_x = [\sigma_{xx}(x + \Delta x) - \sigma_{xx}(x)] \cdot \Delta y \cdot \Delta z \approx \frac{\partial \sigma_{xx}(x)}{\partial x} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

2013-06-02

10

Fale sprężyste

analogicznie można napisać dla x-owych składowych sił działających na pozostałe powierzchnie, co prowadzi do wyrażenia na x-ową składową siły wypadkowej:

$$F_x = \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

Równanie ruchu na x-ową składową wektora wychylenia $\vec{u}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = (\rho \cdot \Delta V) \cdot \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}$$

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z}$$

Składowe tensora naprężeń σ_{ij} , w ramach liniowej teorii sprężystości dają się wyrazić przez składowe tensora odkształceń ε_{ij} (które z kolei są odpowiednimi pochodnymi wychyleń u_i)

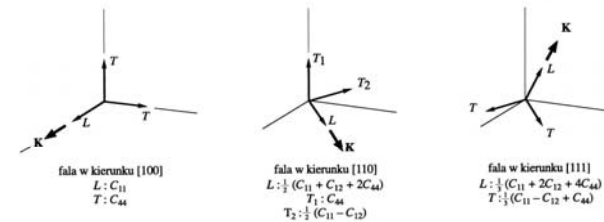
$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

oraz macierz współczynników sztywności C_{ij}

2013-06-02

11

Fale sprężyste



Rys. 20. Efektywne moduły sprężystości dla trzech rodzajów fal sprężystych, rozchodzących się wzdłuż trzech głównych kierunków w kryształach o strukturze regularnej. Dwie fale poprzeczne, które rozchodzą się w kierunkach [100] i [111], są zdegenerowane

Ch. Kittel Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

12

Fale sprężyste

Podsumowanie:

- Dla każdego kierunku rozchodzenia się fali (wersora propagacji) istnieją 3 rodzaje fal – 1 „podłużna” i 2 „poprzeczne” z klasycznymi (liniowymi) relacjami dyspersyjnymi
- W ogólności wszystkie te fale mają różne prędkości
- Czasami fale poprzeczne są zdegenerowane (tzn. mają te same prędkości, a więc i takie same relacje dyspersyjne)
- Dla dowolnego kierunku propagacji fale *nie są ani ściśle podłużne, ani ściśle poprzeczne*

M. Baj

2013-06-02

13

Fonony

Przy omawianiu przybliżenia Borna-Oppenheimera doszliśmy do wniosku, że ruch jonów/jąder atomowych odbywa się w efektywnym potencjale: gdzie jest adiabatycznym wkładem elektronów w energię ruchu jonów/jąder, a jest zbiorem wektorów położenia wszystkich jonów/jąder

Równowagowy układ położenia jąder/jonów (równowagowa wartość stałej sieci) odpowiada minimum efektywnego potencjału dla ruchu jąder:

$$U_{eff}^k(\vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \approx U_{eff}^k(\vec{R}_0) + U_{eff}^k(\delta\vec{R})$$

$E_{el}^k(\vec{R})$ jest adiabatycznym wkładem elektronów w energię ruchu jonów/jąder, a $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \vec{R}_4, \dots)$ jest zbiorem wektorów położenia wszystkich jonów/jąder

Energia potencjalna sieci zawierają człony co najmniej kwadratowe we względnych przesunięciach jonów. Ograniczenie się do członów kwadratowych daje nam obraz drgań sieci jako zbioru sprzężonych oscylatorów harmonicznyc. Dołożenie wyższych członów rozwinięcia daje efekty anharmoniczne (np. rozszerzalność termiczną, oddziaływanie fonon- fonon).

M. Baj

2013-06-02

14

Fonony

Drgania sieci krystalicznej – drgania układu dyskretnego o $3rN$ stopniach swobody, gdzie r – liczba atomów bazy (liczba atomów w najmniejszej komórce elementarnej), N – liczba komórek elementarnych kryształu

Nowe oznaczenia, wprowadzające explicite:

- numerowanie komórek elementarnych $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$, $n_i = 1, 2, 3 \dots N_i$, $N_1 N_2 N_3 = N$ gdzie położenie komórki dane jest wektorem:

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

- numerowanie atomów w bazie $\alpha = 1, 2, \dots r$
- wychylenia atomów z położenia równowagi: $\vec{u}_{n\alpha}$ oznacza wychylenie z położenia równowagi atomu α znajdującego się w komórce elementarnej opisanej wektorem \vec{n}

M. Baj

2013-06-02

15

Fonony

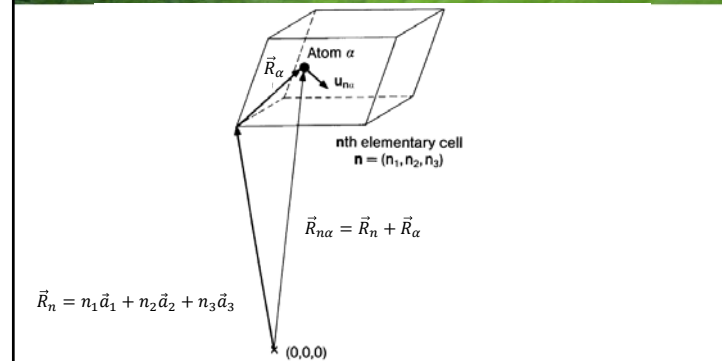


Fig. 4.1. Explanation of the vector nomenclature used to describe lattice vibrations in a three-dimensional periodic crystal: The lattice vector \mathbf{r}_n extends from an arbitrarily chosen lattice point $(0,0,0)$ to the origin of the n th unit cell $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, from which the positions of the atoms α are described by the vector $\mathbf{r}_{n\alpha}$. The displacement from equilibrium of atom α in cell n is then $\mathbf{u}_{n\alpha}$. Thus the time-dependent position of this atom relative to $(0,0,0)$ is $\mathbf{r}_{n\alpha} + \mathbf{u}_{n\alpha}(t)$ where $\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_\alpha$.

Ibach, Luth

2013-06-02

16

Fonony

Zmieniając oznaczenie energii $U_{eff}^k(\vec{R})$ na $\Phi(\vec{R})$ (kolizja z $\vec{u}_{\vec{n}\alpha}$) i rozwijając na szereg z dokładnością do członów kwadratowych w wychyleniach (**przybliżenie harmoniczne**) otrzymujemy:

$$U_{eff}^k(\vec{R}) \equiv \Phi(\vec{R}) = \Phi(\vec{R}_0 + \delta\vec{R}) = \Phi(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{n}\alpha i \\ \vec{m}\beta j}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\vec{n}\alpha i} \partial x_{\vec{m}\beta j}} u_{\vec{n}\alpha i} u_{\vec{m}\beta j}$$

gdzie i oraz j oznaczają składowe kartezjańskie odpowiednich wektorów

„Stale siłowe”:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\vec{n}\alpha i} \partial x_{\vec{m}\beta j}} \equiv \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j}$$

muszą być niezmiennicze względem operacji translacji sieciowych i operacji grupy punktowej kryształu i zależą tylko od względnego położenia komórek. Np. warunek niezmienniczości względem translacji sieci:

$$\Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} = \Phi_{0\alpha i}^{(\vec{m}-\vec{n})\beta j}$$

M. Baj

2013-06-02

17

Fonony

Równanie ruchu atomu α z komórki elementarnej \vec{n} (i -ta składowa):

$$M_\alpha \ddot{u}_{\vec{n}\alpha} + \sum_{\vec{m}\beta j} \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} u_{\vec{m}\beta j} = 0$$

gdzie siły pochodzą od oddziaływań **ze wszystkimi pozostałymi atomami**. Należy zwrócić uwagę, że przeważnie w tym równaniu wystarczy się ograniczyć do stałych siłowych związanych z oddziaływaniami z bliskimi sąsiadami

Rozwiązania, zależnego wyłącznie od położenia danej komórki elementarnej, poszukujemy w postaci fal płaskich:

$$u_{\vec{n}\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\vec{q}) e^{i(\vec{q}\vec{R}_n - \omega t)}$$

Dla $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ mamy $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$

(wstawiamy teraz do równania ruchu)

M. Baj

2013-06-02

18

Fonony

Podstawienie powyższej postaci do równania ruchu daje:

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} \sum_{\vec{m}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} e^{i\vec{q}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} u_{\beta j}(\vec{q}) = 0$$

Oznaczamy

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) \equiv \sum_{\vec{m}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} e^{i\vec{q}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) = 0$$

Jest to równanie liniowe, jednorodne, rzędu $3r$ – tzw. *macierz dynamiczna*. Równanie to nie zależy od \vec{n} , bo $\Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} = \Phi_{0\alpha i}^{(\vec{m}-\vec{n})\beta j}$

Układ jednorodnych równań liniowych ma rozwiązanie własne tylko wtedy, gdy

$$\det \{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) - \omega^2 \hat{1} \} = 0$$

($3r$ różnych rozwiązań – numerowanie atomów w bazie $\alpha = 1, 2, \dots, r$)

lbach, Luth

2013-06-02

19

Fonony

$$\det \{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) - \omega^2 \hat{1} \} = 0$$

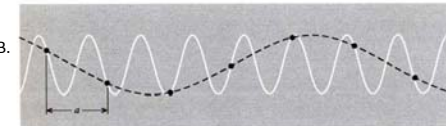
($3r$ różnych rozwiązań – numerowanie atomów w bazie $\alpha = 1, 2, \dots, r$)

⇒ Dostaniemy **relację dyspersyjną** $\omega(\vec{q})$.

