

Wykład 11

Plazmony

Zachowanie się gazu elektronów swobodnych metali, a także niektórych półprzewodników o dużej koncentracji elektronów, w zmiennym polu elektrycznym wykazuje niezwykłą właściwość gazu, a mianowicie gaz elektronowy w zmiennym polu elektrycznym wykonuje drgania wzdłuż pola jak całość. Rozważmy uproszczony model tego zjawiska. Niech \vec{u} określa jednorodne przesunięcie jako całości gazu elektronowego względem sztywnej sieci jonów dodatnich, a n - koncentracja elektronów. Wtedy równanie ruchu gazu elektronowego w zmiennym polu elektrycznym $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ możemy zapisać w postaci

$$nm\ddot{\vec{u}} + \gamma\dot{\vec{u}} = ne\vec{E}_0 e^{-i\omega t} . \quad (11.1)$$

Tu γ jest stałą tłumienia, które powstaje wskutek tego, że w ruchu każdego elektronu zawsze występują opory, związane z różnymi niejednorodnościami sieci krystalicznej.

Zakładając, że

$$\vec{u} = \vec{u}_0 e^{-i\omega t} , \quad (11.2)$$

ze wzoru (11.1) otrzymujemy

$$\vec{u} = - \frac{e\vec{E}}{m \omega^2 + i(\gamma/nm)\omega} . \quad (11.3)$$

A zatem układ (elektrony swobodne + rdzeni atomowe) polaryzuje się w wyniku pojawienia się różnego od zera przesunięcia gazu elektronowego. Wektor polaryzacji \vec{P} , zdefiniowany jako moment dipolowy przypadający na jednostkę objętości, wynosi

$$\vec{P} = en \cdot \vec{u} = - \frac{(e^2 n/m)}{\omega^2 + i(\gamma/nm)\omega} \cdot \vec{E} . \quad (11.4)$$

Z elektrodynamiki wiemy, że w przypadku ciała izotropowego: $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E}$, skąd przenikalności dielektrycznej ϵ mamy

$$\epsilon = 1 + \frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}} . \quad (11.5)$$

Ze wzorów (11.4) i (11.5) znajdujemy

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\gamma/nm)\omega} \quad (11.6)$$

Tu przez ω_p oznaczyliśmy

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m}} \quad (11.7)$$

W przypadku słabego tłumienia ($\gamma \rightarrow 0$) ze wzoru (11.6) otrzymujemy

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \quad (11.8)$$

Ze wzoru (11.8) wynika, że przy $\omega \gg \omega_p$ przenikalność dielektryczna $\varepsilon \approx 1$, a zatem dla fal o dużych częstotliwościach gaz elektronowy jest przezroczysty. Natomiast przy $\omega < \omega_p$ przenikalność dielektryczna będzie ujemną wielkością. Ponieważ $k = 2\pi/\lambda = (\omega/c)(c/v) = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon}$, ujemny znak ε oznacza, że czynnik $\exp(ikx)$ fali elektromagnetycznej będzie rzeczywisty, a to oznacza, że fali o częstotliwościach $\omega < \omega_p$ nie wchodzi do obszaru elektronów swobodnych i całkowicie odbijają się od niego. Wartość częstotliwości ω_p dla typowych metali jest rzędu 10^{10} MHz , a to oznacza, że większość metali jest nieprzezroczysta w świetle widzialnym.

Częstotliwość ω_p nazywa się *częstotliwością plazmową*, ponieważ określa ona jedną z własnych częstotliwości drgań plazmy elektronowej jako całości. Rozważyliśmy tylko drgania plazmy, dla których wektor falowy $\vec{k} = 0$ (plazma wykonała drgania jako jedna „sztywna” całość). Ścisła teoria drgań gazu elektronowego wykazuje, że istnieje widmo drgań przestrzennych gazu elektronowego. Kwanty fal związanych z drganiami przestrzennymi gazu elektronowego noszą nazwę *plazmonów*.

