

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Ciało stałe 4

Wydział Fizyki UW

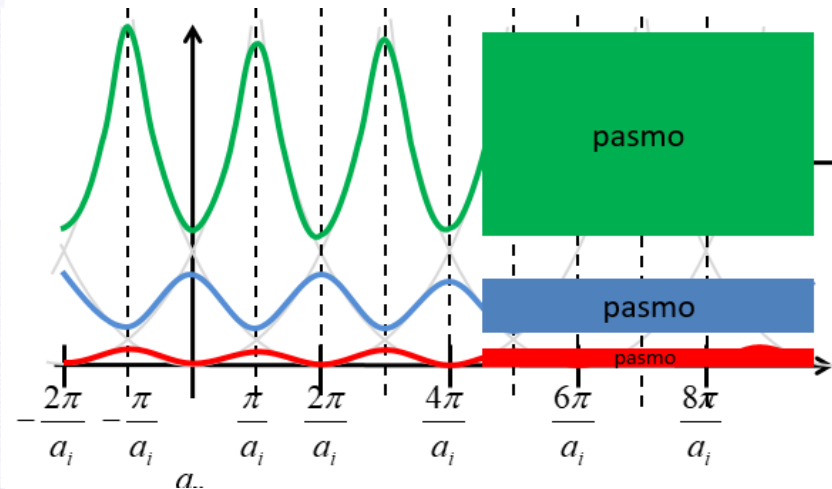
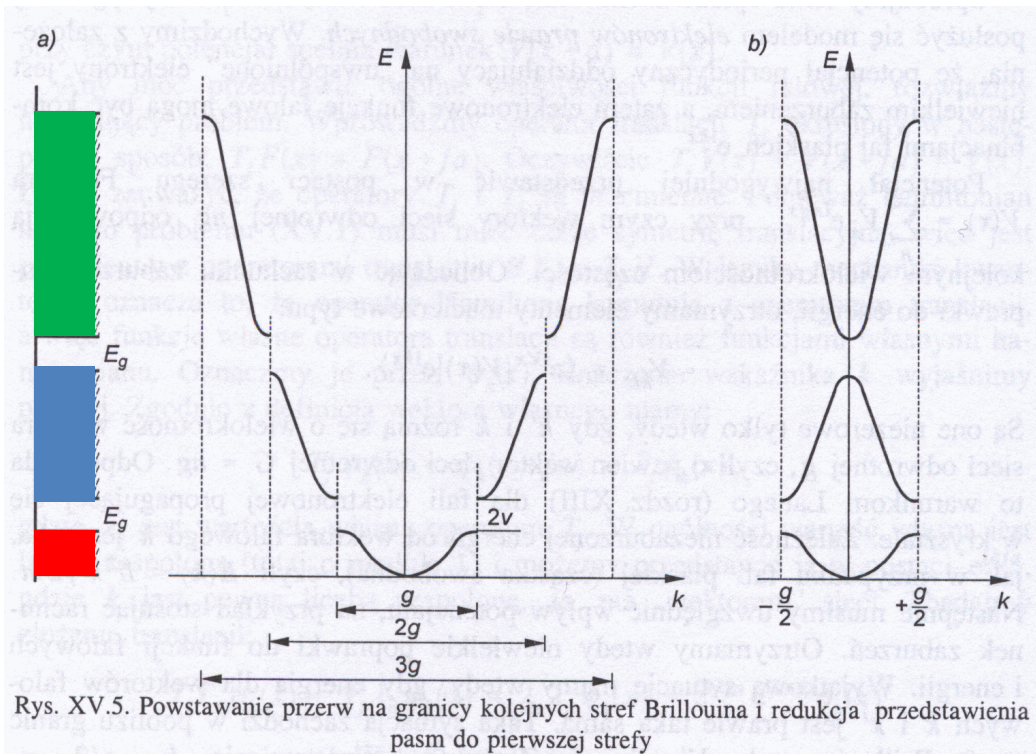
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Piotr.Fita@fuw.edu.pl

Nasz cel:

Twierdzenie Blocha

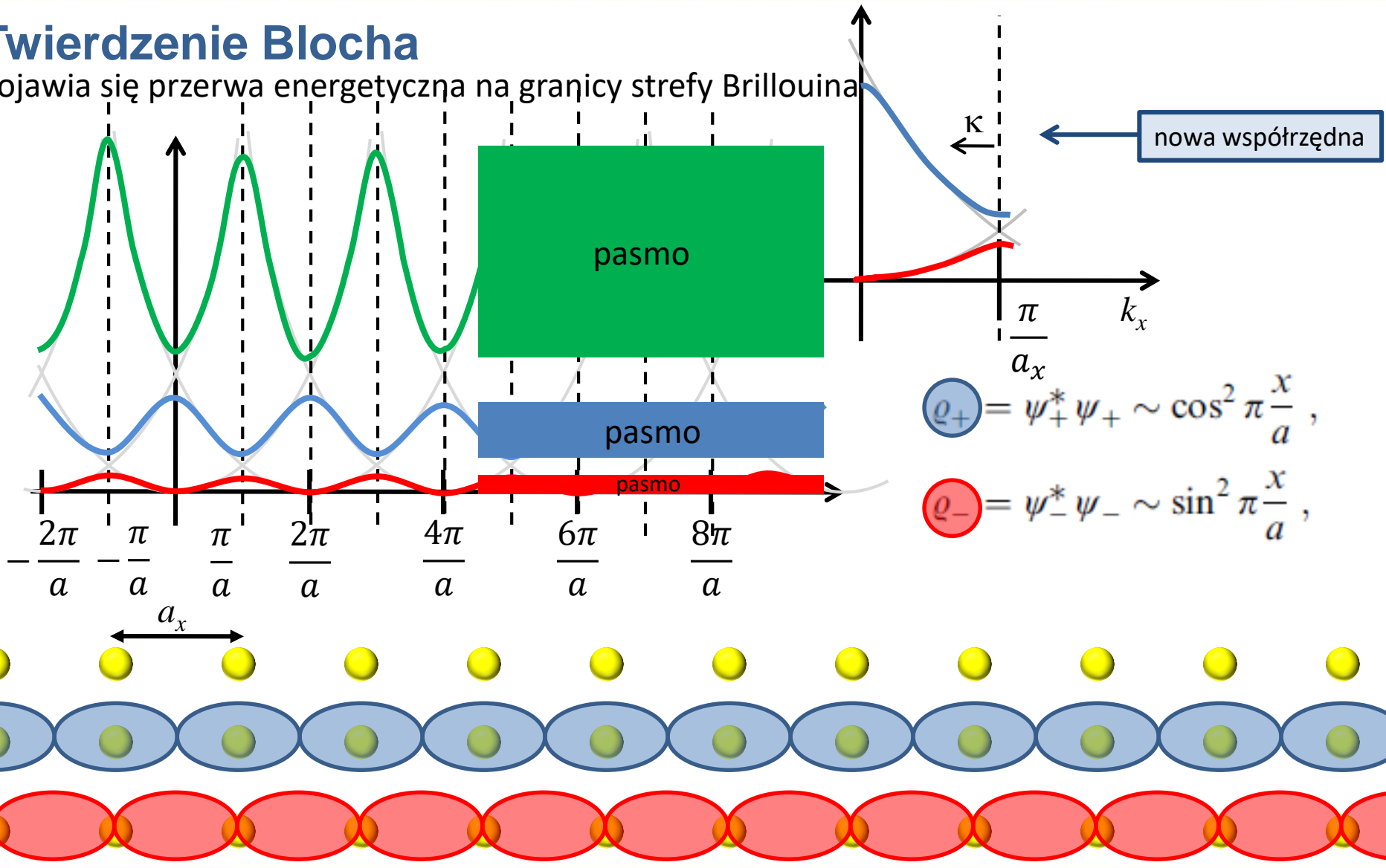
$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$



Podstawy modelu jednoelektronowego

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

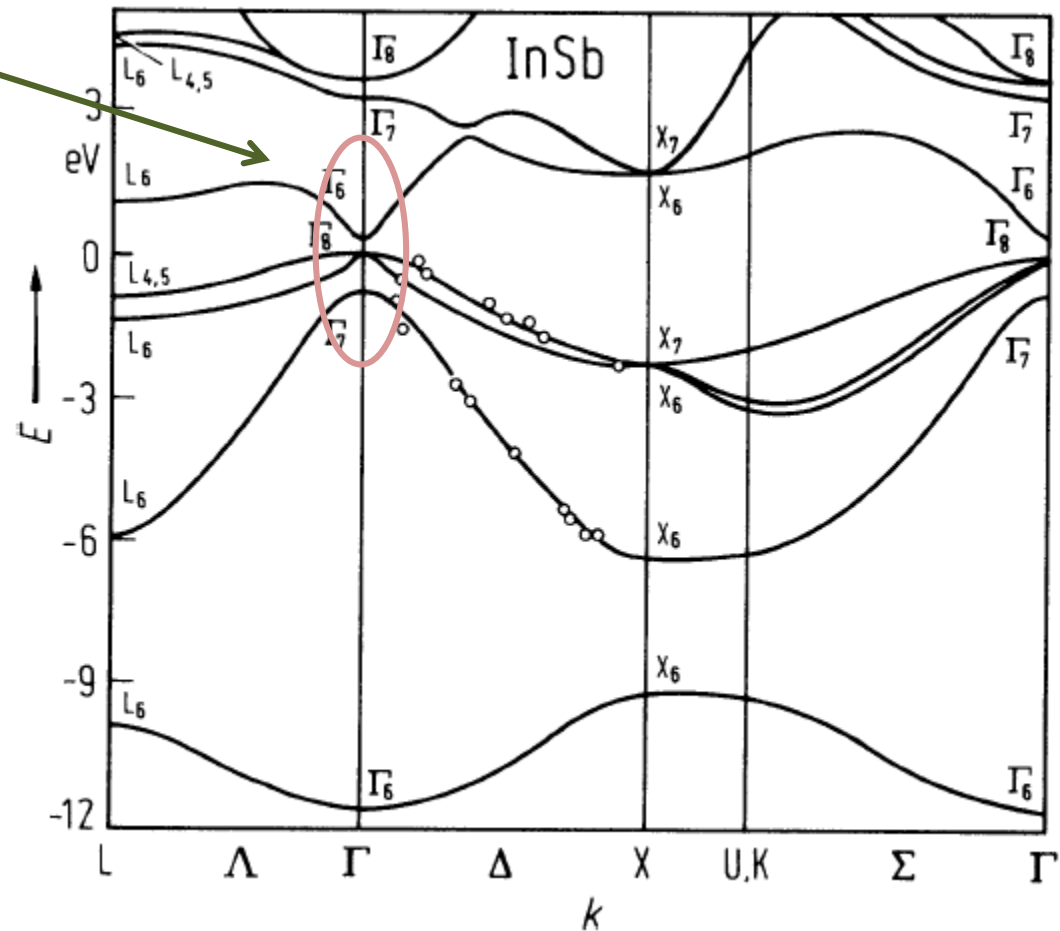


$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ \sim \cos^2 \pi \frac{x}{a},$$

$$\rho_- = \psi_-^* \psi_- \sim \sin^2 \pi \frac{x}{a},$$

Równanie kp – masa efektywna

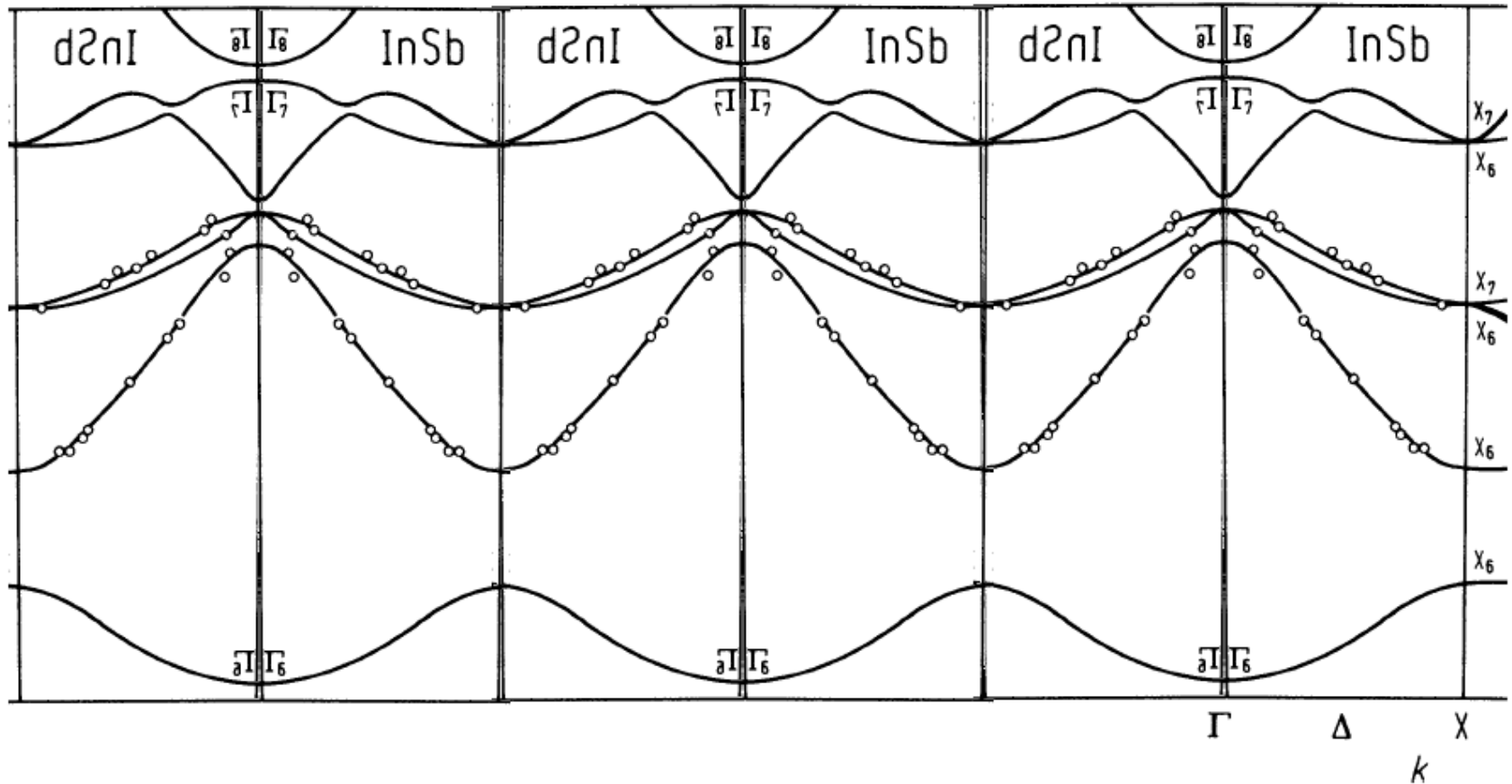
Blisko leżące pasma



Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

The electronic band structure



Expanding $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ near extremum, e.g. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