Powyższa procedura oznacza przejście do współrzędnych normalnych, dzięki czemu wyjściowy układ $3rN$ jednowymiarowych, sprzężonych oscylatorów harmonicznich opisujących ruch poszczególnych atomów staje się układem N niezależnych jednowymiarowych oscylatorów harmonicznich opisujących **ruchy kolektywne** o wektorach falowych \vec{q} .

Dla każdego \vec{q} otrzymujemy $3r$ niezależnych drgań normalnych (**modów własnych**) w postaci fal. Mamy więc $3r$ relacji dyspersyjnych dla różnych rodzajów fal i $3rN$ **jednowymiarowych oscylatorów harmonicznich**.

Wektor falowy \vec{q} należy do 1SB.



Kittel

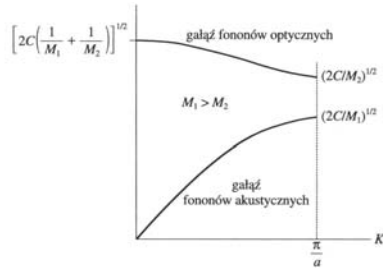
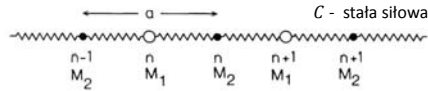
Rys. 5. Fala przedstawiona za pomocą linii ciągłej nie zawiera żadnych dodatkowych informacji w stosunku do fali przedstawionej za pomocą linii przerywanej. Do opisanego ruchu cząstek potrzebne są tylko fale o długości większej niż $2a$

2013-06-02

20

Fonony

Przypomnienie – ruch jednowymiarowego łańcucha złożonego na przemian z różnych mas $M_1 > M_2$:



Fonony

Dla każdego \vec{q} otrzymujemy $3r$ niezależnych drgań normalnych (**modów własnych**) w postaci fal. Mamy więc $3r$ relacji dyspersyjnych dla różnych rodzajów fal i $3rN$ **jednowymiarowych oscylatorów harmonicznyc**h.

kwantowanie oscylatorów \Rightarrow oscylatory „numerowane” numerem **gałęzi** s (jest ich $3r$) oraz wektorem falowym \vec{q} :

$$E_{osc} = \left(n_s \vec{q} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(\vec{q})$$

kwant wzbudzenia danego oscylatora nazywamy **fononem** (kwazicząstka). Stan kwantowy fononu opisują liczby kwantowe s i \vec{q} . Dowolnie dużo fononów może obsadzać ten sam stan kwantowy (bo dany oscylator może być w dowolnie wysokim stanie kwantowym) \Rightarrow **fonon jest bozonem**:

Energia $E_{s\vec{q}}$ fononu: $E_{s\vec{q}} = \hbar \omega(\vec{q})$
 Kwazipęd \vec{p} fononu: $\vec{p} = \hbar \vec{q}$

Fonony

W równowadze z termostatem o temperaturze T obsadzenie stanu fononowego (średnia liczba fononów w danym stanie fononowym):

$$\langle n_{s\vec{q}}(T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{kT}} - 1} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \left(\frac{kT}{\hbar \omega_s(\vec{q})} \right) \propto T$$

w wysokich temperaturach liczba fononów jest proporcjonalna do temperatury.

Podobnie jak dla elektronów gęstość stanów fononowych w przestrzeni wektora (patrz poprzedni wykład - gęstość stanów elektronowych) jest stała i wynosi (3D):

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

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

TUTAJ 15.04.2013

Fonony

Fonony akustyczne w $\vec{q} = 0$ odpowiadają drganiom wszystkich r atomów bazy w zgodnych fazach (brak momentu dipolowego związanego z drganiami).
 W przypadku **fononów optycznych**, jeśli atomy bazy nie są jednakowe, takie momenty dipolowe się pojawiają – możliwe sprzężenie z falą elektromagnetyczną: dla kryształów jonowych silna absorpcja dla częstości odpowiadających fononom optycznym (Reststrahlen)

W ogólności (dla dowolnego \vec{q}) ani gałęzie „poprzeczne” ani „podłużne” nie odpowiadają ściśle drganiom poprzecznym i podłużnym (patrz fale sprężyste w ośrodkach ciągłych)

W przybliżeniu harmonicznym fonony są kwazicząstkami całkowicie ze sobą nieoddziaującymi

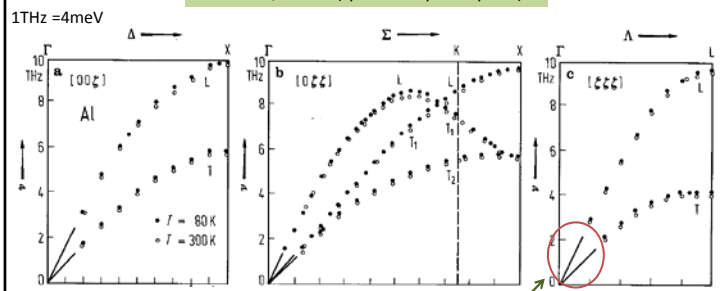
Wyjście poza przybliżenie harmoniczne pozwala np. zrozumieć :

- skąd się bierze rozszerzalność termiczna
- dlaczego (fononowe) przewodnictwo cieplne jest skończone
- Oddziaływania fonon-fonon (rozpraszanie)

Fonony

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

Aluminium, $r = 1$ (tylko fonony akustyczne)



