

# Studia II stopnia IN

Studia II stopnia na makrokierunku „Inżynieria nanostruktur” odbywają się w ramach trzech ścieżek kształcenia:

- **Fotonika (Photonics),**
- **Modelowanie Nanostruktur i Nowych Materiałów (MONASTR) (Modeling of Nanostructures and Novel Materials), Nanotechnologie**
- **Charakteryzacja Nowych Materiałów (NiChNM) (Nanotechnologies and the Characterization of Novel Materials).**

Studenci mają do wyboru zajęcia profilowane na zdobycie specjalistycznego wykształcenia związanego z nanotechnologiami, zagadnieniami będącymi aktualnymi problemami naukowymi i realizacji programu studiów II stopnia we współpracy z grupami badawczymi.



# Studia II stopnia IN



Po pierwszym semestrze II etapu studiów, studenci mogą wybrać ścieżkę kształcenia. W tym celu muszą udać się do opiekuna danej ścieżki, który przedstawi możliwości wykonywania prac magisterskich oraz ich opiekunów. Opiekun będzie ustalał z każdym studentem indywidualny program studiów w zakresie wybieranych przedmiotów



**Nowe wyzwania - nowe kierunki. Rozwój kierunków interdyscyplinarnych dla potrzeb gospodarki opartej na wiedzy**

- Stypendia – 1000 zł/mies
- Wyjazdy na dowolne konferencje w Europie
- Zajęcia doksztalcające i warsztaty naukowe
- Pomoc w znalezieniu zatrudnienia

# Elektrony w kryształach – funkcja Blocha, pasma.

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT>

**inżynieria**  
nanostruktur



s

s

# Rodzaje wiązań

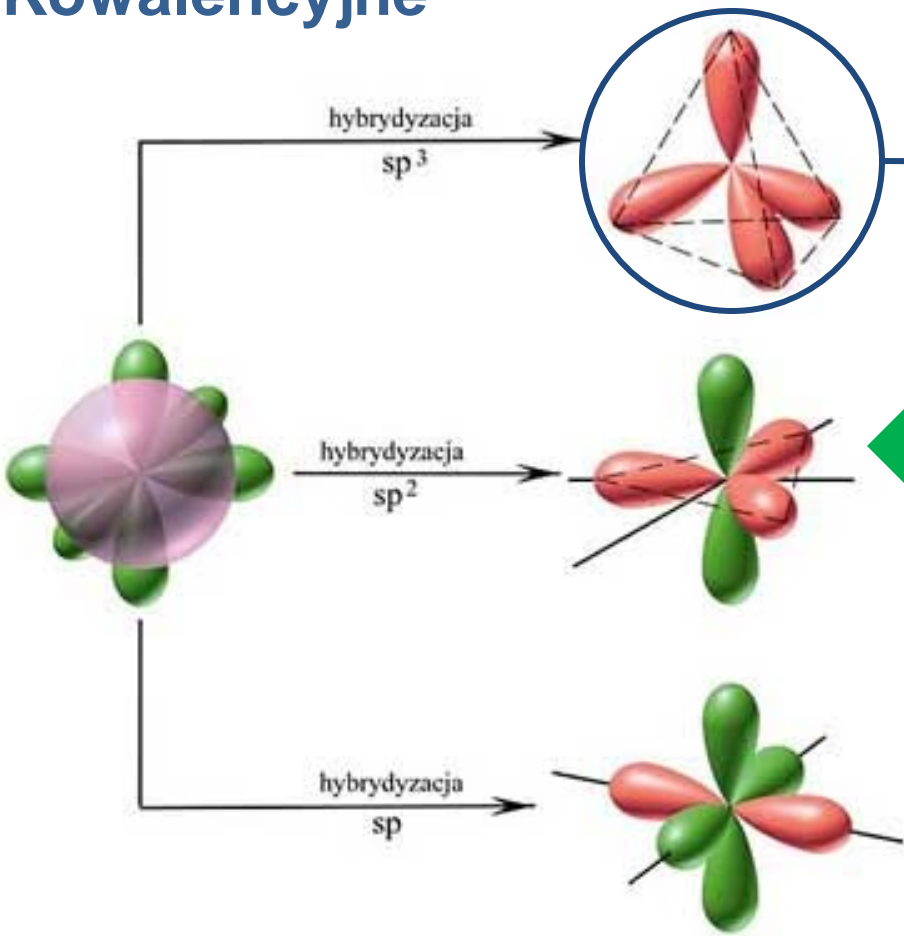
## Kowalencyjne

## Półprzewodniki

II III IV V VI

Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

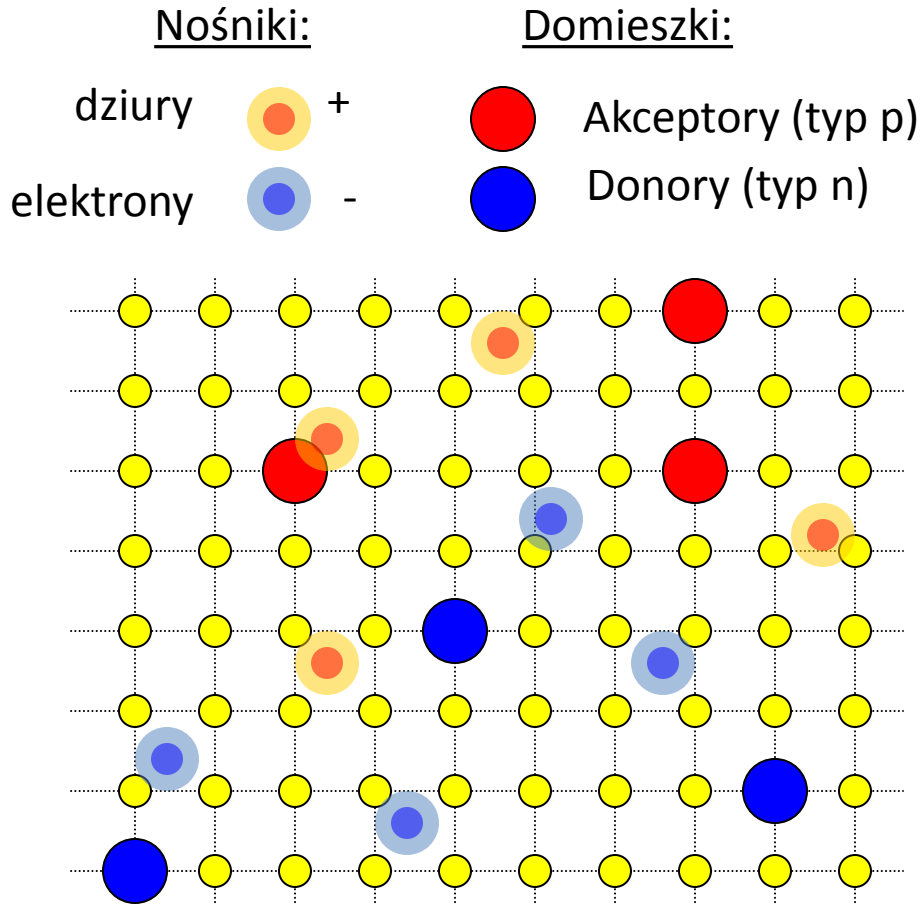
Jonowość ← → Jonowość



- Grupa IV: diament, Si, Ge
- Grupy III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...
- Grupy II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

# Rodzaje wiązań

## Półprzewodniki



II	III	IV	V	VI
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

**Grupa IV:** diament, Si, Ge

**Grupy III-V:** GaAs, AlAs, InSb, InAs...

**Grupy II-VI:** ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

# Struktura krystaliczna

## Sieci Bravais

Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę **sieci Bravais**.

Tworzą one 7 układów krystalograficznych

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a \neq b \neq c$$

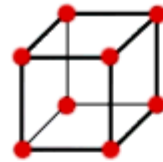
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Romboedryczna

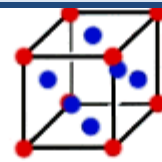
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$$

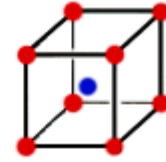
Regularna



Simple cubic



Face-centered cubic

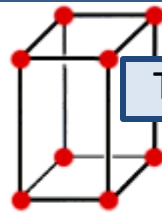


Body-centered cubic

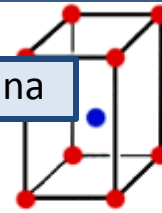
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

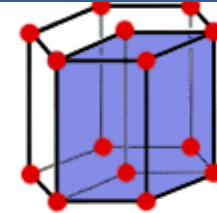
Tetragonalna



Simple tetragonal



Body-centered tetragonal



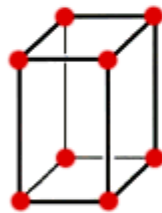
Heksagonalna

$$a = b \neq c$$

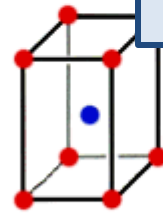
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

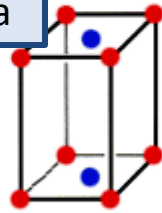
Rombowa



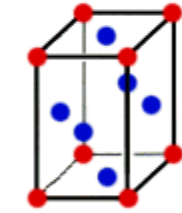
Simple orthorhombic



Body-centered orthorhombic

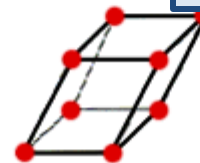


Base-centered orthorhombic

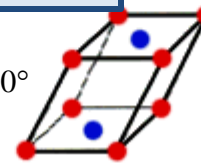


Face-centered orthorhombic

Jednoskośna



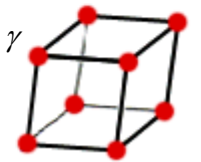
Simple Monoclinic



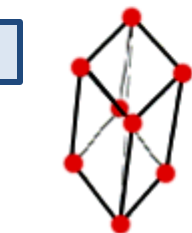
Base-centered monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$



Trójskośna



Rhombohedral

# Krystalografia

## Geometryczny czynnik strukturalny

Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory

niewspółpłaszczyznowe

$$\vec{g}_j \vec{t}_i = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)}$$

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

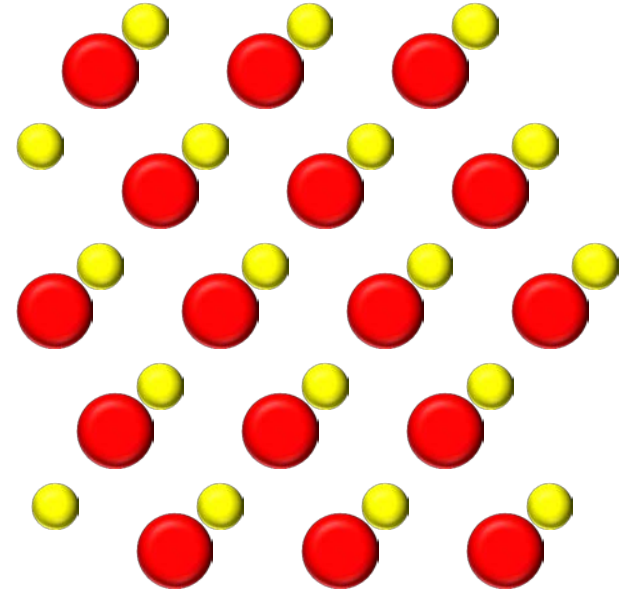
$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$

Dowolny wektor:  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$   
spełnia warunki Lauego, zatem, refleksy występują gdy:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$





# Krystalografia

## Geometryczny czynnik strukturalny

Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory niewspółpłaszczyznowe

$$e^{-i\Delta\vec{k}\vec{t}_j} = e^{-i\vec{G}\vec{t}_j}$$

$$\vec{G}\vec{t} = (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3)(n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3)$$

$$\vec{G}\vec{t} = 2\pi(n_1h + n_2k + n_3l)$$

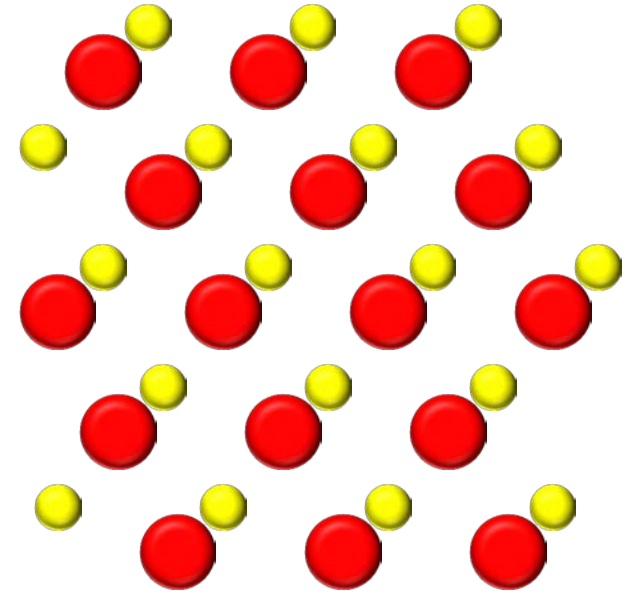
## Geometryczny czynnik strukturalny

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1h + n_1k + n_1l))$$

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

$$\vec{g}_j\vec{t}_i = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1(\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)}$$





# Krystalografia

## Geometryczny czynnik strukturalny

Przykład: Dla kryształu Li i kryształu TlBr (sieci typu bcc – regularna przestrzennie centrowana) znaleźć możliwe wartości geometrycznego czynnika strukturalnego.