The electronic band structure

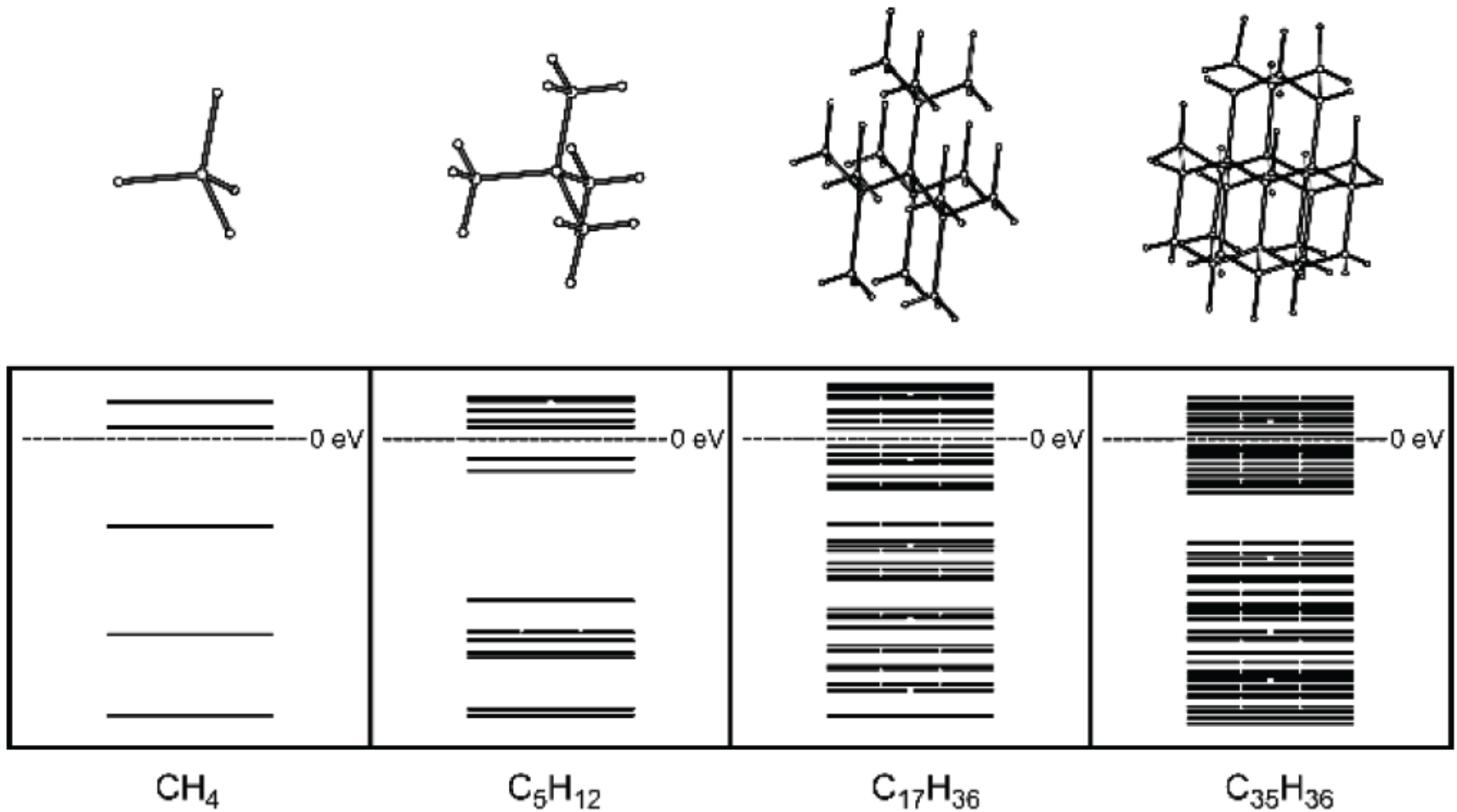


Fig. 2.3 Development of the diamond band gap

Tight-Binding Approximation

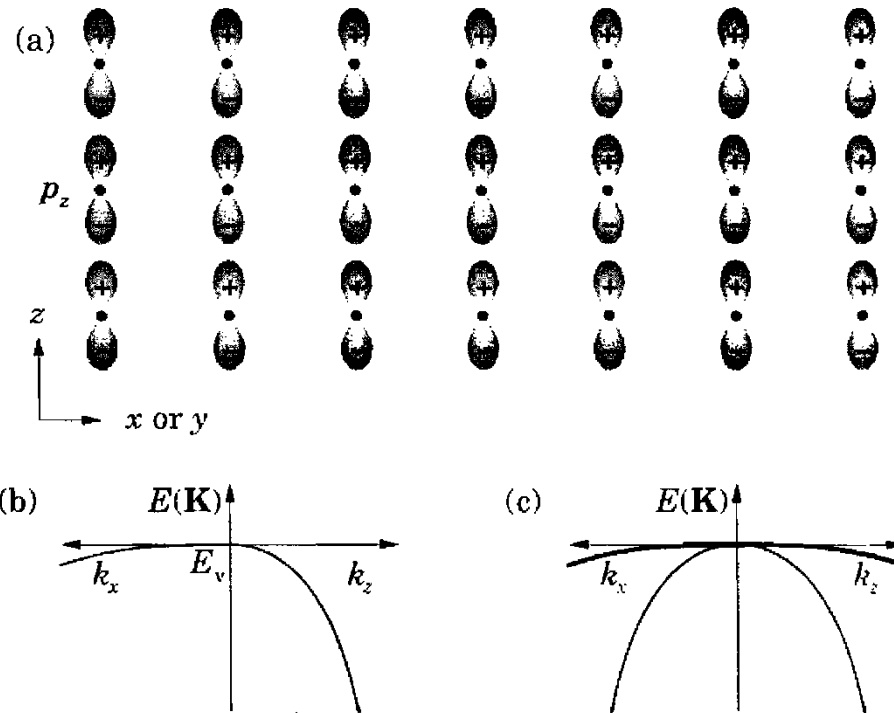


FIGURE 2.17. Valence bands constructed from p orbitals. (a) Lattice of p_z orbitals. (b) Band structure of the p_z orbitals only; the band is 'light' along k_z to the right and 'heavy' along k_x (or k_y) to the left. (c) Total bands from all three p orbitals, showing a doubly degenerate 'heavy' band and a single 'light' band.

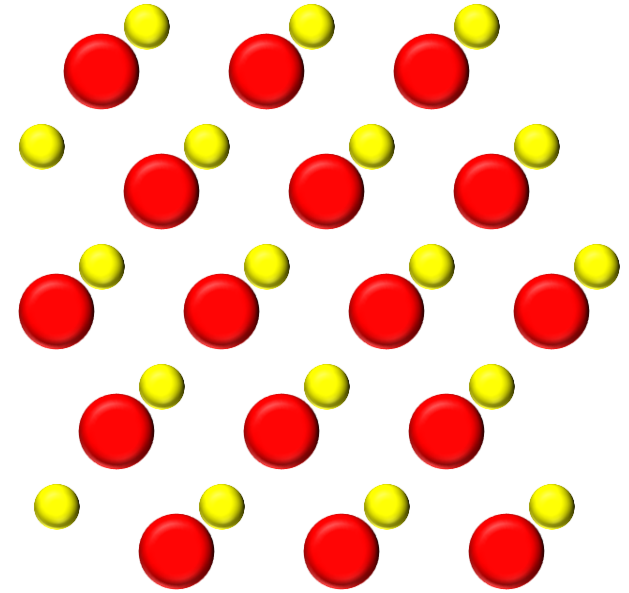
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

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

funkcja Blocha,
stan Blocha

amplituda Blocha,
obwiednia Blocha



Pokazaliśmy, że rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera w potencjale periodycznym ma postać modulowanej fali płaskiej o okresie sieci:

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

Wprowadziliśmy oznaczenie n dla różnych rozwiązań odpowiadających temu samemu \vec{k} (*indeks pasm*). Wektor \vec{k} należy wtedy do *pierwszej strefy Brillouina*.

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



"Mr. Osborne, may I be excused? My brain is full."



Równanie kp – masa efektywna

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

Wektor \vec{k} nie jest pędem (operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$)

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

Funkcja Blocha w równaniu Schrödingera:

$$\Delta\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \dots = \left(\Delta u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + 2i\vec{k}\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - \vec{k}^2 u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Po wstawieniu do równania i uproszczeniu przez $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ dostajemy równanie na $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

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

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

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

Równanie kp – masa efektywna

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

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

Jest to tzw. równanie kp wykorzystywane do obliczeń energii i funkcji falowych wokół pewnego znanego rozwiązania dla $\vec{k} = \vec{k}_0$.

Pełny hamiltonian

$$\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\hat{H}_{\vec{k}_0} + \hat{H}' \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

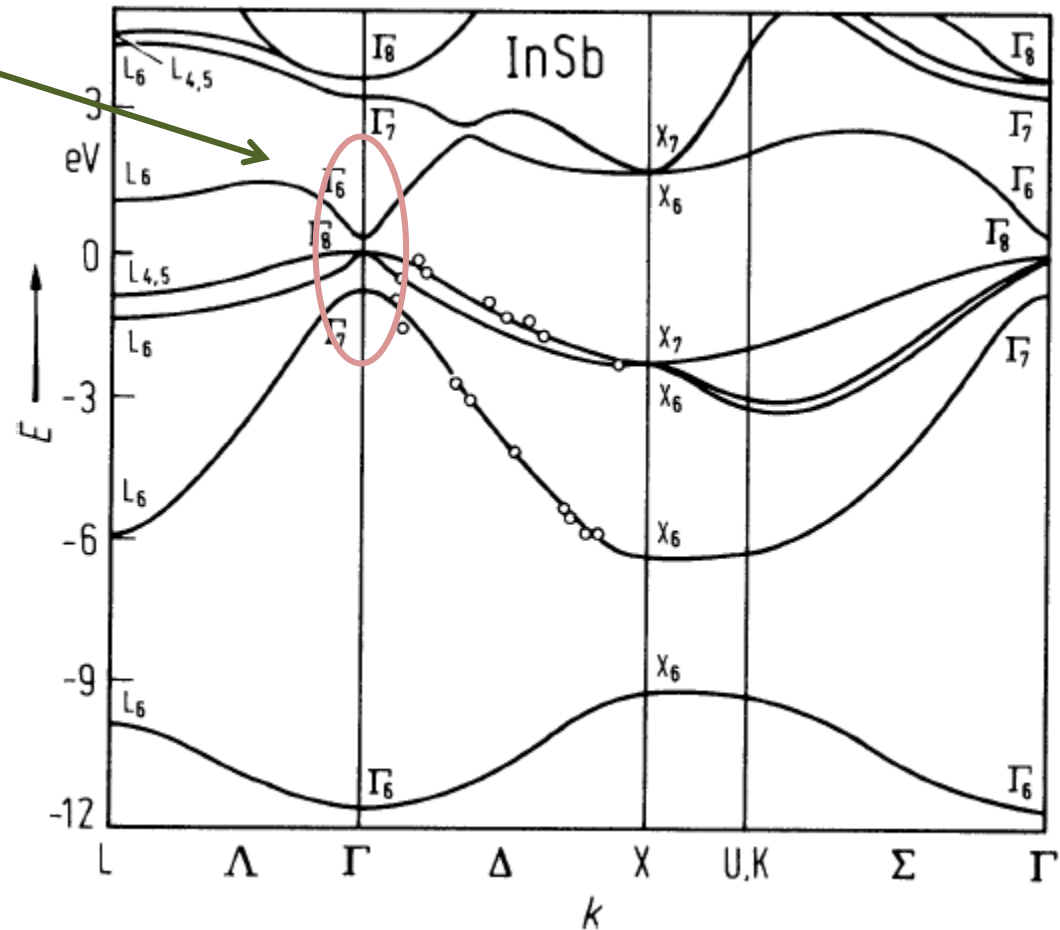
Zaburzenie:

$$\hat{H}' = \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \hat{p}$$

Funkcję $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ oraz energię $E_n(\vec{k})$ znajdujemy w rachunku zaburzeń

Równanie kp – masa efektywna

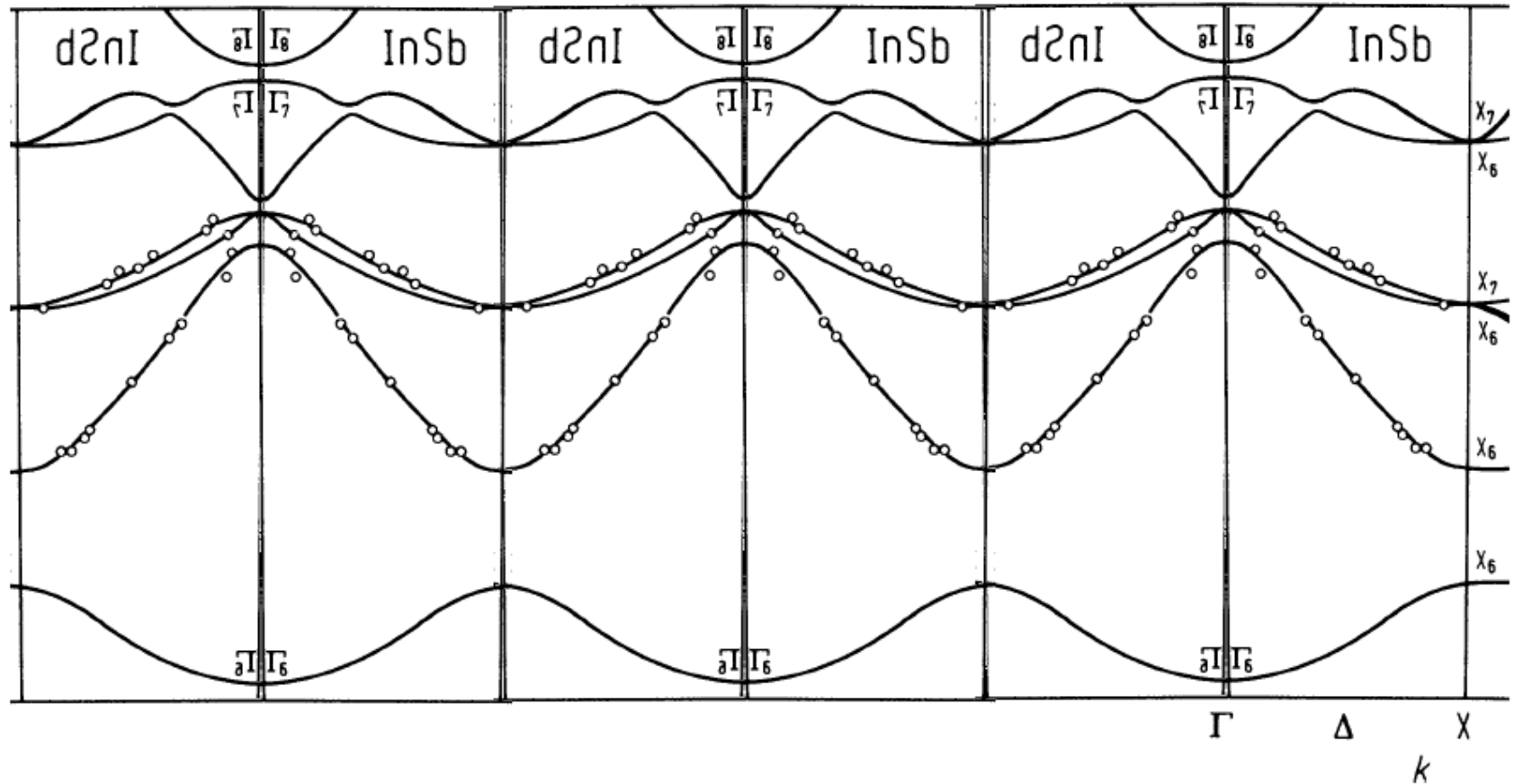
Blisko leżące pasma



Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

The electronic band structure



Expanding $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ near extremum, e.g. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