R. Stedman, G. Nilsson, *Physical Review* **145**, 492 (1966) model ośrodka ciągłego M. Baj

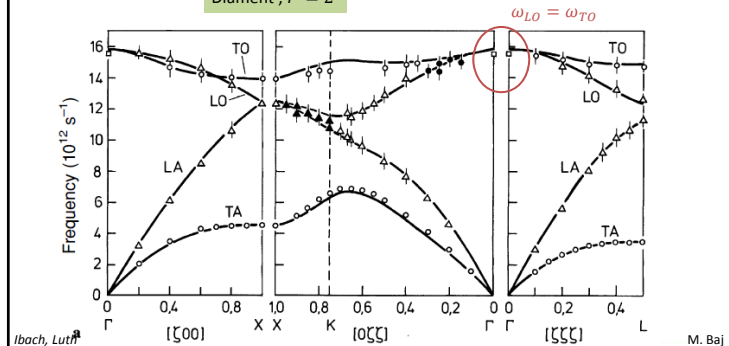
2013-06-02

25

Fonony

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

Diamant, $r = 2$



Ibach, Luth, M. Baj

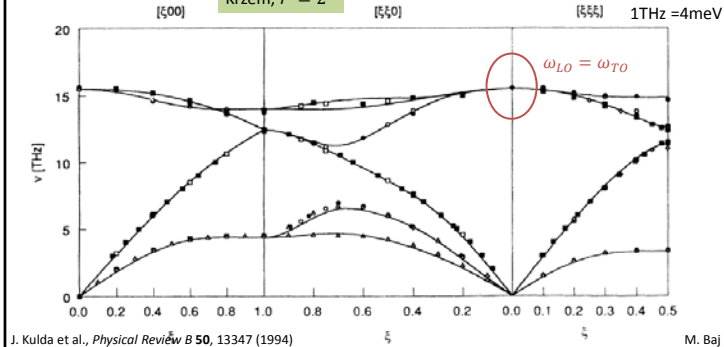
2013-06-02

26

Fonony

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

Krzem, $r = 2$



J. Kulda et al., *Physical Review B* **50**, 13347 (1994) M. Baj

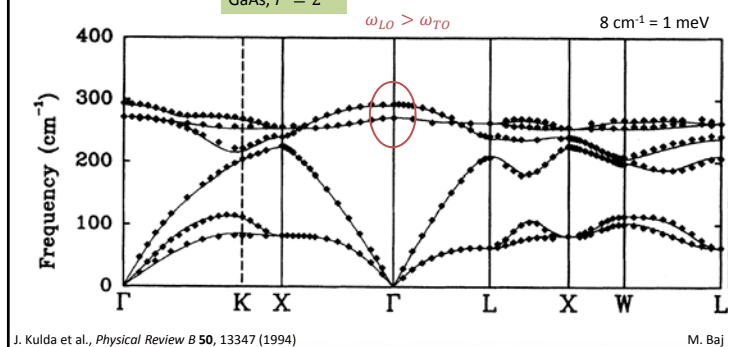
2013-06-02

27

Fonony

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

GaAs, $r = 2$



J. Kulda et al., *Physical Review B* **50**, 13347 (1994) M. Baj

2013-06-02

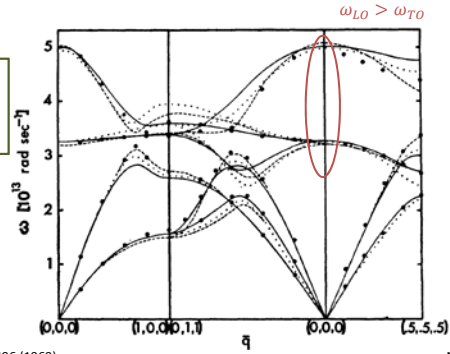
28

Fonony

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

NaCl, $r = 2$

Czym bardziej spolaryzowane wiązanie pomiędzy atomami, tym większa różnica pomiędzy ω_{LO} i ω_{TO} .



$8 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ meV}$

G. Raunio et al., *Physical Review* **178**, 1496 (1969)

M. Baj

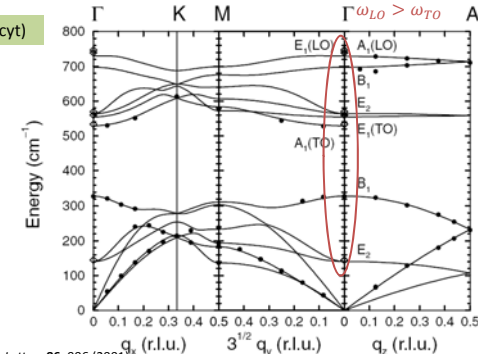
2013-06-02

29

Fonony

W kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy 3 gałęzie **fononów akustycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) = 0$ (1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA) oraz $3r - 3$ gałęzi **fononów optycznych**, dla których $\omega_s(\vec{q} = 0) \neq 0$ ($r - 1$ „podłużnych” LO i $2r - 2$ „poprzecznych” TO)

GaN, $r = 4$ (wurcyt)



$8 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ meV}$

T. Ruf et al., *Physical Review Letters* **86**, 906 (2001)

M. Baj

2013-06-02

30

Fonony

Relacja Lyddane'a–Sachsa–Teller

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

Do tego wróćmy przy dyskusji $\varepsilon(\omega)$

Gdzie $\varepsilon(0)$ i $\varepsilon(\infty)$ są niskoczęstotliwościwą i wysokoczęstotliwościwą stałą dielektryczną.

Efektowny, poprzeczny ładunek Borna:

Jedna z „dynamicznych” definicji ładunku efektywnego

$$e^* = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mu}{N} (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))}$$

gdzie μ jest masą zredukowaną, a N – koncentracją drgających par atomów

2013-06-02

31

Pojemność cieplna

Doświadczalna obserwacja – w wysokich temperaturach molowe ciepło przy stałej objętości $C_V = 3R$. Jest to zgodne z modelem klasycznym i zasadą ekwipartycji energii – prawo Dulonga-Petita ($\sim 3N_A$ jednowymiarowych oscylatorów na mol, na każdy wypada średnio kT energii \Rightarrow molowa pojemność cieplna $3RT$). Jednak w niskich temperaturach $T \rightarrow 0$ w niemetalach $C_V \sim T^3$ (a prawo Dulonga-Petita przewidyuje $C_V = const$)

Wkład fononów do energii wewnętrznej (na jednostkę objętości, bo $\rho(\vec{q})$ jest liczone na jednostkę objętości):

$$U(T) = \sum_s \int_{1SB} \hbar \omega_s(\vec{q}) \langle n_{s\vec{q}}(T) \rangle \rho(\vec{q}) d^3q$$

gdzie s numeruje gałęzie fononów

Znajomość relacji dyspersyjnych dla wszystkich gałęzi fononowych pozwala znaleźć $U(T)$ i ciepło przy stałej objętości liczone na jednostkę objętości:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_T$$

Dwa proste modele fononowego wkładu do pojemności cieplnej sieci krystalicznej – Einsteina i Debya:

2013-06-02

32

Pojemność ciepła

Model Einsteina:

W równowadze z termostatem o temperaturze T obsadzenie stanu fononowego (średnia liczba fononów w danym stanie fononowym):

$$\langle n_{s\vec{q}}(T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{kT}} - 1}$$

Zbiór $3N$ oscylatorów kwantowych, wszystkie o jednakowej energii $\hbar\omega_0$ (model w przybliżeniu słuszny dla fononów optycznych dla których $\omega(\vec{q}) \approx const$)

$$U(T) = 3N \cdot \hbar\omega_0 \cdot \langle n(T) \rangle = 3N \cdot \hbar\omega_0 \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}$$

jeśli wziąć $N = N_A$, to molowe ciepło:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_T = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3R$$

$x = \frac{\hbar\omega_0}{kT}$ gdzie w ten sposób odtwarzamy prawo Dulonga-Petita, ale w niskich temperaturach otrzymuje się zależność szybszą niż doświadczalna

2013-06-02

33

Pojemność ciepła

Model Debye'a:

fonony akustyczne z uproszczoną (liniową) dyspersją:

$$\omega_{TA} = u_T q \quad (2 \text{ gałęzie})$$

$$\omega_{LA} = u_L q \quad (1 \text{ gałąź})$$

gęstość stanów na jednostkę częstości, na jednostkę objętości, na jedną (i -tą) gałąź:

$$\rho(\omega_i) d\omega_i = \rho(\vec{q}_i) d^3 q_i = \frac{1}{2\pi} 4\pi q_i^2 dq_i = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega_i^2}{u_i^3} d\omega_i$$

wszystkie 3 gałęzie (zakładając degenerację obu gałęzi poprzecznych):

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{2}{u_T^3} + \frac{1}{u_L^3} \right) \equiv \frac{3\omega^2}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{u^3}$$

u – pewna średnia prędkość

Założenie sferycznej symetrii relacji dyspersyjnych zmusza do ograniczenia się do obszaru, tak aby całkowita liczba (koncentracja) stanów fononowych wyniosła $3N$:

$$3N = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega_{max}^3}{u^3}$$

$$\text{Stąd } \omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot u$$

2013-06-02

34

Pojemność ciepła

Model Debye'a:

fonony akustyczne z uproszczoną (liniową) dyspersją:

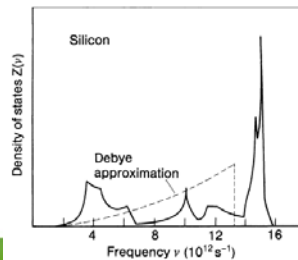
$$\omega_{TA} = u_T q \quad (2 \text{ gałęzie})$$

$$\omega_{LA} = u_L q \quad (1 \text{ gałąź})$$

wszystkie 3 gałęzie (zakładając degenerację obu gałęzi poprzecznych):

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{2}{u_T^3} + \frac{1}{u_L^3} \right) \equiv \frac{3\omega^2}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{u^3}$$

$$\text{Stąd } \omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot u$$



Ibach, Luth
Fig. 5.2. Phonon density of states of Si [5.1] (Fig. 4.4). The dashed line is the density of states that one would obtain for an elastic isotropic continuum (Debye approximation with $\theta = 640$ K; Sect. 5.3)

2013-06-02

35

Pojemność ciepła

Model Debye'a:

$$3N = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega_{max}^3}{u^3}$$

$$\text{Stąd } \omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot u$$

Definicja **temperatury Debye'a**:

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot \frac{\hbar u}{k_B}$$

Wkład fononów do energii wewnętrznej (na jednostkę objętości):

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \rho(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \cdot \frac{\hbar}{u^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \cdot \frac{\hbar}{u^3} \cdot \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \cdot \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3}{2\pi^2} \cdot \hbar u \cdot \left(\frac{kT}{\hbar u} \right)^4 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

2013-06-02

36

Pojemność ciepła

Model Debye'a:

Otrzymujemy wkład fononów (akustycznych) do energii wewnętrznej wg. modelu Debye'a

$$U\left(\frac{T}{\theta}\right) = 9Nk\theta \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Niskie temperatury:

$$U\left(\frac{T}{\theta}\right) \approx 9Nk\theta \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \cdot \frac{\pi^4}{15} \sim T^4$$

Zgodnie z doświadczeniem $C_V \sim T^3$

Wysokie temperatury:

$$U\left(\frac{T}{\theta}\right) \approx 9Nk\theta \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{1+x-1} dx = 9Nk\theta \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 = 3NkT$$

Prawo Dulonga-Petita $C_V = 3R$, jeśli policzymy U dla N_A oscylatorów.

