

Wykład 6

Struktura pasmowa ciał stałych

Mimo powodzenia modelu gazu elektronów swobodnych w opisie zachowania elektronów w metalach, należy uznać, że ten model jest bardzo uproszczonym modelem do rzeczywistości. Model swobodnych elektronów nie jest w stanie wytłumaczyć podziału ciał na metali, półprzewodniki i izolatory, ponieważ nie uwzględnia oddziaływania elektronów z jonami sieci i między sobą. Dla uwzględnienia oddziaływań elektronów między sobą i z jonami sieci krystalicznej stosują szereg różnych przybliżeń.

Przybliżenia silnego i słabego wiązania

W *przybliżeniu silnego (albo ciasnego) wiązania* zakłada się, że energia wiązania elektronów w atomie jest znacznie większa od energii wiązania międzyatomowego. Wskutek tego elektrony są silnie zlokalizowane w sieci i w dużym stopniu zachowują własności, które miały w atomach swobodnych. Przybliżenie silnego wiązania dobrze opisuje zachowanie w ciałach stałych elektronów powłok wewnętrznych atomów. Elektrony powłok zewnętrznych są słabo związane z jądrami atomów i dla tych elektronów walencyjnych dobrym przybliżeniem jest *przybliżenie słabego wiązania*. W przybliżeniu słabego wiązania elektron jest traktowany jak prawie swobodny elektron poruszający się w słabym okresowym polu elektrycznym sieci krystalicznej.

Przybliżenie słabego wiązania

Z twierdzenia Blocha wiemy, że równanie Schrödingera z potencjałem periodycznym ma rozwiązanie w postaci funkcji Blocha

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (6.1)$$

Ponieważ

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} + ik_x e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}} \right) = \\ &= ik_x e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} + e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial^2 u_{\vec{k}}}{\partial x^2} - k_x^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}} + ik_x e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} =, \\ &= \left(\frac{\partial^2 u_{\vec{k}}}{\partial x^2} + 2ik_x \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} - k_x^2 u_{\vec{k}} \right) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \end{aligned}$$

po podstawieniu (6.1) do równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U(\vec{r})\psi = E\psi \quad (6.2)$$

otrzymujemy

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{\hbar}{m}\vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} + U(\vec{r})\right) \cdot u_{\vec{k}} = \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (6.3)$$

Równanie (6.3) na periodyczną część funkcji Blocha nosi w fizyce ciała stałego nazwę *równania kp*.

Łatwo sprawdzić, że funkcje Blocha (6.1) nie są funkcjami własnymi operatora pędu elektronu ($\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$). Istotnie

$$\hat{\vec{p}}\left(u_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}}\right) = -i\hbar\vec{\nabla}\left(u_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}}\right) = \hbar\vec{k}\left(u_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}}\right) - i\hbar\left(\vec{\nabla}u_{\vec{k}}\right) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \vec{p}\left(u_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}}\right) . \quad (6.4)$$

A zatem dla elektronu w stanie stacjonarnym pęd elektronu $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ nie jest dobrze określony. Wielkość $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ nazywa się *kwazipędem* (pędem krystalicznym). Przypomnimy, że w kryształach wektor falowy \vec{k} jest określony tylko z dokładnością do dowolnego wektora translacji sieci odwrotnej \vec{q} (z tego powodu właśnie powstała nazwa tej wielkości - kwazipęd).

Ponieważ funkcje $u_{\vec{k}}$ i $U(\vec{r})$ są funkcjami okresowymi możemy zapisać te funkcje w postaci szeregów Fouriera

$$u_{\vec{k}} = \sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} e^{i\vec{h}\vec{r}} , \quad (6.5)$$

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}} . \quad (6.6)$$

Tu wektory \vec{h} i \vec{g} są wektorami sieci odwrotnej kryształu.