Równanie kp – masa efektywna

Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

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

Dla

$$H'_{nl} = \int u_{n,0}(\vec{r}) \hat{H}' u_{l,0}(\vec{r}) d^3r = -\frac{i\hbar}{m} \vec{k} \int u_{n,0}(\vec{r}) \nabla u_{l,0}(\vec{r}) d^3r = \sum_{i=1}^3 a_i k_i$$

Liniowe w \vec{k}

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 a_i k_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta_{ij} + b_{ij} \right) k_i k_j + \dots$$

W ekstremum człony liniowe znikają

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m^*} \right) \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2} + \dots$$

Równanie kp – masa efektywna

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m_{ij}^*} \right) \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2} + \dots$$

Wprowadzamy tzw. tensor odwrotności masy efektywnej:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2\hbar^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_i} u_{l,0} d^3r \cdot \int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_j} u_{l,0} d^3r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

Tensor jest symetryczny ($m_{ij} = m_{ji}$). Jeśli ekstremum energii jest w punkcie $\Gamma(\mathbf{k}=0)$ to powierzchnia stałej energii jest elipsoidą w przestrzeni \vec{k} , która po sprowadzeniu do osi głównych ma postać:

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

Gdzie m_i^* to masy efektywne w kierunku osi głównych.

Równanie kp – masa efektywna

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

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

Dla kryształu kubicznego:

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

W pobliżu ekstremum (np. punkt $\Gamma(\mathbf{k}=0)$) możemy ograniczyć się do przybliżenia parabolicznego – **pasmo paraboliczne**.

W ogólności w zależności energii od wektora falowego występują człony wyższego rzędu, które zostały zaniedbane (wyższe rzędy rachunku zaburzeń).

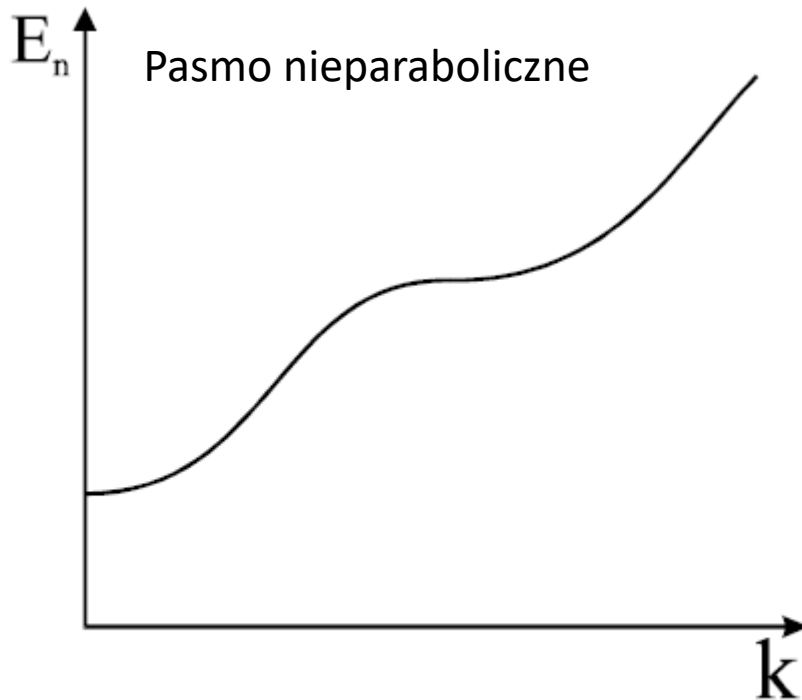
W ogólności energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego $\mathbf{k}=(k_1, k_2, k_3)$.

Powierzchnia stałej energii w ogólnym przypadku może mieć skomplikowany charakter, a jej kształt zależy od wszystkich pasm.

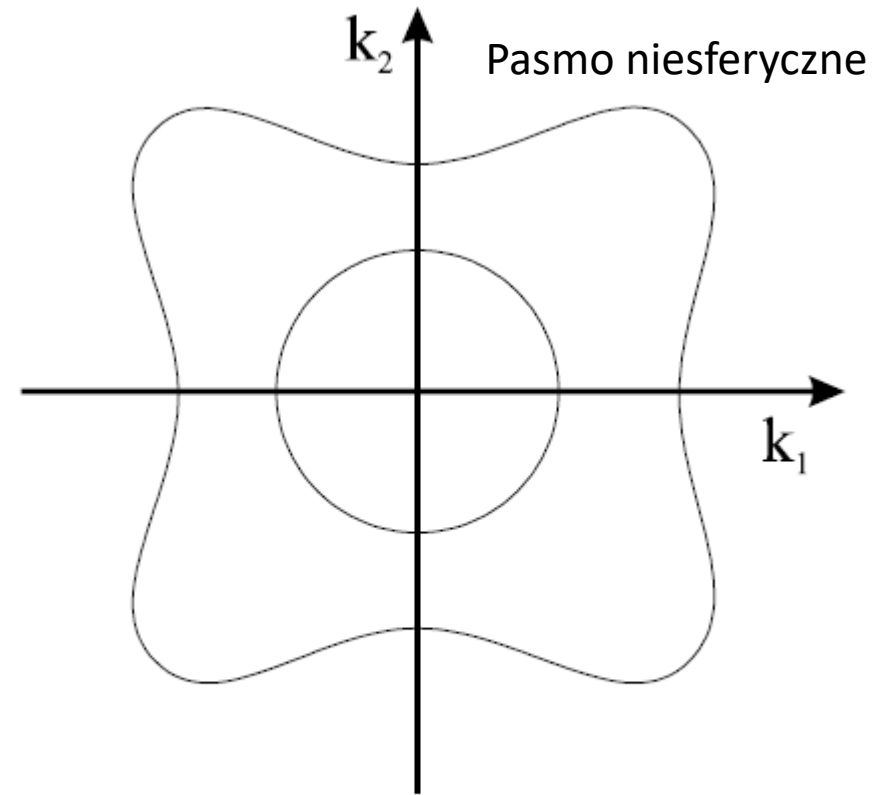
Badanie tensora masy efektywnej to jeden z głównych problemów fizyki ciała stałego.

Równanie kp – masa efektywna

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



Przykładowa zależność energii stanów pasma n od wektora falowego \mathbf{k} .



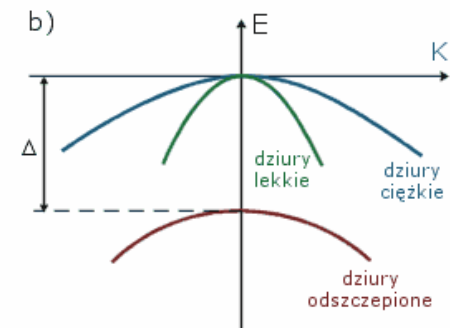
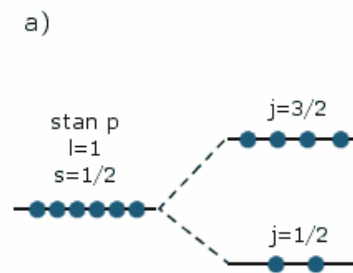
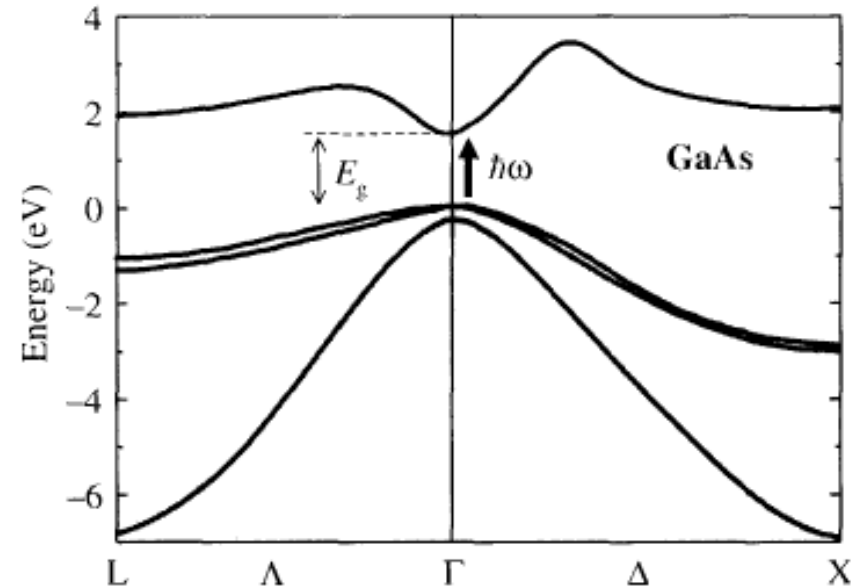
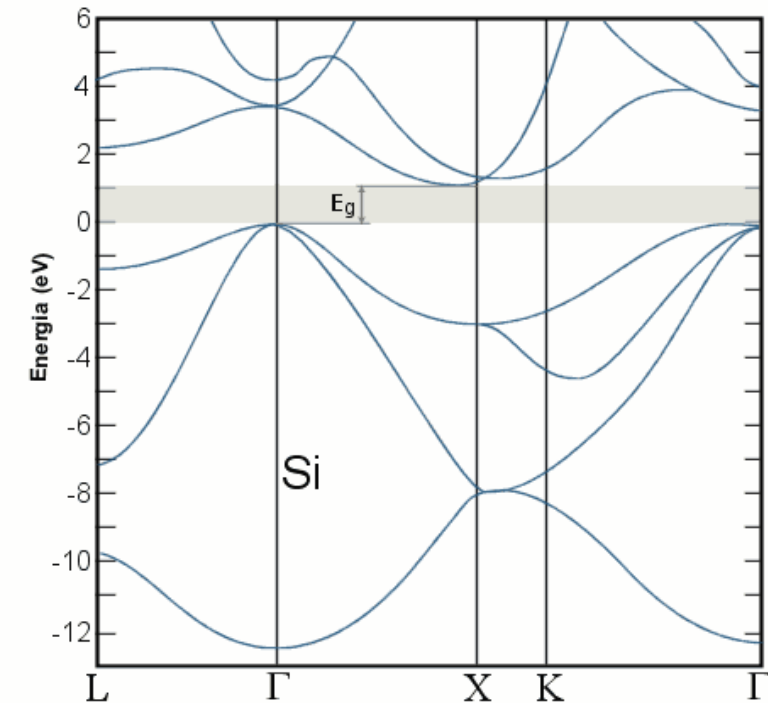
Przykładowe powierzchnie stałej energii w dwuwymiarowej przestrzeni \mathbf{k} .

R. Stępniewski

Równanie kp – masa efektywna

Struktura pasmowa ciał stałych

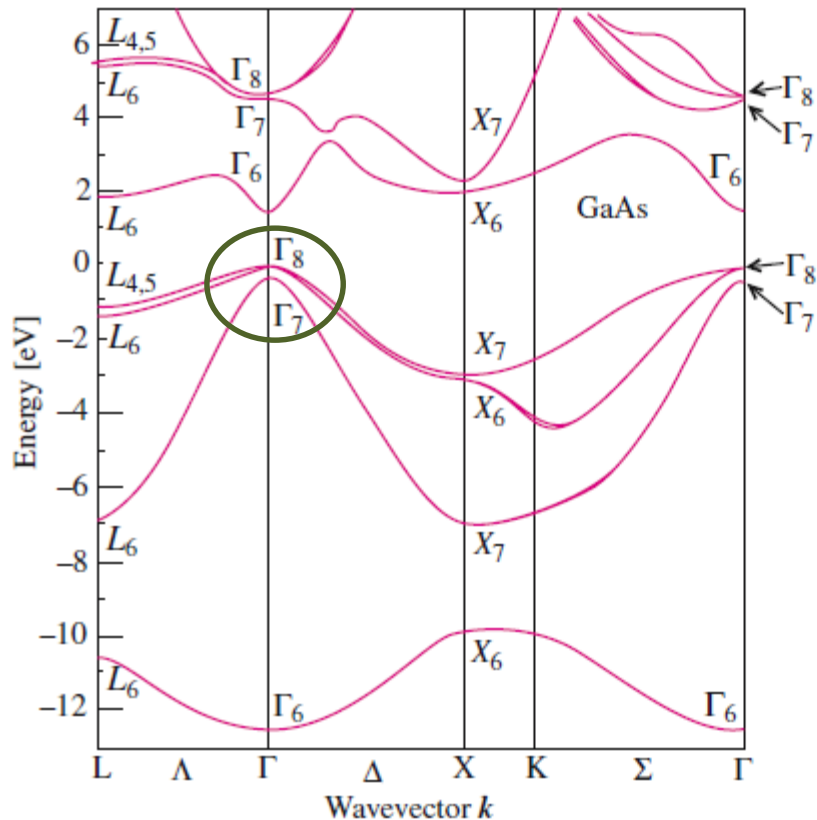
Przykłady:



D. Wasik.

Struktura pasmowa

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*



$$|lm_l\rangle = \begin{cases} |1\ 1\rangle & = -(x + iy)/\sqrt{2}, \\ |1\ 0\rangle & = z, \\ |1\ -1\rangle & = (x - iy)/\sqrt{2}. \end{cases}$$

$$|jm_j\rangle = \begin{cases} |3/2, 3/2\rangle = |1, 1\rangle\alpha \\ |3/2, 1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(|1, 1\rangle\beta + \sqrt{2}|1, 0\rangle\alpha) \\ |3/2, -1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(|1, -1\rangle\alpha + \sqrt{2}|1, 0\rangle\beta) \\ |3/2, -3/2\rangle = |1, -1\rangle\beta \\ |1/2, 1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(|1, 0\rangle\alpha - \sqrt{2}|1, 1\rangle\beta) \\ |1/2, -1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(|1, 0\rangle\beta - \sqrt{2}|1, -1\rangle\alpha) \end{cases}$$

Fig. 2.14. Electronic band structure of GaAs calculated by the pseudopotential technique. The energy scale and notation (double group) are similar to those for Fig. 2.13 [Ref. 2.8, p. 103]