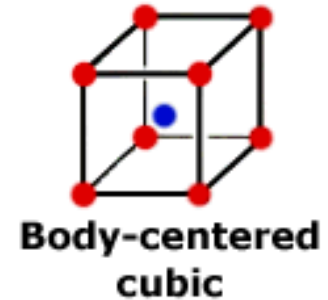
$$r_1 = (0,0,0)$$

$$r_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1h + n_1k + n_1l))$$

$$F_{TlBr}(hkl) = f_{Tl} \exp(-i2\pi(0+0+0)) + f_{Br} \exp\left(-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right)$$

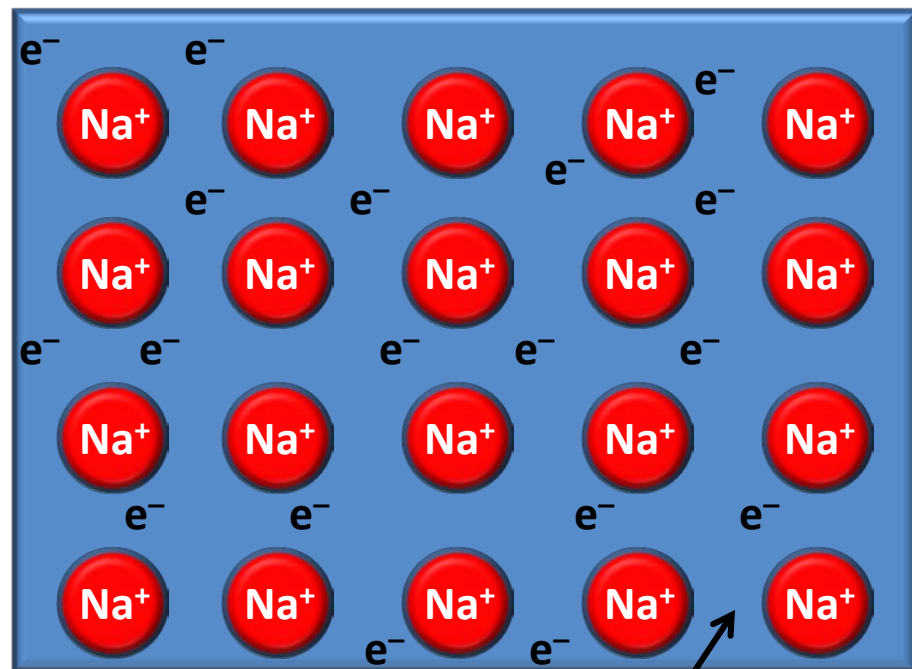
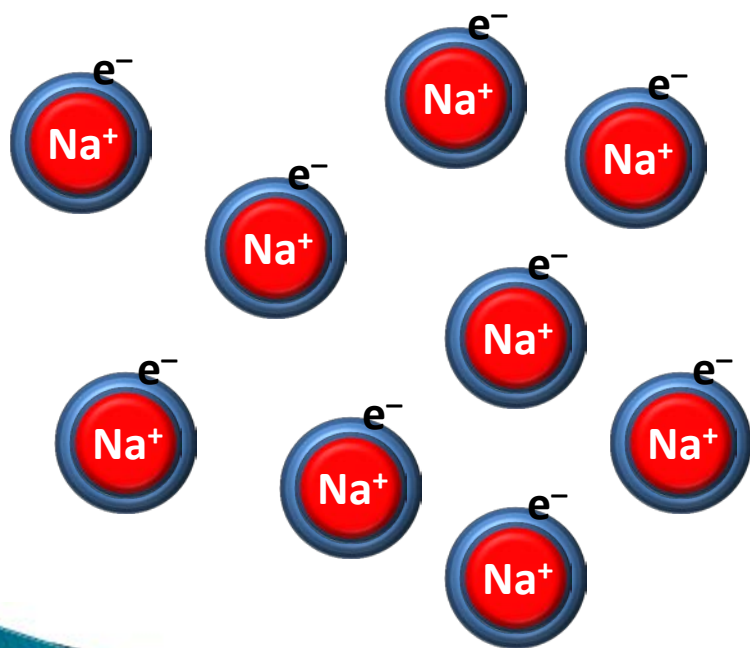
$$F_{Li}(hkl) = f_{Tl} + f_{Br} \exp i\pi(h+k+l)$$



# Rodzaje wiązań

## Wiązanie metaliczne

Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdelokalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego, ale elektrony tworzące wiązanie są wspólne dla wielkiej liczby atomów.



Gaz elektronowy

# Elektrony w kryształach

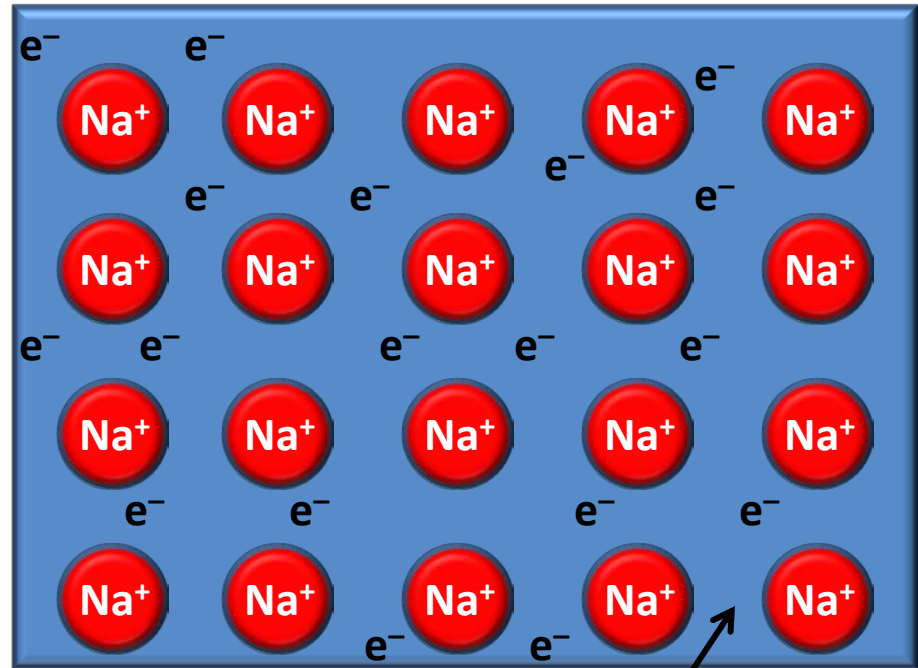
## Opis teoretyczny

Opis ścisły niemożliwy – są to układy zbyt skomplikowane,  $1 \text{ cm}^3 \rightarrow 2,2 \times 10^{22}$  atomów (GaAs).

- Jądra + elektrony powłok zamkniętych  $\rightarrow$  nierozdzielne jony – rdzenie atomowe
- Elektrony walencyjne – stosunkowo słabo związane.
- W wyniku oddziaływań odrywają się od macierzystych rdzeni i poruszają się niemal swobodnie w całej objętości kryształu.
- Kryształ związany dzięki elektrostatycznym oddziaływaniom pomiędzy ujemną chmurą elektronową a dodatnimi jonami.

### Własności:

- a) duże przewodnictwo elektryczne
- b) kowalność. Ponieważ jony metalu nie są ze sobą ściśle związane i mogą się względem siebie stosunkowo łatwo przesuwać, niewielkimi siłami



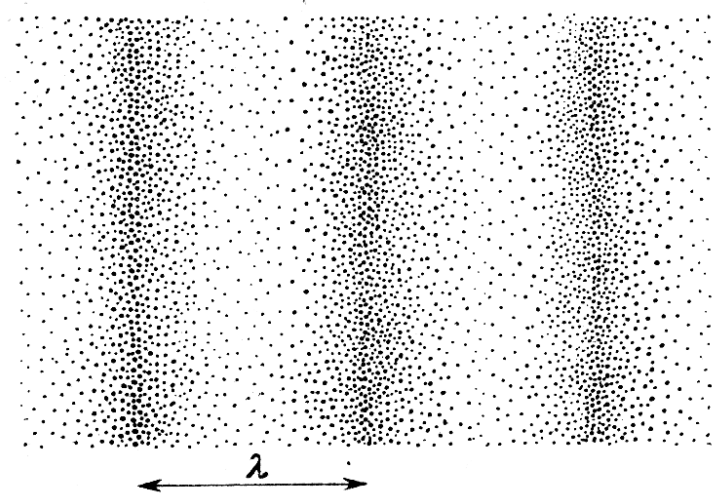
Gaz elektronowy

# Klasyczny model współczynnika załamania

## Fala w plazmie:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q\vec{E}}{m} e^{i\omega t}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \boxed{\text{swobodne ładunki}}$$



- zjonizowane gazy, (np. w lampach gazowych, w atmosferach gwiazd i jonosferach planet),
- plazma,
- plazma w ciele stałym - czyli gaz swobodnych nośników znajdujący się w metalach lub półprzewodnikach,
- ciecze - jak elektrolity czy roztopione przewodniki.

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = -\frac{\omega^2}{c^2} \left( \epsilon_L - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}_0$$

$$\vec{x} = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

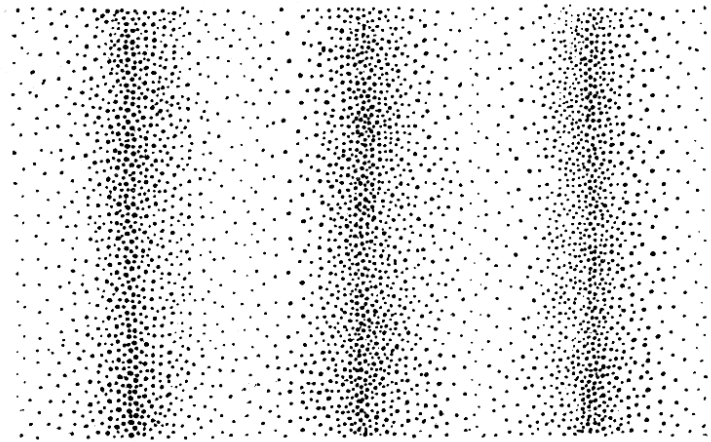
Rozwiązanie dla stanu ustalonego:

# Klasyczny model współczynnika załamania

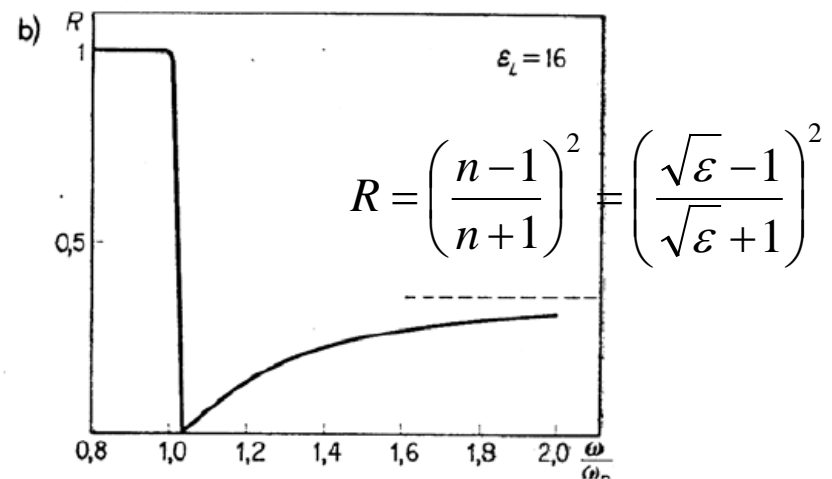
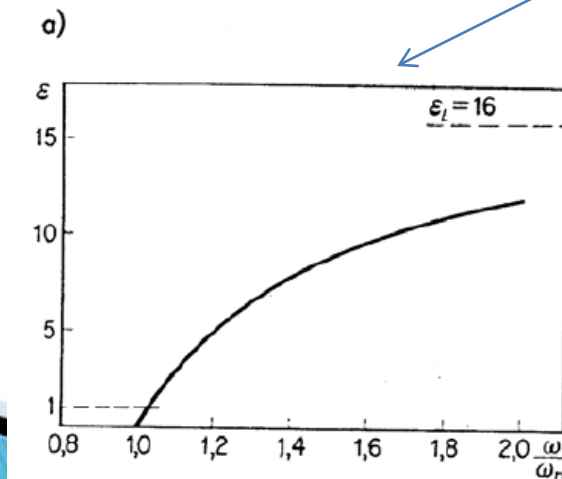
## Fala w plazmie:

Fala podłużna:  $\vec{k} \parallel \vec{E}_0$   
 $-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = 0$

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_L m}$$

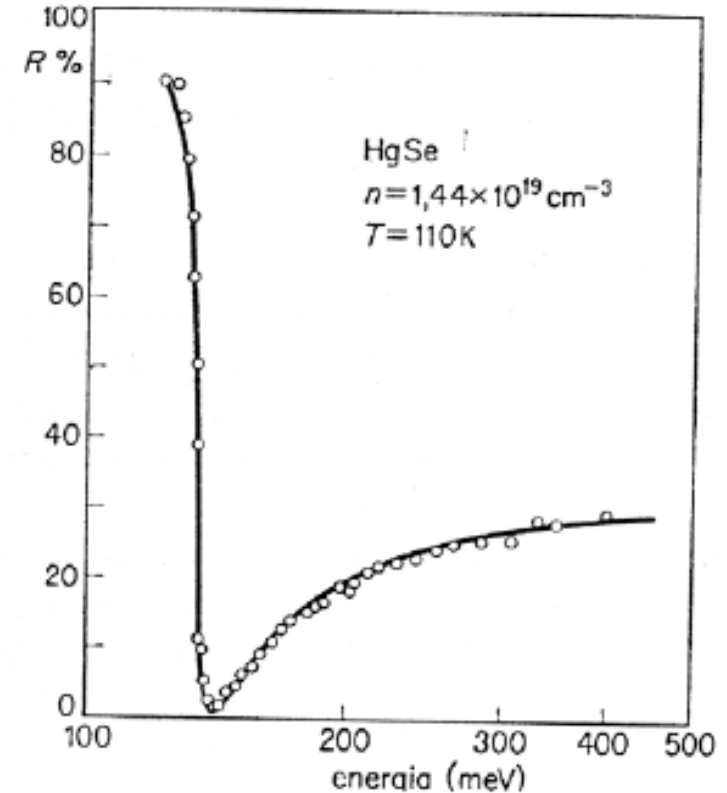
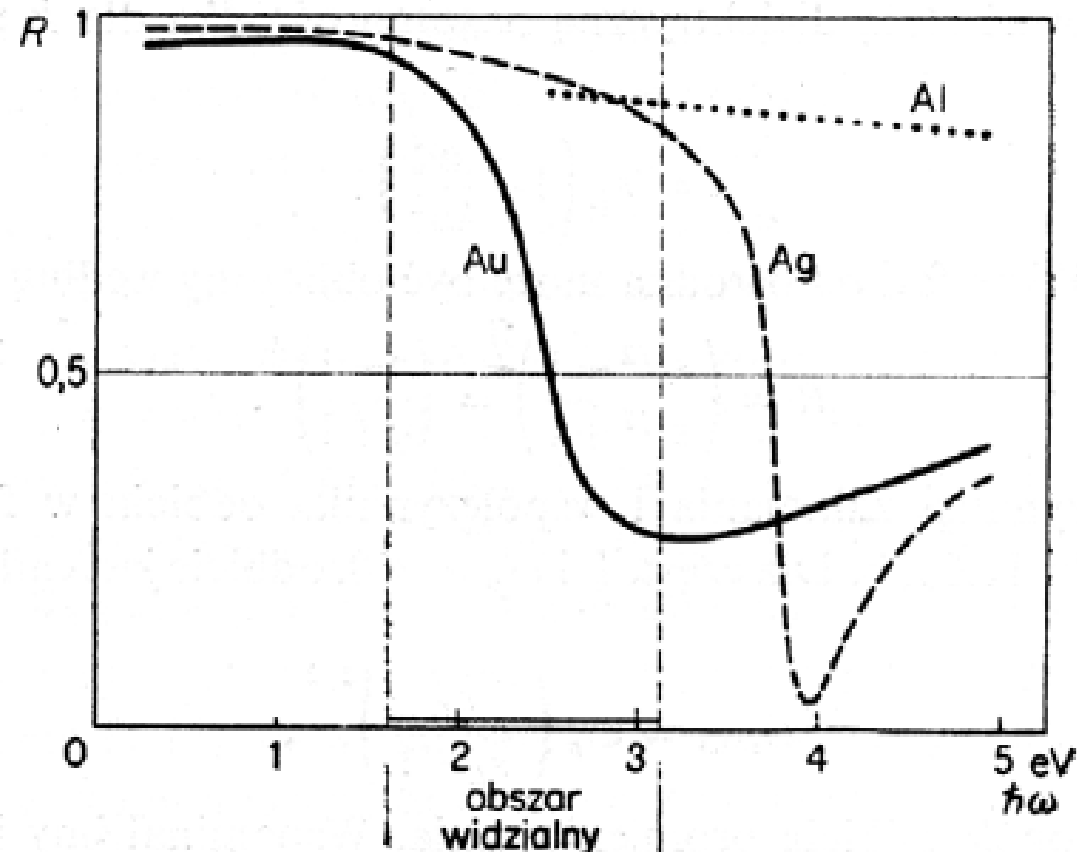


Fala poprzeczna:  $\vec{k} \perp \vec{E}_0$   
 $-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_L \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_L \epsilon(\omega)$