Ekranowanie ładunku w gazie fermiego. Przejście Motta

Jeżeli do metalu albo półprzewodnika wprowadzimy ładunek elektryczny, to w sąsiedztwie tego ładunku występuje zaburzenie jednorodnej koncentracji elektronów przewodnictwa, które ekranuje pole elektryczne ładunku. Rozważmy to zjawisko, korzystając z modelu swobodnych elektronów. Dodatkowy ładunek elektryczny, oraz spowodowane nim

zaburzenie w próbce wytwarzają dodatkowe pole elektryczne potencjał którego musi spełniać równanie Poissona

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} [\rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r})] . \quad (11.9)$$

Tu ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni; $\varphi(\vec{r})$ - potencjał dodatkowego pola elektrycznego w punkcie określonym wektorem wodzącym \vec{r} . $\rho(\vec{r})$ - gęstość ładunku elektrycznego w punkcie określonym wektorem wodzącym \vec{r} w przypadku ośrodka zaburzonego. $\rho_0(\vec{r})$ - gęstość ładunku elektrycznego w punkcie określonym wektorem wodzącym \vec{r} w przypadku ośrodka nie zaburzonego. Wprowadzając koncentracje przestrzenne ładunku elektrycznego

$$\rho(\vec{r}) = e \cdot n(\vec{r}) , \quad \rho_0(\vec{r}) = e \cdot n_0(\vec{r}) , \quad (11.10)$$

zapiszmy wzór (11.9) w postaci

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = \frac{e}{\epsilon_0} [n(\vec{r}) - n_0(\vec{r})] . \quad (11.11)$$

Tu e - ładunek elektronu.

Koncentracja elektronów jednoznacznie jest związana z energią Fermiego i lokalnej nie zaburzonej koncentracji elektronów $n_0(\vec{r})$ odpowiada energia Fermiego

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot n_0)^{2/3} . \quad (11.12)$$

W stanie zaburzonym dodatkowe pole elektryczne, określone równaniem (11.11) powoduje, że lokalna gęstość stanów $g(E)$ zostaje podniesiona o wielkość $e\varphi$ (rys. 11.1). Zgodnie z (11.12) zaburzonemu poziomowi Fermiego odpowiada lokalna koncentracja elektronów

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot n)^{2/3} . \quad (11.13)$$

Z rys. 11.1 widać, że różnica zaburzonej energii Fermiego od nie zaburzonej wynosi

$$\frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m} (n^{2/3} - n_0^{2/3}) = e\varphi . \quad (11.14)$$

Ponieważ pole zaburzające uważa się za dużo mniejsze od energii Fermiego, możemy dokonać następującego przybliżenia

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} (E_F^0 + e\varphi)^{3/2} =$$

$$= n_0 \left(1 + \frac{e\varphi}{E_F^0} \right)^{3/2} \approx n_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{e\varphi}{E_F^0} \right). \quad (11.15)$$

Ze wzoru (11.15) znajdujemy

$$n - n_0 = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_F^0} e\varphi. \quad (11.16)$$

Po podstawieniu (11.16) do (11.11) otrzymujemy

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = \lambda^2 \varphi(\vec{r}), \quad (11.17)$$

gdzie

$$\lambda^2 = \frac{3}{2} \frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 E_F^0} = \frac{me^2}{\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0} (3\pi^2 n_0)^{1/3}. \quad (11.18)$$

W układzie współrzędnych kulistych równanie (11.17) ma postać

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} - \lambda^2 \varphi(r) = 0. \quad (11.19)$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązaniem równania (11.19) jest funkcja

$$\varphi(r) = \alpha \frac{e^{-\lambda r}}{r}, \quad (11.20)$$

gdzie $\alpha = e/4\pi\epsilon_0$. Z otrzymanego wzoru wynika, że jeżeli $\lambda \rightarrow \infty$, to $\varphi(r) \rightarrow 0$, a zatem pole elektryczne od wniesionego ładunku całkowicie jest skompensowane (ekranowane) polem zaburzenia od elektronów swobodnych próbki. Mówimy więc, że elektrony swobodne, istniejące w próbce, powodują ekranowanie potencjału kulombowskiego ($\varphi = \alpha/r$) ładunku.

Wielkość

$$r_{TF} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{\pi}}{2(3\pi^2)^{1/6}} \frac{a_0^{1/2}}{n^{1/6}} \approx 0,5 \cdot \left(\frac{a_0^3}{n} \right)^{1/6} \quad (11.21)$$

nazywa się *promieniem Thomasa – Fermiego*. We wzorze (11.21)

$a_0 = 4\pi\hbar^2\epsilon_0/(me^2) = 0,53 \text{ \AA}$ jest promieniem Bohra.