2013-06-02

37

Pojemność ciepła

Model Debye'a:

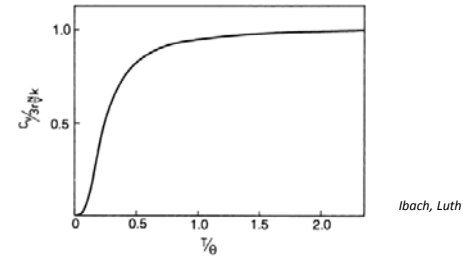
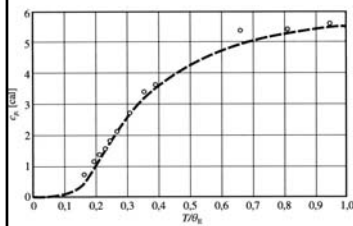


Fig. 5.3. The specific heat capacity per unit volume according to the Debye model. The specific heat is normalized to the Boltzmann constant k , the density of unit cells N/V and the number of atoms in the unit cell r . In this model different materials are only distinguished by their values of Debye temperature θ

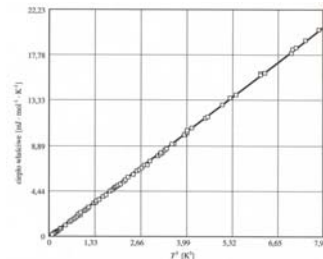
2013-06-02

38

Pojemność ciepła



diamant, linia – model Einsteina



stały argon, linia – model Debye'a

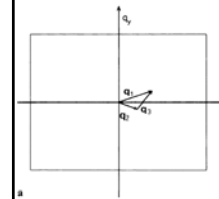
Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

39

Fonony

Na koniec ważna uwaga:



Zasada zachowania energii i kwazipędu:

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3$$

$$K_1 = K_2 + K_3 + G$$

Procesy umklapp

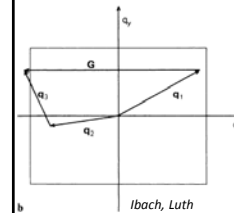


Fig. 5.6. A normal decay process (a) and an umklapp process (b) in q -space. In case (b) the vector q_1 is split with the help of the vector G into two vectors q_2 and q_3 , for which the group velocity is in the negative q_x -direction. This causes a reversal of the direction of energy flow

2013-06-02

40



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

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

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

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

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

Zaburzenie:

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

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

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

Blisko leżące pasma

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

Landolt-Boernstein

Równanie kp – masa efektywna

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

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

Liniove 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

45

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

46

Równanie kp – masa efektywna

Energia $E_n(k)$ wokół ekstremum dla kryształu jednoosiowego (np. GaN):

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

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 $\vec{k}=(k_1, k_2, k_3)$.

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

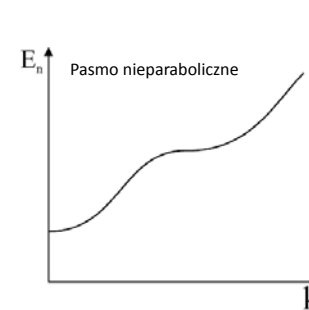
Badanie tensora masy efektywnej to jeden z głównych problemów fizyki ciała stałego.

2013-06-02

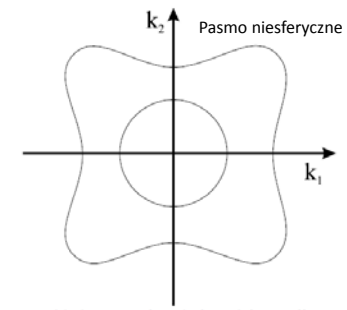
47

Równanie kp – masa efektywna

Energia $E_n(k)$ wokół ekstremum



Przykładowa zależność energii stanów pasma n od wektora falowego k .



Przykładowe powierzchnie stałej energii w dwuwymiarowej przestrzeni k .

R. Stępniewski

2013-06-02

48

Równanie kp – masa efektywna

Energia $E_n(k)$ wokół ekstremum

Przykładowa zależność energii stanów pasma n od wektora falowego k .

Przykładowe powierzchnie stałej energii w dwuwymiarowej przestrzeni k .

2013-06-02 49 R. Stępniewski

Model ciasnego wiązania (LCAO)

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

Orbitale s

Orbitale p

2013-06-02 50 H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Model ciasnego wiązania (LCAO)

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

Equilibrium separation

Cl⁻ 3p

Cl⁻ 3s

K⁺ 3p

K⁺ 3s

Ion separation in Bohr radii

2013-06-02 51 H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Pasma walencyjne

W półprzewodnikach grupy IV oraz w związkach półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ i A^IVB^VI wierzchołek pasma walencyjnego znajduje się w punkcie Γ

Pasma utworzone jest głównie ze stanów typu p (tzn. $L=1$) anionu

6-krotna degeneracja (z uwzględnieniem spinu) jest zniesiona przez oddziaływanie spin-orbita

Bez spinu $E(k)=E(-k)$
 Jeżeli uwzględnimy spin $E_r(k)=E_r(-k)$

2013-06-02 52

Pasmo walencyjne

Przy obniżeniu symetrii punktowej kryształu (wurcyt), 4-krotna degeneracja stanów $J = 3/2$ jest zniesiona

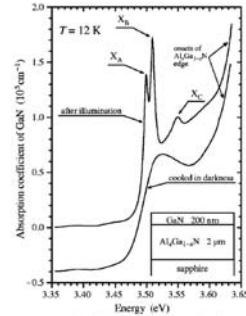
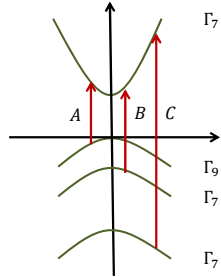


FIG. 1. Two spectra of the fundamental absorption edge of GaN measured in the same GaN/AlGaIn heterostructure at the same temperature of 12 K. The broad one was measured after the sample had been cooled in darkness from 300 to 12 K. The sharp one was measured after the sample had been illuminated at the low temperature. The broad spectrum was shifted by $\approx 0.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ for clarity of presentation.

P. Trautman APL 83, 3510 (2003)

2013-06-02

53

Pasmo walencyjne

Przy obniżeniu symetrii punktowej kryształu (wurcyt), 4-krotna degeneracja stanów $J = 3/2$ jest zniesiona

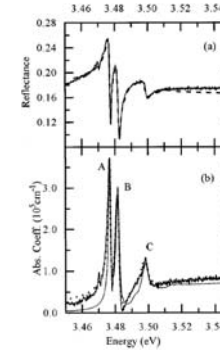
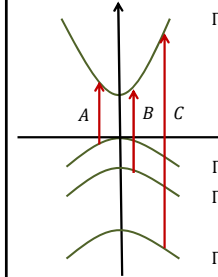


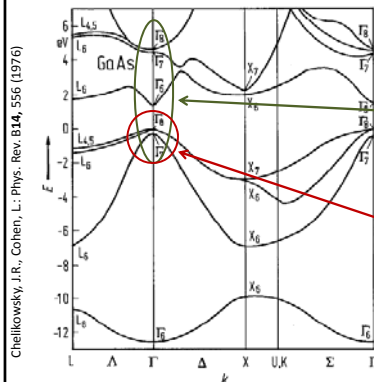
FIG. 2. (a) The experimental reflectance spectrum of a GaN layer at $T = 1.8 \text{ K}$, solid line, and the fitted theoretical curve, dashed line; (b) the absorption coefficient derived by the Kramers-Kronig analysis, solid line; obtained from the exciton-polariton model fitted to the reflectance data [Eq. (6)], dotted line, and expected "bulk"...

