

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

KWAZI-KLASYCZNY OPIS DYNAMIKI ELEKTRONÓW W CIELE STAŁYM

Prędkość grupowa paczki falowej

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

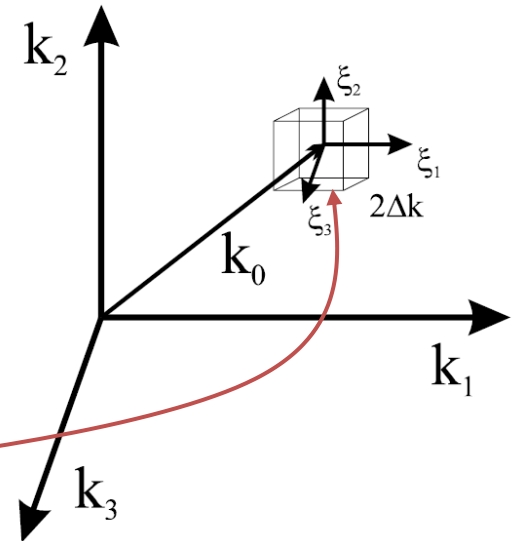
$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

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

$$\int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) d_3r = \int_{\Omega} \varphi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \cdot \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d_3r = const$$

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

$$\psi(\vec{r}, t) = A \int_{\Delta V_k} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d_3k$$



Prędkość grupowa paczki falowej

- Ponieważ:
 - energia jest analityczną funkcją \vec{k} : $\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} + \dots$
 - funkcja $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ jest wolnozmienną funkcją \vec{k} ,
 to (oznaczamy $\omega(\vec{k}_0) = \omega_0$):

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &\approx A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) \int_{\Delta V_k} e^{i[(\vec{k}_0 + \vec{\xi}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 + \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi}) t]} d_3 \xi = \\ &= A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta V_k} e^{i[\vec{\xi} \cdot \vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} t]} d_3 \xi = \\ &= A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 \end{aligned}$$

$$J_j = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \exp \left[i \xi_j \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right] d \xi_j = 2 \Delta k \frac{\sin \left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right]}{\left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right]} = 2 \Delta k \frac{\sin \alpha}{\alpha}$$

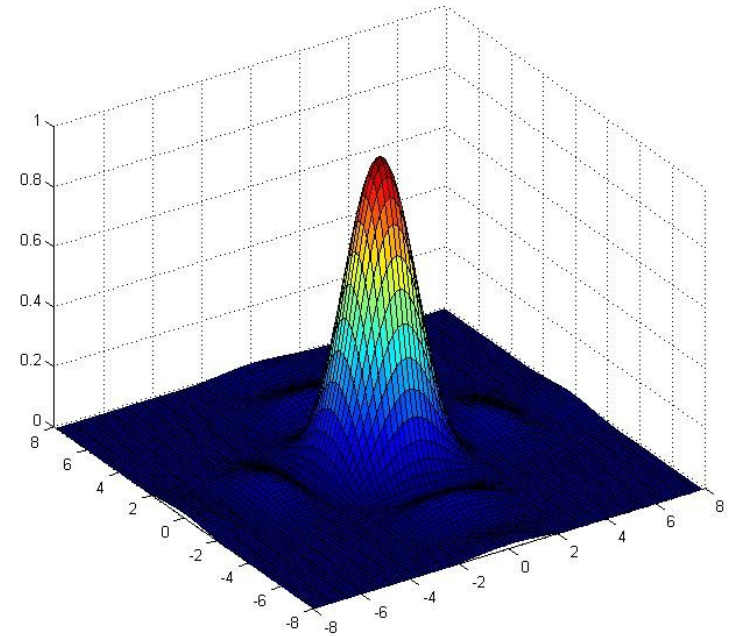
Prędkość grupowa paczki falowej

- Maksimum występuje w $\alpha = 0$:

$$x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t = 0$$

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

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



prędkość grupowa elektronu w kryształach

- zależy od struktury pasmowej
- w potencjale periodycznym $v = \text{const}$ (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

Prędkość grupowa paczki falowej

- Pasma paraboliczne, *w układzie osi głównych:*

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

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

- co daje się zapisać: $\overline{\overline{m}}^* \vec{v} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$
- powyższe związki można uogólnić na *dowolny (także nieparaboliczny przypadek):*

$$m_{pi}^* \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) = \hbar (k_i - k_{0i}) \qquad \frac{1}{m_{pi}^*} = \frac{1}{\hbar^2 (k_i - k_{0i})} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right)$$

jest to tensor (odwrotności) pędowej masy efektywnej

Elektron w polu zewnętrznym

- Załóżmy, że **działa siła zewnętrzna** \vec{F}
- Moc tej siły:
$$\vec{F} \cdot \vec{v} = \frac{dE}{dt} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \hbar \vec{v} \cdot \dot{\vec{k}}$$