Proces ekranowania ładunku elektrycznego przez inne ładunki opisany powyżej jest odpowiedzialny za to, że w metalu elektrony walencyjne zachowują się jak elektrony swobodne. Elektronów tych nie daje się utrzymać w polu potencjału jądra atomowego, ponieważ pole tych elektronów jest ekranowane przez pozostałe ładunki w metalu.

Ten sam proces ekranowania jest odpowiedzialny za przejście fazowe od półprzewodnika do metalu (albo izolatora), które obserwuje się w niektórych półprzewodnikach przy zmianie koncentracji nośników ładunku. To przejście fazowe nazywa się *przejściem Motta*. Aby w prosty sposób oszacować, kiedy w półprzewodniku, albo w metalu może nastąpić przejście do stanu izolacyjnego, założymy, że w izolatorach promień ekranowania Thomasa – Fermiego jest znacznie większy od promienia Bohra

$$r_{TF}^2 \approx \frac{1}{4} \cdot \frac{a_0}{n^{1/3}} \gg a_0^2 . \quad (11.22)$$

Skąd

$$n^{-1/3} \gg 4a_0 . \quad (11.23)$$

Oszacowanie (11.23) zaproponowane przez Motta, przewiduje, że jeżeli średnia odległość pomiędzy elektronami ($n^{-1/3}$) staje się znacznie większa od czterech promieni Bohra, to studnia potencjału ekranowanego pola rozciąga się wystarczająco daleko, aby powstały stany związane. Elektrony zostają wtedy zlokalizowane na wiązaniach kowalencyjnych albo jonowych i próbka traci swoje własności metaliczne.

Zlokalizowane stany elektronów

W kryształach rzeczywistych zawsze istnieją defekty sieci (wakanse, domieszkowe atomy, powierzchnia kryształu itd.). Obecność defektów sieci powoduje powstanie zlokalizowanych stanów elektronowych, dla których funkcja falowa maleje wykładniczo z odległością od defektu. Stosunek liczby tych stanów zlokalizowanych do całkowitej liczby stanów nie zaburzonych jest rzędu stosunku liczby defektów do całkowitej liczby atomów w idealnym kryształ. Wskutek tego stany zlokalizowany znacznie zmieniają właściwości fizyczne ciała tylko w przypadku bardzo małych kryształów (nanokryształów) i bardzo cienkich warstw. Ze stanami zlokalizowanymi mamy często do czynienia w półprzewodnikach z domieszkami.

Stany domieszkowe

Aby zrozumieć powstanie stanów zlokalizowanych rozważmy rozwiązanie zaburzonego równania Schrödingera

$$(H_0 + V)\Psi = E\Psi \quad (11.24)$$

Tu V - hamiltonian zaburzenia, a H_0 - hamiltonian idealnej sieci krystalicznej, dla którego funkcjami własnymi są funkcje Blocha

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (11.25)$$

gdzie $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ są funkcjami o okresowości sieci.

Funkcje Blocha są rozwiązaniami równania

$$H_0 \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (11.26)$$

Funkcje Blocha tworzą układ funkcji zupełny i ortonormalny, a zatem dowolną funkcję falową Ψ możemy zapisać w postaci szeregu

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (11.26)$$

Po podstawieniu (11.26) do równania (11.24) i skorzystaniu z ortonormalności układu funkcji Blocha otrzymujemy następujący układ równań dla współczynników $c_{\vec{k}}$

$$(\varepsilon_n(\vec{k}') - E) \cdot c_{\vec{k}'} + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}'\vec{k}} c_{\vec{k}} = 0 \quad (11.27)$$

W równaniu (11.27) elementy macierzowe $V_{\vec{k}'\vec{k}}$ są określone wzorem

$$V_{\vec{k}'\vec{k}} = \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) dV \quad (11.28)$$

Załóżmy, że w punkcie określonym wektorem wodzącym \vec{r}_0 znajduje się defekt punktowy (atom domieszkowy, wakans itd.) i potencjał zaburzenia $V(\vec{r})$ ma kształt delta-funkcji Diraca

$$V(\vec{r}) = \frac{V_0}{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (11.29)$$

Wtedy korzystając z właściwości delta-funkcji Diraca znajdujemy, że

$$V_{\vec{k}'\vec{k}} = \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) dV = \frac{V_0}{N} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}_0) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_0) \quad (11.30)$$