Stepniowski PRB 56, 15151 (1997)

2013-06-02

54

Pasmo walencyjne



Metoda kp z oddziaływaniem spin-orbita

Pod uwagę brane: pasma walencyjne Γ_7 , Γ_8 oraz najbliższe pasma przewodnictwa Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 – razem 14 stanów

Wpływ pasm przewodnictwa uwzględniany w 2. rzędzie rachunku zaburzeń, podczas gdy hamiltonian kp diagonalizowany w bazie funkcji pasm walencyjnych (6 funkcji, macierz 6×6)

G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel: Phys. Rev. 98, 368 (1955), także np.: P. Yu, M. Cardona „Fundamentals of Semiconductors”, M. Baj

2013-06-02

55

Pasmo walencyjne

Rozważmy atomowe stany p : $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$ utworzone z operatora rzutu momentu pędu $|l, m_l\rangle$ na oś z :

$$\begin{cases} |x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, -1\rangle - |1, 1\rangle) \\ |y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|1, -1\rangle + |1, 1\rangle) \\ |z\rangle = |1, 0\rangle \end{cases} \quad \begin{cases} |1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle - i|y\rangle) \\ |1, 0\rangle = |z\rangle \\ |1, 1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle + i|y\rangle) \end{cases}$$

Oddziaływanie spin-orbita $\lambda \hat{L} \hat{S}$ prowadzi do tego, że dobrymi liczbami kwantowymi stają się j i m_j i właściwą bazą stają się funkcje $|j, m_j\rangle = \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle$:

2013-06-02

56

Pasmo walencyjne

Oddziaływanie spin-orbita $\lambda\hat{L}\hat{S}$ prowadzi do tego, że dobrymi liczbami kwantowymi stają się j i m_j i właściwą bazą stają się funkcje $|j, m_j\rangle = \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle$:

$$\left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle = \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = |1, -1\rangle \downarrow \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|1, -1\rangle \uparrow + \sqrt{2}|1, 0\rangle \downarrow) \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|1, 1\rangle \downarrow + \sqrt{2}|1, 0\rangle \uparrow) \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = |1, 1\rangle \uparrow \end{cases}$$

$$\left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|1, 0\rangle \downarrow - \sqrt{2}|1, -1\rangle \uparrow) \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|1, 0\rangle \uparrow - \sqrt{2}|1, 1\rangle \downarrow) \end{cases}$$

Pasmo walencyjne

Oddziaływanie spin-orbita $\lambda\hat{L}\hat{S}$ prowadzi do tego, że dobrymi liczbami kwantowymi stają się j i m_j i właściwą bazą stają się funkcje $|j, m_j\rangle = \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle$.

Taka samą procedurę możemy przeprowadzić dla funkcji stanów elektronowych pasma walencyjnego z punktu $\Gamma : |x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$, które transformują się pod działaniem operacji grupy punktowej kryształu jak atomowe stany p . Będziemy wtedy mówili o p -podobnych stanach, a także, po przeprowadzeniu takiej samej operacji jak przy tworzeniu atomowych funkcji $|j, m_j\rangle$ (przy dodaniu $S = 0$), o ($j = 3/2$)-podobnych stanach czy ($j = 1/2$)-podobnych stanach

Takich – podobnych stanów można teraz użyć jako bazy do diagonalizacji hamiltonianu kp

Wyniki takiej procedury (uwzględniającej wyższe pasma w 2. rzędzie rachunku zaburzeń):

Pasmo walencyjne

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*

2. Electronic Band Structure

2.6 The $k \cdot p$ Method of Band-Structure Calculation

Similarly we can show that the remaining matrix elements are:

$$H_{11} = -\frac{N}{\sqrt{3}}(A_0 - A_1 A_2)$$

$$H_{12} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(iL - M)(k_x^2 - k_y^2) + 2N(A_1 A_2)$$

$$H_{13} = 0$$

$$H_{14} = -\frac{2}{\sqrt{3}}H_0$$

$$H_{15} = -\sqrt{2}H_0$$

$$H_{21} = \frac{A_1 k_x^2}{2m} \left[3M + 2i(k_x^2 - \frac{1}{2}L - M)(k_x^2 + k_y^2) \right]$$

$$H_{22} = 0$$

$$H_{23} = H_0$$

$$H_{24} = \frac{1}{\sqrt{3}}(H_0 - H_{14})$$

$$H_{25} = \frac{1}{\sqrt{3}}H_0$$

$$H_{31} = -H_0$$

$$H_{32} = -H_0$$

$$H_{33} = -i(H_0)^*$$

$$H_{34} = -H_0$$

$$H_{35} = -H_0$$

$$H_{41} = \frac{A_2 k_x^2}{2m} \left[3M + 2i(k_x^2 - \frac{1}{2}L - M)(k_x^2 + k_y^2) \right]$$

$$H_{42} = 0$$

$$H_{43} = H_0$$

$$H_{44} = -H_0$$

$$H_{45} = -\sqrt{2}H_0$$

$$H_{51} = -H_0$$

$$H_{52} = -\sqrt{2}H_0$$

$$H_{53} = -i(H_0)^*$$

$$H_{54} = -H_0$$

$$H_{55} = H_0$$

The matrix $[H_{ij}]$ is Hermitian, i.e., $H_{ij} = [H_{ji}]^*$. This 6x6 matrix can be diagonalized numerically without further simplification. Readers with access to a personal computer and a matrix diagonalization program are encouraged to calculate the valence band structure of GaAs by diagonalizing this 6x6 matrix (H_{ij}) (Problem 2.13).

The matrix $[H_{ij}]$ can be diagonalized analytically with some approximations. We will now restrict k to values small enough that the matrix elements which couple the $J = 3/2$ and $J = 1/2$ bands, such as H_{12}, H_{21} and H_{25} , are negligible compared with the spin-orbit coupling. With this assumption, and

Pasmo walencyjne

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*

2. Electronic Band Structure

2.6 The $k \cdot p$ Method of Band-Structure Calculation

limiting the expansion of the eigenvalue to terms of the order of k^2 only the 4x4 matrix reduces to a 4x4 and a 2x2 matrix. The 2x2 matrix gives the energy of the doubly degenerate $J = 3/2$ band as

$$E_{\pm} = H_{11} \pm \frac{A_1 k^2}{2m} \left[\frac{1}{3} (3M + iA_2 k^2 - A_1) \right]$$

$$E_{\pm} = -A_1 \pm \frac{A_1 k^2}{2m} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{p^2}{m(E_0 - A_1)} + \frac{2Q^2}{m(E_0 - A_1)} \right) \right]$$

Thus, within the above approximation, the constant energy surface for the $J = 3/2$ split-off valence band is spherical with an effective mass $m_{e\pm}$ given by

$$m_{e\pm} = \frac{2}{3} \left(\frac{p^2}{m(E_0 - A_1)} + \frac{2Q^2}{m(E_0 - A_1)} \right)$$

The dispersion of the $J = 3/2$ bands is obtained by diagonalizing the 4x4 matrix

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & 0 \\ (H_{12})^* & H_{22} & 0 & H_{24} \\ 0 & 0 & H_{33} & H_{34} \\ 0 & (H_{24})^* & -i(H_{34})^* & H_{44} \end{bmatrix}$$

The secular equation for this matrix reduces to two identical equations of the form

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) + H_{12}^2 = 0$$

and their solutions are

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}[(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2]^{1/2}$$

Substituting the matrix elements H_{ij} as defined earlier (see 2.61) E_{\pm} can be expressed as

$$E_{\pm} = -A_1 \pm \frac{1}{2} \left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2 \right]^{1/2}$$

an expression first derived by Dresselhaus et al. [2.16]. The constants A, B and C in (2.62) are related to the electron momentum matrix elements and energy gap by

$$\frac{2m}{\hbar^2} A = 1 - \frac{2}{3} \left[\frac{p_x^2}{m(E_0 - A_1)} + \frac{2Q^2}{m(E_0 - A_1)} \right]$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} B = \frac{2}{3} \left[\frac{p_x^2}{m(E_0 - A_1)} + \frac{2Q^2}{m(E_0 - A_1)} \right]$$

Constant energy surfaces represented by (2.60a) and (2.60b) are shown in Fig. 2.16. The shapes of these constant energy surfaces are referred to as "warped" spheres. The warping occurs along the $[100]$ and $[111]$ directions because of the cubic symmetry of the zinc-blende crystal. In fact one can argue that these warped spheres are the only possible shapes for constant energy surfaces described by a second-order equation in cubic crystals. Assuming that odd-order terms in k are either zero or negligible, the lowest-order terms even in k and consistent with the cubic symmetry are k^2 and $k_x^4 + k_y^4 + k_z^4$ [2.16]. If we neglect higher-order terms, the most general expression for the k -dependence of the energy of the $J = 3/2$ component of F_0 can be written as a cubic equation in the form of (2.62), where A, B , and C are linearly independent parameters related to the electron momentum matrix elements. They may also be defined as the coefficients A, B , and C in (2.62a)-(c) that C can be expressed in terms of A and B . This is a result of neglecting in our model the coupling between the F_0 bands with higher conduction bands than F_0 .