Po podstawieniu tych szeregów do równania **kp** (6.3) otrzymujemy

$$\sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} h^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{h} \right) \cdot e^{i\vec{h}\vec{r}} + \sum_{\vec{h}', \vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}'} e^{i(\vec{h}' + \vec{g})\vec{r}} = \sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left(E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \cdot e^{i\vec{h}\vec{r}} . \quad (6.7)$$

Podstawmy w drugiej sumie $\vec{h} = \vec{h}' + \vec{g}$, zatem

$$\sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} h^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{h} \right) e^{i\vec{h}\vec{r}} + \sum_{\vec{h}, \vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} e^{i\vec{h}\vec{r}} = \sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left(E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) e^{i\vec{h}\vec{r}} . \quad (6.8)$$

Porównując czynniki odpowiadające tym samym składowym fourierowskim mamy

$$b_{\vec{h}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} h^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{h} \right) + \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} = b_{\vec{h}} \left(E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) , \quad (6.9)$$

albo

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{h} + \vec{k})^2 b_{\vec{h}} + \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} = E_{\vec{k}} b_{\vec{h}} . \quad (6.10)$$

Oznaczając

$$E_{\vec{k}+\vec{h}}^S = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{h} + \vec{k})^2 , \quad (6.11)$$

zapiszmy wzór (6.10) w postaci

$$(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0) b_{\vec{h}} - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} = 0 . \quad (6.12)$$

Rozwiązanie równania (6.12) będziemy szukać korzystając z rachunku zaburzeń

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} + \dots , \quad (6.13a)$$

$$b_{\vec{h}} = b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)} + b_{\vec{h}}^{(2)} + \dots . \quad (6.13b)$$

W przybliżeniu zerowym ($U_{\vec{g}} = 0$) mamy do czynienia z elektronem swobodnym i wtedy z równania (6.12) otrzymujemy

$$(E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S) \cdot b_{\vec{h}}^{(0)} = 0 . \quad (6.14)$$

Skąd

$$E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k}}^S = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad (6.15)$$

$$b_0^{(0)} = 1, b_{\vec{h}}^{(0)} = 0, \quad \vec{h} \neq 0, \quad (6.16)$$

albo

$$b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} = \delta_{\vec{h}\vec{g}}. \quad (6.17)$$

W pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń równanie (6.12) przyjmuje postać

$$\left(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0\right) \left(b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)}\right) - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} = 0. \quad (6.18)$$

Biorąc pod uwagę (6.17) możemy zapisać

$$\sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} = \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} \delta_{\vec{h}\vec{g}} = U_{\vec{h}}. \quad (6.19)$$

A zatem

$$\left(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0\right) \left(b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)}\right) - U_{\vec{h}} = 0. \quad (6.20)$$

Dla $\vec{h} = 0$ ze wzoru (6.20) mamy

$$\left(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}}^S - U_0\right) \left(b_0^{(0)} + b_0^{(1)}\right) = 0. \quad (6.21)$$

Skąd

$$E_{\vec{k}}^{(1)} = E_{\vec{k}}^S + U_0 - E_{\vec{k}}^{(0)} \equiv U_0. \quad (6.22)$$

Dla $\vec{h} \neq 0$, z uwzględnieniem wzorów (6.16) i (6.22), ze wzoru (6.19) otrzymujemy

$$\left(E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S\right) \cdot b_{\vec{h}}^{(1)} - U_{\vec{h}} = 0. \quad (6.23)$$

Skąd

$$b_{\vec{h}}^{(1)} = \frac{U_{\vec{h}}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S}. \quad (6.24)$$

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń zostawiamy w równaniu (6.12) wyrazy co najwyżej drugiego rzędu względem zaburzenia

$$\left(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0\right) \left(b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)} + b_{\vec{h}}^{(2)}\right) - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} \left(b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} + b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)}\right) = 0. \quad (6.25)$$

Po pominięciu czynników wyższego rzędu względem zaburzenia niż 2 otrzymujemy

$$\left(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0\right)\left(b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)}\right) + E_{\vec{k}}^{(2)}b_{\vec{h}}^{(0)} - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}}\left(b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} + b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)}\right) = 0 \quad (6.26)$$

Biorąc pod uwagę wzór (6.18) ze wzoru (6.26) znajdujemy

$$E_{\vec{k}}^{(2)}b_{\vec{h}}^{(0)} - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}}b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)} = 0 \quad (6.27)$$