Korzystając ze wzorów (11.27) i (11.30) oraz ze wzoru (11.26) otrzymujemy

$$\begin{aligned} (\varepsilon_n(\vec{k}') - E) \cdot c_{\vec{k}'} + \frac{V_0}{N} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}_0) \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_0) = \\ = (\varepsilon_n(\vec{k}') - E) \cdot c_{\vec{k}'} + \frac{V_0}{N} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}_0) \Psi(\vec{r}_0) = 0 \end{aligned} \quad (11.31)$$

Skąd

$$c_{\vec{k}} = \left(\frac{V_0}{N} \right) \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}_0) \Psi(\vec{r}_0) \cdot \frac{1}{E - \varepsilon_n(\vec{k})} . \quad (11.32)$$

Mnożąc obie części równania (11.32) przez $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_0)$ i sumując po wszystkich możliwych wektorach falowych \vec{k} z pierwszej strefy Brillouina znajdujemy

$$\left(\frac{V_0}{N} \right) \cdot \Psi(\vec{r}_0) \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_0)|^2 \frac{1}{E - \varepsilon_n(\vec{k})} = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_0) \equiv \Psi(\vec{r}_0) . \quad (11.33)$$

A zatem

$$\left(\frac{V_0}{N} \right) \cdot \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_0)|^2 \frac{1}{E - \varepsilon_n(\vec{k})} = 1 . \quad (11.34)$$

Żeby znaleźć rozwiązanie równania (11.34) rozważmy przypadek "jednowymiarowego" kryształu w przybliżeniu elektronów silnie związanych. W tym przypadku

$$\varepsilon_n(k) = E_{0n} - 2B_n \cdot \cos(ka) , \quad (11.35)$$

gdzie a - stała sieci.

Dla uproszczenia rozważań założmy, że $|\psi_k(r_0)|^2 = A = const$. Wtedy podstawiając (11.35) do wzoru (11.34) i zamieniając sumę na całkę, otrzymujemy

$$A \cdot \left(\frac{V_0}{N} \right) \cdot \frac{aN}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{dk}{E_{0n} - 2B_n \cos(kx) - E} = -1 . \quad (11.36)$$

Ponieważ

$$\int \frac{dx}{b + c \cdot \cos(ax)} = \frac{2}{a\sqrt{b^2 - c^2}} \operatorname{arctg} \frac{(b - c)\operatorname{tg}(ax/2)}{\sqrt{b^2 - c^2}} , \quad \text{dla } b^2 > c^2 , \quad (11.37)$$

mamy

$$\begin{aligned}
& A \cdot \left(\frac{V_0}{N} \right) \cdot \frac{aN^{+\pi/a}}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} \frac{dk}{E_{0n} - 2B_n \cos(ka) - E} = \\
& = A \cdot \left(\frac{aV_0}{2\pi} \right) \cdot \frac{2}{a\sqrt{(E_{0n} - E)^2 - 4B_n^2}} \operatorname{arctg} \frac{(E_{0n} - E + 2B_n) \operatorname{tg} \left(\frac{ka}{2} \right) \Big|_{-\pi/a}^{+\pi/a}}{\sqrt{(E_{0n} - E)^2 - 4B_n^2}} = \\
& = A \cdot \left(\frac{V_0}{\pi} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{(E_{0n} - E)^2 - 4B_n^2}} \pi = 1 \quad . \quad (11.38)
\end{aligned}$$

A zatem

$$E = E_{0n} - \sqrt{4B_n^2 + A^2V_0^2} = E_{0n} - 2B_n \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{AV_0}{2B_n} \right)^2} \quad . \quad (11.39)$$

Energia nie zaburzonego stanu jest równa $(E_{0n} - 2B_n)$, a zatem energia odzpiętego zlokalizowanego poziomu $E < E_{0n} - 2B_n$.

Udowodnimy teraz, że funkcja falowa odpowiadająca stanowi zlokalizowanemu maleje wykładniczo z odległością od węzła, w którym znajduje się domieszka. Aby to udowodnić skorzystamy z tzw. *funkcji Wanniera*, które są dosyć dobrze zlokalizowanymi w przestrzeni funkcjami. Funkcję Wanniera zlokalizowaną na węźle o wektorze wodzącym \vec{R}_l określa wzór

$$W(\vec{r} - \vec{R}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (11.40)$$

lub odwrotnie

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{+i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} W(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad . \quad (11.41)$$

We wzorach (11.40) i (11.41) funkcje $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ są funkcjami Blocha.