Pasmo walencyjne

Pasmo Γ_7 odszczepione spin-orbitalnie

$$E_{so} = -\Delta_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{m(E_0 + \Delta_0)} + \frac{2Q^2}{m(E'_0 + \Delta_0)} \right) \right]$$

Dwa pasma Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie)

$$E_{\pm} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2)}$$

Gdzie:

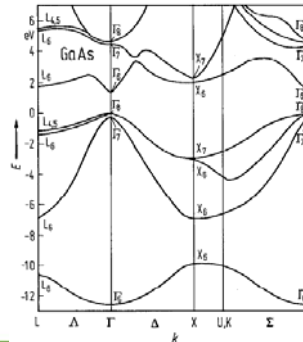
E_0 - przerwa $\Gamma_{6c} - \Gamma_{8v}$

E'_0 - przerwa $\Gamma_{8c} - \Gamma_{8v}$

Δ_0 - rozszczepienie SO $\Gamma_{7v} - \Gamma_{8v}$

$iP = \langle X | \hat{p}_x | \Gamma_{6c} \rangle$ - element macierzowy operatora pędu: pasmo walencyjne p - pasmo przewodnictwa s

$iQ = \langle X | \hat{p}_y | \Gamma_{8c} \rangle$ - element macierzowy operatora pędu: pasmo walencyjne p - pasmo przewodnictwa p



2013-06-02

61

Pasmo walencyjne

Pasmo Γ_7 odszczepione spin-orbitalnie

$$E_{so} = -\Delta_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{m(E_0 + \Delta_0)} + \frac{2Q^2}{m(E'_0 + \Delta_0)} \right) \right]$$

Dwa pasma Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie)

$$E_{\pm} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2)}$$

Gdzie:

E_0 - przerwa $\Gamma_{6c} - \Gamma_{8v}$

E'_0 - przerwa $\Gamma_{8c} - \Gamma_{8v}$

Δ_0 - rozszczepienie SO $\Gamma_{7v} - \Gamma_{8v}$

$iP = \langle X | \hat{p}_x | \Gamma_{6c} \rangle$ - element macierzowy operatora pędu: pasmo walencyjne p - pasmo przewodnictwa s

$iQ = \langle X | \hat{p}_y | \Gamma_{8c} \rangle$ - element macierzowy operatora pędu: pasmo walencyjne p - pasmo przewodnictwa p

$$\frac{2m}{\hbar^2} A = 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{mE_0} + \frac{2Q^2}{mE'_0} \right)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} B = \frac{2}{3} \left(\frac{-P^2}{mE_0} + \frac{Q^2}{mE'_0} \right)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} C = \frac{4PQ}{m\sqrt{3E_0E'_0}}$$

2013-06-02

62

Pasmo walencyjne

Pasmo Γ_7 odszczepione spin-orbitalnie

$$E_{so} = -\Delta_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{m(E_0 + \Delta_0)} + \frac{2Q^2}{m(E'_0 + \Delta_0)} \right) \right]$$

Dwa pasma Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie)

$$E_{\pm} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2)}$$

Table 2.24. Valence band parameters A and B in units of $(\hbar^2/2m)$ and $|C|^2$ in units of $(\hbar^2/2m)^2$. The spin-orbit splitting of the valence bands Δ_0 is given in units of eV. The averaged experimental (exp) and theoretical [th, obtained from A, B, C^2 with (2.67, 69)] values of the effective masses of the heavy hole (hh), light hole (lh) and spin-orbit split-off hole (so) valence bands are in units of the free electron mass. (2.11, 12)

	A	B	$ C ^2$	Δ_0 [eV]	m_{hh}/m_0		m_{lh}/m_0		m_{so}/m_0	
					exp	th	exp	th	exp	th
Si	-4.25	-0.63	24	0.044	0.54	0.45	0.15	0.14	0.23	0.24
Ge	-13.4	-8.5	173	0.295	0.34	0.43	0.043	0.041	0.095	0.1
GaAs	-7.0	-4.5	38	0.341	0.53	0.78	0.08	0.08	0.15	0.17
InP	-5.04	-3.1	41	0.11	0.58	0.53	0.12	0.12	0.12	0.2
InAs	-20.4	-16.6	167	0.38	0.4	0.4	0.026	0.026	0.14	0.10
GaSb	-13.3	-8.8	230	0.75	0.8	0.9	0.05	0.04	—	0.15
InSb	-40.1	-36.2	492	0.81	0.42	0.48	0.016	0.013	—	0.12
GaP	-4.05	-0.98	16	0.08	0.57	0.5	0.18	0.17	—	0.25

2013-06-02

Yu. Cardona Fundamentals of semiconductors

63

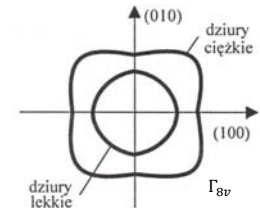
Pasmo walencyjne

Pasmo Γ_7 odszczepione spin-orbitalnie

$$E_{so} = -\Delta_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{m(E_0 + \Delta_0)} + \frac{2Q^2}{m(E'_0 + \Delta_0)} \right) \right]$$

Dwa pasma Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie)

$$E_{\pm} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2)}$$



Wszystkie pasma w ramach zastosowanych przybliżeń są w pobliżu punktu Γ paraboliczne

Pasmo Γ_{7v} odszczepione spin-orbitalnie jest sferyczne

Pasmo Γ_{8v} są silnie niesferyczne, „pofatdowane” (tzw. warping) – dotyczy to zarówno dziur ciężkich jak i lekkich. Masa efektywna zależy od kierunku i nie da się traktować jej jak „tensor masy efektywnej” w rozumieniu definicji wprowadzonej przy omawianiu metody $k \cdot p$.

2013-06-02

64

2013-06-02 65

Dynamika elektronów w kryształach

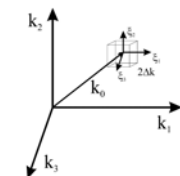
Funkcja Blocha zależna od czasu $\omega = E/\hbar$:

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

opisuje elektron **całkowicie zdelokalizowany** – prawdopodobieństwo znalezienia go w każdej z komórek elementarnych Ω jest takie samo:

$$\int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, t)\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) dV = \int_{\Omega} \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r})\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\omega t} dV = const$$

Paczka falowa utworzona ze stanów n -tego pasma z otoczenia \vec{k}_0 ($\vec{k} = \vec{k}_0 + \xi$) będzie tworem zlokalizowanym, ale nie będzie odpowiadała stanowi własnemu hamiltonianu:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = A \int_{\Delta V_k} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} dV_k$$


M. Baj 2013-06-02 66

Dynamika elektronów w kryształach

Paczka falowa utworzona ze stanów n -tego pasma z otoczenia \vec{k}_0 ($\vec{k} = \vec{k}_0 + \xi$) będzie tworem zlokalizowanym, ale nie będzie odpowiadała stanowi własnemu hamiltonianu:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = A \int_{\Delta V_k} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} dV_k$$

energia jest ciągłą funkcją \vec{k} , zatem $\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \nabla_{\vec{k}}\omega \cdot \vec{\xi} + \dots$ (oznaczenie: $\omega(\vec{k}_0) \equiv \omega_0$)
 Funkcja Blocha $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ jest wolnozmenną funkcją \vec{k}

$$\psi_n(\vec{r}) = Au_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \int_{\Delta V_k} e^{i((\vec{k}_0+\vec{\xi})\vec{r} - (\omega(\vec{k}_0) + \nabla_{\vec{k}}\omega \cdot \vec{\xi})t)} d^3\xi =$$

$$= Au_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i(\vec{k}_0\vec{r} - \omega_0 t)} \int_{\Delta V_k} e^{i(\vec{\xi}\vec{r} - \nabla_{\vec{k}}\omega \cdot \vec{\xi}t)} d^3\xi = Au_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i(\vec{k}_0\vec{r} - \omega_0 t)} \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3$$

$$J_i = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\xi_i(x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t)} d\xi_i = 2 \Delta k \frac{\sin \left[\Delta k \left(x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t \right) \right]}{\Delta k \left(x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t \right)} = 2 \Delta k \text{sinc}(\alpha)$$

Maksimum dla $\alpha = 0$.

