

PASMOWA STRUKTURA ELEKTRONOWA KRYSZTAŁÓW

Wstęp: **swobodny elektron**

Równanie Schrödingera w 3D

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

w jednym wymiarze (1D)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (11)$$

rozwiązanie $\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ikx}$ - tzw. **fala płaska**

gdzie Ω - długość odcinka (ogólnie objętość) na którym normujemy Ψ

$$k: \quad k = \sqrt{(2mE) / \hbar^2}$$

w 3D
$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

związek k z pędem: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

równanie (11) jest niezmiennicze wzgl. translacji o dowolny wektor \mathbf{a}

($\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{a}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} A$ - dalej jest f. własną H do tej samej energii)

zatem k - to nic innego jak wektor falowy

Najprostszym (najprymitywniejszym) modelem kryształu jest kryształ „bez atomów” – tzn. bez potencjału, $V_{\text{per}} = 0$,

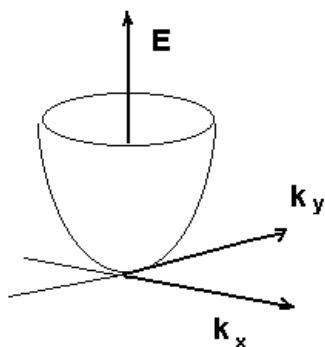
Jest to też najprostszy model metalu:
nieoddziałujące elektrony (niezależne) umieszczone i
uwięzione w objętości Ω

wówczas energia elektronu jest kwadratową funkcją k (parabola)

$$E_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

widmo energii jest zatem jednym „półnieskończonym” pasmem
zaczynającym się energią „0”

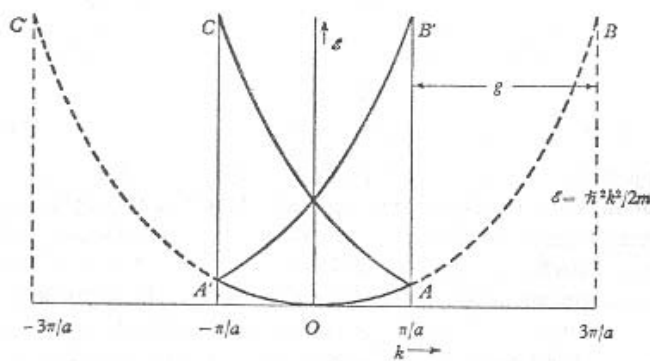
w **2D** mamy



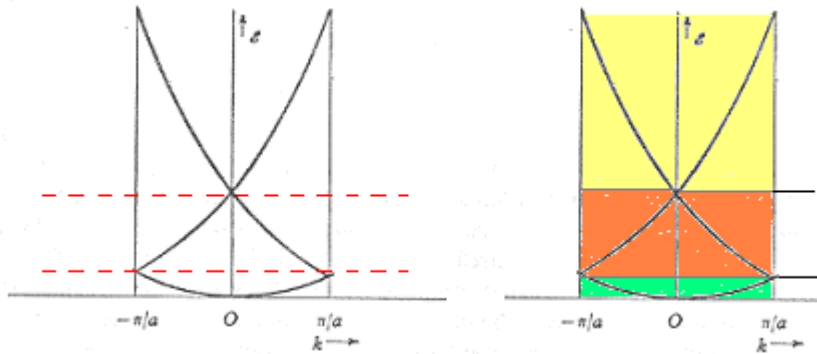
wróćmy do 1D

model „postej sieci” ale ze strukturą symetrii translacyjnej
(są węzły, ale bez potencjału jonów)

definiuje się strefy Brillouina i można mapować $k > \text{IBZ}$ do IBZ



wektory k z kolejnych stref Brillouina, zmapowane do IBZ „zaginają” gałęzie paraboli $E(k)$ i definiują **pasma**, które w takim modelu łączą się ze sobą w jedno continuum



Model prawie swobodnych elektronów (NFE)

Do obrazu elektronów swobodnych wprowadzamy **słabe zaburzenie w postaci periodycznego potencjału $V(r)$ - słabego**

Model NFE dobrze opisuje układy zawierające słabo związane elektrony (metale)

Z dokładnością do II rzędu rachunku zaburzeń

$$E(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0}$$

funkcja falowa jest dalej kombinacją liniową fal płaskich

(przypomnijmy, że dla stanu o najniższej energii, poprawka w II-gim rzędzie jest ujemna)

potencjał, jako funkcję periodyczną r można rozwinąć Fourierowsko w bazie fal płaskich opartych o wektory sieci odwrotnej g

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (\text{X})$$

(problem: trzeba znać V_g lub umieć je przybliżyć)
zatem

$$\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$$

$\neq 0$ tylko dla $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \mathbf{g}$

więc

$$E(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 + V_0 + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0}$$

ale dla \mathbf{k} , dla których mamy degenerację trzeba stosować pierwszy rząd RZ dla stanów zdegenerowanych – mianownik energetyczny znika....

sytuacja taka ma miejsce dla \mathbf{k} na granicach stref, np.

