Elektrony w kryształach – funkcja Blocha, pasma.

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT

Inżynieria nanostruktur

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Uniwersytet Warszawski 2010

Elektrony w kryształach – funkcja Blocha, pasma.

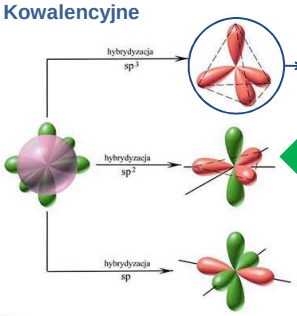
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT

Konsultacje
W sprawie zadań domowych.

Uniwersytet Warszawski 2010

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

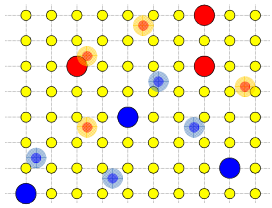
Jonowość Jonowość

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

Rodzaje wiązań

Nośniki:
dziury +
elektrony -

Domieszki:
Akceptory (typ p)
Donory (typ n)



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

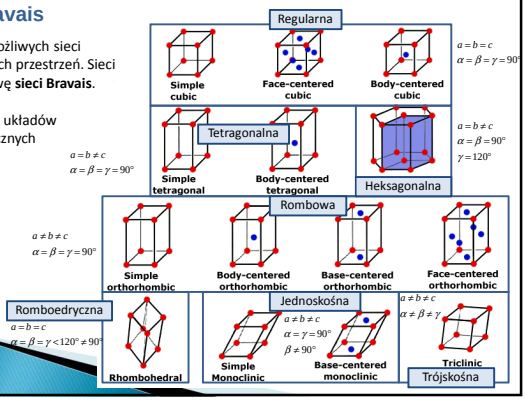
Grupa IV: diament, Si, Ge
Grupy III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...
Grupy II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Krystalografia

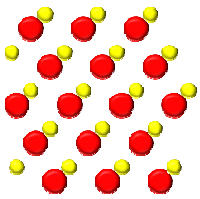
Geometryczny czynnik strukturalny

Fala rozproszona na jednym atomie:

$$\Psi = Ae^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach:

$$\Psi = A\sum_n\sum_j f_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}}$$



$$\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}}$$

Baza $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + \vec{T}$

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

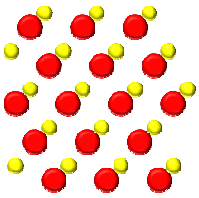
Fala rozproszona na jednym atomie:

$$\Psi = Ae^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach:

$$\Psi = A\sum_n \boxed{\sum_j f_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)}} e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}}$$

Atomy w bazie



$$\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}}$$

Baza $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + \vec{T}$

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Fala rozproszona na jednym atomie:

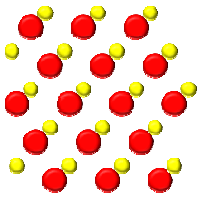
$$\Psi = Ae^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach:

$$\Psi = A\sum_n \boxed{\sum_j f_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)}} e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}}$$

Atomy w bazie

Period sieci



$$\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}}$$

Baza $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + \vec{T}$

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Fala rozproszona na jednym atomie:

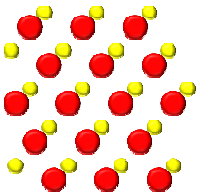
$$\Psi = Ae^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach:

$$\Psi = A\sum_n \sum_j f_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}} =$$

$$Ae^{i(\vec{k}'r-\omega t)}\left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}}\right]\left[\sum_n e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1+n_2\vec{t}_2+n_3\vec{t})}\right] =$$

$$Ae^{i(\vec{k}'r-\omega t)}\left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}}\right]\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}n_1\vec{t}_1}\right]\left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}n_2\vec{t}_2}\right]\left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}n_3\vec{t}_3}\right]$$



Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

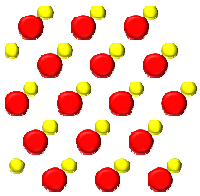
$$\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}n_1\vec{t}_1}\right]\left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}n_2\vec{t}_2}\right]\left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}n_3\vec{t}_3}\right]$$

Czynnik ten osiąga maksymalną wartość gdy:

$$e^{-i\Delta\vec{k}\vec{t}_j} = 1$$

Są to warunki Lauego, równoważne warunkowi Bragga

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$
$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$
$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$



Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory niewspółpłaszczyznowe

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

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

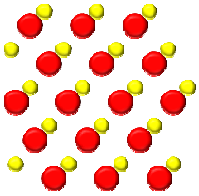
$$|g_i| = \frac{2\pi}{a_i}$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$
$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$
$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$