Funkcje Wanniera tworzą zupełny i ortonormalny układ funkcji

$$\int W^*(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) W(\vec{r} - \vec{R}_l) dV = \delta_{ll'} \quad (11.42)$$

a zatem możemy dowolną funkcję falową Ψ możemy zapisać w postaci szeregu

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l'} C(\vec{R}_{l'}) W(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) \quad . \quad (11.43)$$

Mnożąc (11.43) przez $W^*(\vec{r} - \vec{R}_l)$ oraz całkując po \vec{r} i korzystając z ortonormalności funkcji Wanniera (11.43) znajdujemy

$$C(\vec{R}_l) = \int dV \cdot W^*(\vec{r} - \vec{R}_l) \Psi(\vec{r}) . \quad (11.44)$$

Wyrazimy teraz współczynniki $C(\vec{R}_l)$ przez współczynniki $c_{\vec{k}}$ rozwinięcia (11.27). W tym celu, korzystając z (11.41) zapiszmy wzór (11.26) w postaci

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \sum_{l'} e^{+i\vec{k} \cdot \vec{R}_{l'}} W(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) . \end{aligned} \quad (11.45)$$

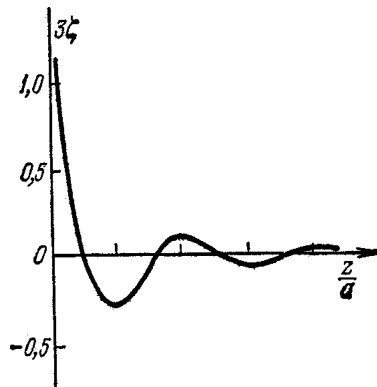
Podstawiając (11.45) do wzoru (11.44) i korzystając z ortonormalności funkcji Wanniera (11.43) otrzymujemy

$$C(\vec{R}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} c_{\vec{k}} . \quad (11.46)$$

Rozważmy znów przypadek "jednowymiarowego" kryształu w przybliżeniu elektronów silnie związanych. Podstawiając (11.42) i (11.35) do wzoru (11.46) i zamieniając sumę na całkę, otrzymujemy

$$C_n(\vec{R}_l) = D \cdot \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} e^{ik \cdot (la)} \frac{d(ka)}{F + \cos(ka)} . \quad (11.47)$$

gdzie $D = \psi_k^*(\vec{r}_0) \cdot \Psi(\vec{r}_0) (V_0 / 4B_n \pi)$ i $F = (E - E_{0n}) / 2B_n$. Tu uwzględniliśmy, że $R_l = la$.



Rys.11.2. Wykres funkcji $3\zeta(l)$.

Ponieważ

$$\begin{aligned} \zeta(l) &= \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\pi}^{+\pi} e^{ilx} \frac{dx}{F + \cos(x)} = \\ &= \frac{(\sqrt{F^2 - 1} - |F|)^l}{F^2 - 1} \end{aligned} \quad (11.48)$$

ze wzoru (11.47) otrzymujemy

$$C_n(\vec{R}_l) = D \cdot \zeta(l) . \quad (11.49)$$

Z rys.11.2 widać, że każda składowa rozwinięcia funkcji falowej na funkcje Wanniera maleje w miarę oddalania się od domieszki znajdującej się w jednowymiarowym kryształ w punkcie

$l = 0$. A zatem funkcja falowa stanu domieszkowego rzeczywiście opisuje stan zlokalizowany w punkcie, w którym znajduje się domieszka.

Oznaczając $sh(\gamma a) \equiv AV_0 / 2B_n$ i korzystając ze tożsamości $ch^2 x = 1 + sh^2 x$, wzór (11.48) możemy zapisać w postaci

$$\zeta(l) = \frac{\left(\sqrt{F^2 - 1} - |F|\right)^l}{F^2 - 1} = \frac{[sh(\gamma a) - ch(\gamma a)]^l}{sh^2(\gamma a)} = -\frac{e^{-\gamma a}}{sh^2(\gamma a)}. \quad (11.50)$$