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{G} \text{ i } \mathbf{k} = -\frac{1}{2} \mathbf{G}, \quad \mathbf{G} = \pi / a ;$$

\mathbf{G} to pierwszy $\neq 0$ wektor sieci odwrotnej

(dla \mathbf{k} i $-\mathbf{k}$, innych niż granice strefy nie ma degeneracji w II-gim rzędzie bo \mathbf{k} i $-\mathbf{k}$ nie różnią się o \mathbf{G})

wówczas dla \mathbf{k} blisko granicy strefy przybliżamy

$$\varphi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}}$$

działanie $H \varphi = E \varphi$, mnożenie z lewej przez $\exp(\dots)$ i scałkowanie

da układ równań algebr. na współczynniki $a_{\mathbf{k}}$, $a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ (5)

...ćwiczenia...

$$\begin{bmatrix} E_{\mathbf{k}}^0 - E(\mathbf{k}) & V_{\mathbf{G}} \\ V_{-\mathbf{G}} & E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - E(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{bmatrix} = 0$$

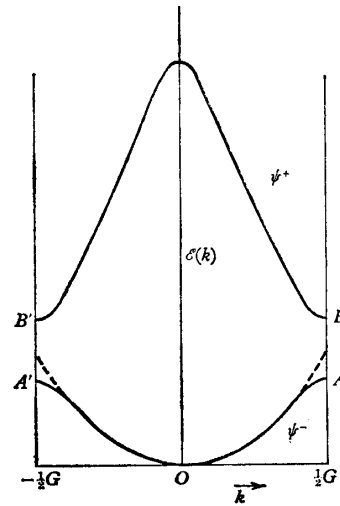
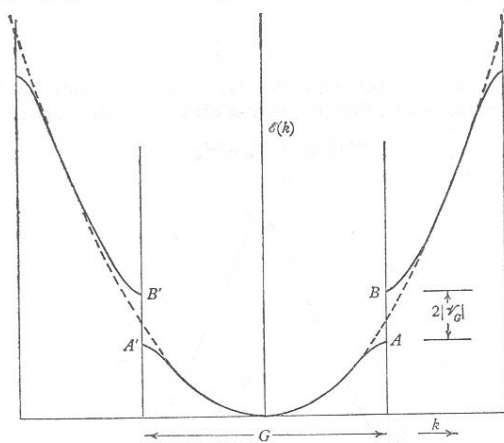
(położyłem $V_0 = 0$)

nietrywialne rozwiązanie - gdy wyznacznik znika - daje

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0)^2 + 4|V_{\mathbf{G}}|^2}$$

dla \mathbf{k} bardzo bliskich $\frac{1}{2}\mathbf{G}$

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{\frac{1}{2}\mathbf{G}}^0 \pm |V_{\mathbf{G}}|$$



- „ciągłe” pasmo (continuum) dla swobodnych elektronów ulega „rozcłonkowaniu” na szereg pasm rozdzielonych przerwami
- ze względu na tw. Blocha jednej wartości \mathbf{k} odpowiada nieskończenie wiele rozwiązań: numerujemy je „n” (pasma) - zmienia się tylko $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{u}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