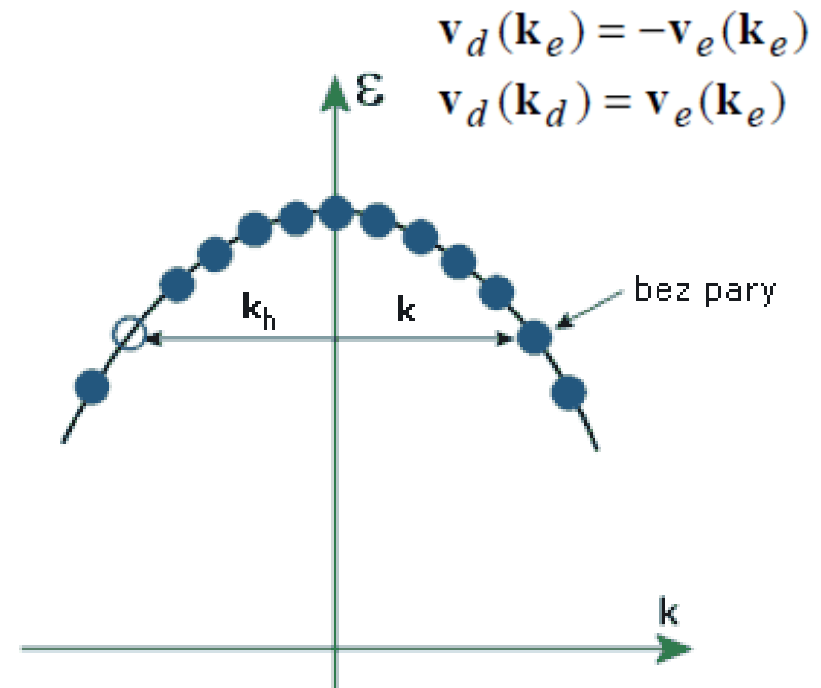
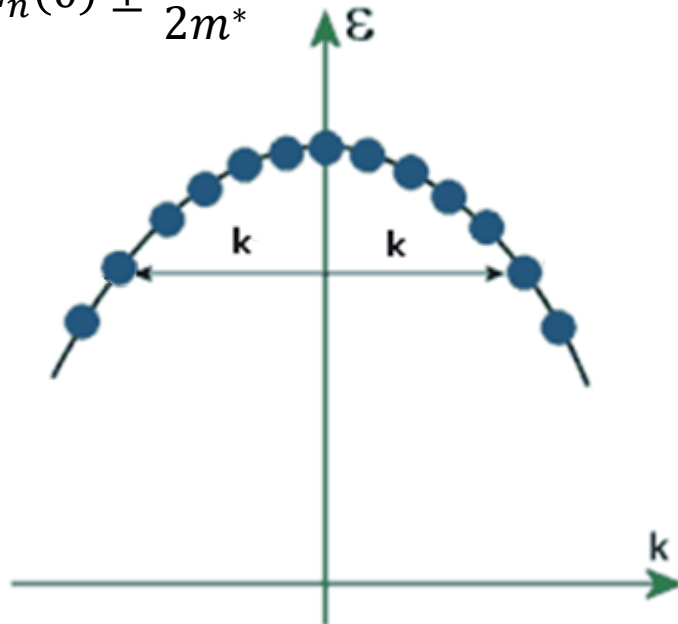
Równanie kp – masa efektywna

The energy $E_n(\mathbf{k})$ around extremum for the uniaxial crystal (np. GaN):

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

For a cubic crystal:

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



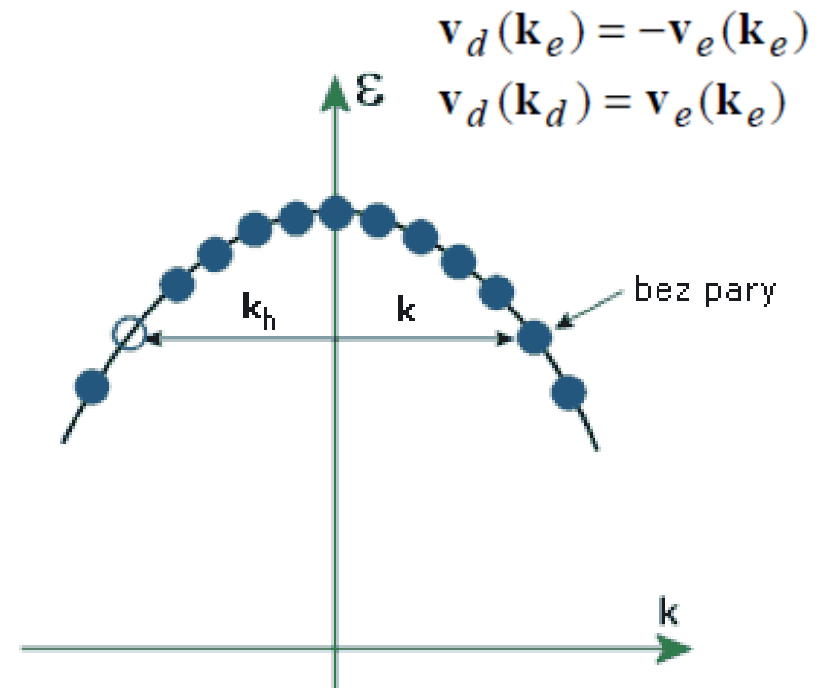
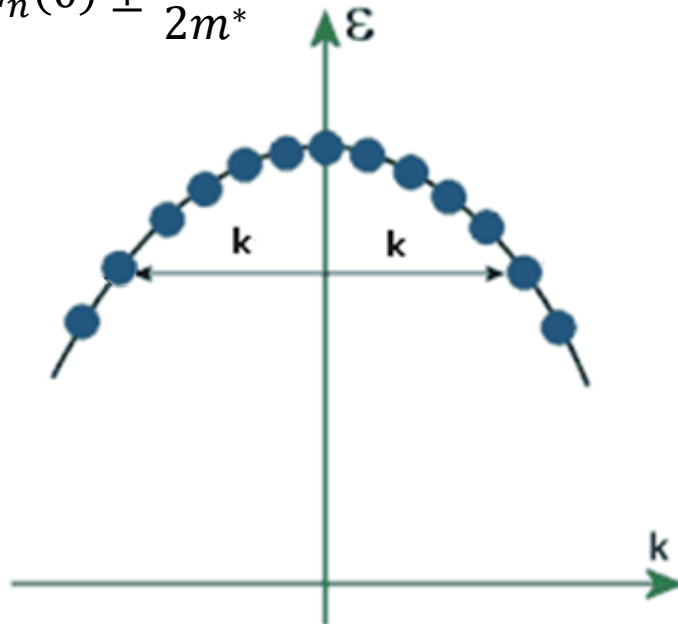
Równanie kp – masa efektywna

Elektrony i dziury

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

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

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



Równanie kp – masa efektywna

Elektrony i dziury

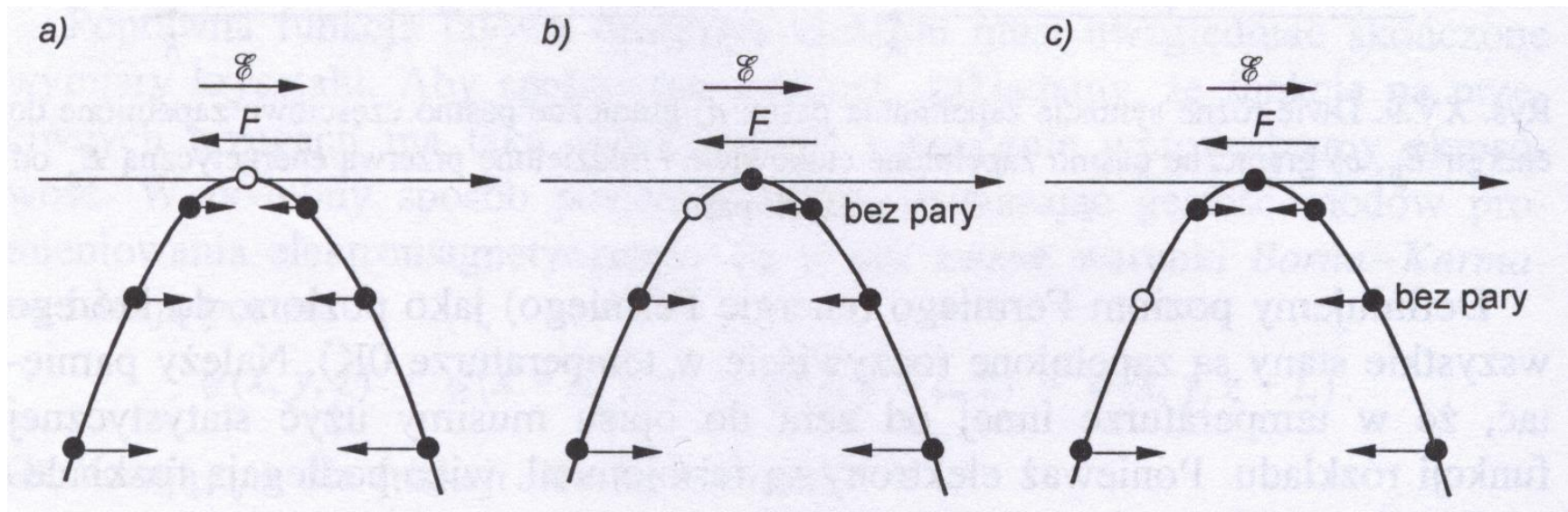
$$f_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} f(\mathbf{k}_i)$$

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

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

$$\mathbf{v}_d(\mathbf{k}_e) = -\mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e)$$

$$\mathbf{v}_d(\mathbf{k}_d) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e)$$





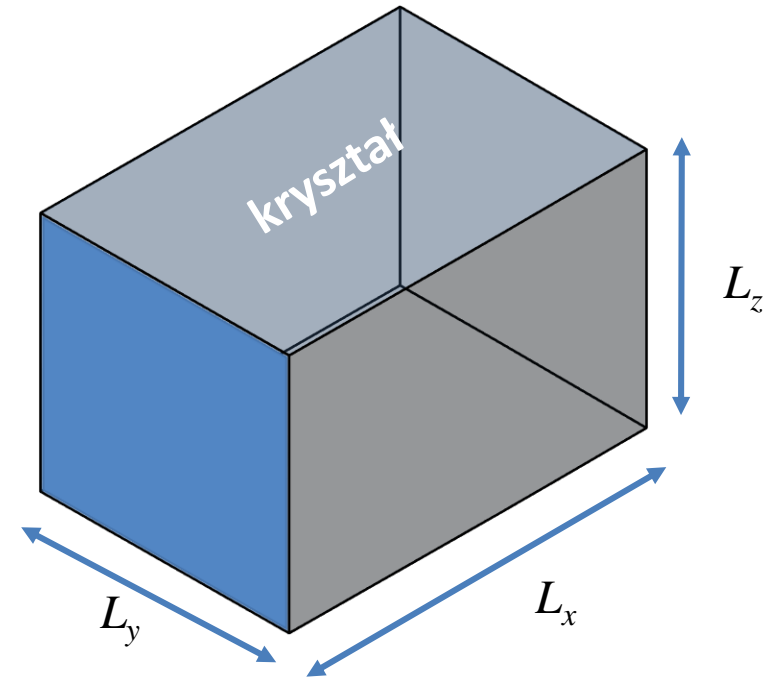
Potencjał periodyczny

W przypadku funkcji Blocha $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$\begin{aligned}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) e^{i\vec{k}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j)} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j}\end{aligned}$$

Musimy zażądać, żeby $e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j} = 1$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



dozwolone wektory falowe stanowią dyskretną sieć punktów równomiernie rozłożoną w przestrzeni wektora falowego; komórkę elementarną sieci odwrotnej (strefę Brillouina) wypełnia

$$N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

takich punktów. Tyle też będzie stanów w każdym paśmie. N_1, N_2, N_3 mogą być różne, ale najczęściej przyjmujemy takie same

Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów \mathbf{k} jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć okresowe warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Born-Karmana

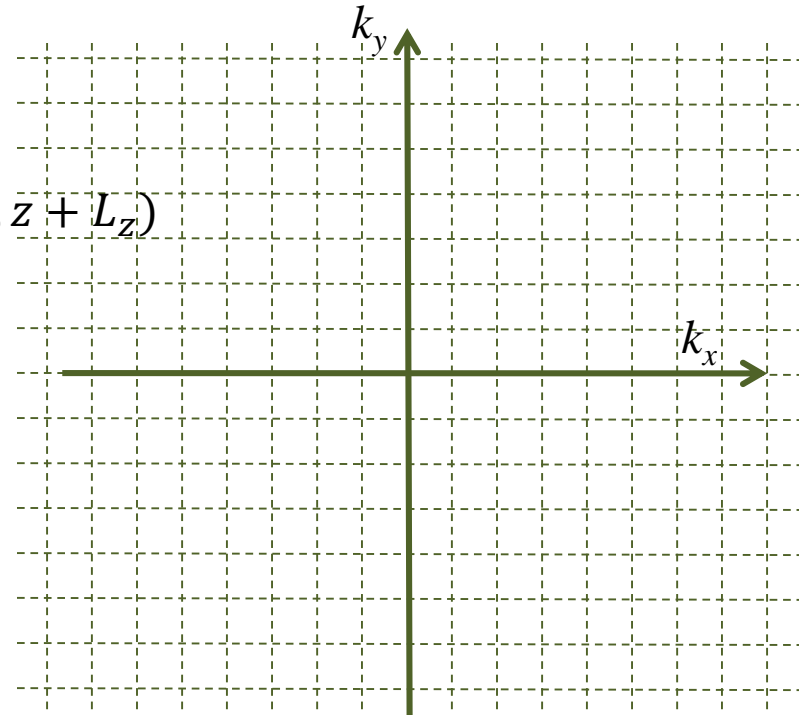
Skończone rozmiary kryształu L_x, L_y, L_z

$\psi_{n,\vec{k}}$ – postać funkcji Blocha

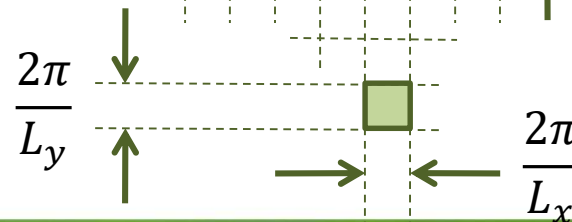
$$\psi_{n,\vec{k}}(x + L_x, y, z) = \psi_{n,\vec{k}}(x, y + L_y, z) = \psi_{n,\vec{k}}(x, y, z + L_z)$$

$$\begin{aligned} e^{ik_x L_x} &= 1 \\ e^{ik_y L_y} &= 1 \\ e^{ik_z L_z} &= 1 \end{aligned}$$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



$$\text{Ilość stanów w objętości} = \frac{2}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$$



Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

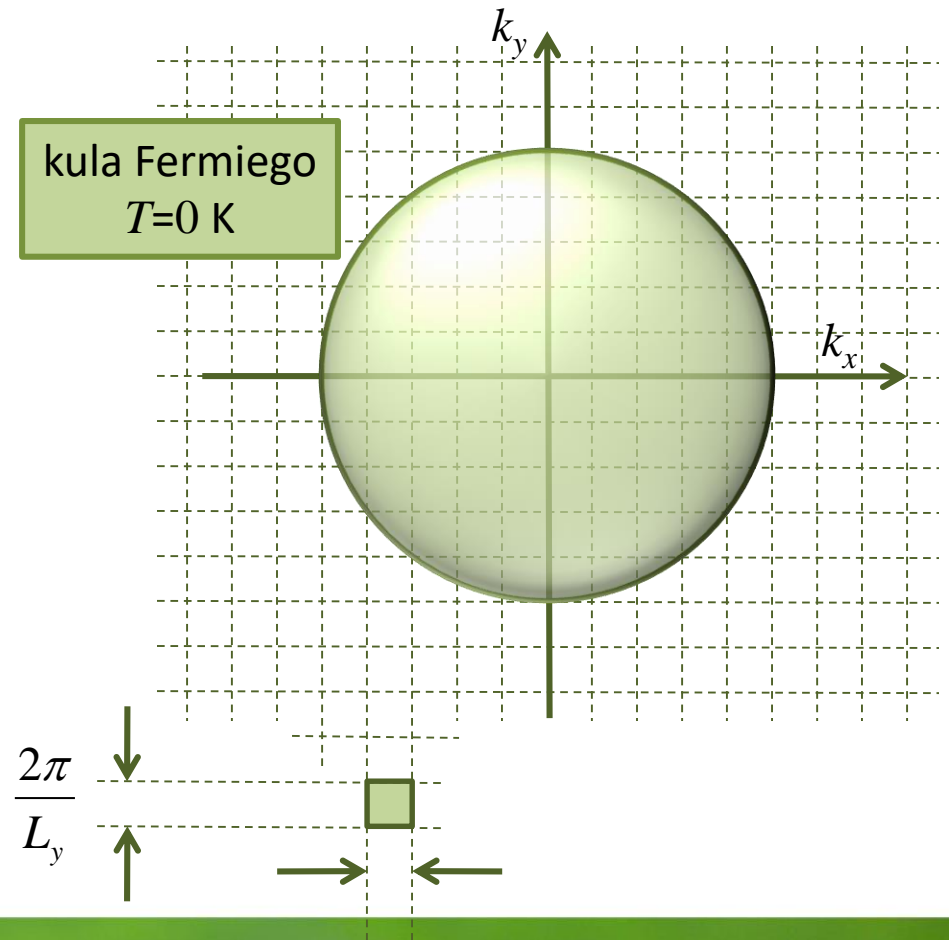
Przypadek 3D

$$\rho^{3D}(E)dE = \rho_k^{3D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk$$

Dla pasma sferycznego i parabolicznego:

$$\rho_c^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0 m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

$$\rho_v^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0 m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$



Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

Przypadek 3D

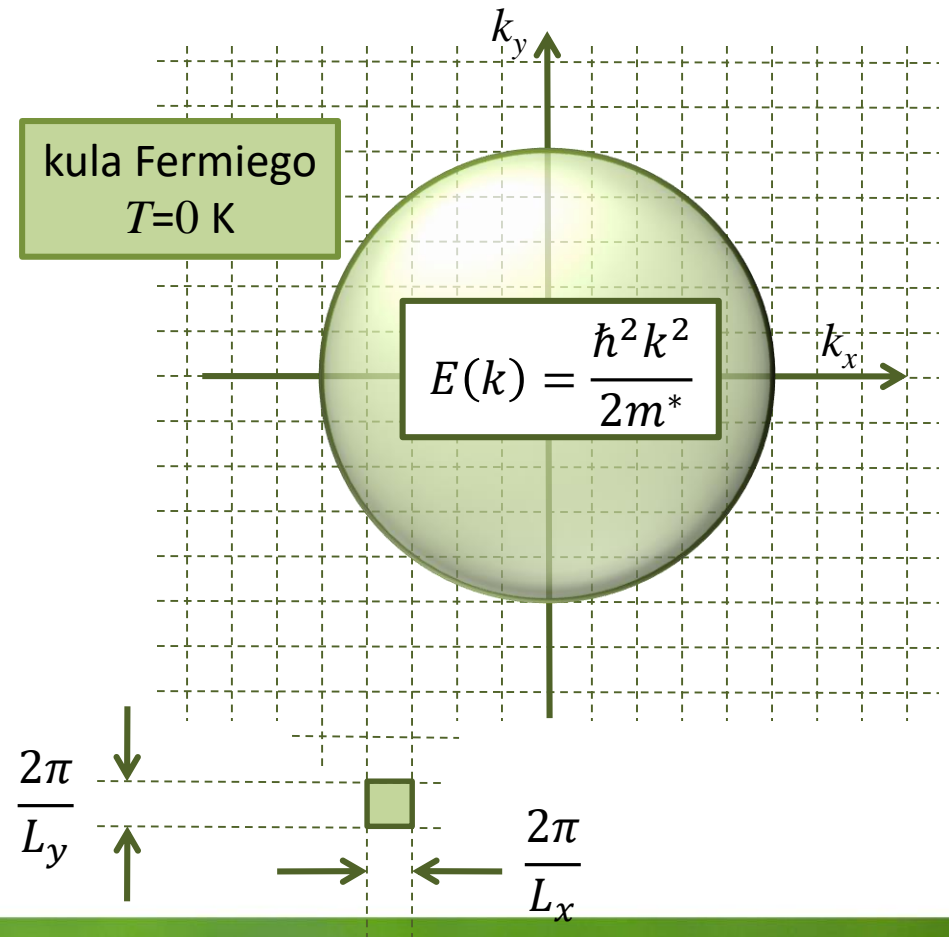
$$\rho^{3D}(E)dE = \rho_k^{3D}d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk$$

Przypadek 2D

$$\rho^{2D}(E)dE = \rho_k^{2D}d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 2\pi k dk$$

Przypadek 1D

$$\rho^{1D}(E)dE = \rho_k^{1D}d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^1 2 dk$$



Gęstość stanów 3D

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

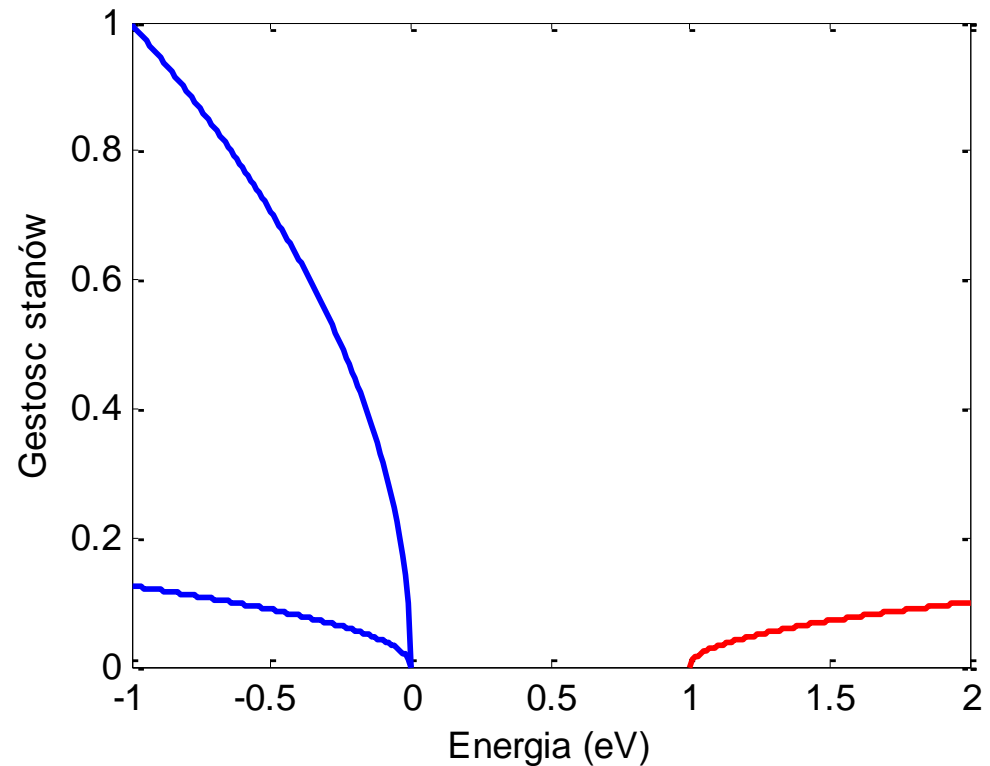
Przypadek 3D

$$\rho^{3D}(E)dE = \rho_k^{3D}d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk$$

Dla pasma sferycznego i parabolicznego:

$$\rho_c^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

$$\rho_v^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$



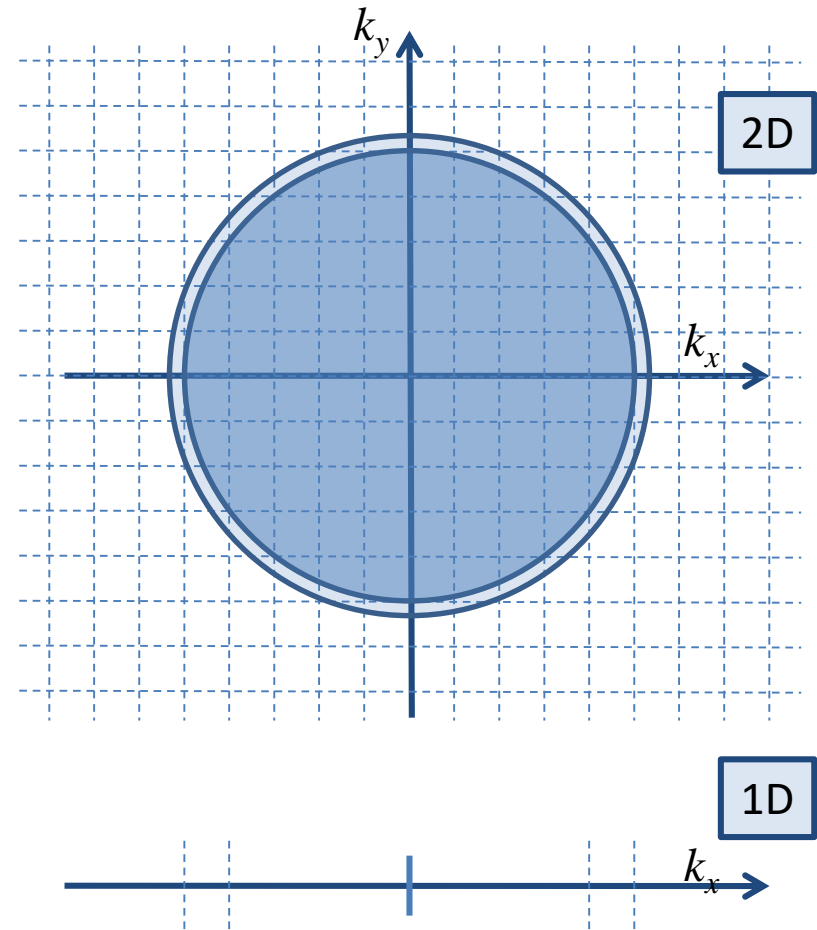
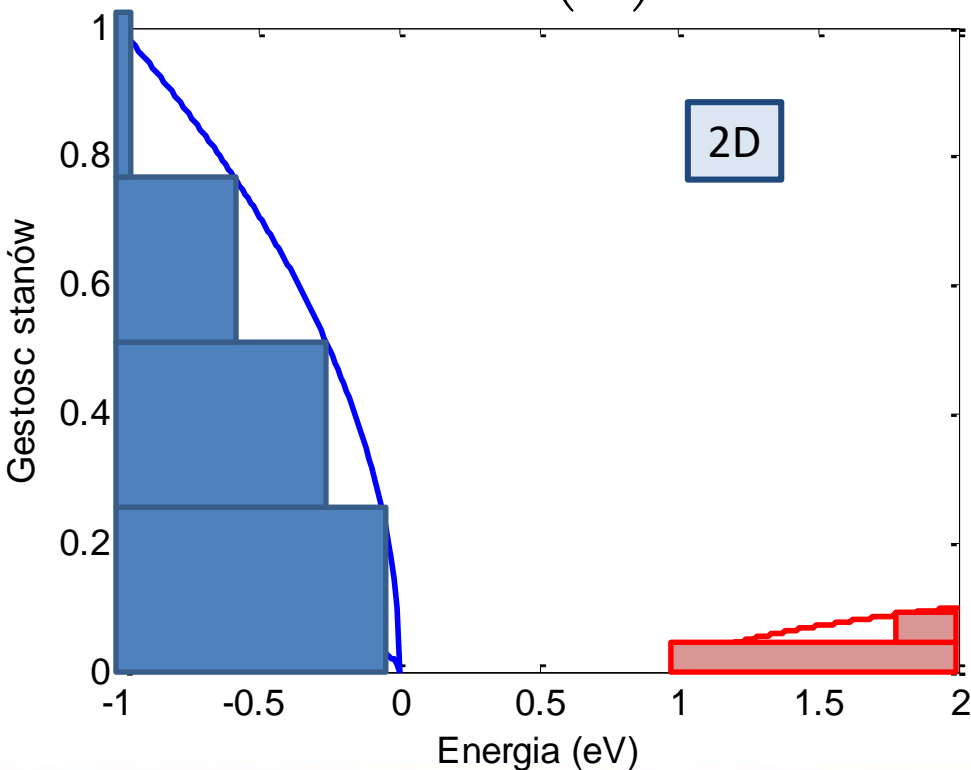
Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Gęstość stanów w przestrzeni k o wymiarach n (w jednostkowej objętości) $\rho_k^{nD} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n$

Przypadek 2D

$$\rho^{2D}(E)dE = \rho_k^{2D} d\vec{k} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 2\pi k dk$$



Gęstość stanów

Wewnątrz studni:

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x) e^{-i\omega t}$$

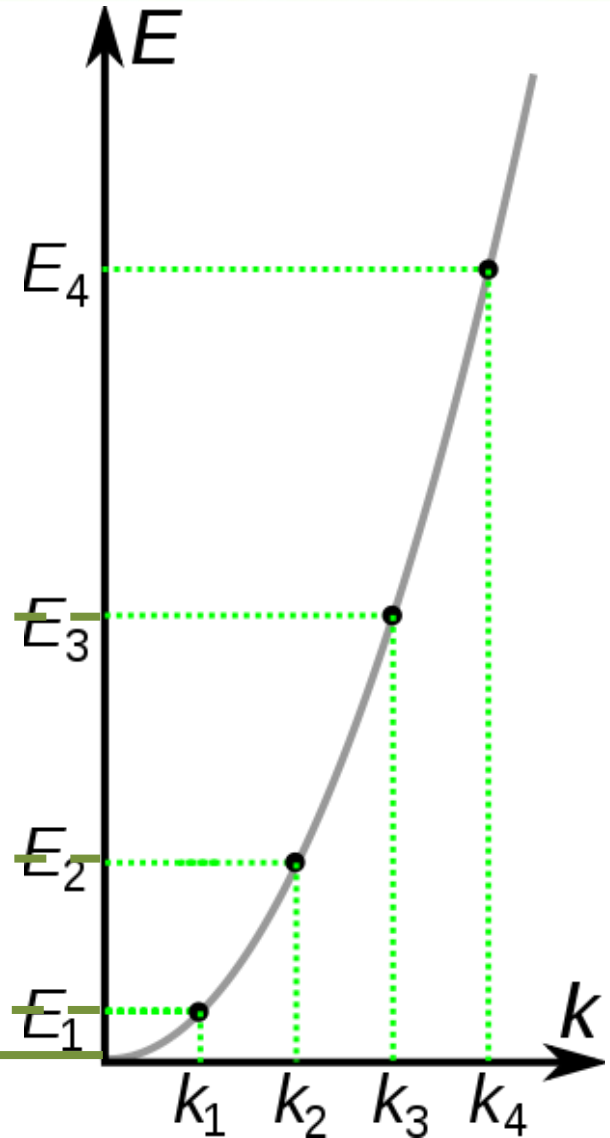
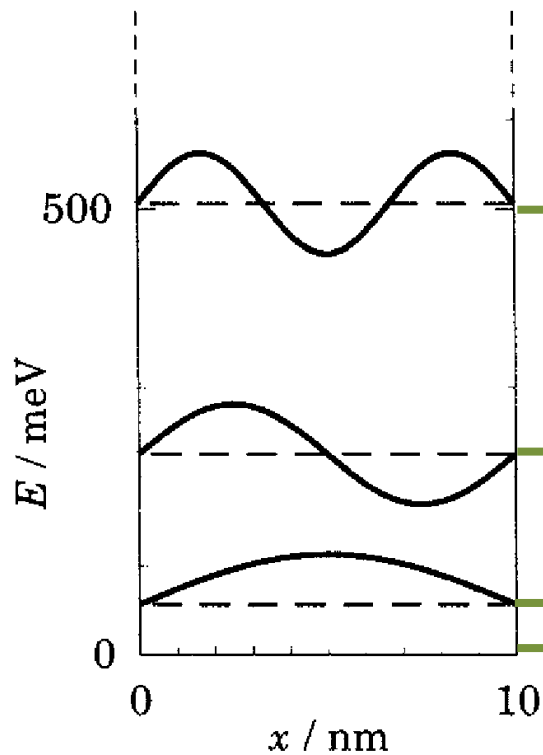
$$k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$

$$\varepsilon_3 = E_c + \frac{9\hbar^2 \pi^2}{2m_0 m^* L^2}$$

$$\varepsilon_2 = E_c + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_0 m^* L^2}$$

$$\varepsilon_1 = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 m^* L^2}$$



Gęstość stanów

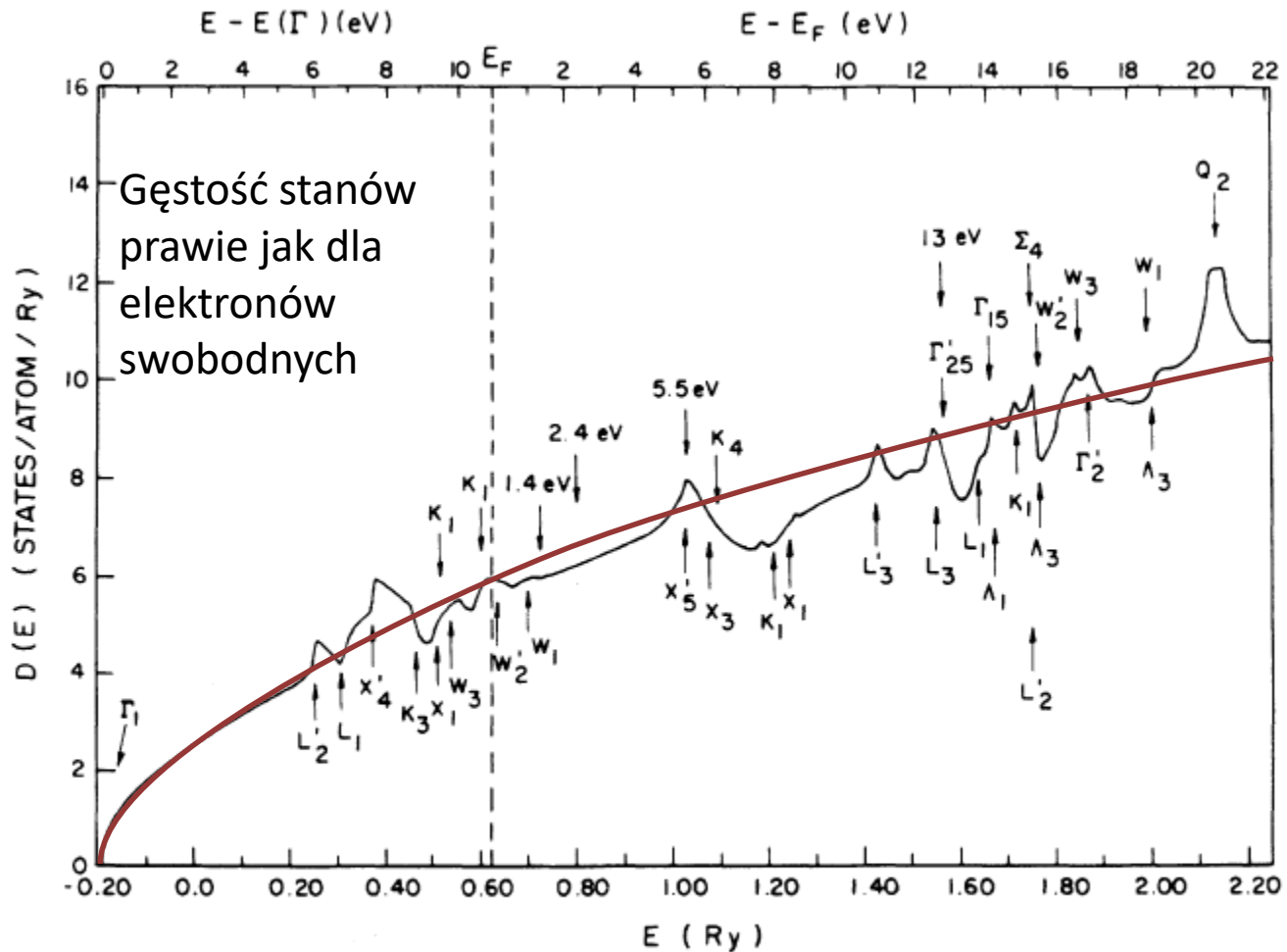


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

Michał Baj

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B21, 5628 (1980).

Fermi surfaces of metals

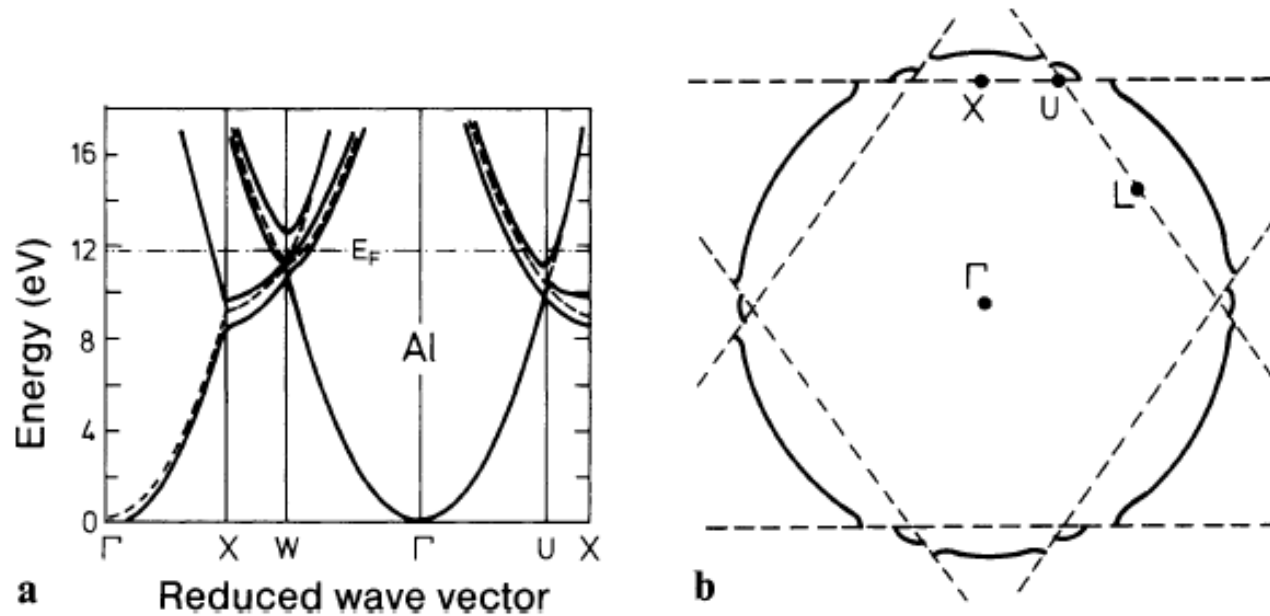


Fig. 7.11. (a) Theoretical bandstructure $E(\mathbf{k})$ for Al along directions of high symmetry (Γ is the center of the Brillouin zone). The dotted lines are the energy bands that one would obtain if the s - and p -electrons in Al were completely free (“empty” lattice). After [7.3]. (b) Cross section through the Brillouin zone of Al. The zone edges are indicated by the dashed lines. The Fermi “sphere” of Al (—) extends beyond the edges of the first Brillouin zone

Równanie kp – masa efektywna

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

Wektor \vec{k} nie jest pędem (operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$)

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

Funkcja Blocha w równaniu Schrödingera:

$$\Delta\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \dots = \left(\Delta u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + 2i\vec{k}\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - \vec{k}^2 u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Po wstawieniu do równania i uproszczeniu przez $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ dostajemy równanie na $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

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

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

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

Równanie kp – masa efektywna

Równanie Schrodingera na obwiednię $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

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

Jest to tzw. równanie kp wykorzystywane do obliczeń energii i funkcji falowych wokół pewnego znanego rozwiązania dla $\vec{k} = \vec{k}_0$.

Pełny hamiltonian

$$\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\hat{H}_{\vec{k}_0} + \hat{H}' \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

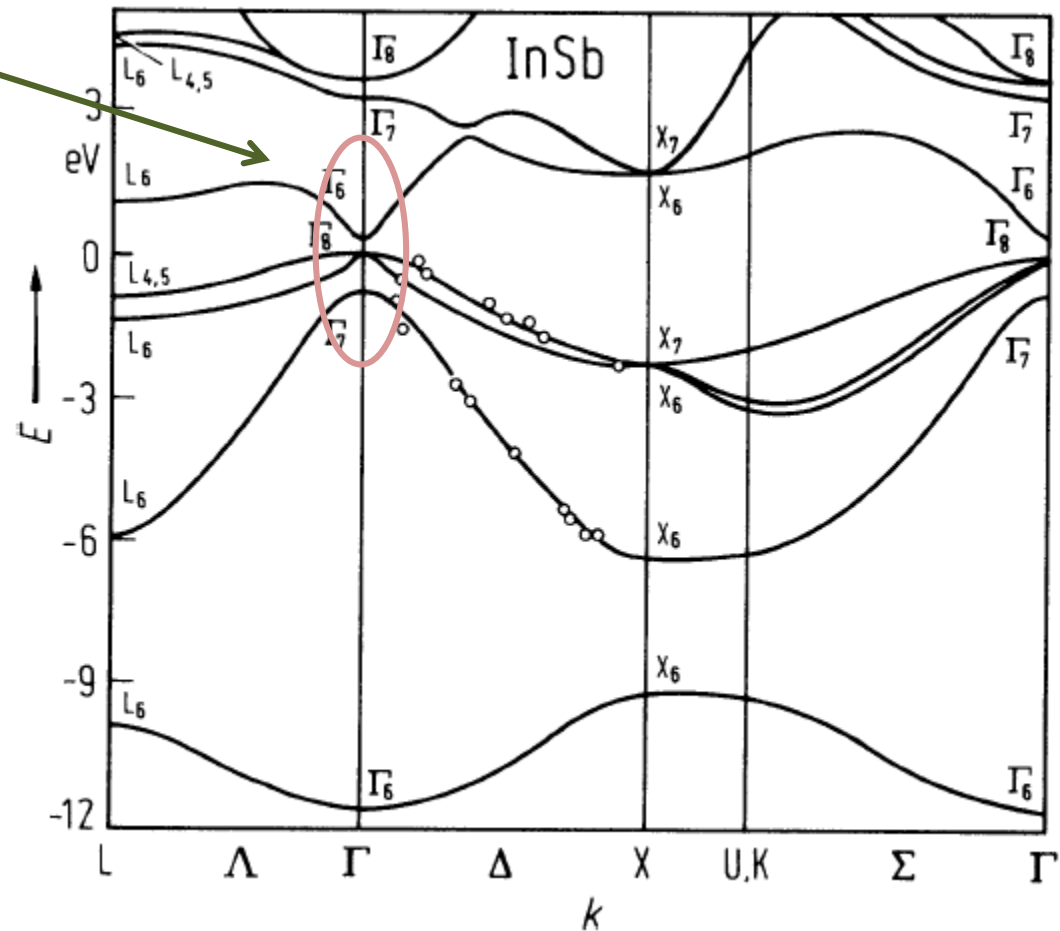
Zaburzenie:

$$\hat{H}' = \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \hat{p}$$

Funkcję $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ oraz energię $E_n(\vec{k})$ znajdujemy w rachunku zaburzeń

Równanie kp – masa efektywna

Blisko leżące pasma



Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

Landolt-Boernstein

Równanie kp – masa efektywna

Rozwijamy $E_n(\vec{k}) = \left(E_n - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right)$ wokół punktu ekstremalnego, np. $k = 0$:

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

Dla

$$H'_{nl} = \int u_{n,0}(\vec{r}) \hat{H}' u_{l,0}(\vec{r}) d^3r = -\frac{i\hbar}{m} \vec{k} \int u_{n,0}(\vec{r}) \nabla u_{l,0}(\vec{r}) d^3r = \sum_{i=1}^3 a_i k_i$$

Liniowe w \vec{k}

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 a_i k_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta_{ij} + b_{ij} \right) k_i k_j + \dots$$

W ekstremum człony liniowe znikają

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m^*} \right) \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2} + \dots$$

Równanie kp – masa efektywna

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m_{ij}^*} \right) \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2} + \dots$$

Wprowadzamy tzw. tensor odwrotności masy efektywnej:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2\hbar^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_i} u_{l,0} d^3r \cdot \int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_j} u_{l,0} d^3r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

Tensor jest symetryczny ($m_{ij} = m_{ji}$). Jeśli ekstremum energii jest w punkcie $\Gamma(\mathbf{k}=0)$ to powierzchnia stałej energii jest elipsoidą w przestrzeni \vec{k} , która po sprowadzeniu do osi głównych ma postać:

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

Gdzie m_i^* to masy efektywne w kierunku osi głównych.