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

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

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

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

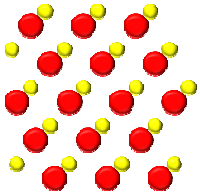
Geometryczny czynnik strukturalny

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

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

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

$$g_1 = 2\pi\frac{\vec{t}_2\times\vec{t}_3}{\vec{t}_1(\vec{t}_2\times\vec{t}_3)}$$



Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

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

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

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

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1 h + n_1 k + n_1 l))$$

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

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

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

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

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

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

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1 h + n_1 k + n_1 l))$$

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

$$F_{Li}(hkl) = f_{Li}(1+\exp i\pi(h+k+l))$$

nieparzyste

parzyste

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

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

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

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

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1 h + n_1 k + n_1 l))$$

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

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

Krystalografia

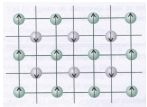
Neutrony

Neutrony – generowane w reaktorze są spowalniane w wyniku zderzeń z moderatorem (grafitem) do V = 4 km/s, co odpowiada energii E=0.08 eV a energia ta odpowiada λ = 1 Å

Neutrony oddziaływają z :

jądrami (można wyznaczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia jąder), wyznaczyć krzywe dyspersyjne fononów

momentami magnetycznymi jąder.

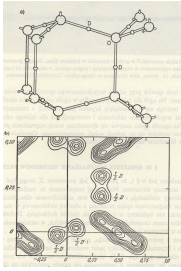


$$E = \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2}$$

M=1,675×10^{-24} g

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{0{,}28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

1 Å dla E=0,08 eV



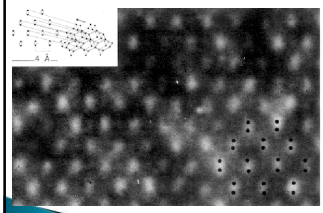
J. Ginter

Krystalografia

Elektrony

Elektrony mają ładunek elektryczny i oddziaływają silnie z materią, wnikają bardzo płytko.

Zjawisko ugięcia elektronów pozwala na badania strukturalne powierzchni oraz bardzo cienkich warstw

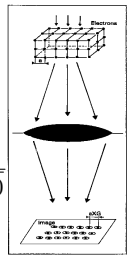


$$E = \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2}$$

M=0,911×10^{-27} g

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

1 Å dla E=144 eV

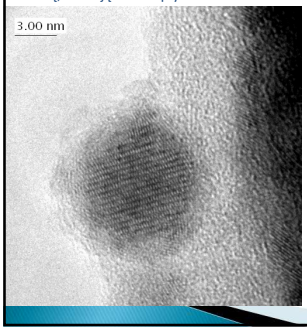


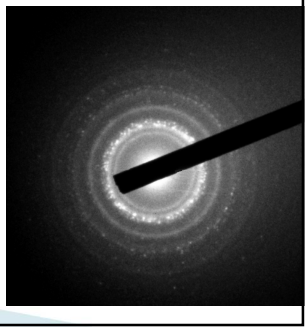
T. Stacewicz & A. Witowski

Krystalografia

Elektrony

Elektrony mają ładunek elektryczny i oddziaływają silnie z materią, wnikają bardzo płytko.





Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski

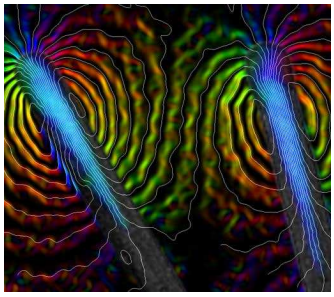
Magnetic domains in a thin cobalt film The colors in the image show the different directions of the magnetic field in a layer of polycrystalline cobalt that has a thickness of only 20 nm. The field of view is approximately 200 microns

http://www.rafaldb.com/pictures-micrographs/index.html

Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski



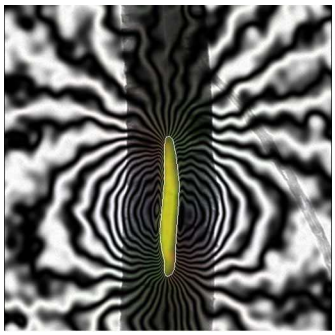
Magnetic nanotubes. The nanotubes were fabricated in the University of Cambridge Engineering department by Yasuhiko Hayashi, who grew them using a Cobalt-Palladium catalyst. This alloy remains present in the ends of the nanotubes, and is magnetic. The nanotubes you see here have a 70-100 nm diameter.