# Klasyczny model współczynnika załamania

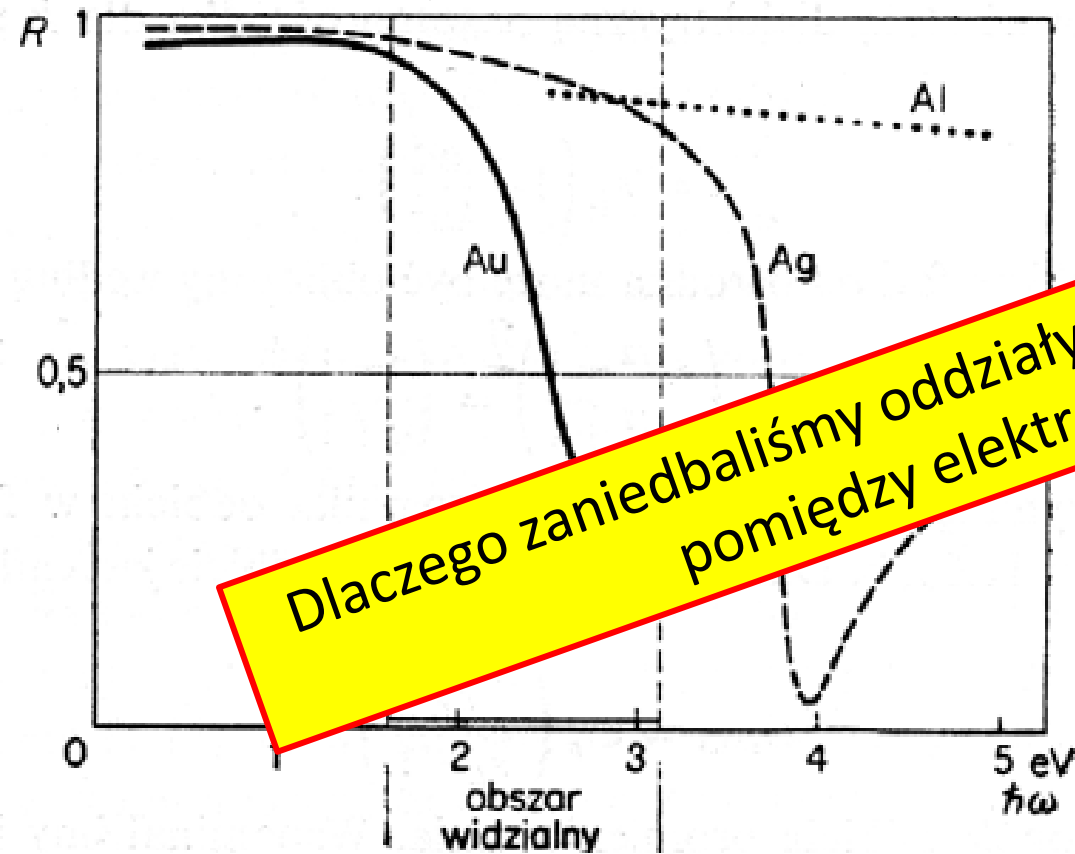
## Fala w plazmie:



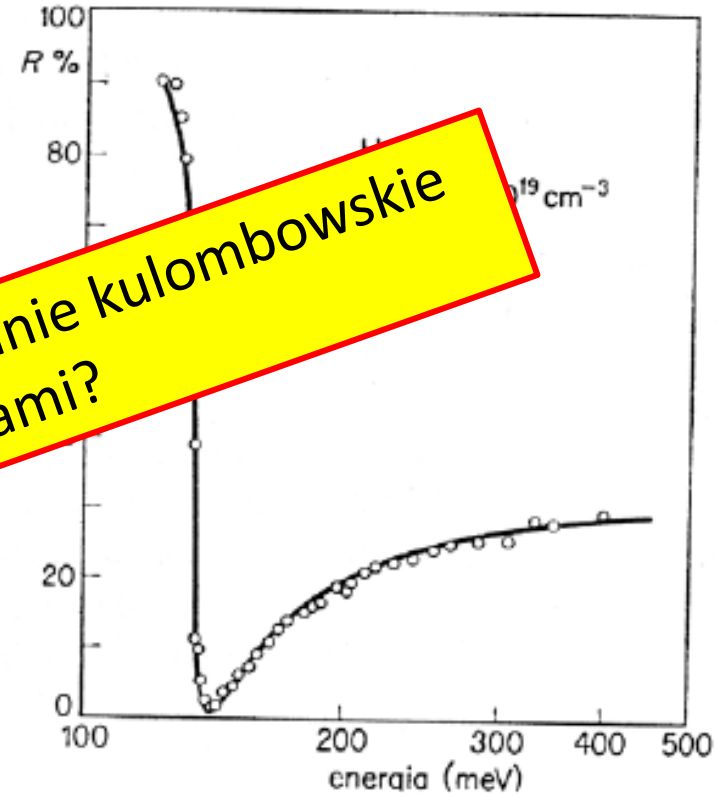
$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right)^2$$

# Klasyczny model współczynnika załamania

## Fala w plazmie:



Dlaczego zanieśliśmy oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami?



$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right)^2$$



# Klasyczny model przewodnictwa prądu

## Przewodnictwo elektryczne plazmy:



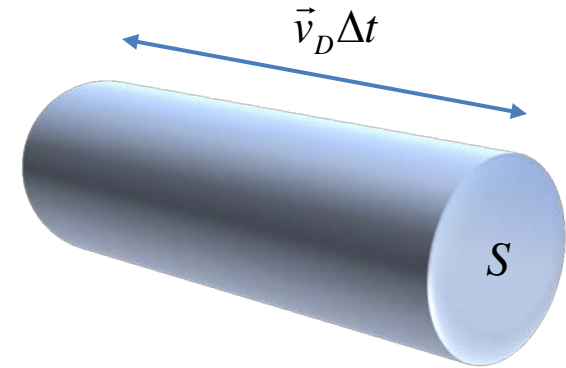
Paul Karl Ludwig Drude  
1863-1906

Gęstość prądu:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = -\frac{ne}{S} \frac{S\vec{v}_D \Delta t}{\Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D$$

Prędkość unoszenia  $v_D = v - v_{\text{term}}$



**Model Drudego.** Opis przewodnictwa metali zaproponowany przez Drudego ok. 1900 r. zaraz po odkryciu elektronu.

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v_D = -eE$$

Po wyłączeniu pola  $v$  wraca do prędkości termicznej (wykładniczo, stąd  $\square$ )

Dla przypadku stacjonarnego:  $\frac{dv}{dt} = 0 \Rightarrow v_D = -\frac{e\tau}{m} E$

Ruchliwość:  $\mu = \frac{e\tau}{m}$

# Klasyczny model przewodnictwa prądu

## Przewodnictwo elektryczne plazmy:



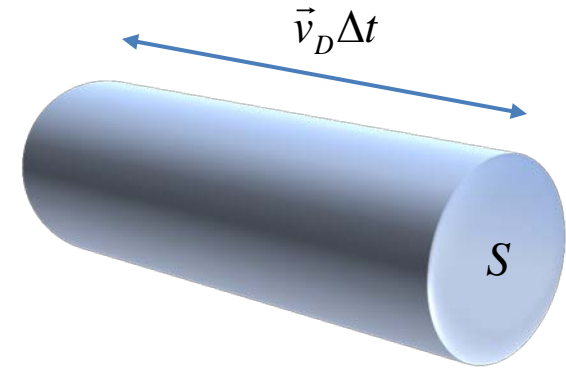
Paul Karl Ludwig Drude  
1863-1906

Gęstość prądu:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = -\frac{ne}{S} \frac{S\vec{v}_D \Delta t}{\Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D = ne\mu\vec{E} = \sigma\vec{E}$$

Prędkość unoszenia  $v_D = v - v_{\text{term}}$



$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m} \tau \approx \frac{ne^2}{m} \frac{l}{\langle v \rangle}$$

Średnia prędkość elektronów

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Dla czystych metali w  $T = 300 \text{ K}$   $l \square 5 \times 10^{-6} \text{ m}$ ,  
w  $T = 4 \text{ K}$   $l \square 1 \text{ cm}$

$$\text{Ruchliwość: } \mu = \frac{e\tau}{m}$$

# Klasyczny model przewodnictwa prądu

## Przewodnictwo elektryczne plazmy:

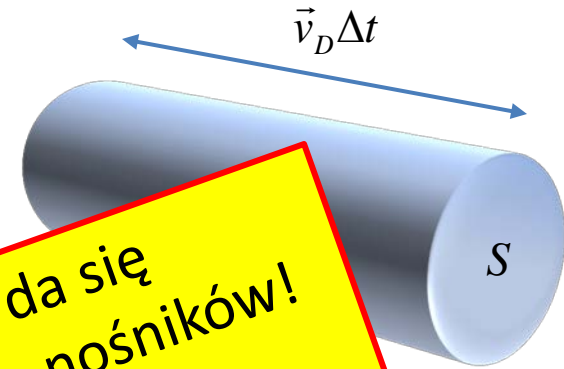


Paul Karl  
1863

Gęstość prądu:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = -\frac{ne}{S} \frac{S\vec{v}_D \Delta t}{\Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D = ne\vec{v}_D$$



$$\vec{v}_D = \vec{v} - \vec{v}_{\text{term}}$$

W oparciu o mechanikę klasyczną nie da się wytłumaczyć „przeźroczystości” metalu dla nośników!  
**Koniec modeli klasycznych.**

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m} \tau \approx \frac{ne^2}{m} \frac{l}{\langle v \rangle}$$

prędkość elektronów

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Dla czystych metali w  $T = 300 \text{ K}$   $l \approx 5 \times 10^{-6} \text{ m}$ ,  
w  $T = 4 \text{ K}$   $l \approx 1 \text{ cm}$

Ruchliwość:  $\mu = \frac{e\tau}{m}$

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Potencjał periodyczny

### Przybliżenia:

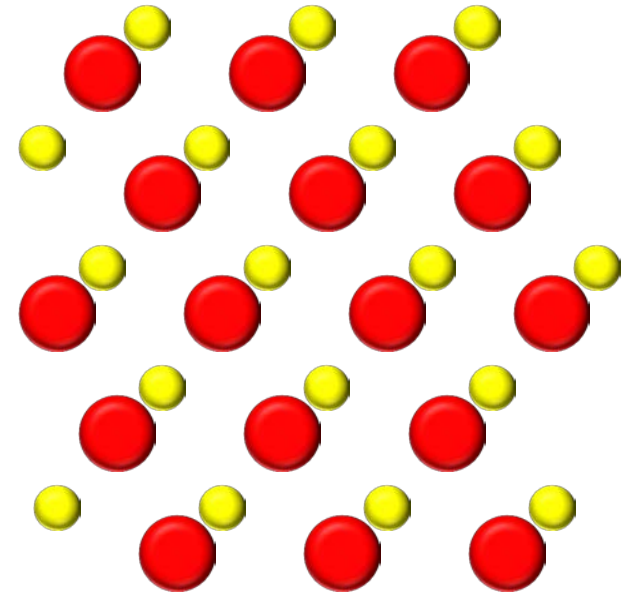
Rdzenie nieruchome, ustawione w sieć przestrzenną.

Przybliżenie jednoelektronowe (przybliżenie Hartree'ego)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)$$

lub przybliżenie Hartree-Focka (wyznacznik Slatera).

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



$$\left( \frac{\vec{p}_n^2}{2m_0} + V(\vec{r}_n) \right) \Psi_n(\vec{r}_n) = E_n \Psi_n(\vec{r}_n) \text{ „Jednoelektronowe” równanie Schrödingera}$$

Potencjał efektywny, periodyczny z okresem sieci, jednakowy dla wszystkich elektronów.

$$V(\vec{r}_n) = V(\vec{r}_n + \vec{R})$$



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Dowód:

Operator translacji  $\hat{T}_{\vec{R}}$

$$\hat{T}_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$$

Potencjał periodyczny z okresem sieci

$$\hat{T}_{\vec{R}} V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$$

Taki hamiltonian z potencjałem periodycznym:

$$\hat{T}_{\vec{R}} (H\psi(\vec{r})) = H(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r})$$

$$\hat{T}_{\vec{R}}\hat{T}_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = \hat{T}_{\vec{R}'}\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') \quad \text{operatory translacji są przemienne}$$

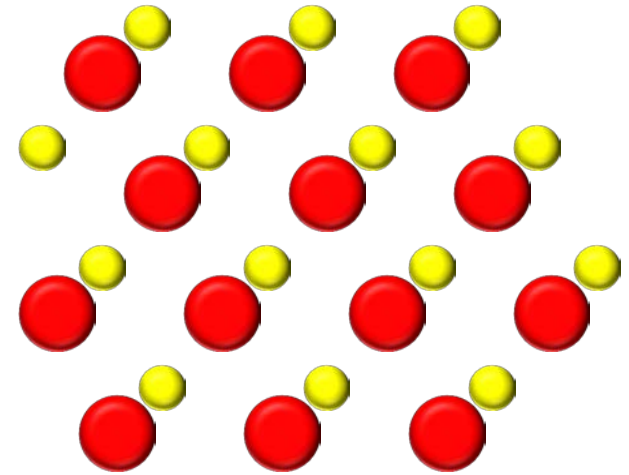
$$\text{Funkcje własne operatora translacji: } \hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi(\vec{r}) = e^{if(\vec{R})}\psi(\vec{r}) \quad |C(\vec{R})|^2 = 1$$

$$\text{Gdzie: } f(\vec{R} + \vec{R}') = f(\vec{R}) + f(\vec{R}')$$

$$f(0) = 0$$

$$\text{czyli } f(\vec{R}) = \vec{k} \cdot \vec{R}$$

Pewien wektor



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

**Dowód:**

Operator translacji  $\hat{T}_{\vec{R}}$

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi(\vec{r}) = e^{if(\vec{R})}\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi(\vec{r})$$

Oznaczmy naszą funkcję  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  gdzie  $n$  odróżnia różne funkcje o tym samym  $\vec{k}$ .  
Zdefiniujemy:

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

$$\hat{T}_{\vec{R}}(u_{n,\vec{k}}) = \hat{T}_{\vec{R}}(\psi_{n,\vec{k}}e^{-i\vec{k}\vec{r}}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})} = \psi_{n,\vec{k}}e^{-i\vec{k}\vec{r}} = u_{n,\vec{k}}$$

funkcja periodyczna

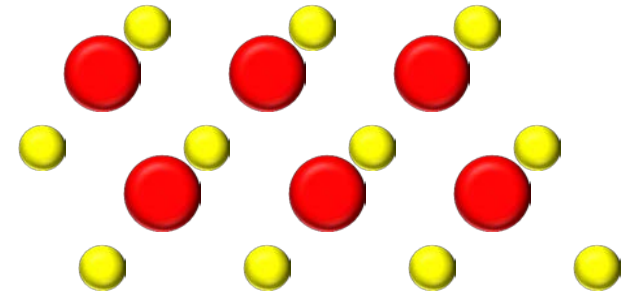
Zatem:

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

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

$\vec{k}$  – wektor falowy

$n$  – opisuje pasma energetyczne (za chwilę!)





# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Funkcją Blocha nazywamy rozwiązanie w postaci:

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

w ogólności funkcja  
nieperiodyczna

funkcja periodyczna,  
tzw. czynnik Blocha

**Przykład:** Ruch elektronu w stałym potencjale

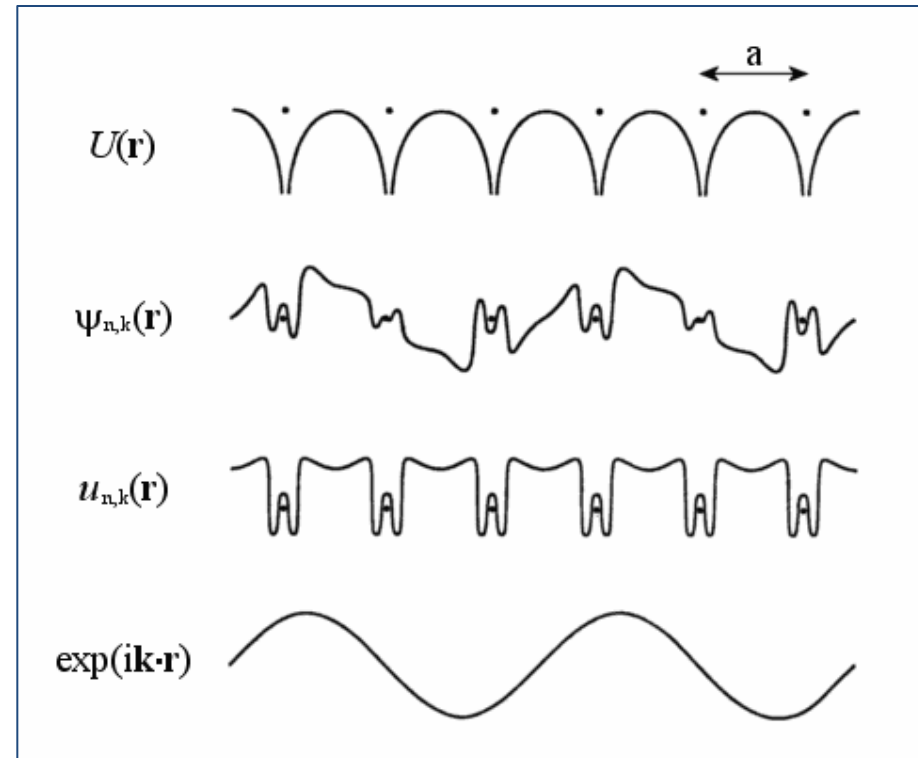
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

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

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

Operator pędu  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  dostajemy  $\hat{p}\psi(\vec{r}) = \hbar k \psi(\vec{r})$

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



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

### Przykład:

Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

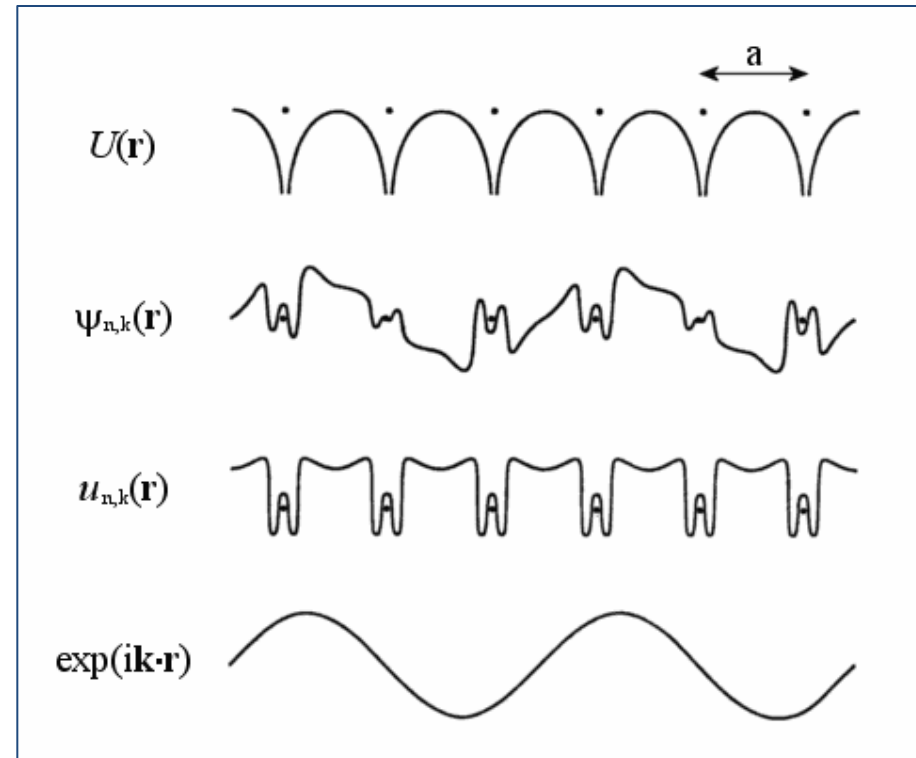
Rozwiązaniem jest oczywiście:

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

Łatwo można pokazać (np. Kittel, Ibach), że:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}}$$

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



**Zaraz do tego wrócimy!**

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

### Przykład:

Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

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

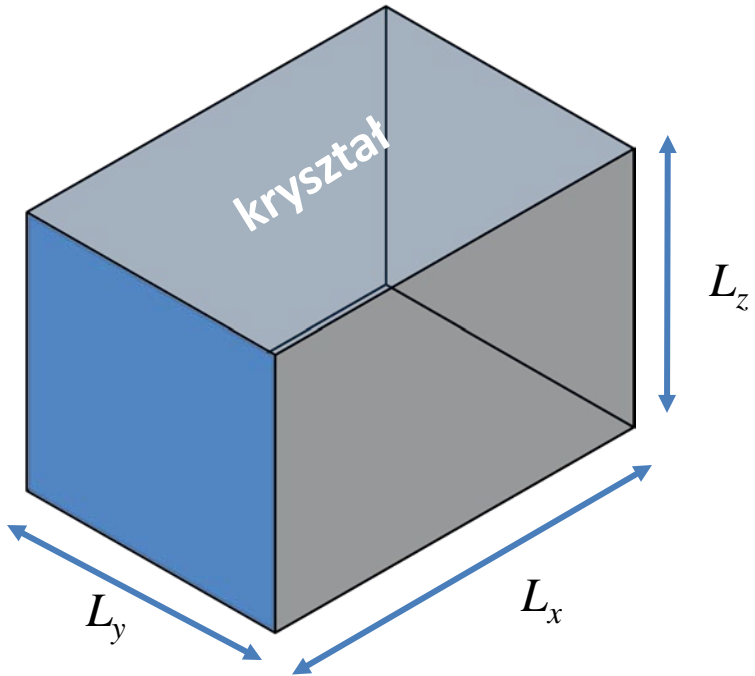
Rozwiązaniem jest oczywiście:

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

Łatwo można pokazać (np. Kittel, Ibach), że:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}}$$

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



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

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

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

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

**Dowód:**

$$\begin{aligned} \Psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= u_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}'} C(\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}') e^{-i\vec{G}'\vec{r}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \\ &= \sum_{\vec{G}'} C(\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}') e^{i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\vec{G}''} C(\vec{k} - \vec{G}'') e^{-i(\vec{G}'')\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

A co z ich energiami?

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

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

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

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

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

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

**Dowód:**

$$\begin{aligned}\Psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= u_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}'} C(\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}') e^{-i\vec{G}'\vec{r}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \\ &= \sum_{\vec{G}'} C(\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}') e^{i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\vec{G}''} C(\vec{k} - \vec{G}'') e^{-i(\vec{G}'')\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

A co z ich energiami?

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

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

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

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $\vec{k}$  (wektorów falowych funkcji Blocha).

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

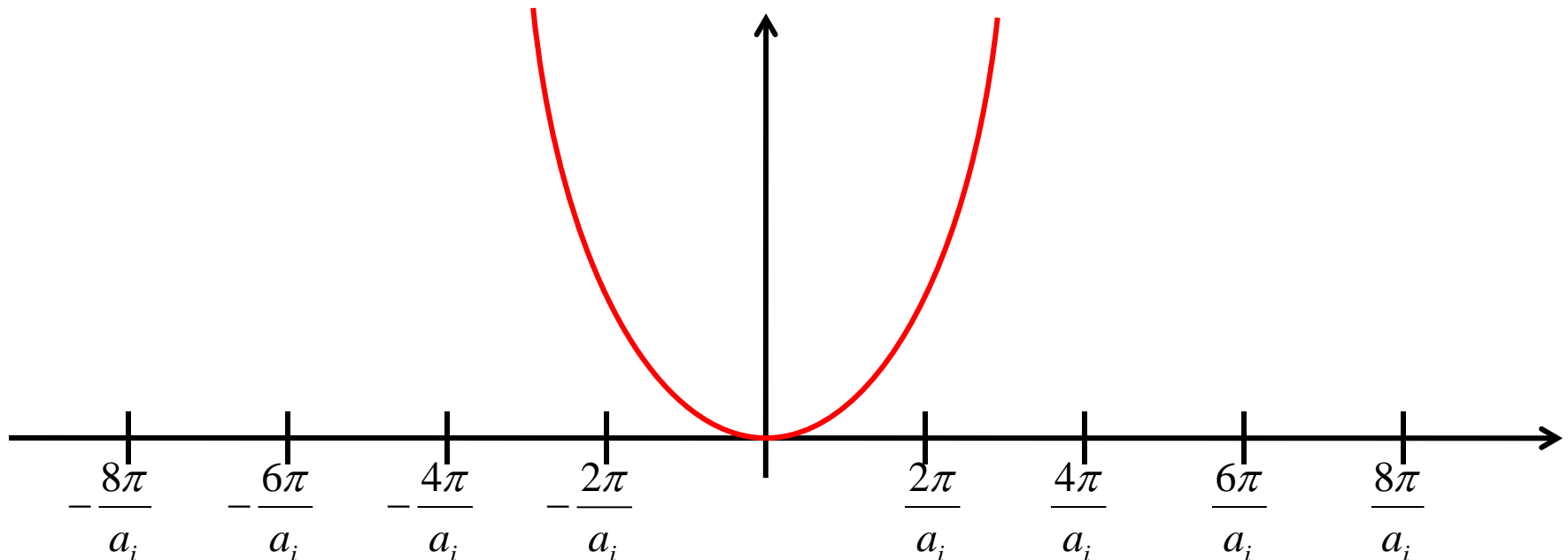
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

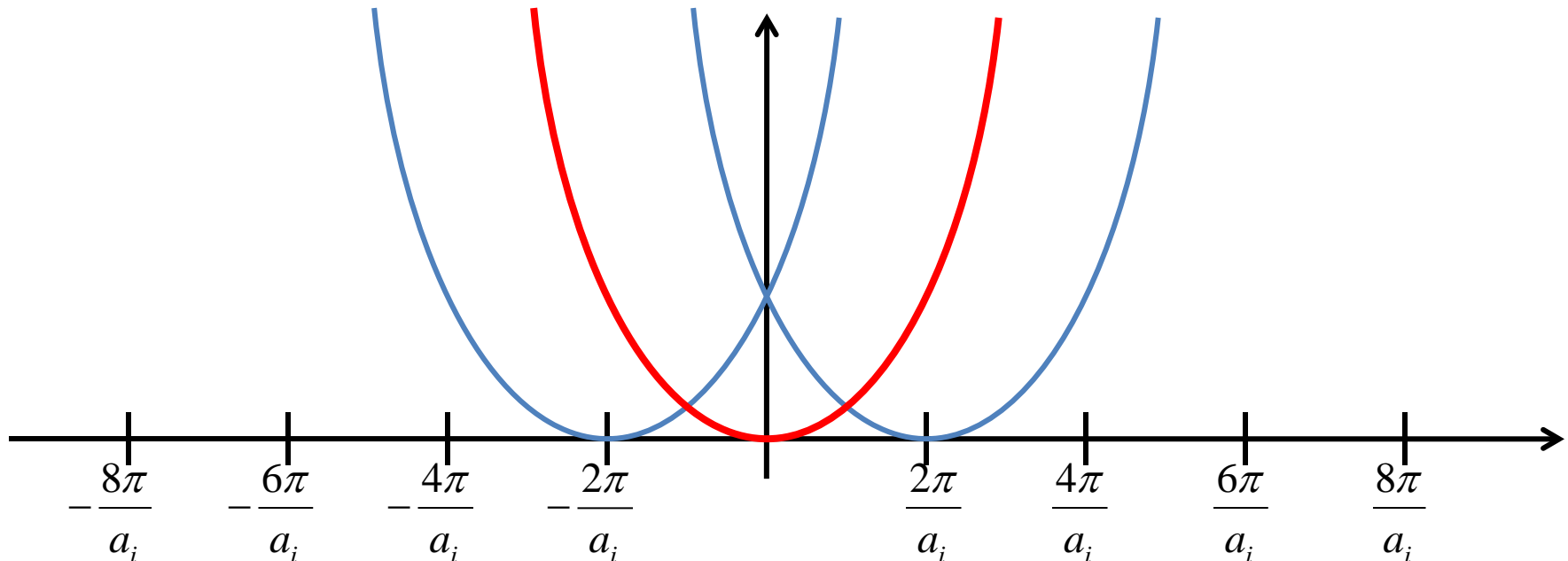
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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





# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

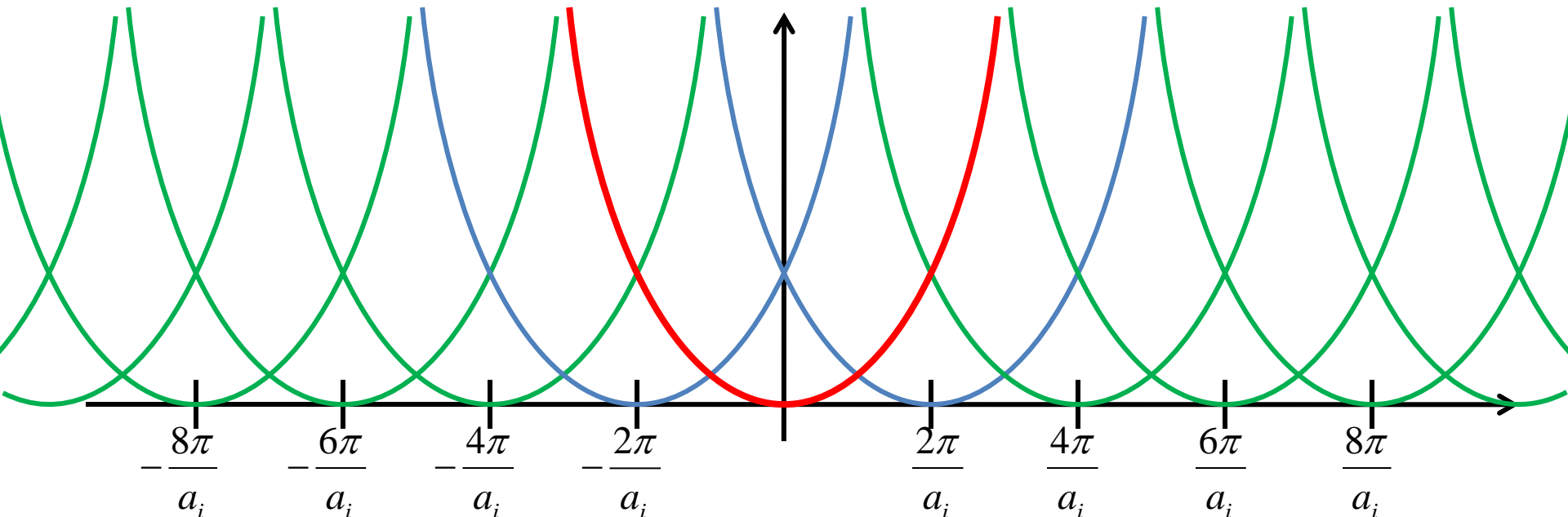
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