Równanie kp – masa efektywna

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

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

Dla kryształu kubicznego:

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

W pobliżu ekstremum (np. punkt $\Gamma(\mathbf{k}=0)$) możemy ograniczyć się do przybliżenia parabolicznego – **pasmo paraboliczne**.

W ogólności w zależności energii od wektora falowego występują człony wyższego rzędu, które zostały zaniedbane (wyższe rzędy rachunku zaburzeń).

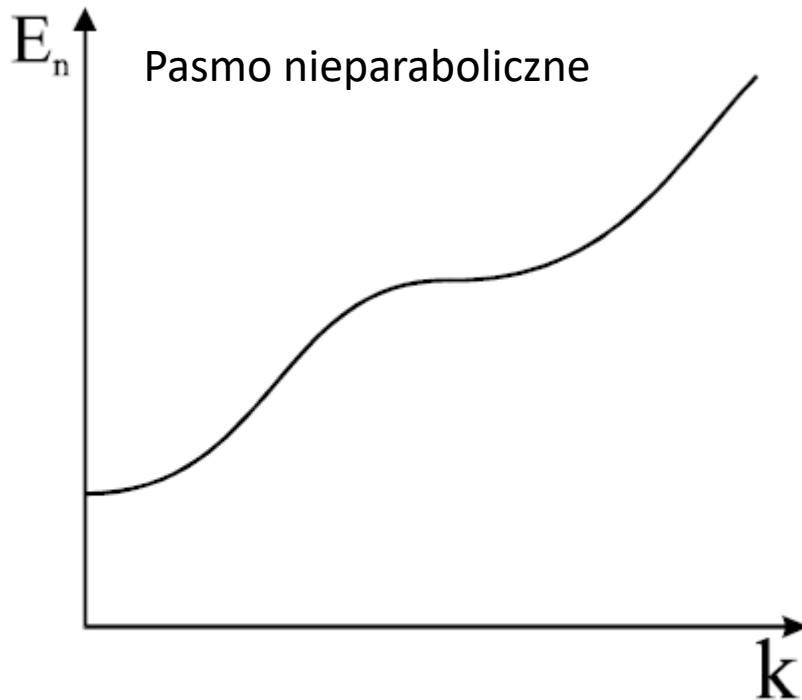
W ogólności energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego $\mathbf{k}=(k_1, k_2, k_3)$.

Powierzchnia stałej energii w ogólnym przypadku może mieć skomplikowany charakter, a jej kształt zależy od wszystkich pasm.

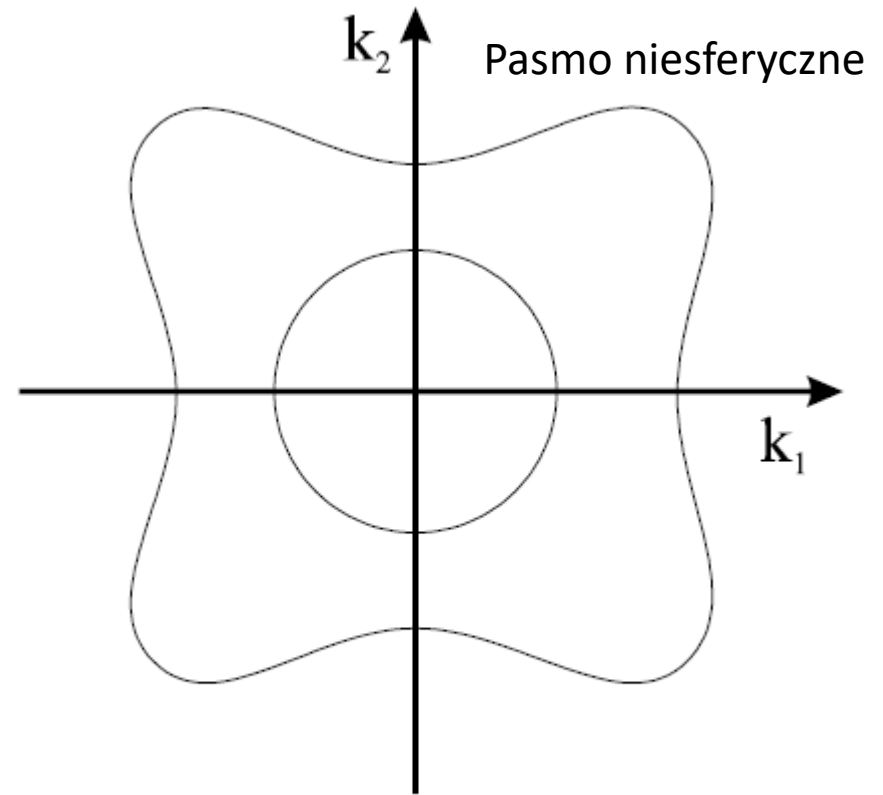
Badanie tensora masy efektywnej to jeden z głównych problemów fizyki ciała stałego.

Równanie kp – masa efektywna

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



Przykładowa zależność energii stanów pasma n od wektora falowego \mathbf{k} .



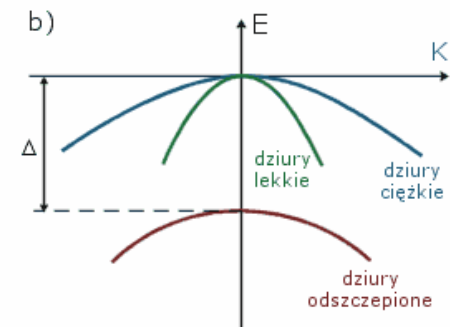
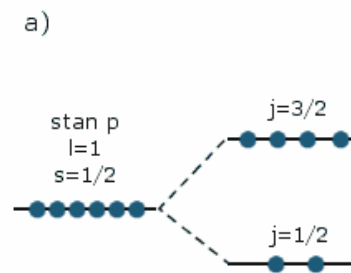
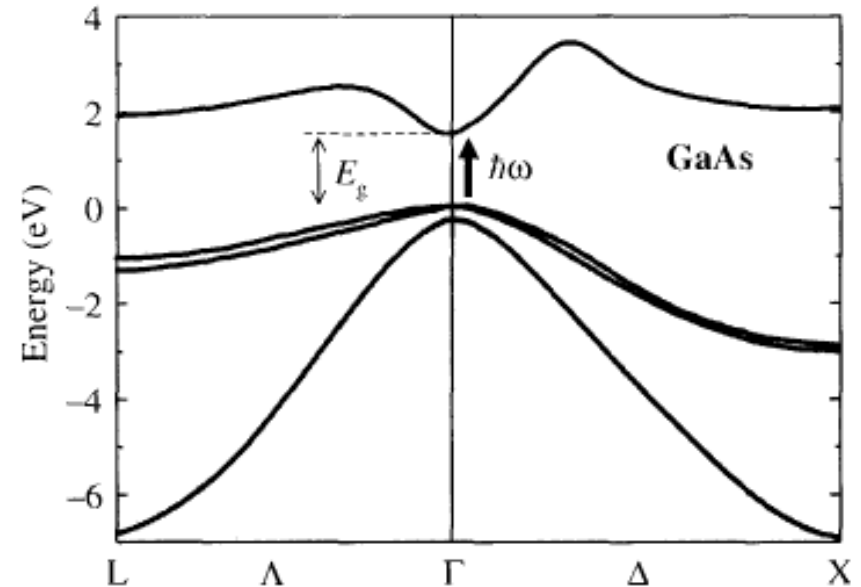
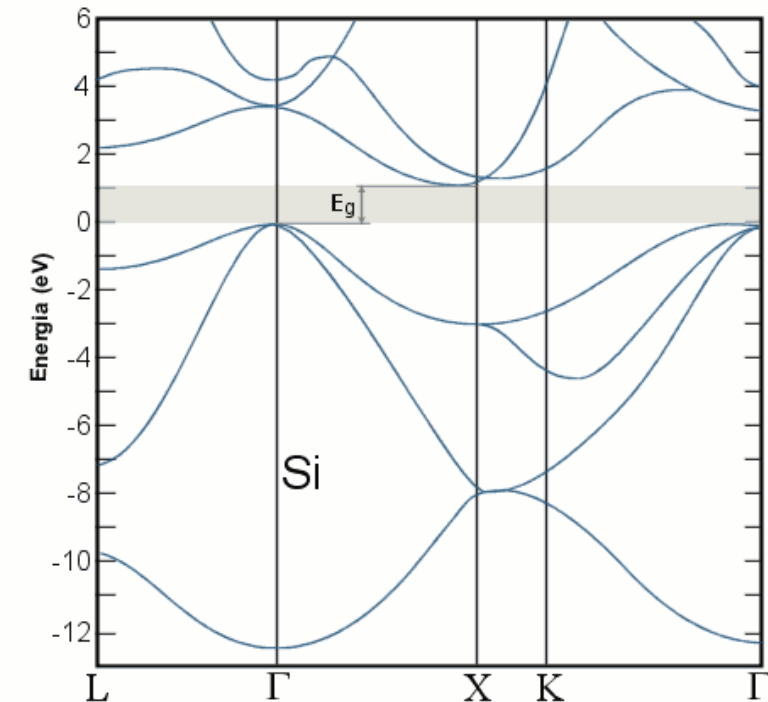
Przykładowe powierzchnie stałej energii w dwuwymiarowej przestrzeni \mathbf{k} .

R. Stępniewski

Równanie kp – masa efektywna

Struktura pasmowa ciał stałych

Przykłady:



D. Wasik.

The band theory of solids.

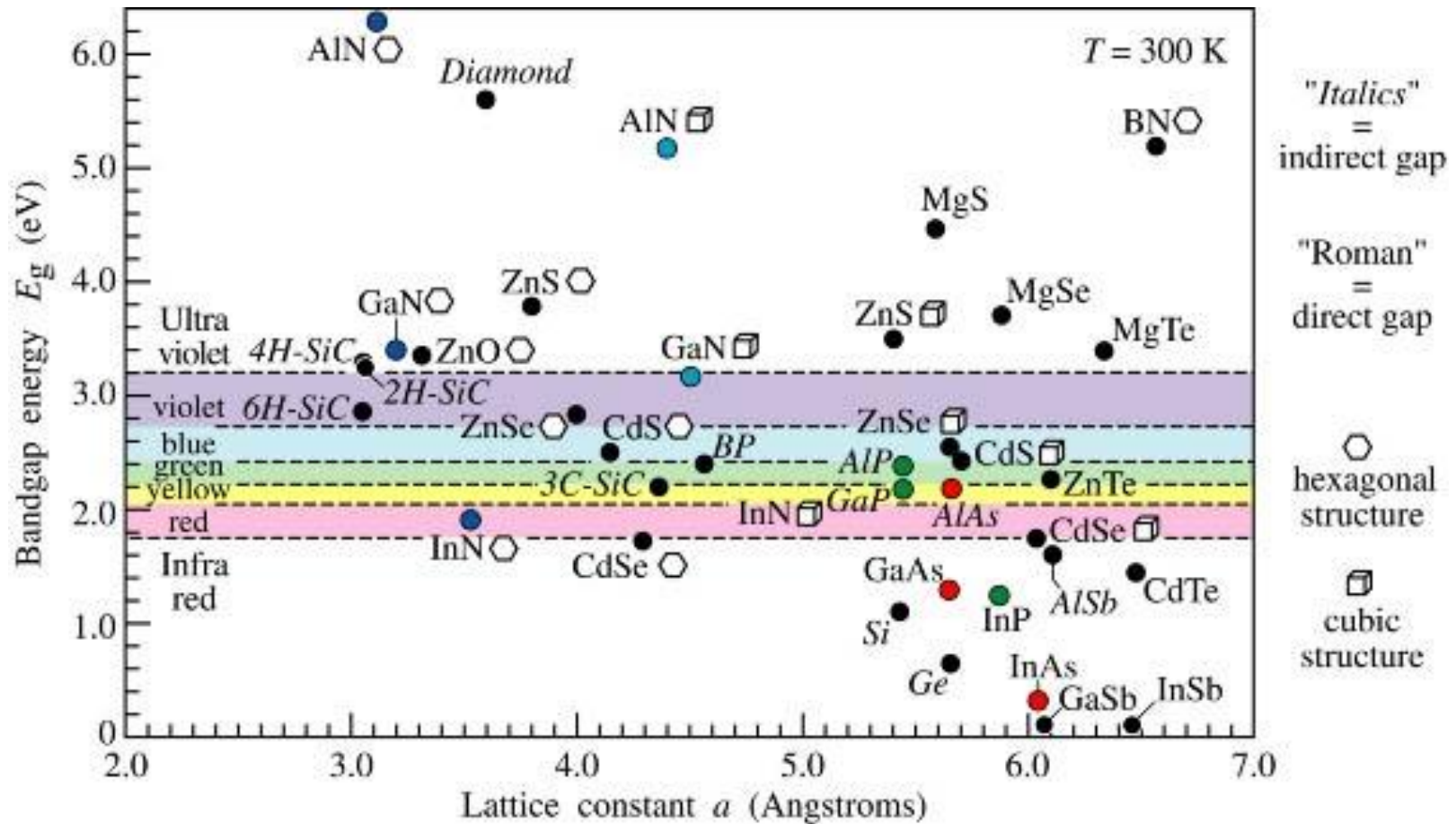


Fig. 11.4. Room-temperature bandgap energy versus lattice constant of common elemental and binary compound semiconductors.