http://www.rafaldb.com/pictures-micrographs/index.html

Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski



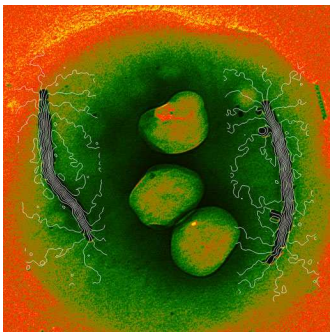
This image won First Prize in the "Science Close-Up" category in the Daily Telegraph Visions of Science competition. The image shows a **multi-walled carbon nanotube**, approximately 190 nm in diameter, containing a 35-nm-diameter **iron crystal** encapsulated inside it. Electron holography has been used to obtain a map of the magnetic field surrounding the iron particle, at a spatial resolution of approximately 5 nm.

http://www.rafaldb.com/pictures-micrographs/index.html

Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski



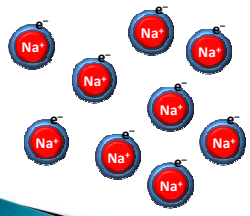
The image shows the magnetic field lines in a single **magnetosome chains** in a **bacterial cell**. The fine white lines are the magnetic field lines in the cell, which were measured using off-axis electron holography.

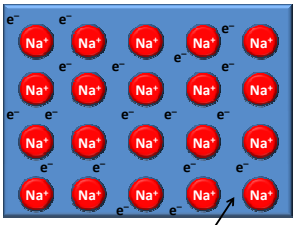
http://www.rafaldb.com/pictures-micrographs/index.html

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

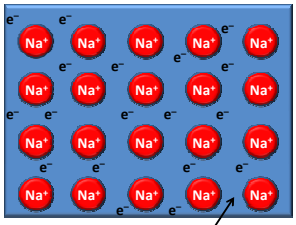
Elektrony w krysztale

Opis teoretyczny

Opis ścisły niemożliwy – są to układy zbyt skomplikowane, 1 cm^3 → $2{,}2\times10^{22}$ atomów (GaAs).

- Jądra + elektrony powłok zamkniętych → 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



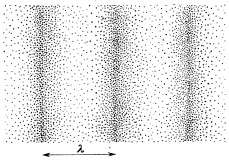
Gaz elektronowy

Klasyczny model współczynnika załamania

Fala w plazmie:

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

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

$$-\vec{k}(\vec{E}_0\vec{k})+k^2\vec{E}_0=-\frac{\omega^2}{c^2}\left(\varepsilon_L-\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m\omega^2}\right)\vec{E}_0$$

$$\vec{x}=\vec{x}_0e^{i\omega t}$$

Rozwiązanie dla stanu ustalonego:

Klasyczny model współczynnika załamania

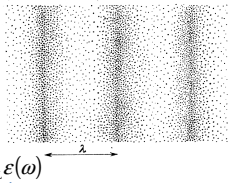
Fala w plazmie:

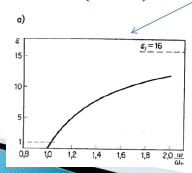
Fala podłużna: $\vec{k}\parallel\vec{E}_0$

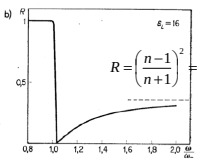
$$-\vec{k}(\vec{E}_0\vec{k})+k^2\vec{E}_0=0 \qquad \omega_p^2=\frac{Nq^2}{\varepsilon_0\varepsilon_L m}$$

Fala poprzeczna: $\vec{k}\perp\vec{E}_0$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0\vec{k})+k^2\vec{E}_0=\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_L\left(1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)=\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_L\varepsilon(\omega)$$



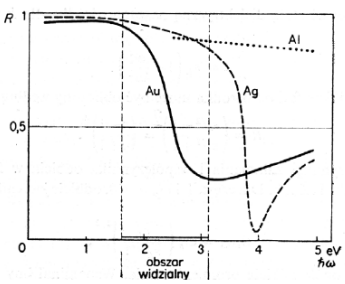


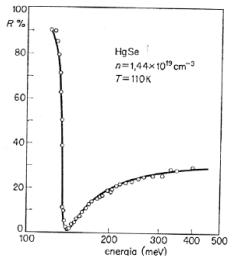


$$R=\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2=\left(\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right)^2$$

Klasyczny model współczynnika załamania

Fala w plazmie:

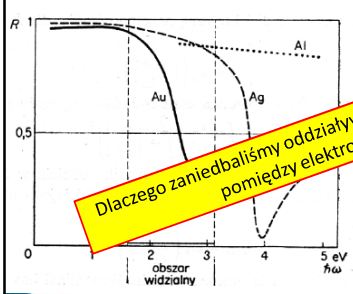




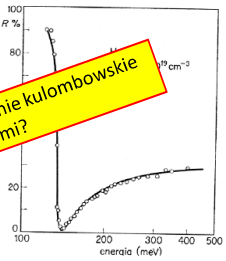
$$R=\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2=\left(\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right)^2$$

Klasyczny model współczynnika załamania

Fala w plazmie:



Dlaczego zaniedbaliśmy oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami?