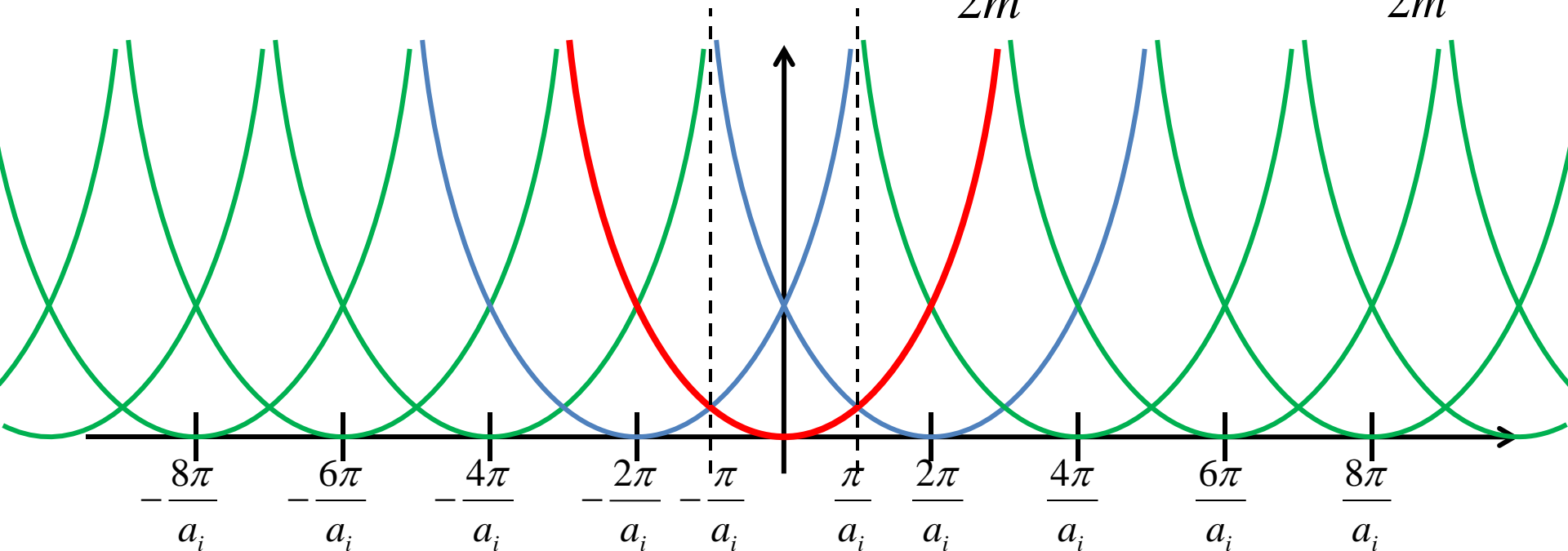
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

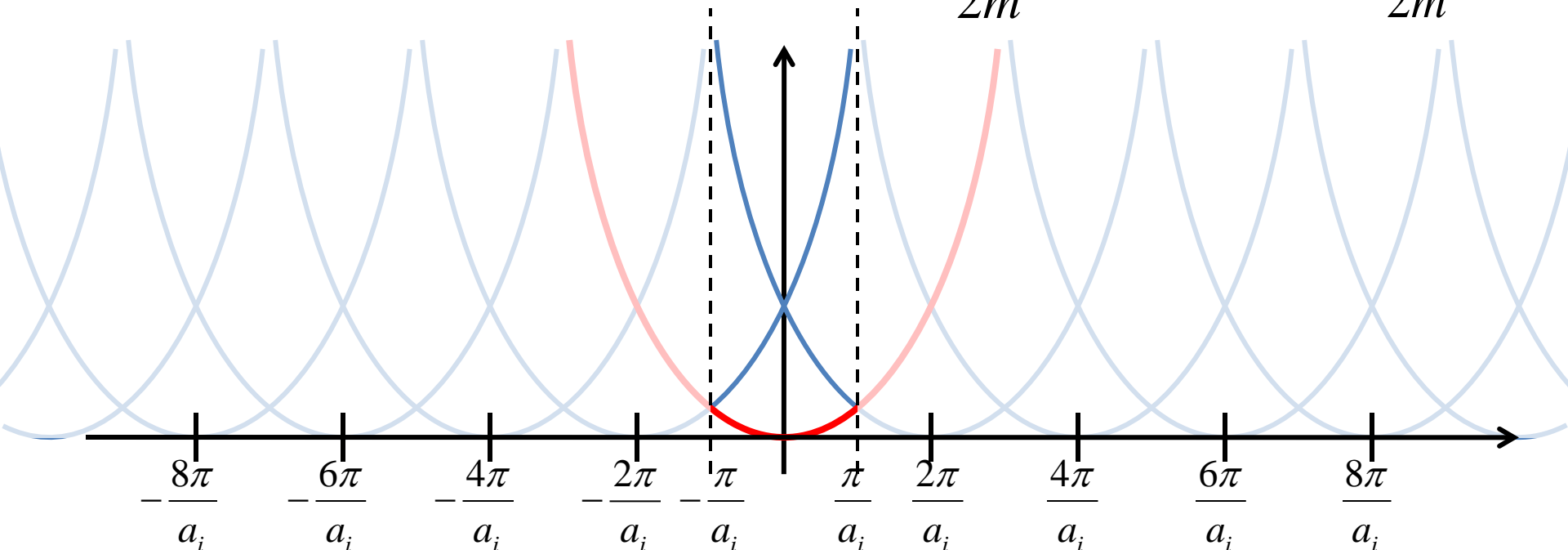
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

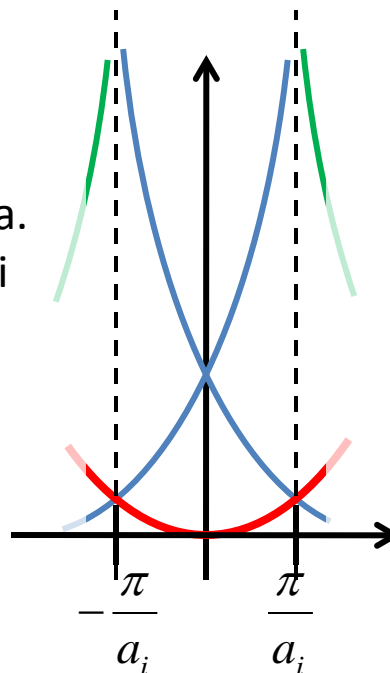
$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

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

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

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

**W pustej przestrzeni?**



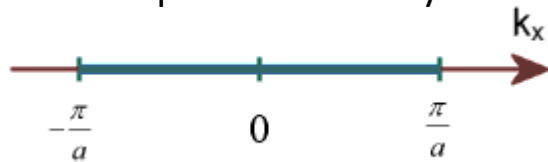
# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Strefa Brillouina

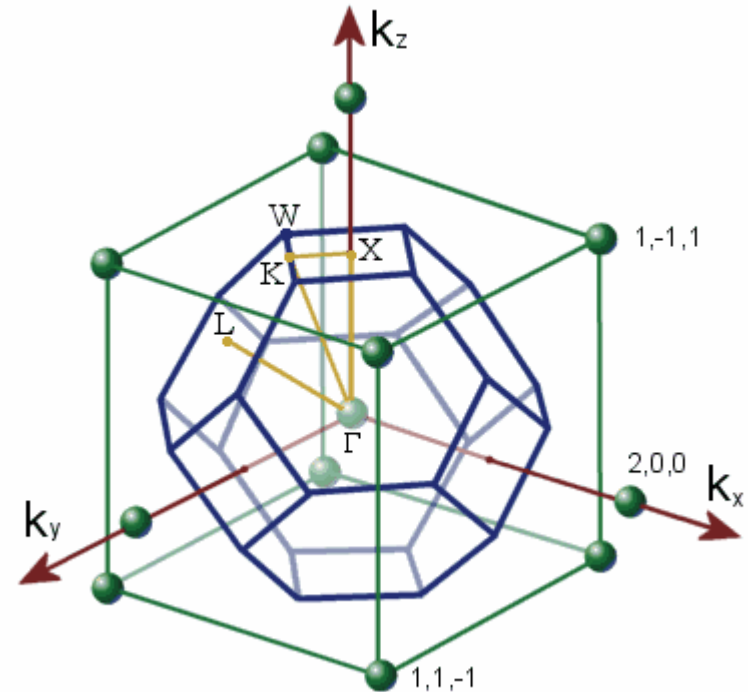
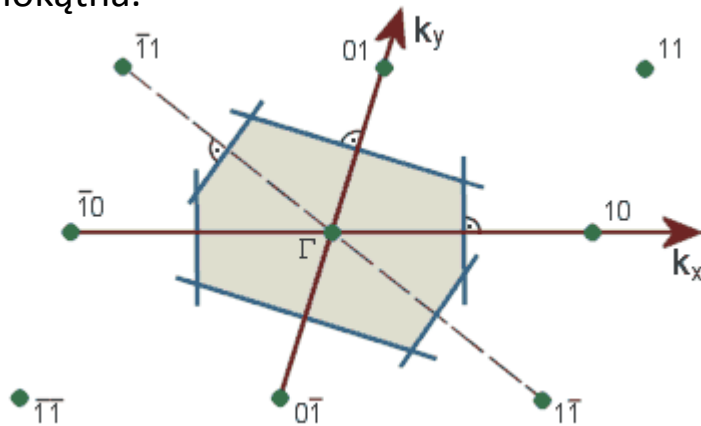
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

Strefa Brillouina w przestrzeni 1-wymiarowej



Strefa Brillouina w przestrzeni 2-wymiarowej, sieć ukośnokątna.



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

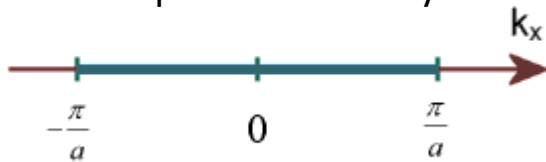
# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Strefa Brillouina

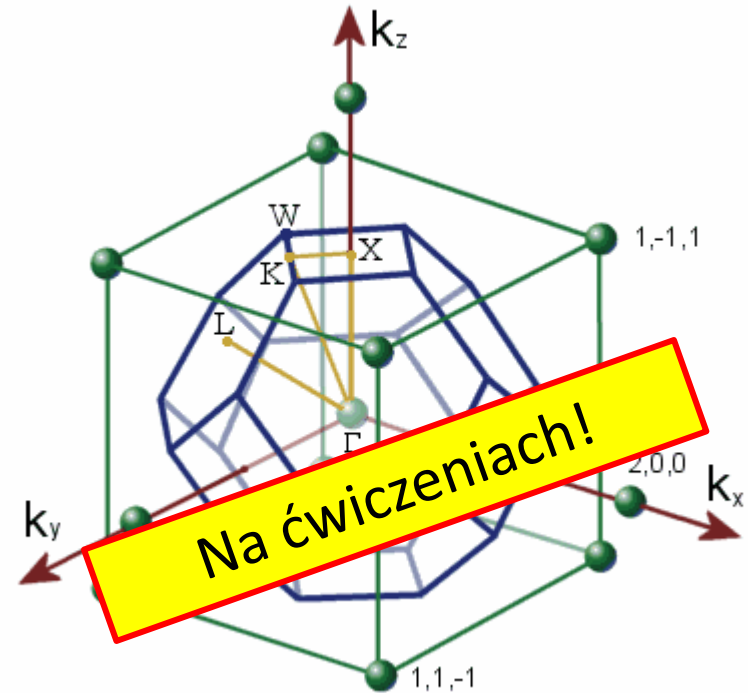
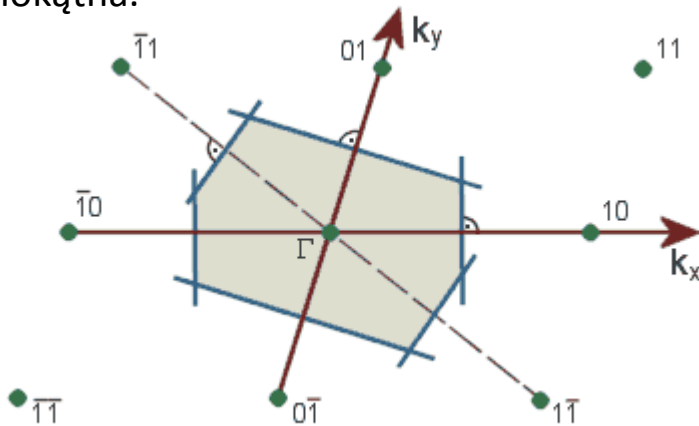
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

Strefa Brillouina w przestrzeni 1-wymiarowej



Strefa Brillouina w przestrzeni 2-wymiarowej, sieć ukośnokątna.



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

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

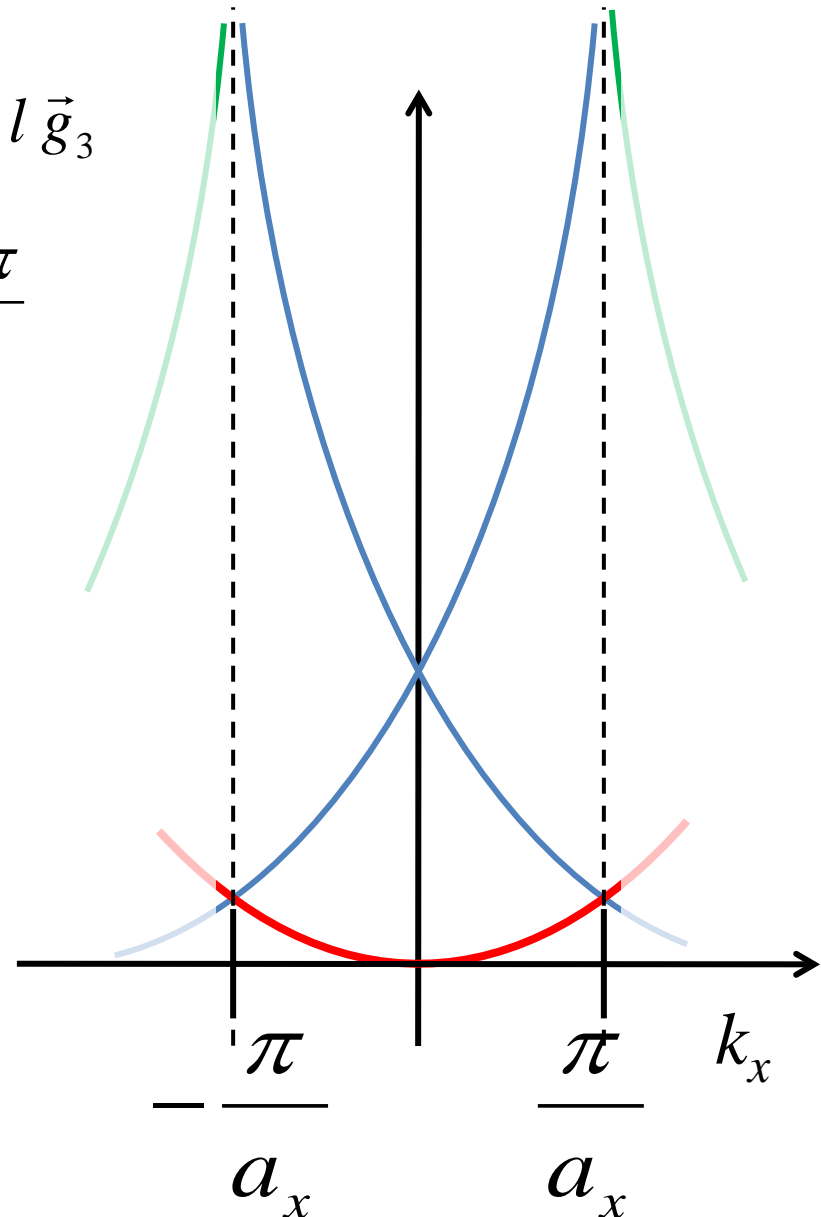
$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