- stąd:
$$\boxed{\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}} \quad \text{równanie ruchu}$$

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

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

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left[\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \right] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \vec{F} = \left(\frac{1}{\underline{\underline{m_d}}} \right) \cdot \vec{F}$$

Elektron w polu zewnętrznym

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

jest to tensor odwrotności dynamicznej masy efektywnej; definicja ta jest dobra dla dowolnego wektora falowego, nie tylko w pobliżu ekstremum

- tensor symetryczny, dla punktu Γ jest tożsamy z tensorem odwrotności masy efektywnej wprowadzonym przy omawianiu zależności $E(\vec{k})$ w pobliżu ekstremum pasma
- diagonalny w układzie osi głównych:
- dla kryształów regularnych w $\vec{k} = 0$ masa jest skalarna: $\overline{m}_d = m^* \cdot \vec{I}$
- w przypadku pasma parabolicznego masy pędowa i dynamiczna są identyczne $\overline{m}_d = \overline{m}_p$, **w ogólności – nie**

$$\frac{1}{\overline{m}_d} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3^*} \end{bmatrix}$$

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 $u_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ i pewnej funkcji obwiedni („enwelopty”) – tutaj była ona zależna od czasu

$$\psi(\vec{r}, t) = A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta V_k} e^{i[\vec{\xi} \cdot \vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} t]} d_3 \xi$$

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

Przybliżenie masy efektywnej

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

gdzie: $V(\vec{r})$ – potencjał periodyczny sieci

$U(\vec{r})$ – potencjał wolnozmienny (dodany)

$u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ – rozwiązania dla $U(\vec{r}) = 0$ i $\vec{k} = \vec{k}_0$

$E_n(\vec{k})$ – energie dla $U(\vec{r}) = 0$

rozwiązaniami (dla n -tego pasma) są funkcje: $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r}) \cdot u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$

- $\Phi_n(\vec{r})$ jest to tzw. funkcja envelopes (obwiedni), spełniająca ***równanie masy efektywnej:***

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

Przybliżenie masy efektywnej

Przykład – pasmo sferyczne, paraboliczne, z minimum w $\vec{k} = 0$:

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

prowadzi do równania:

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

i w konsekwencji:

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

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 envelope będzie funkcją zlokalizowaną

WŁASNOŚCI PASM CAŁKOWICIE WYPEŁNIONYCH

Pasma całkowicie wypełnione

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

$$\langle f(\vec{k}) \rangle := \sum_{\vec{k} \in SB} f(\vec{k}) \rightarrow \int_{\vec{k} \in SB} f(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d_3k = \rho(\vec{k}) \int_{\vec{k} \in SB} f(\vec{k}) d_3k$$

- Sumaryczny pseudopęd znika:

$$\langle \hbar \vec{k} \rangle = \rho(\vec{k}) \int_{\vec{k} \in SB} \hbar \vec{k} d_3k = 0 \quad \text{– bo SB ma środek inwersji}$$

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

$$I(\vec{r}') = \int_{\Omega} f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = \text{const}$$

Pasma całkowicie wypełnione

zaś pochodne $I(\vec{r}')$ znikają:

$$\begin{aligned}\nabla' I(\vec{r}') &= \int_{\Omega} \nabla' f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = \int_{\Omega} \nabla f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = 0 \\ \nabla'^2 I(\vec{r}') &= \int_{\Omega} \nabla'^2 f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = \int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = 0\end{aligned}$$

w szczególności dla $\vec{r}'=0$ otrzymujemy: $\int_{\Omega} \nabla f(\vec{r}) d_3r = 0$, $\int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r}) d_3r = 0$

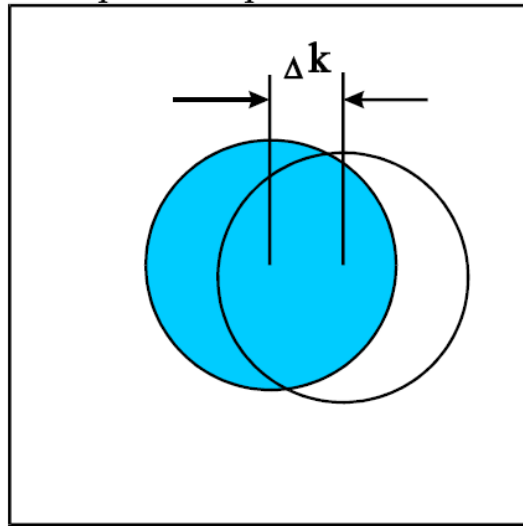
- Stosując otrzymane wzory do $E(\vec{k})$, która jest okresowa w sieci odwrotnej oraz pamiętając, że $E_n^{\uparrow}(\vec{k}) = E_n^{\downarrow}(-\vec{k})$:

$$\begin{aligned}\langle \vec{v} \rangle &= \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k E(\vec{k}) d_3k = 0 & \langle \overline{\overline{m}}^{-1} \rangle &= \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar^2} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k \nabla_k E(\vec{k}) d_3k = 0 \\ \langle \vec{j} \rangle &= -e \langle \vec{v} \rangle = 0 & \langle \dot{\vec{v}} \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \vec{v} \rangle = 0 & \langle \vec{s} \rangle &= 0\end{aligned}$$

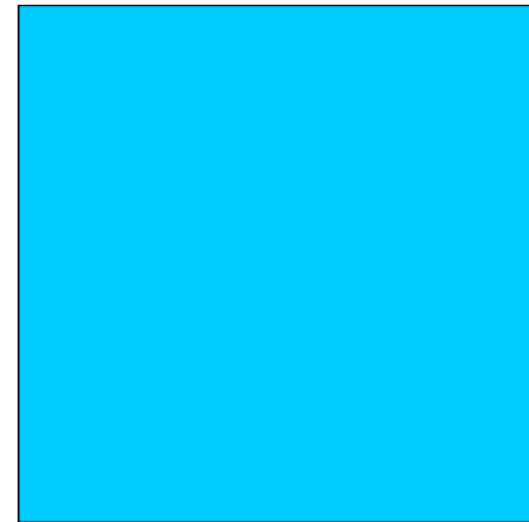
Pasma całkowicie wypełnione

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

Niezapełnione pasmo



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



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

prof. R. Stępniewski - skrypt do wykładu „Podstawy Fizyki Półprzewodników”: <http://www.fuw.edu.pl/~stepniew/PFP.pdf>

POJĘCIE I WŁASNOŚCI DZIURY

Pojęcie i własności dziury

Jeśli z zapełnionego pasma zabierzemy jeden elektron, to do opisu sumarycznych własności układu pozostałych $2N-1$ elektronów wygodnie jest wprowadzić pojęcie nowej kwazicząstki – dziury.

Jeśli $f(\vec{k})$ – jakaś ekstensywna wielkość fizyczna charakteryzująca elektron o wektorze falowym \vec{k} , to dla dziury odpowiadającej pasmu, w którym brakuje elektronu w stanie j będzie ona wynosiła:

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

- **Wektor falowy dziury** (w paśmie brakuje elektronu z wektorem falowym \vec{k}_e):

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

- **Prędkość dziury:** $\vec{v}_d(\vec{k}_e) = -\vec{v}_e(\vec{k}_e) \Rightarrow \vec{v}_d(\vec{k}_d) = \vec{v}_e(\vec{k}_e)$

- **Masa efektywna dziury:** $m_d^*(\vec{k}) = -m_e^*(\vec{k})$

masa dziury w wierzchołku pasma walencyjnego jest dodatnia ($m_e^* < 0$)

Pojęcie i własności dziury

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

$$\hbar \dot{\vec{k}}_d = -\hbar \dot{\vec{k}}_e = +eE$$

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

rośnie, kiedy E_e (a więc energia brakującego elektronu) maleje

Jeśli liczymy energię elektronów od dna pasma przewodnictwa, to w paśmie walencyjnym mamy:

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

przy czym E_0 można pominąć (przeskalowanie energii)

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

Pojęcie i własności dziury

- *Jeśli interesuje nas tylko pasmo walencyjne, wygodnie jest operować językiem dziur:*

$$\vec{v}_d = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_d(\vec{k}_d)$$

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

$$E_d(\vec{k}_d) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*}$$

(lub bardziej skomplikowana
zależność dyspersyjna)

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

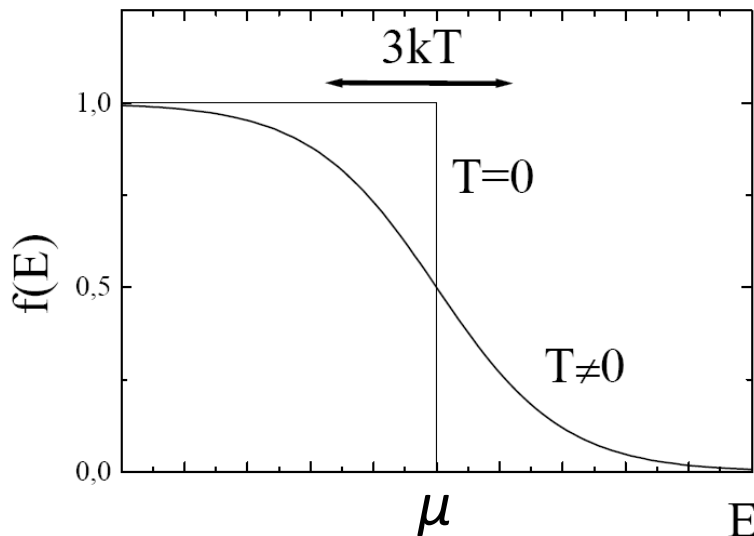
STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSZTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE