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

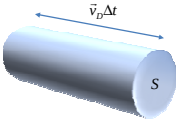
Klasyczny model przewodnictwa prądu

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 τ)

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

Ruchliwość: $\mu=\frac{e\tau}{m}$

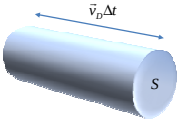
Klasyczny model przewodnictwa prądu

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

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

Dla czystych metali w T = 300 K $l\approx$ 5 × 10-6 m, w T = 4 K $l\approx$1cm

Ruchliwość: $\mu=\frac{e\tau}{m}$

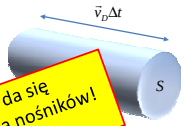
Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:

Paul Kart
180

Gęstość prądu:

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



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

$$_D = v - v_{term}$$

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

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

a prędkość elektronów

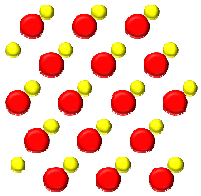
$$\frac{1}{2}m\langle v\rangle^2 = \frac{3}{2}k_BT$$

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

Ruchliwość: $\mu = \frac{e\tau}{m}$

Podstawy modelu jednoelektronowego

Potencjał periodyczny



Przybliżenia:
Rdzenie nieruchome, ustawione w sieć przestrzenną.
Przybliżenie jednoelektronowe (przybliżenie Hartree'ego)

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

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.

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

Jeśli potencjał jest periodyczny $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$
to rozwiązania równania Schrodingera

Wektory sieci Bravais

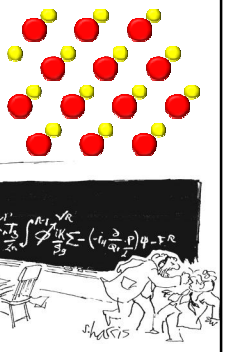
$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) = E\,\Psi(\vec{r})$$

mają postać:

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

gdzie tzw. f. Blocha:

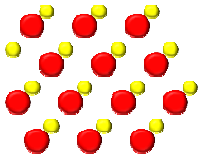
$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$



"You want proof? I'll give you proof!"

Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha



Dowód:
Operator tranlsacji $\hat{T}_{\vec{R}}$

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

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:

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

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

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

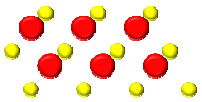
Gdzie: $f(\vec{R} + \vec{R}') = f(\vec{R}) + f(\vec{R}')$

$f(0) = 0$ $\quad$ czyli $f(\vec{R}) = \vec{k}\,\vec{R}$

Pewien wektor

Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha



Dowód:
Operator tranlsacji $\hat{T}_{\vec{R}}$

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

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

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

funkcja periodyczna

$$\hat{T}_{\vec{R}}(u_{n,\vec{k}}) = \boxed{\text{Do domu!}} = u_{n,\vec{k}}$$

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 ***k***, gdzie:

k – wektor falowy
n – opisuje pasma energetyczne (za chwilę!)

Podstawy modelu jednoelektronowego

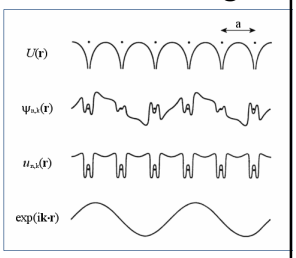
Twierdzenie Blocha

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

Operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ $\quad$ 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.

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

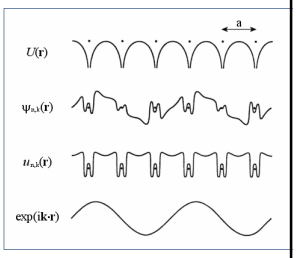
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$$

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

Zaraz do tego wrócimy!

Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Przykład:
Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

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

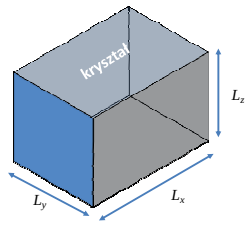
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$$

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 ***k*** jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:

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

Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

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

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

Dowód:

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

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

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!

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

Dowód:

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

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

A co z ich energiami?

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

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

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

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej ***k*** (wektorów falowych funkcji Blocha).