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

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

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

$$000, 100, \bar{1}00, 200, \bar{2}00,$$



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

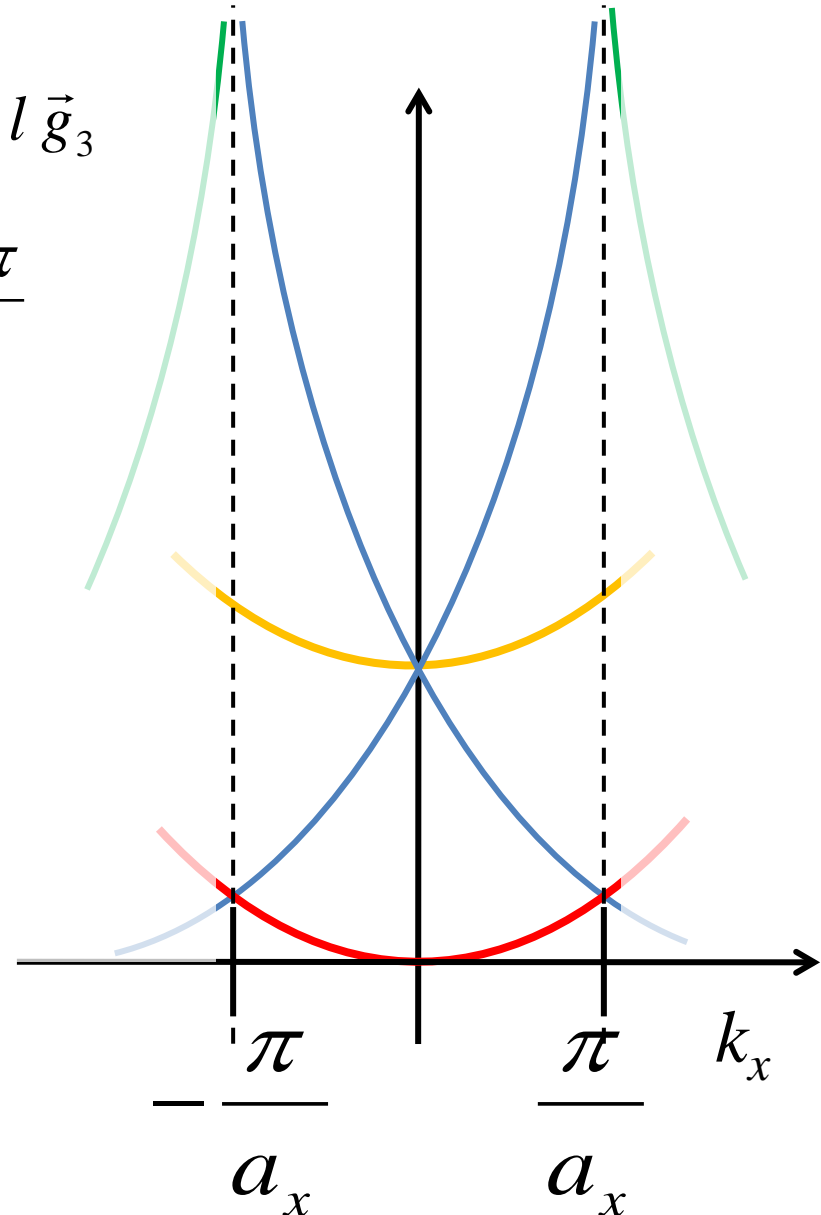
$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

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

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

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

$$\begin{aligned} &000, \\ &100, \bar{1}00, 200, \bar{2}00, \\ &010, 0\bar{1}0, 001, 00\bar{1}, \end{aligned}$$





# Podstawy modelu jednoelektronowego

## 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  $[hkl]=$

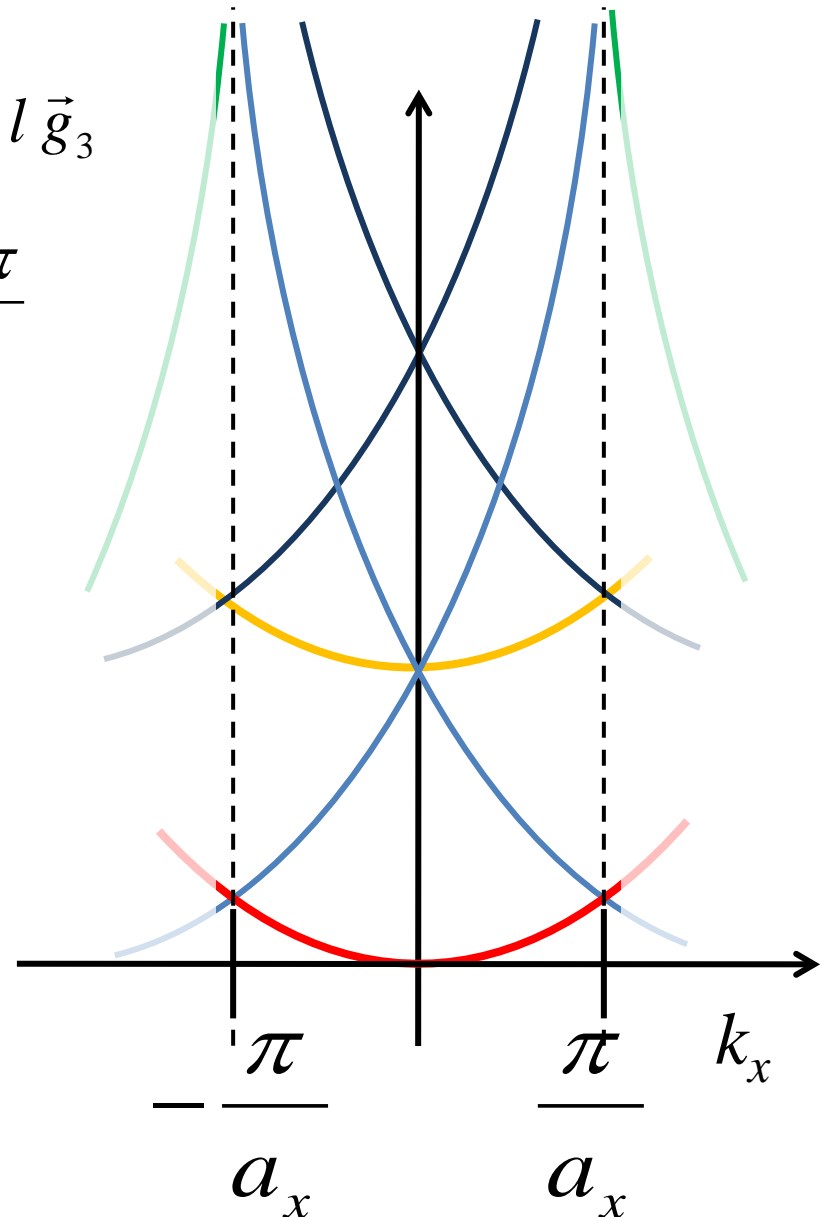
000,

100,  $\bar{1}00$ , 200,  $\bar{2}00$ ,

010,  $0\bar{1}0$ , 001,  $00\bar{1}$ ,

110, 101,  $1\bar{1}0$ ,  $10\bar{1}$ ,  $\bar{1}01$ ,  $\bar{1}\bar{1}0$ ,  $\bar{1}0\bar{1}$ ,  $\bar{1}\bar{1}0$

W pustej przestrzeni?



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Co z tą pustą przestrzenią?

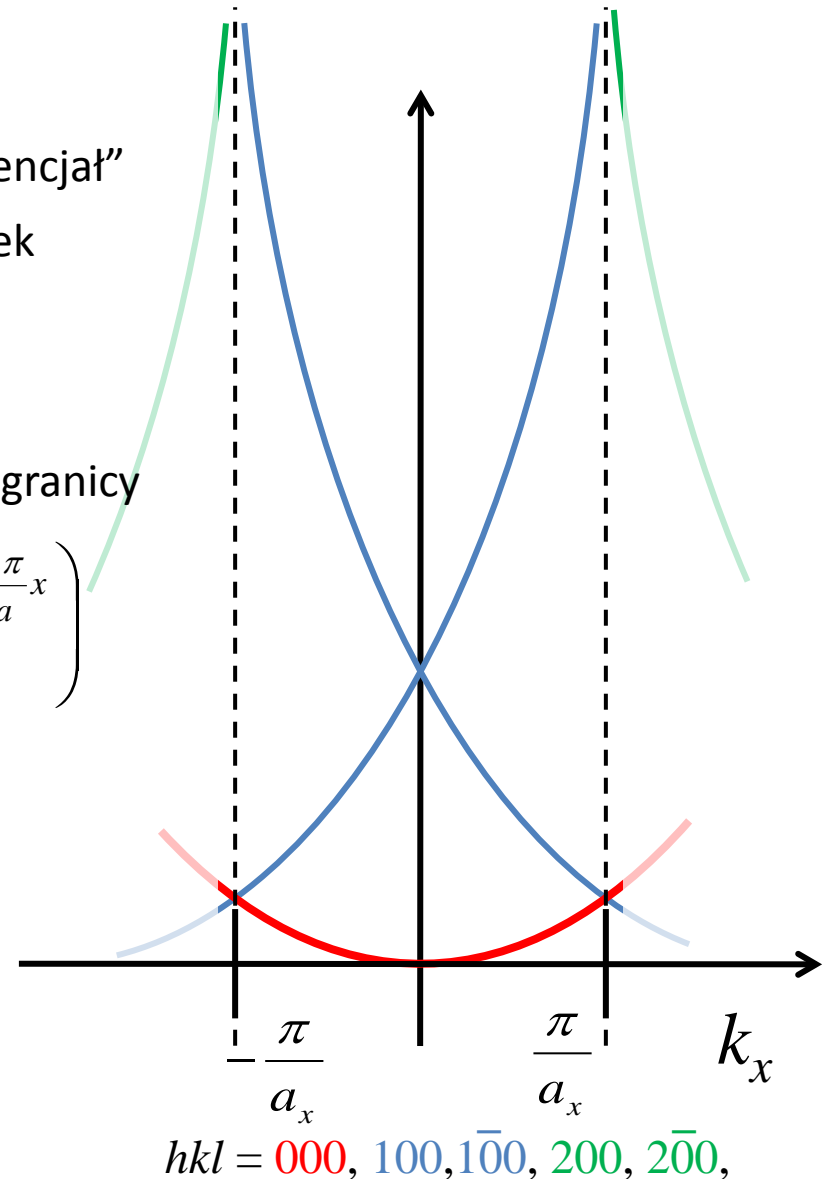
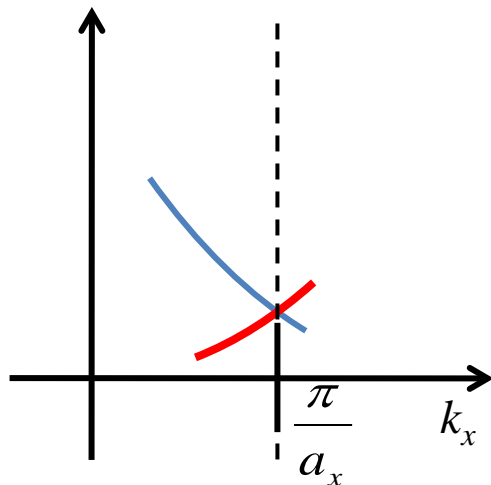
Przyjmijmy, że w węzłach sieci znajduje się „mały potencjał”

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

„mały potencjał”

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

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



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

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

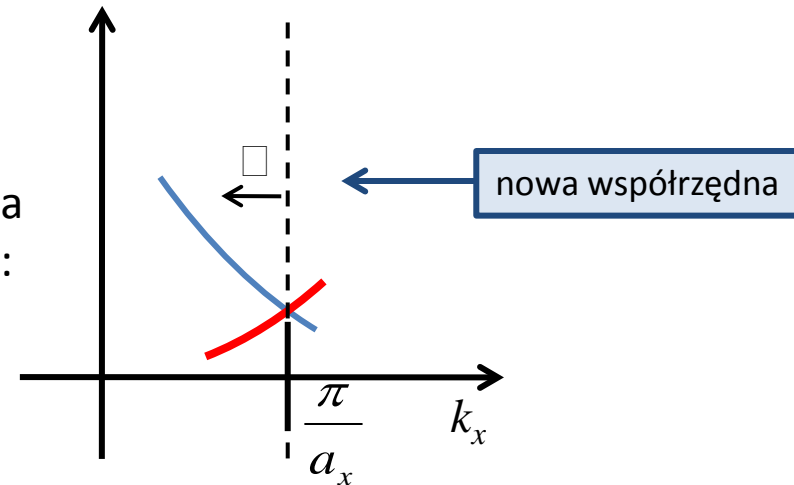
$$\psi_{1,\bar{k}}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \quad \psi_{2,\bar{k}}(x) \sim e^{i\left(\frac{G}{2}-G\right)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$

$$\psi_+ \sim \left( e^{-i\frac{G}{2}x} + e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \cos \frac{\pi}{a} x$$

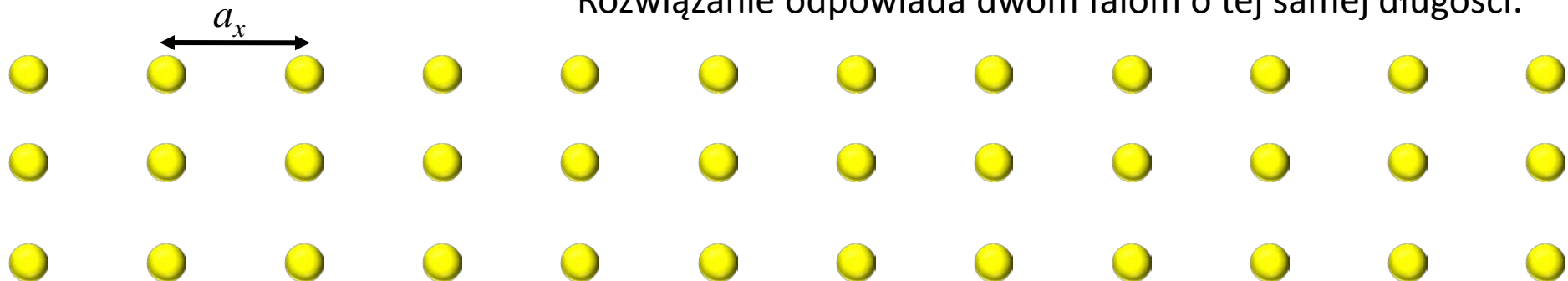
gęstość prawdopodobieństwa  $\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$

$$\psi_- \sim \left( e^{-i\frac{G}{2}x} - e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \sin \frac{\pi}{a} x$$