Uwzględniając (6.16) i (6.24) otrzymujemy

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}}b_{-\vec{g}}^{(1)} = \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{U_{\vec{g}}U_{-\vec{g}}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{g}}^{(0)}} \quad (6.28)$$

Korzystając z wyrażenia $E_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ mamy

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{U_{\vec{g}}U_{-\vec{g}}}{g^2 - 2\vec{g}\vec{k}} \quad (6.29)$$

A zatem w drugim rzędzie rachunku zaburzeń otrzymaliśmy następujący wzór na widmo energetyczne elektronu poruszającego w potencjale okresowym

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{U_{\vec{g}}U_{-\vec{g}}}{g^2 + 2\vec{g}\vec{k}} \quad (6.30)$$

Tu w ostatnim wyrażeniu dokonaliśmy zamiany wskaźnika $-\vec{g}$ na \vec{g} .

Otrzymany wzór (5.30) jest słuszny, jeżeli wektory falowe \vec{k} nie są zbyt bliskie granicom strefy Brillouina. Gdy wektor \vec{k} zbliża się do granicy strefy Brillouina wówczas $E_{\vec{k}}^{(0)}$ zbliża się do $E_{\vec{k}-\vec{g}}^{(0)}$ i mianownik we wzorze (6.28) dąży do zera. Ze wzoru (6.30) wynika, że mianownik w tym wzorze jest równy zero jeżeli

$$\vec{g} \cdot \vec{k} = -\frac{1}{2}g^2 \quad (6.31a)$$

Warunek (6.31a) nosi nazwę *warunku Bragga*. Warunek Bragga możemy również zapisać w postaci

$$k^2 = (\vec{k} + \vec{g})^2 . \quad (6.31b)$$

W przypadku spełnienia warunku Bragga $E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k}-\vec{g}}^{(0)}$, a więc mamy do czynienia ze zjawiskiem zwyrodnienia (zdegenerowania) poziomów energetycznych. W tym przypadku nie możemy stosować wzoru (6.30), a musimy korzystać z rachunku zaburzeń dla stanów zdegenerowanych. Zachowując w równaniu (6.12) tylko wyrazy z $\vec{h} = 0$ i $\vec{h} = \vec{g}'$, gdzie wektor falowy \vec{g}' spełnia warunek Bragga (6.31) otrzymujemy następujący układ równań

$$(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}^S - U_0)b_0 - U_{\vec{g}'}b_{\vec{g}'} = 0 , \quad (6.32a)$$

$$-U_{\vec{g}'}b_0 + (E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{g}'}^S - U_0)b_{\vec{g}'} = 0 . \quad (6.32b)$$

Układ równań (6.32) ma niezerowe rozwiązanie jeżeli

$$\begin{vmatrix} E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - U_0 & -U_{\vec{g}'} \\ -U_{\vec{g}'} & E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g}')^2}{2m} - U_0 \end{vmatrix} = 0 ,$$

a stąd

$$\begin{aligned} \left((E_{\vec{k}} - U_0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \left((E_{\vec{k}} - U_0) - \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g}')^2}{2m} \right) - U_{\vec{g}'}^2 &= \\ = (E_{\vec{k}} - U_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m})^2 - U_{\vec{g}'}^2 &= 0 \end{aligned} \quad (6.33)$$

Tu uwzględniliśmy, że wektor \vec{g}' spełnia warunek Bragga (6.31b).

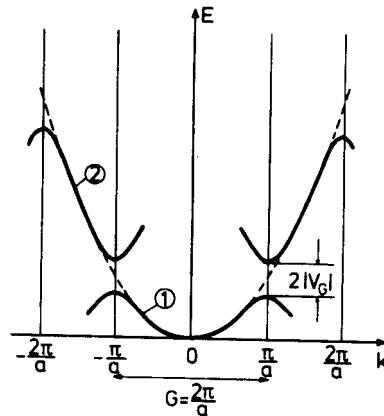
Rozwiązanie równania (6.33) ma postać

$$E_{\vec{k}} = U_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm U_{\vec{g}'} . \quad (6.34)$$