Podstawy modelu jednoelektronowego

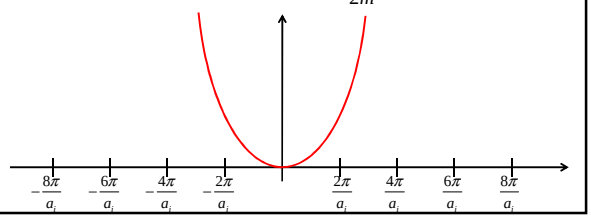
Twierdzenie Blocha

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

$$E(n,\vec{k}) = E(n,\vec{k}+\vec{G}) \qquad g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

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

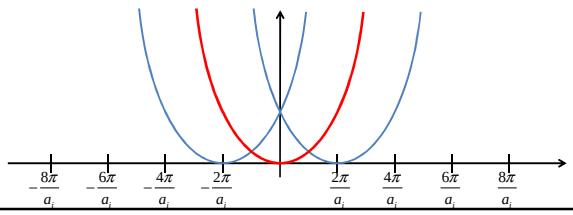
Twierdzenie Blocha

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

$$E(n,\vec{k}) = E(n,\vec{k}+\vec{G}) \qquad g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

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

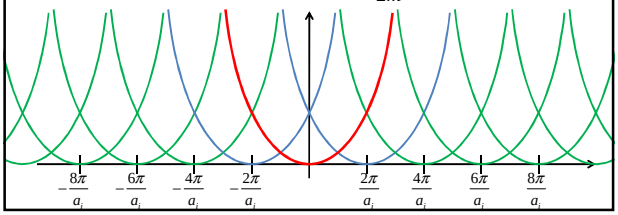
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej ***k***. $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$

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

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

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

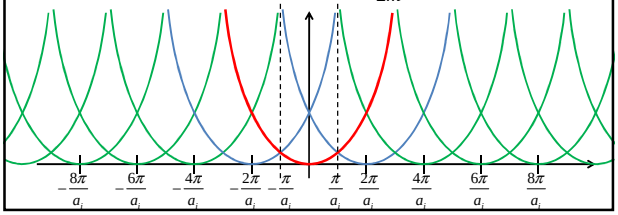
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej ***k***. $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$

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

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

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

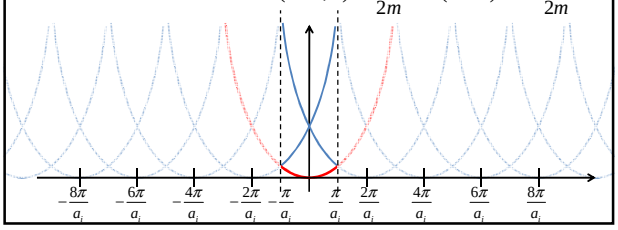
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej ***k***. $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$

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

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

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

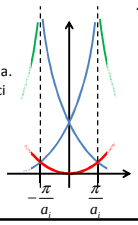
$$E(n,\vec{k}) = E(n,\vec{k}+\vec{G})$$

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

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 +/- $G/2=\pi/a$ wartości energii są zdegenerowane.
W pustej przestrzeni?



Podstawy modelu jednoelektronowego

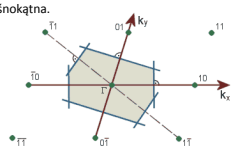
Strefa Brillouina

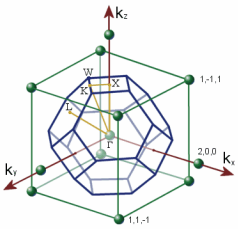
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej ***k***. $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$

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

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).

http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_teoria_pasmowa/2.php

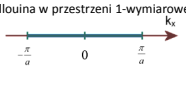
Podstawy modelu jednoelektronowego

Strefa Brillouina

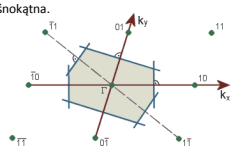
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej ***k***. $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$

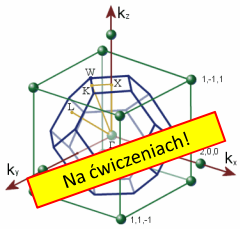
$$E(n,\vec{k}) = E(n,\vec{k}+\vec{G})$$

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).

http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_teoria_pasmowa/2.php

Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

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

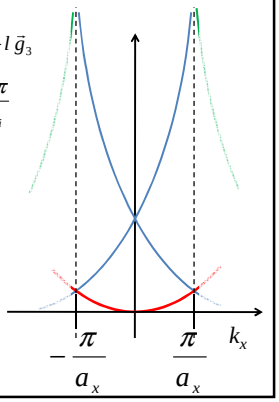
$$E(n=1,\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k}+\vec{G}) = \frac{\hbar^2(\vec{k}+\vec{G})^2}{2m}$$