R. Stępniewski 2013-06-02 67

Dynamika elektronów w kryształach

Paczka falowa utworzona ze stanów n -tego pasma z otoczenia \vec{k}_0 ($\vec{k} = \vec{k}_0 + \xi$) będzie tworem zlokalizowanym, ale nie będzie odpowiadała stanowi własnemu hamiltonianu:

$$\psi_n(\vec{r}) = Au_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i(\vec{k}_0\vec{r} - \omega_0 t)} \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3$$

$$J_i = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\xi_i(x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t)} d\xi_i = 2 \Delta k \frac{\sin \left[\Delta k \left(x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t \right) \right]}{\Delta k \left(x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t \right)} = 2 \Delta k \text{sinc}(\alpha)$$

Maksimum dla $\alpha = 0$.

$$x_i - \frac{\partial \omega}{\partial k_i}t = 0 \Rightarrow \vec{r} - \nabla_{\vec{k}}\omega \cdot t = 0 \Rightarrow \vec{v} = \nabla_{\vec{k}}\omega = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}}E(\vec{k})$$

Prędkość grupowa elektronu w kryształach

- zależy od struktury pasmowej
- w potencjale periodycznym $\vec{v} = const$ (nieskończona droga swobodna)
- skończona droga swobodna w realnych kryształach związana z odstępstwami od periodyczności potencjału (domieszki, defekty, drgania termiczne etc.)
- kierunek prędkości prostopadły do powierzchni stałej energii

R. Stępniewski 2013-06-02 68

Dynamika elektronów w kryształach

Pasma paraboliczne, w układzie osi głównych:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_1 - k_{01})^2}{m_1^*} + \frac{(k_2 - k_{02})^2}{m_2^*} + \frac{(k_3 - k_{03})^2}{m_3^*} \right]$$

$$\vec{v} = \hbar \left[\frac{k_1 - k_{01}}{m_1^*}, \frac{k_2 - k_{02}}{m_2^*}, \frac{k_3 - k_{03}}{m_3^*} \right]$$

czyli: $\widehat{m}^* \vec{v} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0) \Rightarrow \widehat{m}^* \dot{\vec{v}} = \widehat{m}^* \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$

Dla dowolnego (także nieparabolicznego) przypadku dostajemy **tensor pędowej masy efektywnej** \widehat{m}_p^* :

$$\frac{1}{m_{p,i}^*} = \frac{1}{\hbar^2 (k_i - k_{0i})} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_i}$$

A jaka definicja m^* była poprzednio?

R. Stepniowski

2013-06-02

69

Dynamika elektronów w kryształach

Pasma paraboliczne, w układzie osi głównych:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_1 - k_{01})^2}{m_1^*} + \frac{(k_2 - k_{02})^2}{m_2^*} + \frac{(k_3 - k_{03})^2}{m_3^*} \right]$$

$$\vec{v} = \hbar \left[\frac{k_1 - k_{01}}{m_1^*}, \frac{k_2 - k_{02}}{m_2^*}, \frac{k_3 - k_{03}}{m_3^*} \right]$$

czyli: $\widehat{m}^* \vec{v} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0) \Rightarrow \widehat{m}^* \dot{\vec{v}} = \widehat{m}^* \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$

Dla dowolnego (także nieparabolicznego) przypadku dostajemy **tensor pędowej masy efektywnej** \widehat{m}_p^* :

$$\frac{1}{m_{p,i}^*} = \frac{1}{\hbar^2 (k_i - k_{0i})} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_i}$$

Poprzednio wprowadziliśmy tzw. **tensor odwrotności masy efektywnej**: (wykład 7)

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

R. Stepniowski

2013-06-02

70

Dynamika elektronów w kryształach

Załóżmy, że działa **siła zewnętrzna** \vec{F} . Moc tej siły:

$$\vec{F} \vec{v} = \frac{dE}{dt} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \frac{d\vec{k}}{dt} = \hbar \vec{v} \dot{\vec{k}} \Rightarrow \vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}$$

wektor pseudopędu spełnia to samo równanie, co pęd dla elektronu poza kryształem (równanie Newtona). \vec{F} może być dowolna, np. $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \rightarrow$ efekt Halla.

\vec{F} jest siłą zewnętrzną; oddziaływania z rdzeniami atomowymi i innymi elektronami są już uwzględnione w $E(\vec{k})$ i m^*

Przyspieszenie:

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \vec{F} = (\widehat{m}^*)^{-1} \vec{F}$$

R. Stepniowski

2013-06-02

71

Dynamika elektronów w kryształach

Przyspieszenie:

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \vec{F} = (\widehat{m}^*)^{-1} \vec{F}$$

tensor dynamicznej masy efektywnej:

$$(\widehat{m}^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} \end{bmatrix}$$

definicja ta jest dobra dla dowolnego wektora falowego, nie tylko w pobliżu ekstremum!

Tensor dynamicznej masy efektywnej \widehat{m}^* i pędowej masy efektywnej \widehat{m}_p^* : w ogólności $\widehat{m}^* \neq \widehat{m}_p^*$.

Tensor \widehat{m}^* jest symetryczny, dla punktu Γ jest tożsamy z tensorem odwrotności masy efektywnej wprowadzonym przy omawianiu zależności $E(\vec{k})$ w pobliżu ekstremum pasma (Wykład 7)

w przypadku pasma parabolicznego masy pędowa i dynamiczna są identyczne $\widehat{m}^* = \widehat{m}_p^*$.

R. Stepniowski

2013-06-02

72

Przybliżenie masy efektywnej

Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA) – J.M. Luttinger, W. Kohn, Physical Review **97**, 869 (1955)

w celu wprowadzenia prędkości grupowej tworzyliśmy paczkę falową z otoczenia \vec{k}_0 , a więc tworzyliśmy kombinację liniową funkcji Blocha, co w przybliżeniu dało iloczyn amplitudy blochowskiej $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ i pewnej funkcji obwiedni („enwelopty”) – tutaj była ona zależna od czasu

$$\psi_n(\vec{r}) = A u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega_0 t)} \int_{\Delta V_k} e^{i(\vec{k} \vec{r} - (\vec{v}_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}}) t)} d^3 \xi$$

Przybliżenie masy efektywnej podaje przepis jak znaleźć rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera z wolnozmiennym na obszarze komórki elementarnej potencjałem $U(\vec{r})$, jeśli znamy rozwiązania $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ równania dla $U(\vec{r}) = 0$ i $\vec{k} = \vec{k}_0$ (oznaczymy je $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$):

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

Potencjał periodyczny sieci Potencjał wolnozmienny

R. Stepniowski

2013-06-02

73

Przybliżenie masy efektywnej

Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA)

Przybliżenie masy efektywnej podaje przepis jak znaleźć rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera z wolnozmiennym na obszarze komórki elementarnej potencjałem $U(\vec{r})$, jeśli znamy rozwiązania $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ równania dla $U(\vec{r}) = 0$ i $\vec{k} = \vec{k}_0$ (oznaczymy je $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$):

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

Potencjał periodyczny sieci Potencjał wolnozmienny

Rozwiązaniem dla n -tego pasma są funkcje $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r}) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$, gdzie funkcja enwelopty (obwiedni) $\Phi_n(\vec{r})$ musi spełniać **równanie masy efektywnej**:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha,\beta} \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right) \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) + U(\vec{r}) \right] \Phi_n(\vec{r}) = (E - E_n(0)) \Phi_n(\vec{r})$$

R. Stepniowski

2013-06-02

74

Przybliżenie masy efektywnej

Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA)

Rozwiązaniem dla n -tego pasma są funkcje $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r}) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$, gdzie funkcja enwelopty (obwiedni) $\Phi_n(\vec{r})$ musi spełniać **równanie masy efektywnej**:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha,\beta} \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right) \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) + U(\vec{r}) \right] \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

Np.:

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

Daje

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

jest to, formalnie rzecz biorąc, równanie Schrödingera dla kwazicząstki o masie równej masie efektywnej m^* poruszającej się w potencjale $U(\vec{r})$. Potencjał periodyczny sieci jest uwzględniony poprzez masę efektywną. Jeśli np. $U(\vec{r})$ jest przyciągającym potencjałem domieszki, to enwelopty będzie funkcją zlokalizowaną (donory, akceptory itp.!).