Modele potencjałów periodycznych

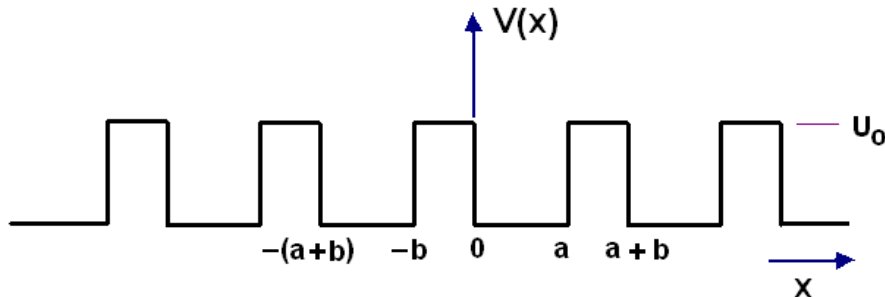
Gdy w (X) ograniczymy się tylko do 3 najmniejszych wektorów sieci odwrotnej: $0, \mathbf{g}, -\mathbf{g}$, to dostaniemy

$$V(x) = \sum_{0, \mathbf{g}, -\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}x} = V_0 + e^{i\mathbf{g}x} + e^{-i\mathbf{g}x} = V_0 + 2\cos(\mathbf{g}x)$$

V_0 - tylko stała przesuwająca skale energii

Model Kroniga-Penneya

Jednowymiarowy potencjał periodyczny zbudowany z prostokątnych studni / barier



równanie Schrödingera :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_{per} \right) \Psi(x) = E\Psi(x)$$

możemy rozwiązać zszycząc rozwiązania i ich pochodne w obszarach studni i barier (żądanie ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej na granicy studni / barier)

w przedziale studni ($0 - a$) $\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

gdzie $k = \sqrt{(2mE) / \hbar^2}$

w przedziale bariery ($-b - 0$) $\Psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$

gdzie $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E) / \hbar^2}$

dotatkowo żądamy Blochowskiej postaci funkcji falowej

tzn. po przesunięciu argumentu funkcji o $(a+b)$

funkcja nabiera fazy $e^{ik(a+b)}$

żądając ciągłości funkcji i pochodnej w punkcie „0” mamy

$$A + B = C + D$$

$$ik(A - B) = \kappa(C - D)$$

zatem ciągłość w a

$$Ae^{ika} + Be^{-ika} = (Ce^{-\kappa b} - De^{\kappa b})e^{ik(a+b)}$$

$$ik(Ae^{ika} - Be^{-ika}) = \kappa(Ce^{-\kappa b} - De^{\kappa b})e^{ik(a+b)}$$

te cztery równania mają rozwiązanie \Leftrightarrow znika wyznacznik, co daje równanie na możliwe energie E

(12)

$$\left[(\kappa - k^2) / 2\kappa k \right] \sinh \kappa b \sinh Ka + \cosh \kappa b \cosh ka = \cos k(a+b)$$

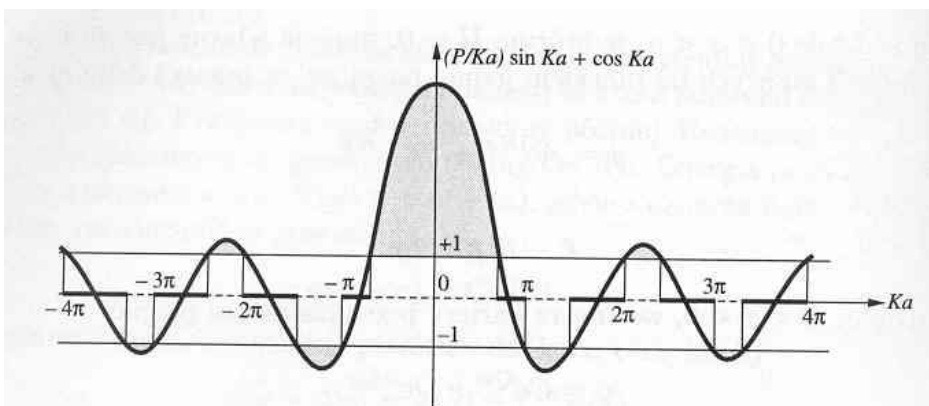
(pamiętamy, że k i κ zależą od E)

bez znacznej straty ogólności, żeby ułatwić sobie rozwiązanie, można przyjąć potencjał V_{per} w postaci sekwencji delt-Diraca

wówczas kładąc $b=0$ i $U_0 \rightarrow \infty$ i biorąc granicę skończonego $Q^2ba/2 = P$ dostajemy

$$(P / \kappa a) \sin ka + \cos ka = \cos ka$$

można to łatwo rozwiązać graficznie (C.Kittel, WFCS)



dozwolone wartości energii (obliczone z $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$)
odpowiadają tym k dla których funkcja z wykresu jest $|| < 1$

pozostałe obszary to przerwy energetyczne (C.Kittel, WFCS)