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

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

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

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

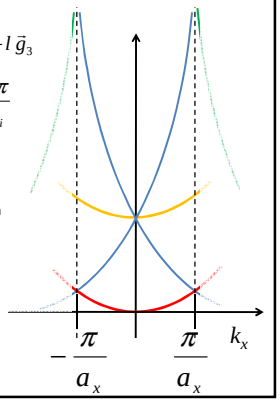
$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

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

000,

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

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



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 $[hkl]=$

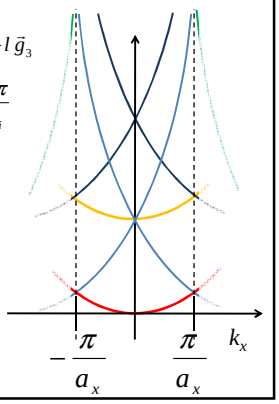
000,

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

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

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

W pustej przestrzeni?



Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Co z tą pustą przestrzenią?

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

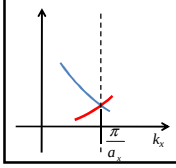
$$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$$

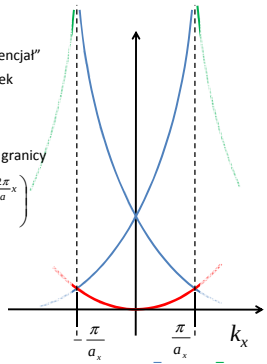
(rozważymy przypadek jednowymiarowy)

„mały potencjał"

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

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





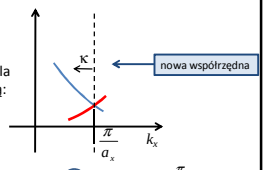
$hkl = 000, 100, \bar{1}00, 200, 2\bar{0}0,$

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:

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



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

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

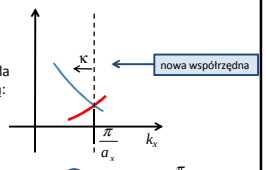
Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:

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:

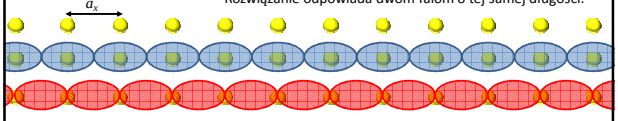
$$\psi_{1,\vec{k}}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \qquad \psi_{2,\vec{k}}(x) \sim e^{i\left(\frac{G}{2}-G\right)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$



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

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

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



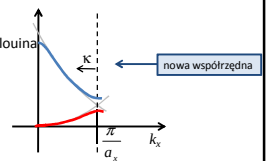
Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

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

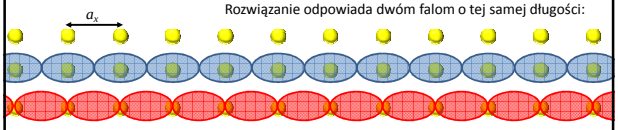
$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left[\frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{G}{2}-\kappa\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{G}{2}+\kappa\right)^2\right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{G}{2}-\kappa\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{G}{2}+\kappa\right)^2\right)^2 + 4V^2}$$



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

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

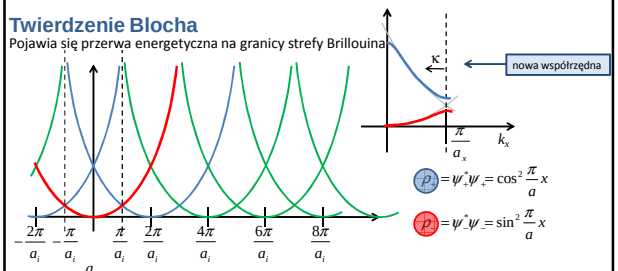
Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



Podstawy modelu jednoelektronowego

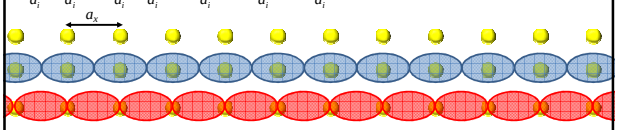
Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



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

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



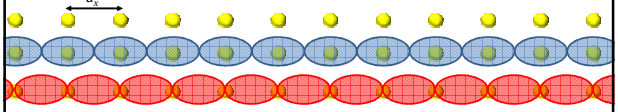
Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

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

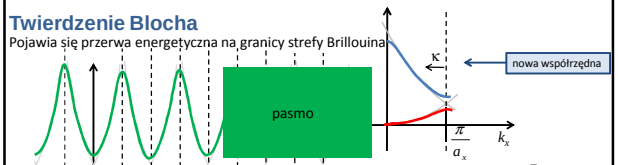
$$p_- = \psi_-^*\psi_- = \sin^2\frac{\pi}{a}x$$