Otrzymaliśmy dwa rozwiązania na granice strefy Brillouina. A zatem w odróżnieniu od elektronów swobodnych na granice strefy Brillouina dla elektronu poruszającego się w polu

krystalicznym pojawia się przerwa energetyczna $2U_{\vec{g}'}$ (rys.6.1). Stosunek współczynników b_0 i $b_{\vec{g}'}$ znajdziemy z równań (6.12)

$$\frac{b_{\vec{g}'}}{b_0} = \frac{E_{\vec{k}} - U_0 - (\hbar^2 k^2 / 2m)}{U_{\vec{g}'}} = \pm 1, \quad (6.35)$$



Rys.6.1. Rozszczepienie parabol energii elektronów na granice strefy Brillouina

W przypadku sieci jednowymiarowej punktom granicznym pierwszej strefy Brillouina odpowiadają liczby falowe $\pm\pi/a$. A zatem na drancie strefy Brillouina mamy dwa rozwiązania (patrz zadanie 6.3)

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \exp(i\pi \cdot x/a) \pm \exp(-i\pi \cdot x/a) \propto \begin{cases} \cos(\pi \cdot x/a) \\ \sin(\pi \cdot x/a) \end{cases}, \quad (6.36)$$

Są to, jak widać ze wzoru (6.36), fale stojące.

Model silnego wiązania powstawania pasm energetycznych

Zilustrujemy teraz jak w modelu silnego wiązania powstają pasma energetyczne. W przypadku silnego wiązania, gdy energia kinetyczna elektronów jest znacznie mniejsza niż energia potencjalna oddziaływania elektronów z polem jąder, elektrony w dużym stopniu

zachowują własności, które miały w atomach swobodnych. W tym przypadku jest oczywistym spróbować poszukać własnych funkcji elektronów $\psi_i(\vec{r})$ w postaci liniowej kombinacji atomowych funkcji elektronów (metod LCAO)

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (6.37)$$

Tu $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$ jest funkcja własna Hamiltonianu H_0 atomu swobodnego, znajdującego się w węźle sieci, określonym wektorem \vec{R}_n

$$H_0 \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_i \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (6.38)$$

Przypuśćmy teraz, że Hamiltonian elektronu w kryształach możemy zapisać w postaci (przybliżenie jednoelektronowe)

$$H = H_0 + V(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (6.39)$$

Tu wyraz $V(\vec{r} - \vec{R}_n)$ opisuje zaburzenie, które powstaje wskutek oddziaływania elektronu z pozostałymi atomami sieci krystalicznej. Energię elektronu w kryształach znajdziemy jako średnią wartość Hamiltonianu (6.39)

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} . \quad (6.40)$$

Obliczymy najpierw mianownik w (6.40)

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | \varphi_{im} \rangle \approx N . \quad (6.41)$$

Tu zakładaliśmy, że $\langle \varphi_{in} | \varphi_{im} \rangle \approx \delta_{nm}$.

W podobny sposób dla licznika w (6.40) mamy

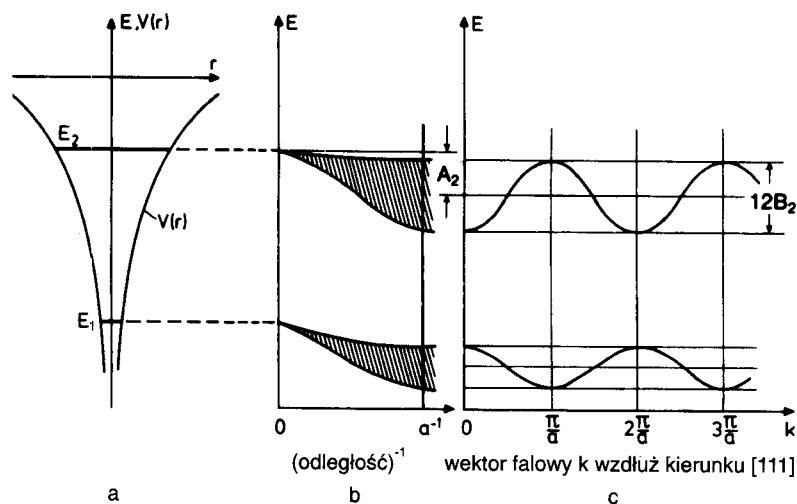
$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | H | \varphi_{im} \rangle \\ &= NE_i + \sum_n \langle \varphi_{in} | V | \varphi_{in} \rangle + \sum_{n \neq m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | V | \varphi_{im} \rangle . \end{aligned} \quad (6.42)$$