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



Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



# Podstawy modelu jednoelektronowego

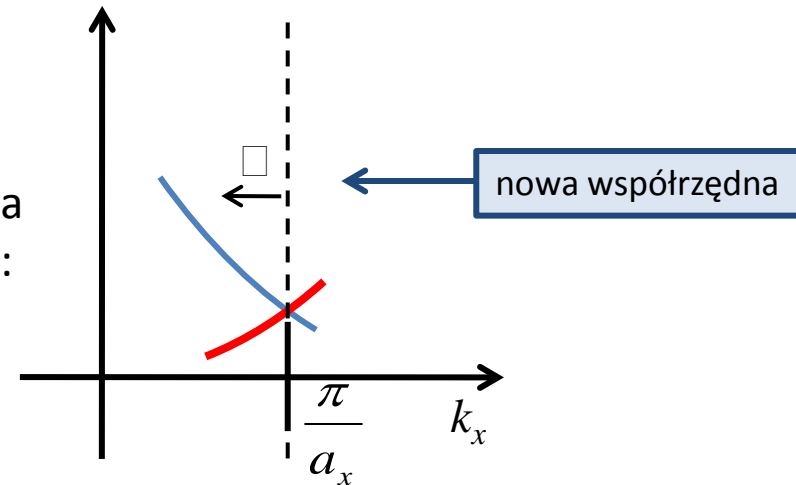
## Twierdzenie Blocha

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

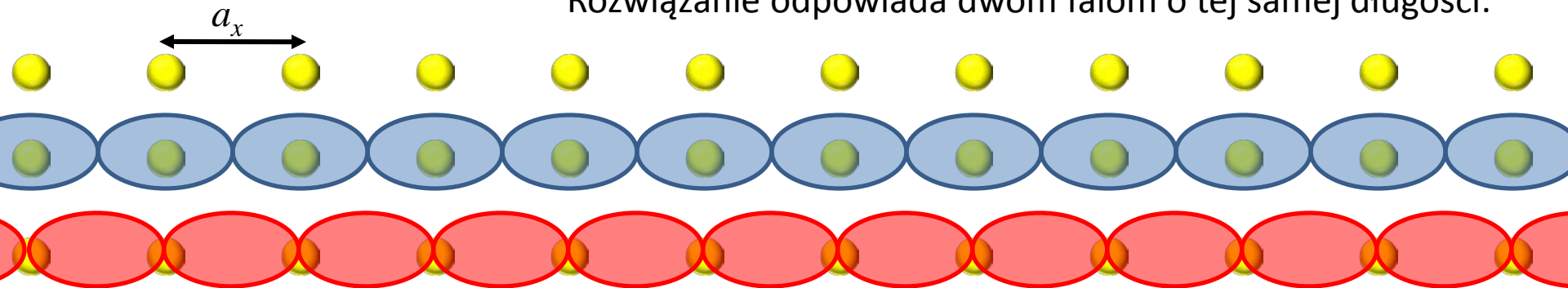
$$\psi_{1,\bar{k}}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \quad \psi_{2,\bar{k}}(x) \sim e^{i\left(\frac{G}{2}-G\right)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$

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

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



Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:

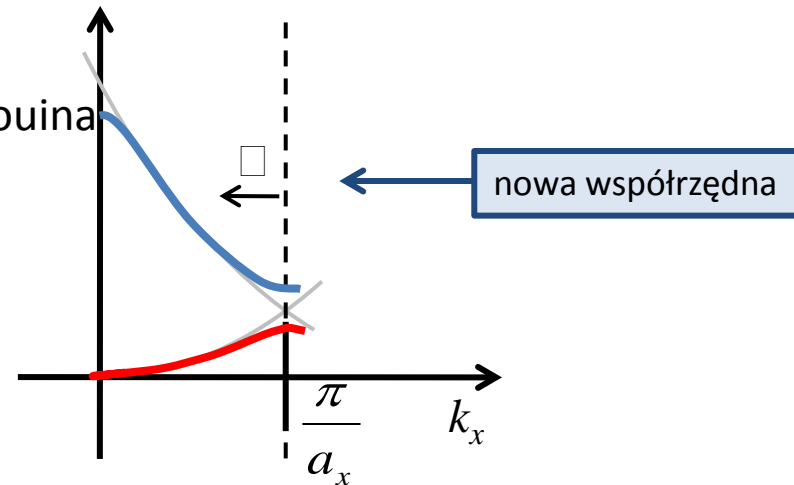


# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

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



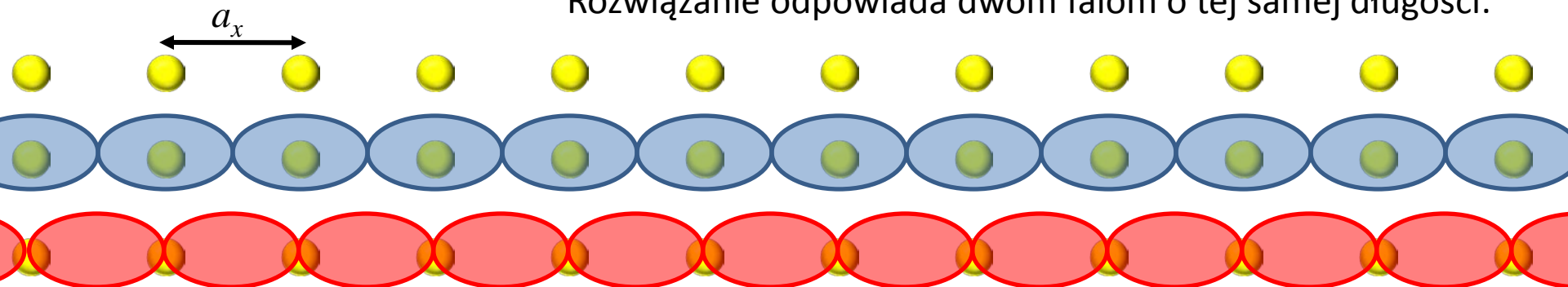
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm$$

$$\sqrt{\left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$

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

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

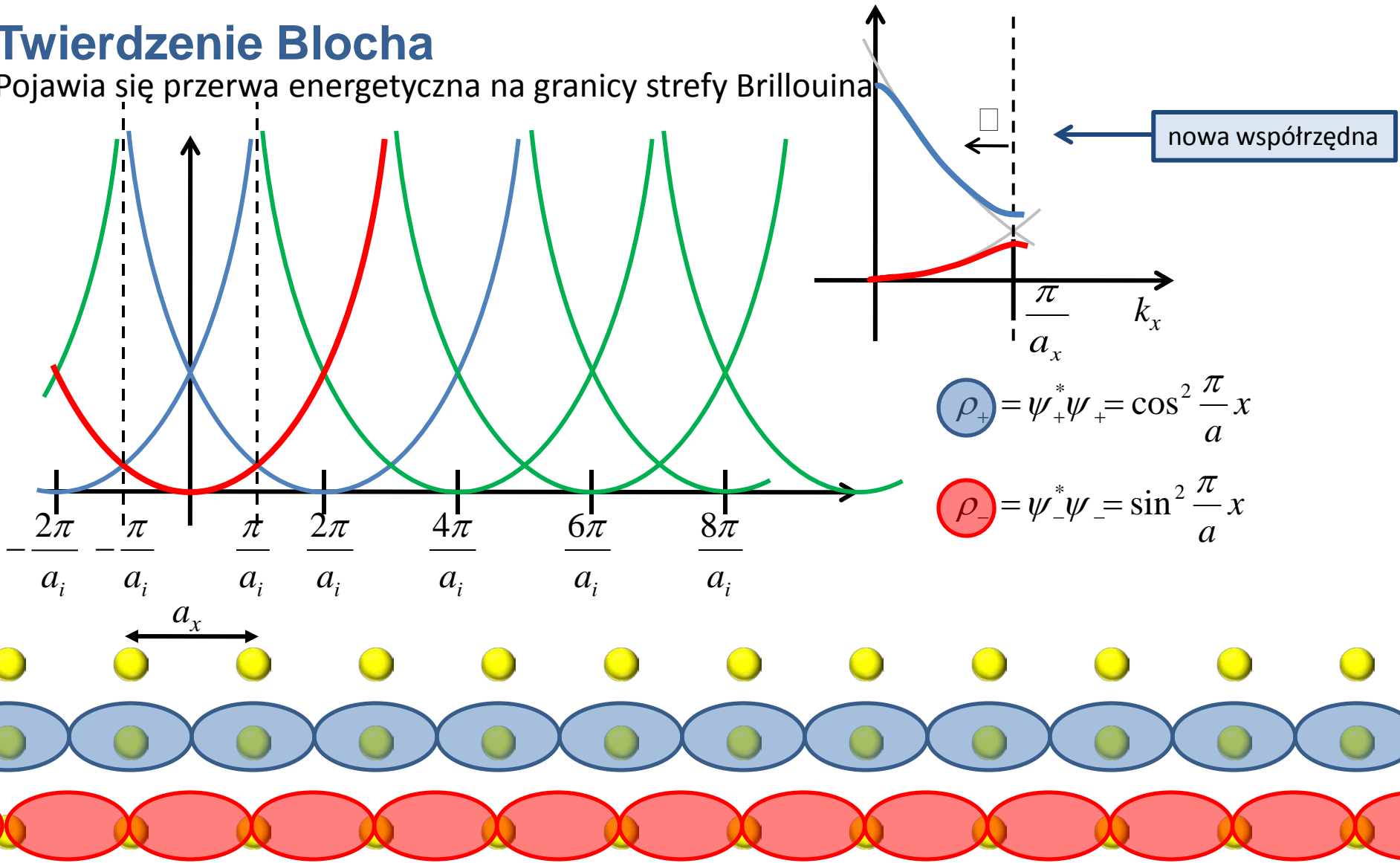
Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



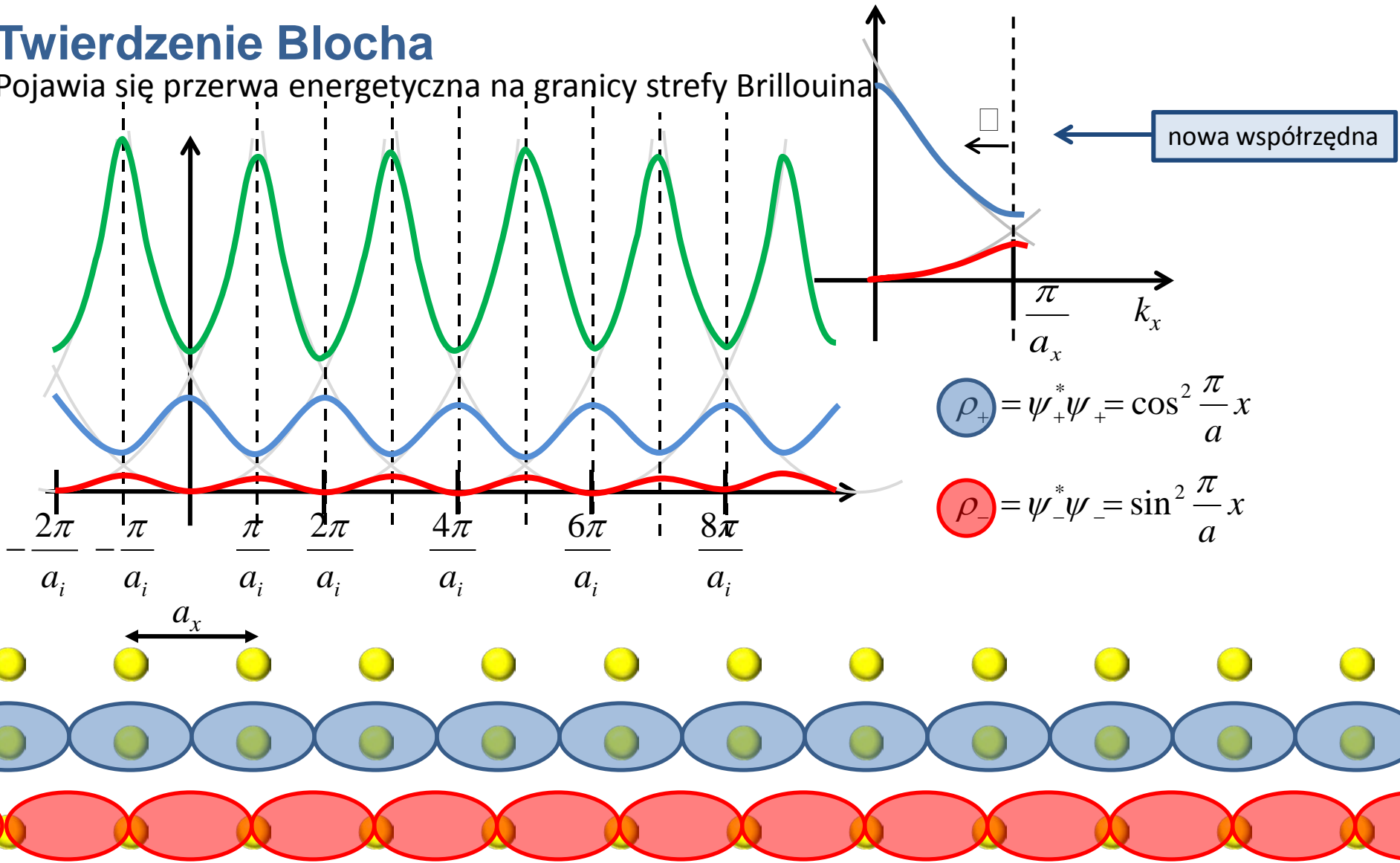
$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

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

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

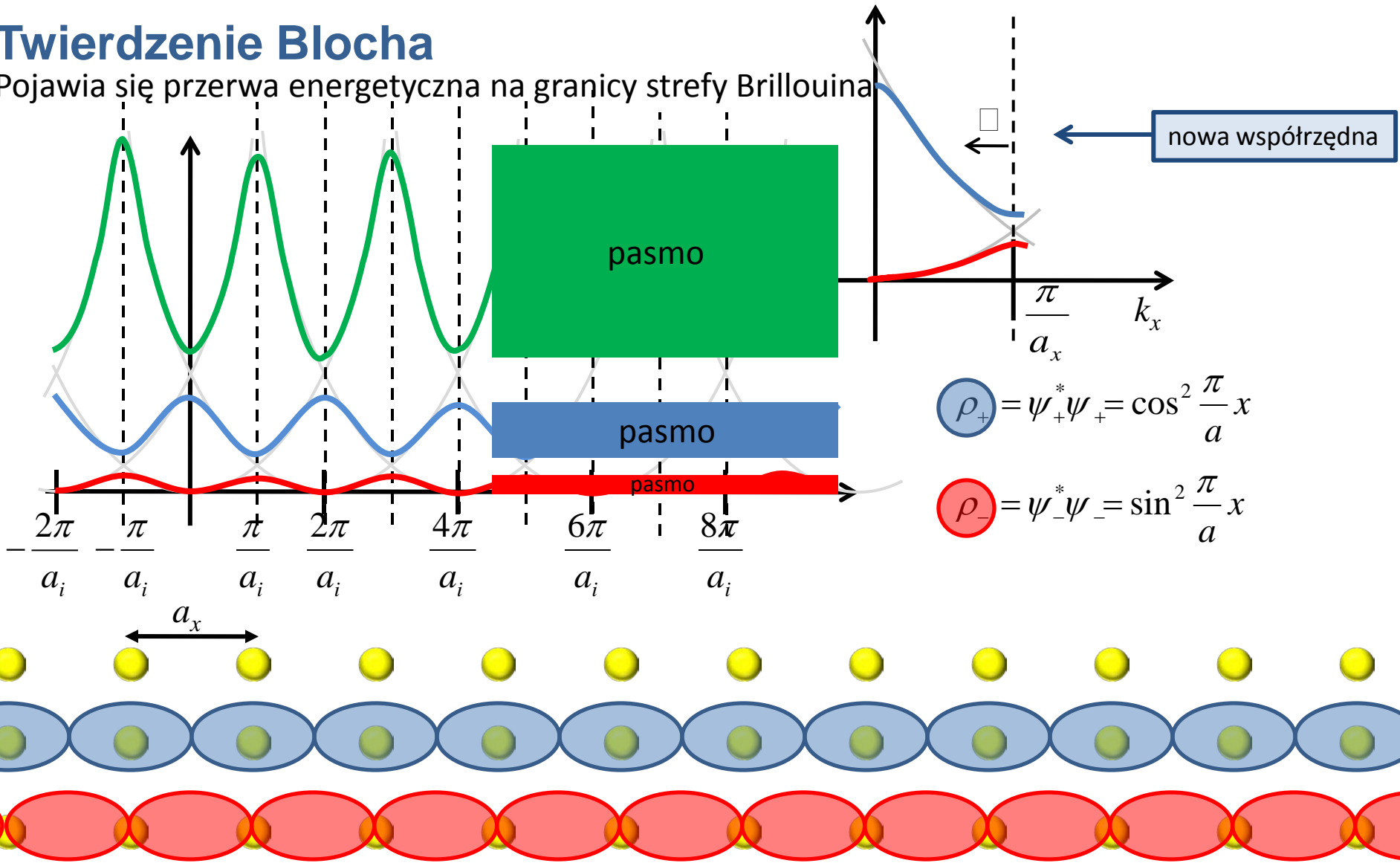
Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