Podstawy modelu jednoelektronowego

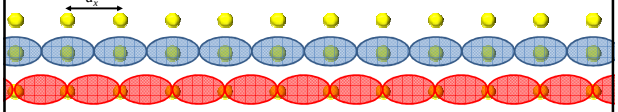
Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



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

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

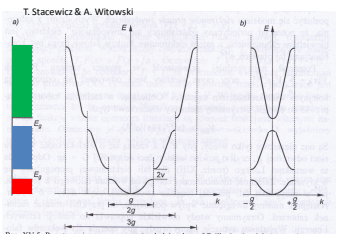


Podstawy modelu jednoelektronowego

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.



Rys. XV.5. Powstawanie przerw na granicy kolejnych stref Brillouina i redukcja przedstawienia pasm do pierwszej strefy

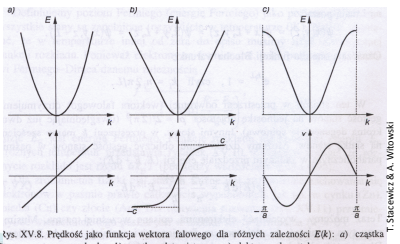
Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

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

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

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 krysztale

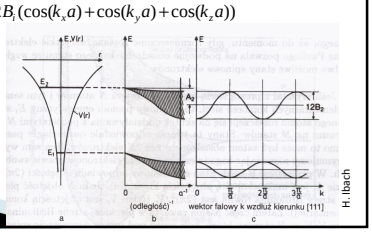
Podstawy modelu jednoelektronowego

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 krysztale, wywodzące się z poziomu energetycznego E_i swobodnego atomu. Zakładamy, że funkcja falowa jest kombinacją liniową atomowych funkcji własnych

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

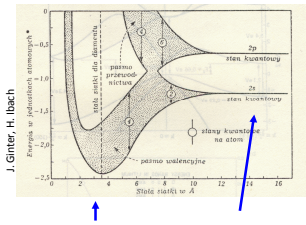
$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 2B_i(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$



H. Ibach

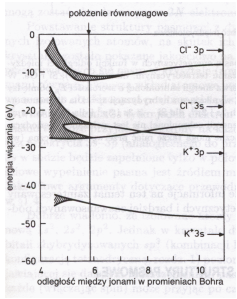
Podstawy modelu jednoelektronowego

Dygresja – model ciasnego wiązania:



Mała odległość między atomami *pasma*

Duża odległość między atomami *poziomy*



H. Ibach

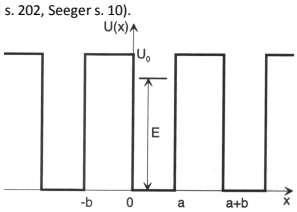
Podstawy modelu jednoelektronowego

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).



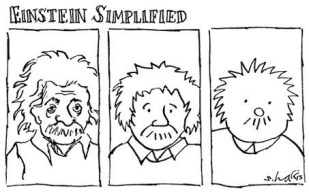
Podstawy modelu jednoelektronowego

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).



Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Przykład:
Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

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

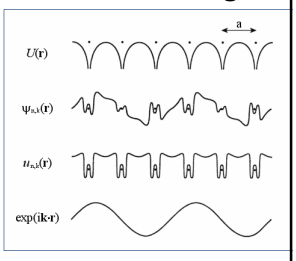
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$$

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

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

Zaraz do tego wrócimy!

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

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

Przybliżenie *kp*
Wektor *k* nie jest pędem (mówimy, że jest quasi-pędem).

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

Funkcja Blocha w równaniu Schrodingera:

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

$$\Delta u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} = e^{i\mathbf{kr}}\Delta u_{n,\mathbf{k}} + i\mathbf{k}e^{i\mathbf{kr}}\nabla u_{n,\mathbf{k}} + i\mathbf{k}e^{i\mathbf{kr}}\nabla u_{n,\mathbf{k}} - k^2 u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} =$$

$$= \left(\Delta u_{n,\mathbf{k}} + 2i\mathbf{k}\nabla u_{n,\mathbf{k}} - k^2 u_{n,\mathbf{k}}\right)e^{i\mathbf{kr}}$$

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

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

Po uproszczeniu exp(*ikr*):

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

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

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

Po uproszczeniu exp(*ikr*):

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

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

Oznaczmy:

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

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

Po uproszczeniu exp(*ikr*):

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

Energia $E_n(\boldsymbol{k})$ wokół ***k***=0:

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

gdzie

$$H'_{nl}=\int u^*_{n,0}(r)\mathbf{H}'u_{l,0}(r)d_3r=-\frac{i\hbar^2}{m}\mathbf{k}\int u^*_{n,0}(r)\nabla u_{l,0}(r)d_3r$$

Jeśli rozwijamy wokół ekstremum a_i=0

liniowe w ***k***

$$\mathrm{E_n}(\mathbf{k})=\mathrm{E_n}(\mathbf{0})+\sum_{i=1}^{3}a_ik_i+\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\delta_{ij}+b_{ij}\right)k_ik_j+\ldots$$

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

Energia $E_n(\boldsymbol{k})$ wokół ekstremum:

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

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

$$m^{-1}_{ij}=\frac{\delta_{ij}}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_{l\neq n}\frac{\hbar^2\int u_{n0}^*\frac{\partial u_{l0}}{\partial x_i}d_3r\int u_{l0}^*\frac{\partial u_{n0}}{\partial x_j}d_3r}{E_n-E_l}$$

Jeśli ekstremum energii jest w punkcie Γ(***k***=0) to powierzchnia stałej energii jest elipsoidą w przestrzeni ***k***, która po sprowadzeniu do osi głównych ma postać:

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

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

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

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

Dla kryształu kubicznego:

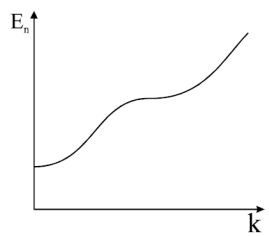
$$E_n(\mathbf{k})=E_n(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$$ tzw. pasmo **sferyczne**

W pobliżu ekstremum (np. punkt Γ(***k***=0)) możemy ograniczyć się do przybliżenia parabolicznego – **pasmo parabloczne**.
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 $\boldsymbol{k}=(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2,\boldsymbol{k}_3)$.
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.

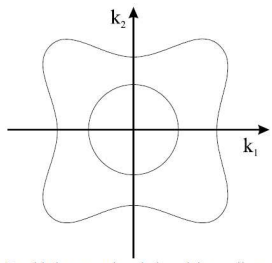
Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie *kp*

Energia $E_n(\boldsymbol{k})$ wokół ekstremum



Przykładowa zależność energii stanów pasma n od wektora falowego k.



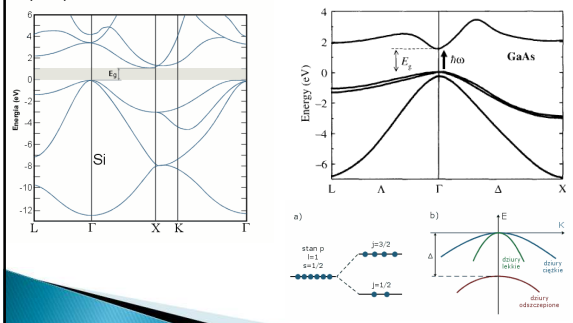
Przykładowe powierzchnie stałej energii w dwuwymiarowej przestrzeni k.

R. Stępniewski

Podstawy modelu jednoelektronowego

Struktura pasmowa ciał stałych

Przykłady:

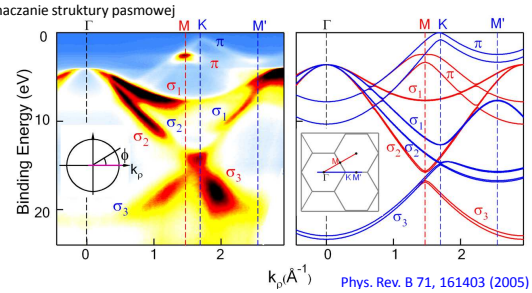


D. Wasik.

Podstawy modelu jednoelektronowego

Struktura pasmowa ciał stałych

Wyznaczanie struktury pasmowej



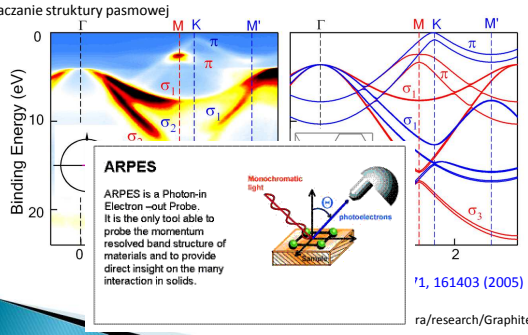
Phys. Rev. B 71, 161403 (2005)

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

Podstawy modelu jednoelektronowego

Struktura pasmowa ciał stałych

Wyznaczanie struktury pasmowej



'1, 161403 (2005)

ra/research/Graphite.html