Wskutek symetrii translacyjnej element macierzowy $A_i = -\langle \varphi_{in} | V | \varphi_{in} \rangle$ nie zależy od n . Jeżeli w ostatnim członie w (6.42) rozważmy tylko najbliższe sąsiedzi i przypuścimy, że dla najbliższych sąsiadów $B_i = -\langle \varphi_{in} | V | \varphi_{im} \rangle$ ($n \neq m$), to wzór (6.42) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | H | \varphi_{im} \rangle \\ &= N [E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_i)}] \end{aligned} \quad (6.43)$$

Suma po m zawiera tylko te wartości, dla których \vec{R}_m opisuje najbliższych sąsiadów węzła określonego wektorem \vec{R}_n . We wzorze (6.43) wielkości A_i i B_i są dodatnie, ponieważ funkcja potencjalna V dla sił przyciągania jest funkcją ujemną. Po podstawieniu (6.41) i (6.43) do wzoru (6.40) otrzymujemy

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_i)} \quad (6.44)$$



Rys. 6.2.. Powstawanie pasm w modelu silnego wiązania

Jeżeli rozważmy prostą sieć regularną dla której

$$\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a) ,$$

to ze wzoru (6.44) otrzymujemy

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 2B_i(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) . \quad (6.45)$$

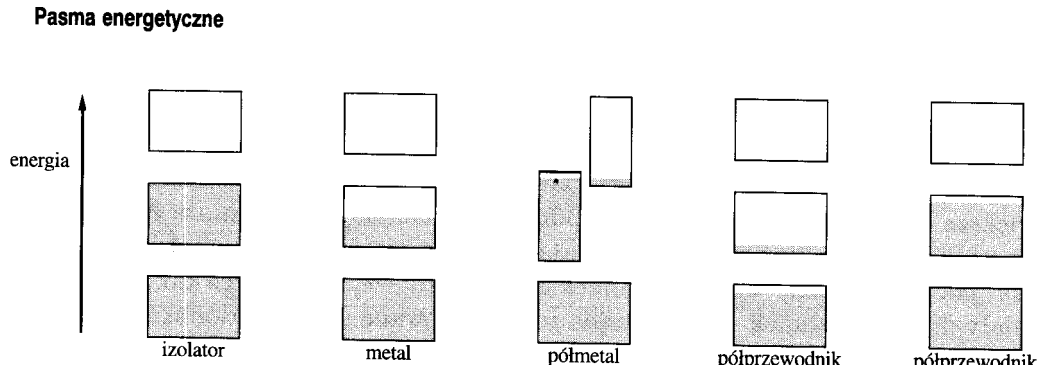
We wzorze (6.44) wielkości A_i i B_i zależą wprost proporcjonalnie od przekrywania pomiędzy funkcjami falowymi sąsiadujących atomów. A zatem, szerokość pasma energetycznego rośnie ze wzrostem przekrywania pomiędzy odpowiednimi funkcjami falowymi sąsiadujących atomów. Ze wzoru (6.45) widzimy, że w trakcie tworzenia kryształu, kiedy atomy zbliżają się do siebie, poziom atomowy E_i staje się pasmem energetycznym. Środek pasma jest obniżony o A_i w stosunku do E_i , a szerokość pasma energetycznego wynosi $12B_i$ (rys.6.2).

Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Oddziaływania między N atomami jednego rodzaju w kryształach powodują, że poziom energetyczny E_i swobodnego atomu rozszczepi się na N stanów. Stany te tworzą kwaziciągłe pasmo, które, jeśli wziąć pod uwagę degenerację spinową, mogą zostać obsadzone przez $2N$ elektronów. Prawdopodobieństwo obsadzenia poszczególnych stanów jest określone rozkładem Fermiego – Diraca. W zależności od tego, gdzie znajduje się poziom Fermiego, wszystkie ciała stałe można podzielić na *przewodniki, izolatory i półprzewodniki*.