Statystyka elektronów – klasyczny metal

- W $T \neq 0$ równowaga układu termodynamicznego (w warunkach $V = \text{const}$ i $N = \text{const}$) odpowiada minimum energii swobodnej Helmholtza $F = U - TS$, a nie minimum U – obsadzone są stany o większych energiach.
- Dla fermionów w równowadze termodynamicznej – rozkład Fermiego-Diraca:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1}$$

μ – potencjał chemiczny lub poziom Fermiego



- $0 < f(E) < 1$
- $f(\mu) = 0,5$
- dla $T = 0$ – rozkład schodkowy
- dla $T \neq 0$ – rozmycie rzędu $3 kT$
- $1 - f(E)$ – prawdopodobieństwo, że stan jest nieobsadzony

Statystyka elektronów – klasyczny metal

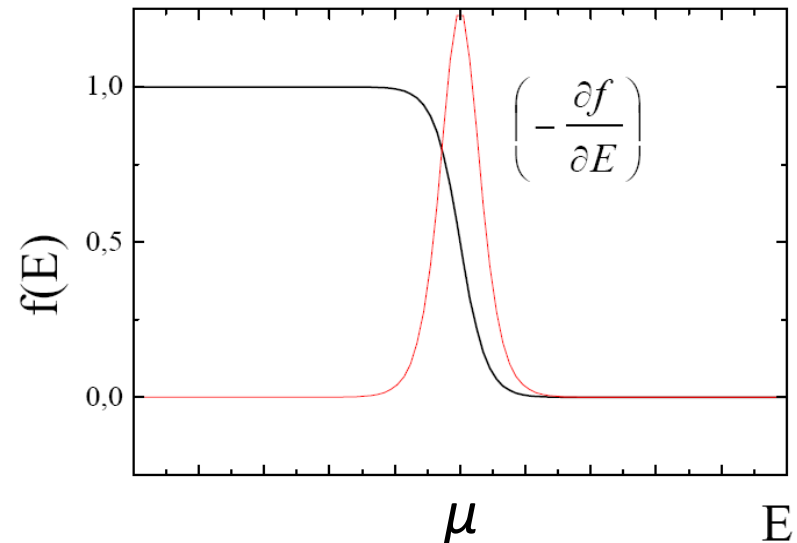
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

wprowadzając $x = \frac{E - \mu}{kT}$ mamy $f(x) = \frac{1}{e^x + 1}$

$$\left(-\frac{df(x)}{dx}\right) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} \quad \text{– funkcja parzysta, dla której: } \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{df(x)}{dx}\right) dx = 1$$

stąd:

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



Statystyka elektronów – klasyczny metal

Średnie statystyczne wielkości fizycznych zależnych od energii elektronu.

- Niech $A(E)$ będzie jakąś ekstensywną wielkością fizyczną zależną od energii elektronu.

$$A_{tot}(T) := \int_{SB} A(E(\vec{k})) f(E(\vec{k}), T) \rho(\vec{k}) d_3k = \int_{pasma} A(E) f(E, T) \rho(E) dE$$

jest uśrednionym termodynamicznie całkowitym wkładem do wielkości A od wszystkich elektronów w paśmie;

w szczególności koncentracja elektronów w paśmie będzie równa ($A = 1$):

$$n(T) = \int_{pasma} f(E, T) \rho(E) dE$$

Statystyka elektronów – klasyczny metal

Metale: $\mu \approx 5 \text{ eV}$; ponieważ $kT|_{300\text{K}} \approx 25 \text{ meV}$, to $\eta = \frac{\mu}{kT} \gg 1$

\Rightarrow ***silnie zdegenerowany gaz elektronowy***

Kolejne kroki prowadzące do wzoru opisującego $A_{tot}(T)$ dla gazu zdegenerowanego:

1. Wprowadzamy wielkość $G(E) = \int_0^E A(E') \rho(E') dE'$ i otrzymujemy

$$A_{tot}(T) = \int_{\text{pasma}} \frac{\partial G}{\partial E} f(E, T) dE$$

2. Całkujemy przez części i rozszerzamy granicę całkowania po energii do ∞ :

$$A_{tot}(T) = \int_0^{\infty} G(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$