R. Stepniowski

2013-06-02

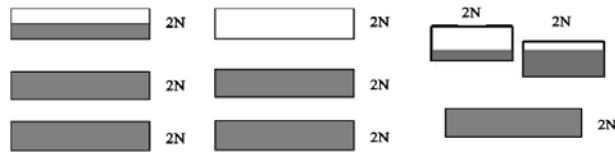
75

2013-06-02

76

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 przekraczające się pasma (metale II grupy, np. Be → slajd wcześniej!)

Metoda ciasnego wiązania - wnioski

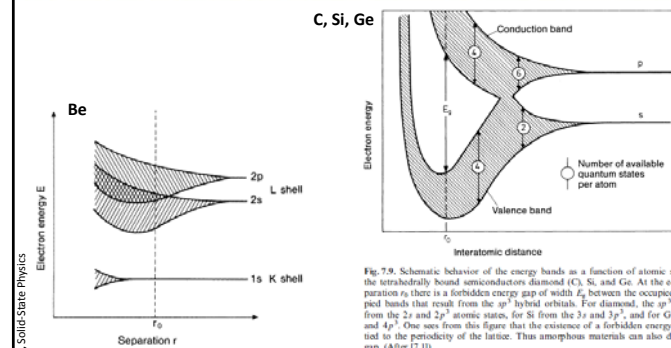


Fig. 7.9. Schematic behavior of the energy bands as a function of atomic separation for the tetrahedrally bound semiconductors diamond (C), Si, and Ge. At the equilibrium separation r_0 there is a forbidden energy gap of width E_g between the occupied and unoccupied bands that result from the sp^3 hybrid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

Własności pasm wypełnionych

Liczenie sumarycznego wkładu całkowicie zapełnionego pasma do danej wielkości fizycznej $f(\vec{k})$ wymaga sumowania lub całkowania po wszystkich $k \in SB$ (SB = strefa Brillouina):

$$\langle f(\vec{k}) \rangle = \sum_{k \in SB} f(\vec{k}) \rightarrow \int_{k \in SB} f(\vec{k}) \rho(\vec{k}) dV_k = \rho(\vec{k}) \int_{k \in SB} f(\vec{k}) dV_k$$

Sumaryczny pseudopęd znika (bo SB ma środek inwersji!):

$$\langle \hbar \vec{k} \rangle = \rho(\vec{k}) \int_{k \in SB} \hbar \vec{k} dV_k = 0$$

Jeśli $f(\vec{k})$ jest funkcją okresową z okresem sieci Bravais, to całkowanie jej **po obszarze komórki elementarnej** Ω daje wartość stałą:

$$I(\vec{r}') = \int_{\Omega} f(\vec{r} + \vec{r}') dV = const$$

pochodne znikają:

$$\nabla' I(\vec{r}') = \int_{\Omega} \nabla' f(\vec{r} + \vec{r}') dV = \int_{\Omega} \nabla f(\vec{r} + \vec{r}') dV = 0$$

Podobnie $\nabla'^2 I(\vec{r}') = 0$ (ważne: całka musi być po całym obszarze Ω).

Własności pasm wypełnionych

W szczególności dla $\vec{r}' = 0$

$$\nabla' I(0) = \int_{\Omega} \nabla f(\vec{r}) dV = 0, \quad \nabla'^2 I(0) = \int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r}) dV = 0$$

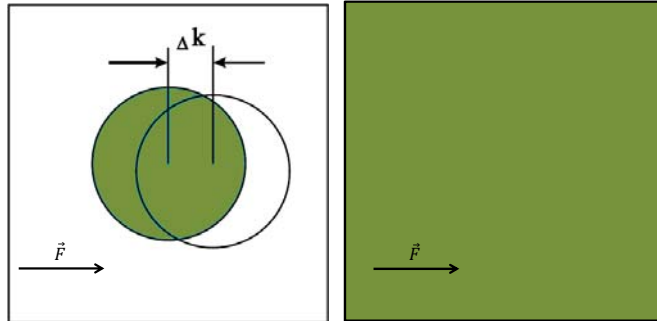
Stosując otrzymane wzory do $E(\vec{k})$, która jest okresowa w sieci odwrotnej oraz pamiętając, że $E_n^1(\vec{k}) = E_n^1(-\vec{k})$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{v} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{j} \rangle &= \langle e \vec{v} \rangle = 0 \\ \langle \vec{v} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{m}^{-1} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Przy tablicy!

Własności pasm wypełnionych

Elektrony **całkowicie zapelnionego pasma** nie mogą uzyskać dodatkowego pędu pod działaniem siły zewnętrznej – nie dają wkładu do żadnych własności transportowych:



2013-06-02

81

Dziury

Kwazicząstki - dziury

Dla opisanía sumarycznych właściwości tych $2N - 1$ elektronów wprowadzamy pojęcie nowej kwazicząstki - dziury. Dziura quasi cząstka z dodatnią masą efektywną, która opisuje własności zbioru elektronów w ciele stałym o masie ujemnej z jednym stanem pustym.

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

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

Np. wektor falowy dziury:
$$\vec{k}_d = \sum_{i=1}^{2N} \vec{k}_i = \sum_{i=1}^{2N} \vec{k}_i - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$$

Np. masa dziury $m_d^*(\vec{k}) = -m_e^*(\vec{k})$ jest DODATNIA ($-m_e^*(\vec{k}) < 0$)

Np. prędkość dziury:
$$\vec{v}_d(\vec{k}_d) = -\vec{v}_e(\vec{k}_e)$$

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

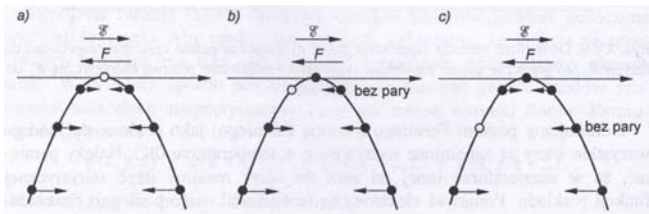
2013-06-02

82

Dziury

Kwazicząstki - dziury

Dla opisanía sumarycznych właściwości tych $2N - 1$ elektronów wprowadzamy pojęcie nowej kwazicząstki - dziury. Dziura quasi cząstka z dodatnią masą efektywną, która opisuje własności zbioru elektronów w ciele stałym o masie ujemnej z jednym stanem pustym.



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

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

$$\vec{j} = -e\vec{v}_{e\text{-bez-pary}} + e\vec{v}_{e\text{-w-pustym-miejsu}}$$

2013-06-02

83

Dziury

Kwazicząstki - dziury

Ładunek dziury jest dodatni gdyż w polu elektrycznym równanie Newtona daje:

$$\hbar \vec{k}_d = -\hbar \vec{k}_e = +e\vec{E}$$

Energia dziury:

$$E_d = \sum_{i=1}^{2N} E(\vec{k}_i) - E(\vec{k}_e) = E_0 - E(\vec{k}_e)$$

rośnie, kiedy E_e (a więc energia brakującego elektronu) maleje. Jeśli liczymy energię elektronów od dna pasma przewodnictwa, to (E_0 skaluje „0” energii):

$$E_e = -E_G - \frac{\hbar^2 k^2}{2|m_e^*|} \Rightarrow E_d = E_0 + E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*}$$

Dziura jest fermionem (tak jak elektron, którego brakuje w paśmie)

2013-06-02

84

Dziury

Kwazicząstki - dziury

W paśmie walencyjnym wygodnie jest operować językiem dziur

$$\begin{aligned}\vec{v}_d &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_d(\vec{k}_d) \\ \hbar \vec{k}_d &= +e\vec{E} \\ E_d &= E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*}\end{aligned}$$

Często obecne są równocześnie i elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym. Trzeba wtedy brać oba pasma pod uwagę.

M. Baj