Rozważmy dwa pasma ciała stałego (rys.6.3). Pasma dolne jest zbudowane z elektronów znajdujących się na zewnętrznych – walencyjnych powłokach atomów. To pasmo nazywa się *pasmem walencyjnym*. Pasma leżące powyżej pasma walencyjnego nazywamy *pasmem przewodnictwa*.

Oznaczmy górną wartość energii pasma walencyjnego przez E_V , a dolną wartość energii pasma przewodnictwa oznaczmy przez E_C . Jeżeli poziom Fermiego leży w paśmie walencyjnym ($E_V > E_F$), to ciało stałe jest *przewodnikiem*. Zewnętrzne pole elektryczne wywołuje przejścia elektronów na swobodne poziome energetyczne powyżej energii Fermiego i w ciele będzie płynął prąd. Jeżeli poziom Fermiego leży w paśmie wzbronionym ($E_C > E_F > E_V$), a pasmo walencyjne jest wypełnione, to mamy do czynienia z *izolatorem*. Bez wzbudzenia zewnętrznego (ogrzewanie próbki, napromieniowanie, wprowadzenie domieszek i td.) izolator nie będzie przewodził prądu elektrycznego.



Rys. 6.3. Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Spośród przewodników i izolatorów szczególne miejsce zajmują półprzewodniki. Umownie przyjęto uważać za *półprzewodniki* substancję w których szerokość pasma wzbronionego jest mniejsza niż $\Delta E = E_C - E_V < 3eV$. Za izolatory uważa się substancję w których szerokość pasma wzbronionego jest większa od $3eV$.

Masa efektywna elektronu

Już mówiliśmy, że w kryształach stan elektronu opisuje funkcja falowa. Ruch elektronu w kryształach jako cząstki określa prędkość grupowa \vec{v} fali elektronowej, która jest określona wzorem

$$\vec{v} = \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_x} \vec{e}_x + \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_y} \vec{e}_y + \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_z} \vec{e}_z = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_x} \vec{e}_x + \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_y} \vec{e}_y + \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_z} \vec{e}_z \right]. \quad (6.46)$$

Tu $E(\vec{k})$ - zależność energii elektronu od wektora falowego \vec{k} . Ze wzoru (6.46) wynika, że

$$v_i \equiv \frac{\partial r_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_i} \quad (i = x, y, z). \quad (6.47)$$

Ze wzoru (6.47) otrzymujemy

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial r_i}. \quad (6.48)$$

Przypuśćmy teraz, że na elektron działa siła zewnętrzna \vec{F} (to może być na przykład pole elektryczne), która powoduje przesunięcie elektronu o $d\vec{r}$. Zmiana energii elektronu jest równa pracy wykonanej przez siłę, tj.

$$dE = \vec{F} \cdot d\vec{r} . \quad (6.49)$$

Rozważając energię E jako funkcję \vec{r} łatwo znaleźć ze wzoru (6.49), że

$$F_i = \frac{\partial E}{\partial r_i} . \quad (6.50)$$

Porównując (6.48) i (6.50) widzimy, że

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} F_i . \quad (6.51)$$

Korzystając ze wzoru (6.47) znajdziemy teraz pochodną po czasie składowej v_i prędkości grupowej elektronu

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial k_j}{\partial t} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \equiv \sum_j \frac{1}{m_{ij}^*} F_j \quad (i = x, y, z) , \quad (6.52)$$