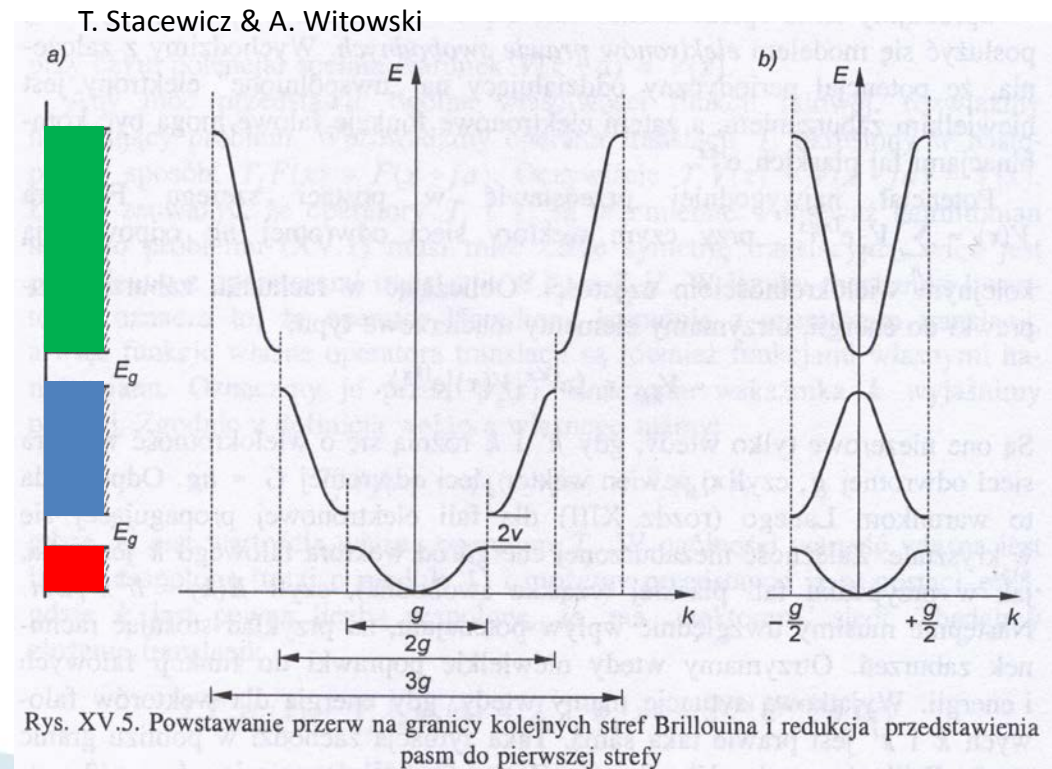




# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

- 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.



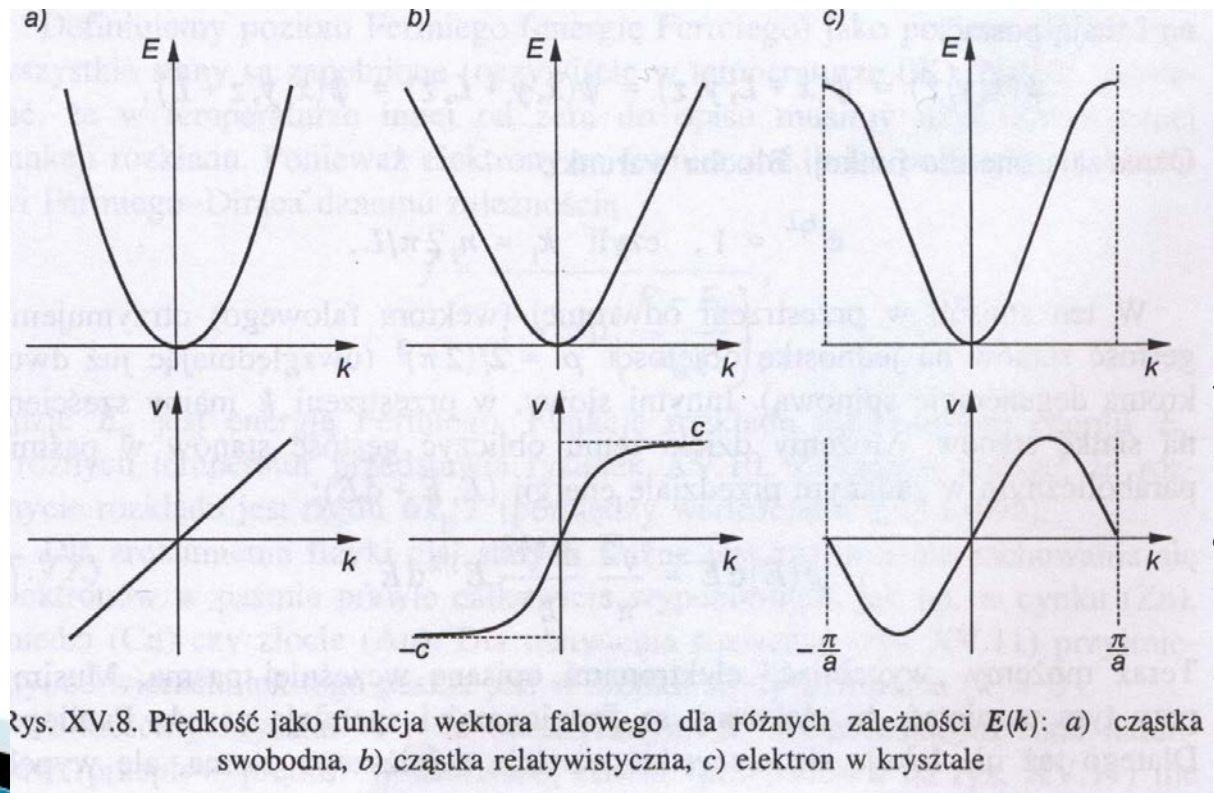
# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Twierdzenie Blocha

Zależność  $E(k)$  dla elektronu w ciele stałym różni się od zależności dla elektronu swobodnego (próżni), ponieważ elektron w kryształcie stale oddziałuje z pozostałymi cząstkami układu – elektronami i jądrami.

$$E(p) = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad E(p) = c\sqrt{m^2c^2 + p^2} \quad E(p)$$

Elektron w ciele stałym jest quasi-cząstką. **Dlaczego?**



rys. XV.8. Prędkość jako funkcja wektora falowego dla różnych zależności  $E(k)$ : a) cząstka swobodna, b) cząstka relatywistyczna, c) elektron w kryształcie

# Podstawy modelu jednoelektronowego

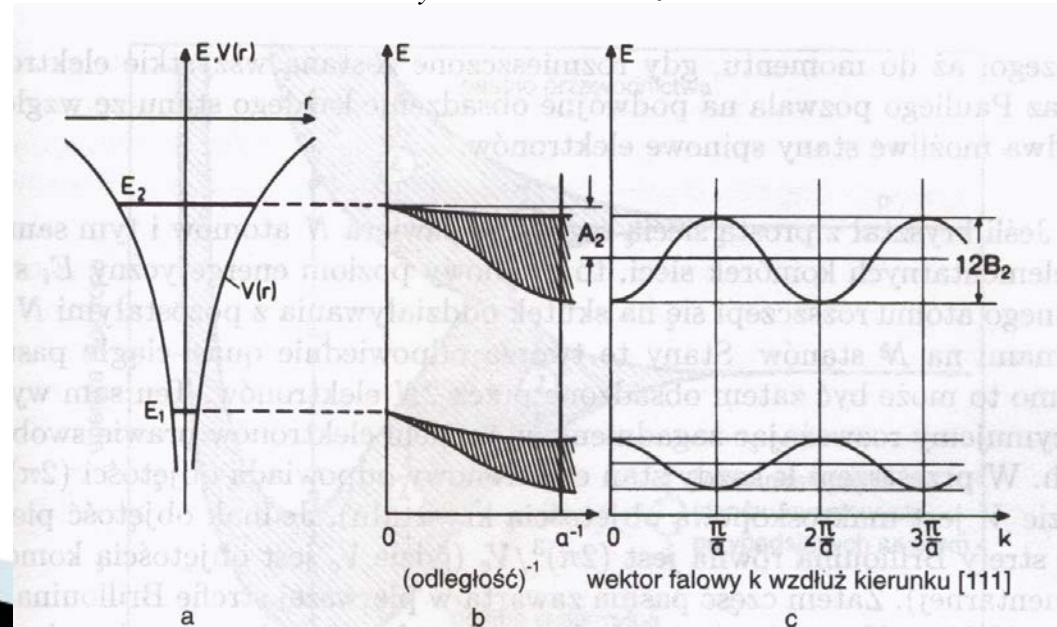
## Dygresja – model ciasnego wiązania:

Pasma energetyczne dostaniemy niezależnie od tego, czy nasz potencjał jest słaby, czy silny. W modelu **ciasnego wiązania** (dla kryształów kowalencyjnych, dla których elektrony walencyjne są zlokalizowane możemy, zastosować zmodyfikowaną metodę orbitali molekularnych).

Stany energetyczne  $E(k)$  elektronu w kryształ, wywodzące się z poziomu energetycznego  $E_i$  swobodnego atomu. Zakładamy, że funkcja falowa jest kombinacją liniową atomowych funkcji własnych

(Kittel, Ibach).  $\vec{r}_n - \vec{r}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 2B_i(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$

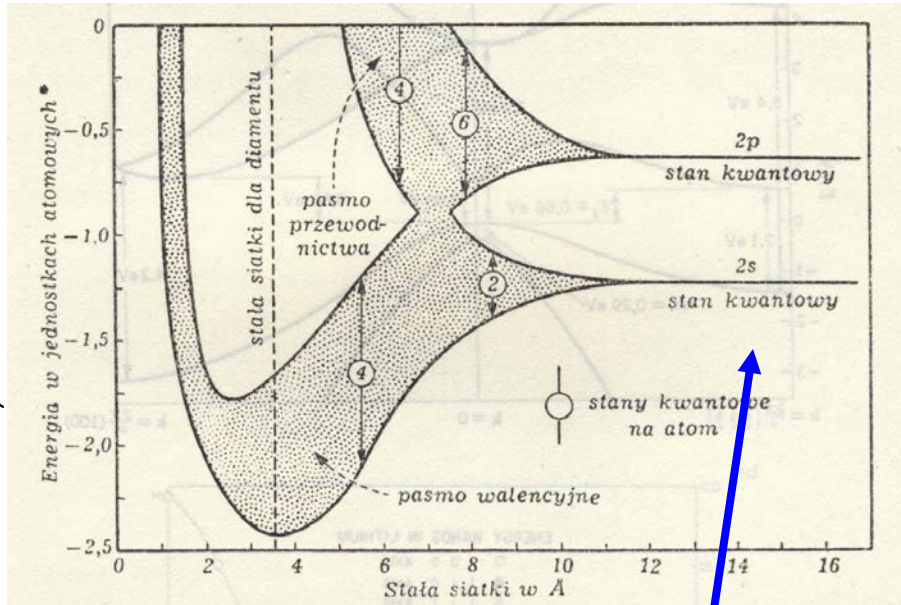




# Podstawy modelu jednoelektronowego

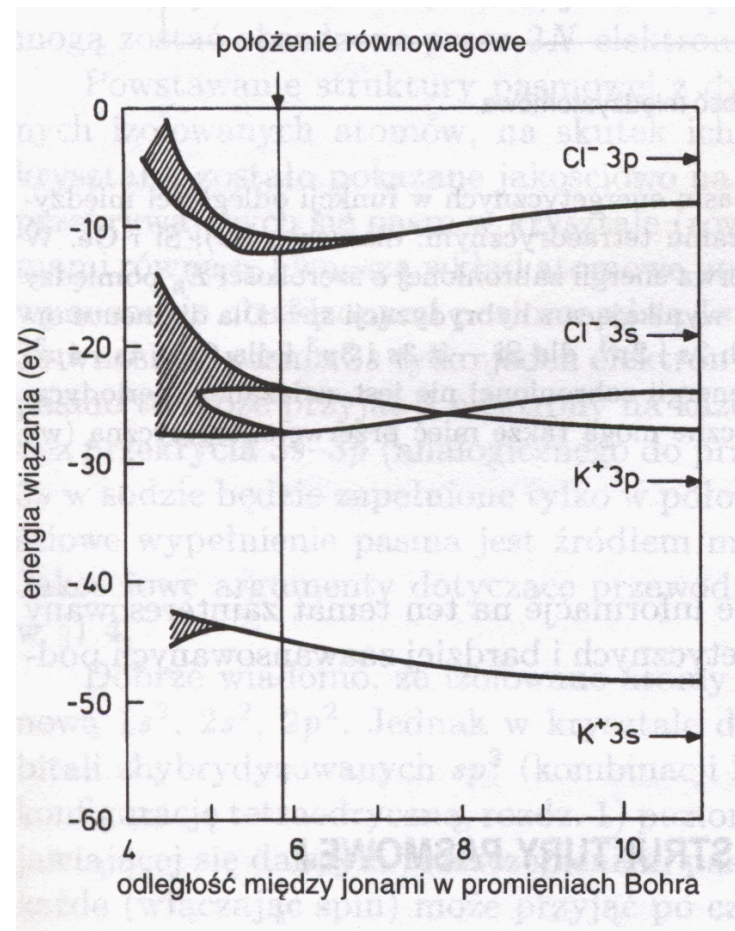
## Dygresja – model ciasnego wiązania:

J. Ginter, H. Ibach



Mała odległość między atomami  
*pasma*

Duża odległość między atomami  
*poziomy*



H. Ibach

# Podstawy modelu jednoelektronowego

## Dygresja – inne modele:

Model Kroniga-Penney'a

<http://fermi.la.asu.edu/schmidt/applets/kp/plugkp.html>

(McKelvey s. 212, Kittel s. 202, Seeger s. 10).