gdzie

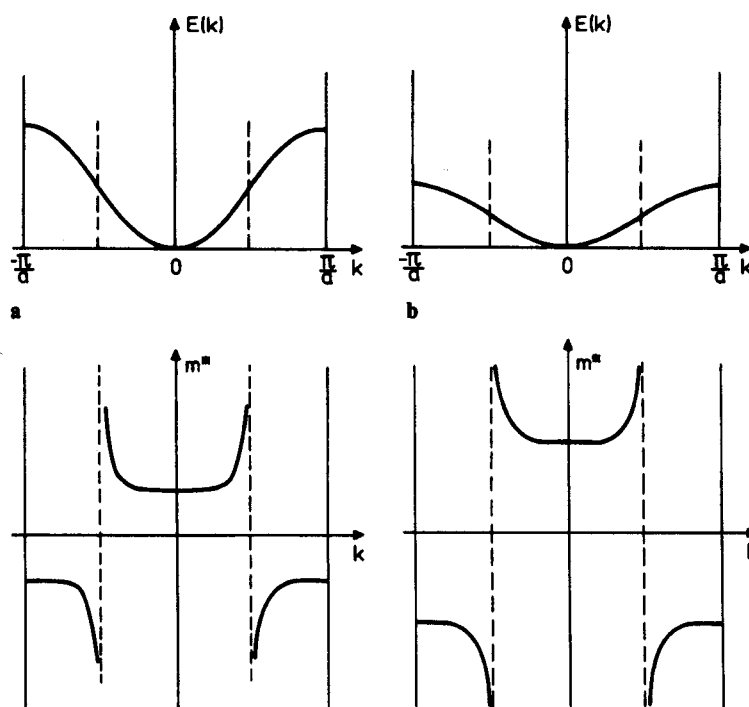
$$m_{ij}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E(\vec{k}) / \partial k_i \partial k_j} \quad (6.53)$$

nazywa się *tensorem masy efektywnej*. Tensor masy efektywnej jest symetrycznym tensorem, a zatem może być sprowadzony do osi głównych tensora. W układzie osi głównych $m_{ij}^* = m_i^* \delta_{ij}$, a zatem ze wzoru (6.52) otrzymujemy

$$\dot{v}_i = \frac{F_i}{m_i^*} . \quad (6.54)$$

Wzór (6.54), jak widać, pokrywa się z równaniem Newtona, a zatem wprowadzenie pojęcia masy efektywnej umożliwia korzystanie ze zwykłych wzorów, określających ruch elektronu swobodnego, zamieniając w tych wzorach masę na masę efektywną. Masa

efektywna może być jak dodatnia, tak i ujemna (rys.6.4). Gdy $m^* < 0$ (górną część pasma energetycznego) elektron porusza się tak jakby miał ładunek dodatni.



Rys.6.4. Zależność masy efektywnej elektronu od k

Znak i wartość masy efektywnej elektronu można zmierzyć, wykorzystując w tym celu zjawisko *rezonansu cyklotronowego*. W polu magnetycznym o indukcji \vec{B} ładunki elektryczne poruszają się po linii śrubowej, której oś jest równoległa do wektora \vec{B} . Rola siły dośrodkowej odgrywa tutaj siła Lorentza $|\vec{F}| = qBv = qB\omega \cdot r$ (gdzie r - promień zwoju linii śrubowej, v - wartość składowej prędkości ładunku q , prostopadłej do wektora \vec{B}). Przyrównując siłę Lorentza do siły dośrodkowej ($m^*\omega^2 r$) otrzymujemy na *częstotliwość cyklotronową* wzór

$$\nu_c = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{qB}{2\pi m^*} . \quad (6.55)$$

Jeżeli teraz na kryształ w kierunku prostopadłym do \vec{B} skierować kołowo spolaryzowaną falę elektromagnetyczną, to dla częstości $\nu = \nu_c$ następuję rezonansowe pochłanianie energii fali – *rezonans cyklotronowy*. Różnica w zachowaniu ujemnych i dodatnich ładunków polega na tym, że będą one wirować w przeciwnych kierunkach. Znając ν_c i B łatwo obliczyć (q/m^*).

Zadania do Wykładu 6

6.1. Korzystając z równania **kp** rozważyć ruch elektronu w jednowymiarowej sieci krystalicznej, w polu potencjalnym w kształcie funkcji delta:

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{przy } -b \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{przy } 0 \leq x \leq a-b . \end{cases}$$

$$U(x+na) = U(x)$$

Model ten nosi nazwę modelu *Kroniga - Penneya*. Wykazać graficznie, że istnieją takie zakresy energii, którym nie odpowiadają żadne rzeczywiste wektory falowe.

6.2. Wykazać, że powstawanie przerwy energetycznej w przypadku gazu jednowymiarowego prawie swobodnych elektronów jest równoważne warunkowi odbicia Bragga fal elektronowych.

6.3. Udowodnić wzór (6.36).

6.4. Cząstka o masie m porusza się w polu potencjalnym $U = 2U_0 \cos(ax)$ ($0 \leq x \leq L$). Korzystając z rachunku zaburzeń wykazać, że: a) poprawki do energii elektronu określają wzory

$$E_k^{(1)} = \langle k|U|k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L 2U_0 \cos(ax) dx = 2U_0 \frac{\sin(aL)}{aL} ,$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k'|U|k \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} = -\frac{4m|U|^2}{\hbar^2 a^2} \frac{1}{1 - (2k/a)^2} ,$$

gdzie $|U|^2 = |\langle k \pm a|U|k \rangle|^2$;

b) poprawiona funkcja falowa ma postać

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k' | V | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \cdot \frac{1}{L} e^{ik'x} = \\ &= e^{ikx} \cdot \left[1 - \frac{4mU}{\hbar^2 a(a^2 - 4k^2)} (a \cdot \cos(ax) - ik \cdot \sin(ax)) \right] \end{aligned}$$

6.5. Wykazać, że w przybliżeniu ciasnego wiązania w kryształach o sieci regularnej przestrzennie centrowanej

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i + 8B_i [\cos(k_x a / 2) \cdot \cos(k_y a / 2) \cdot \cos(k_z a / 2)] .$$

6.6. Korzystając z wyników zadania (6.5) pokazać, że w pobliżu środka sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 8B_i + B_i a^2 k^2 .$$

6.7. Korzystając z wyników zadania (6.5) pokazać, że w pobliżu naroża sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 8B_i - B_i a^2 k^2 .$$

6.8. Wykazać, że w przybliżeniu ciasnego wiązania w kryształach o sieci regularnej powierzchniowo centrowanej

$$\begin{aligned} E_i(\vec{k}) &= E_i - A_i - 4B_i [\cos(k_x a / 2) \cdot \cos(k_y a / 2) + \\ &+ \cos(k_x a / 2) \cdot \cos(k_z a / 2) + \cos(k_y a / 2) \cdot \cos(k_z a / 2)] \end{aligned}$$

6.9. Korzystając z wyników zadania (6.8) pokazać, że w pobliżu środka sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 12B_i + B_i a^2 k^2 .$$

6.10. Korzystając z wyników zadania (6.8) pokazać, że w pobliżu naroża sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 12B_i - B_i a^2 k^2 .$$

6.11. Wykazać, że dla "jednowymiarowego" kryształu w przybliżeniu ciasnego wiązania

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 2B_i \cos(ka) .$$

6.12. Energia elektronu "jednowymiarowego" kryształu w przybliżeniu ciasnego wiązania jest określona wzorem (patrz zadanie 6.11)

$$E_i(k) = E_i - A_i - 2B_i \cos(ka) .$$

Znaleźć masę efektywną elektronu i prędkość elektronu w paśmie. Przedstawić wyniki graficznie.

6.13. W przybliżeniu ciasnego wiązania w kryształ o sieci regularnej przestrzennie centrowanej energia elektronu w pobliżu środka sieci Brillouina wynosi (patrz zadanie 6.6)

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 8B_i + B_i a^2 k^2 .$$

Znaleźć masę efektywną elektronu i prędkość elektronu w paśmie. Przedstawić wyniki graficznie.

6.14. Powierzchnię energetyczną elektronu określa wzór

$$E = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_{\perp}} + \frac{k_z^2}{2m_{\parallel}} \right) .$$

Wykazać, że w przypadku, gdy stałe pole magnetyczne o indukcji B jest skierowane wzdłuż kierunku $[100]$ częstość rezonansu cyklotronowego wynosi

$$\omega_c = \frac{eB}{\sqrt{m_{\perp} m_{\parallel}}} .$$