The Fermi-Dirac distribution

The probability that a state of the energy E will be occupied
 E_F – chemical potential

Fermions:

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

Electrons
Holes
Trions (charged excitons)

Bosons:

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} - 1}$$

Polaritons
Phonons
Magnons
Excitons, biexcitons
Plasmons

Boltzman distribution:

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \pm 1} \approx e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$$

$$E_F = \frac{\partial F}{\partial n}$$

$$F = U - TS$$

Anyons – eg. composite fermions $|\Psi_1 \Psi_2\rangle = e^{i\theta} |\Psi_2 \Psi_1\rangle$

Slave fermions (chargon, holon, spinon) = fermion+bozon with the charge-spin separation

The Fermi-Dirac distribution

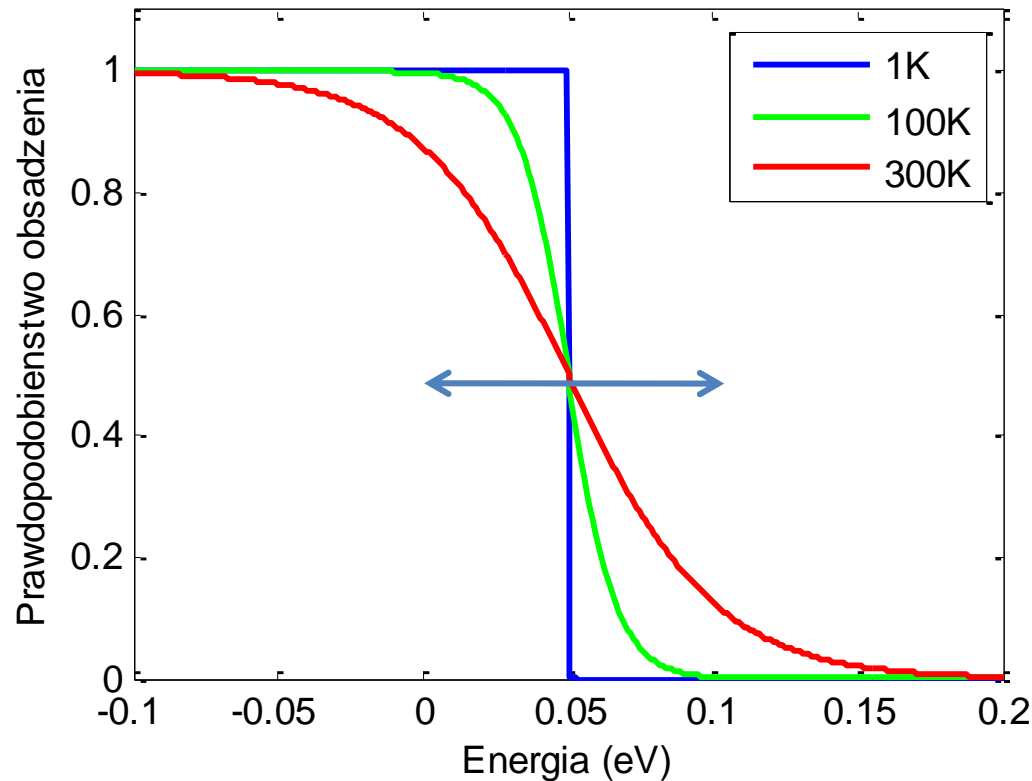


Enrico Fermi
1901 – 1954



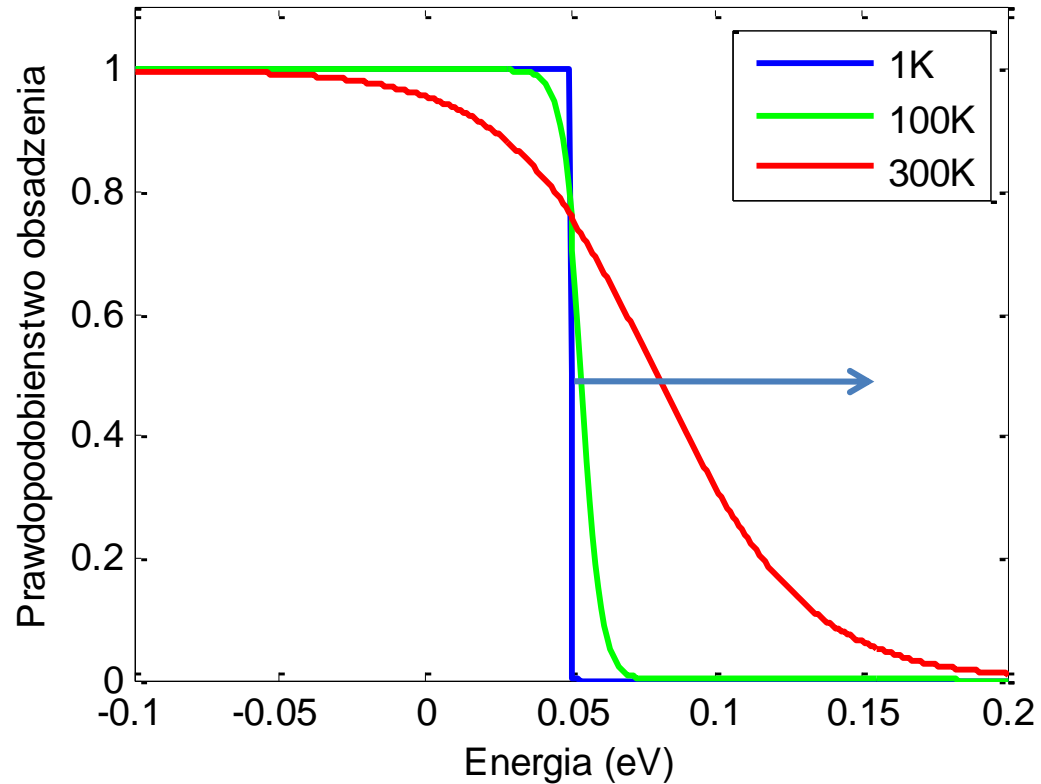
Paul Adrien
Maurice Dirac
1902 – 1984

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



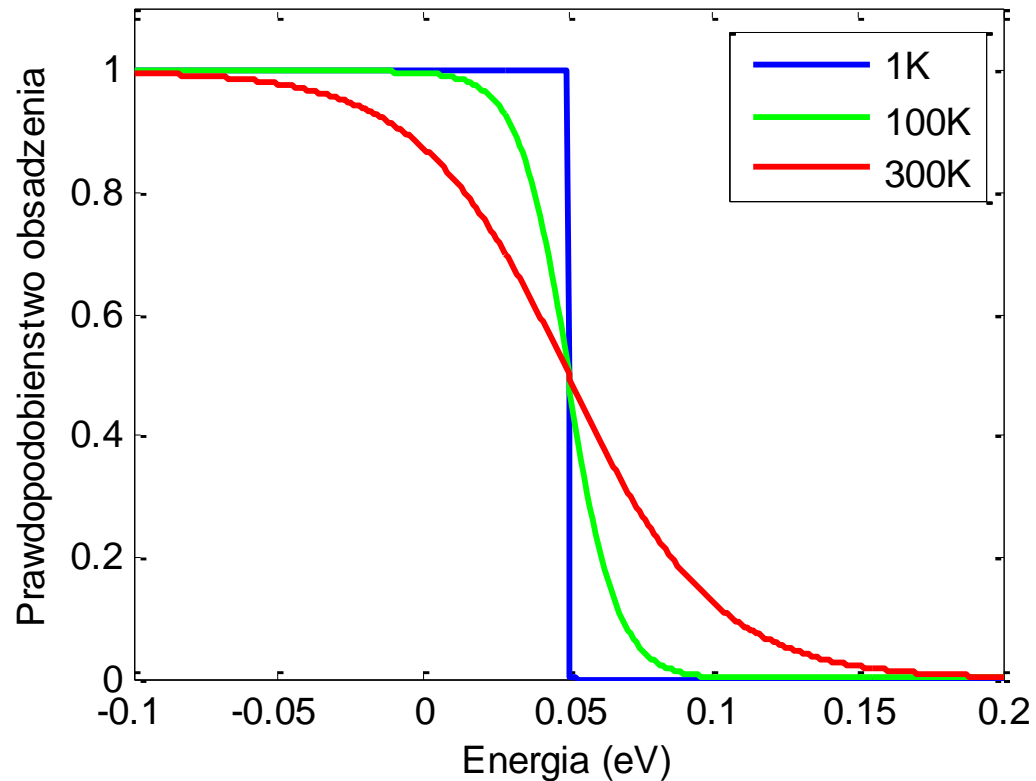
The Fermi-Dirac distribution

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



The Fermi-Dirac distribution

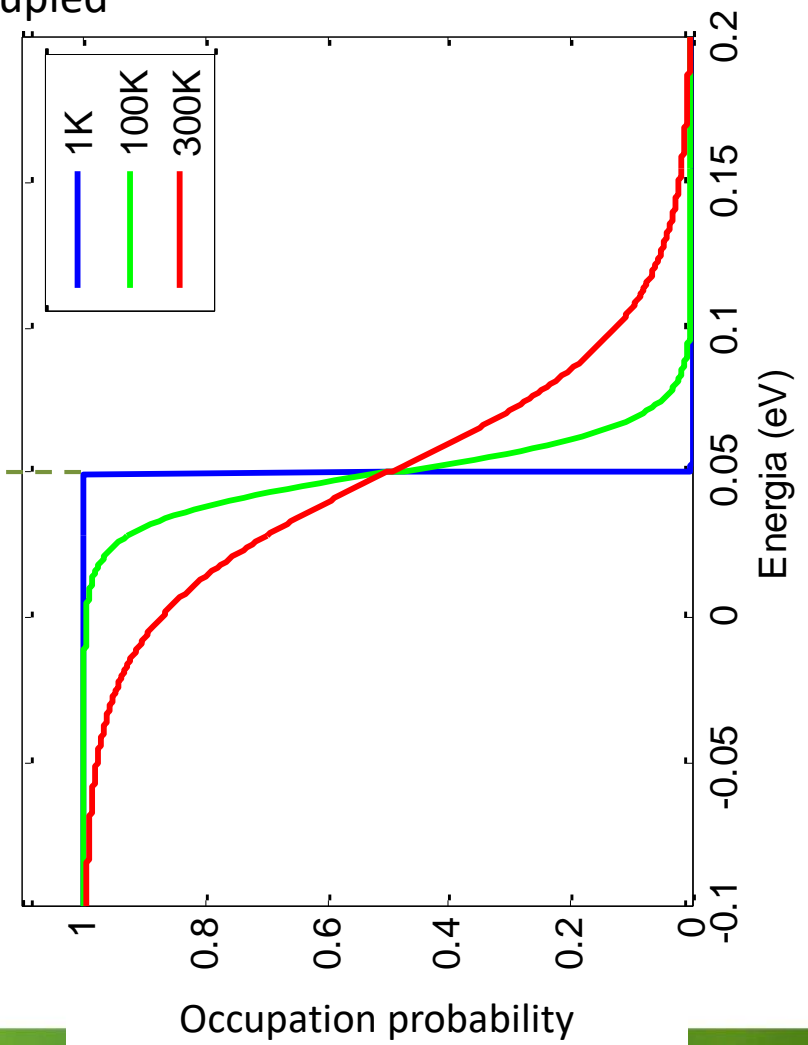
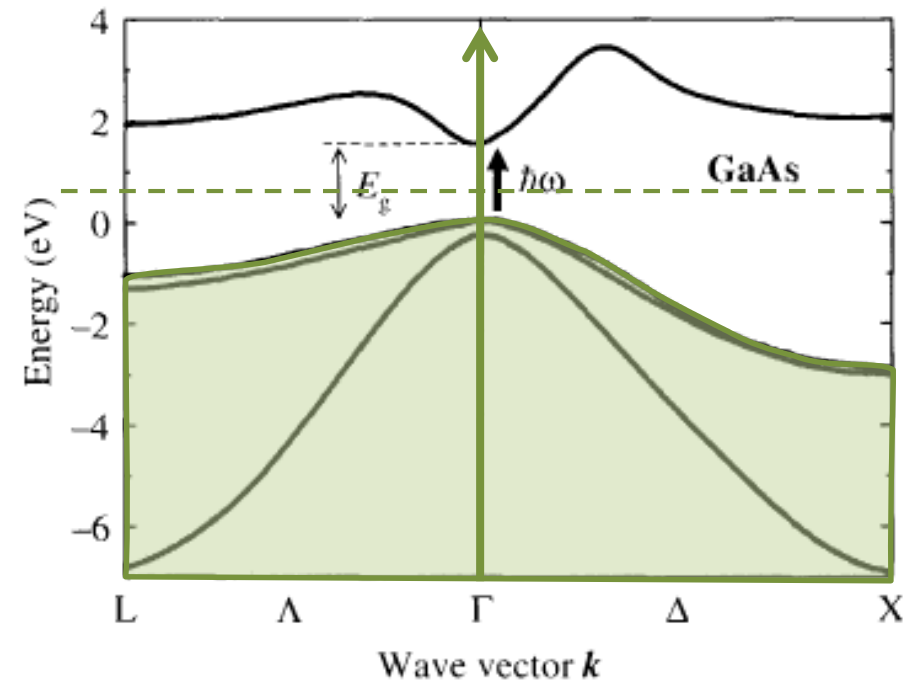
$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



The Fermi-Dirac distribution

The probability that a state of the energy E will be occupied
 E_F – chemical potential

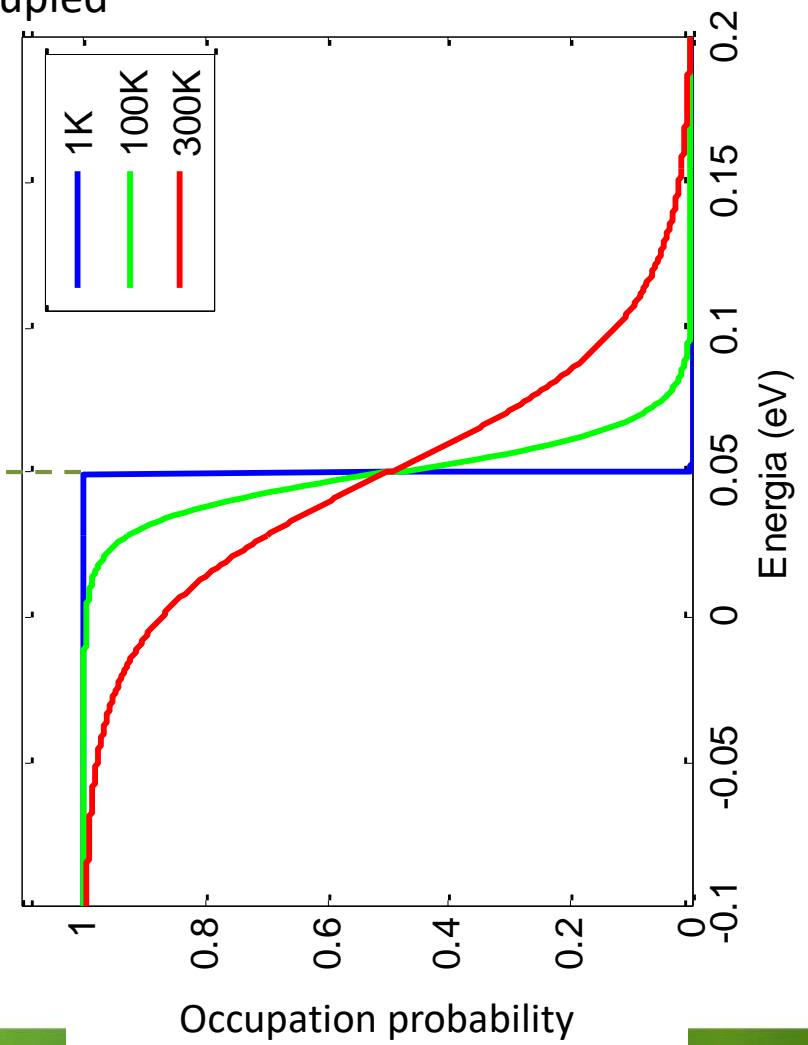
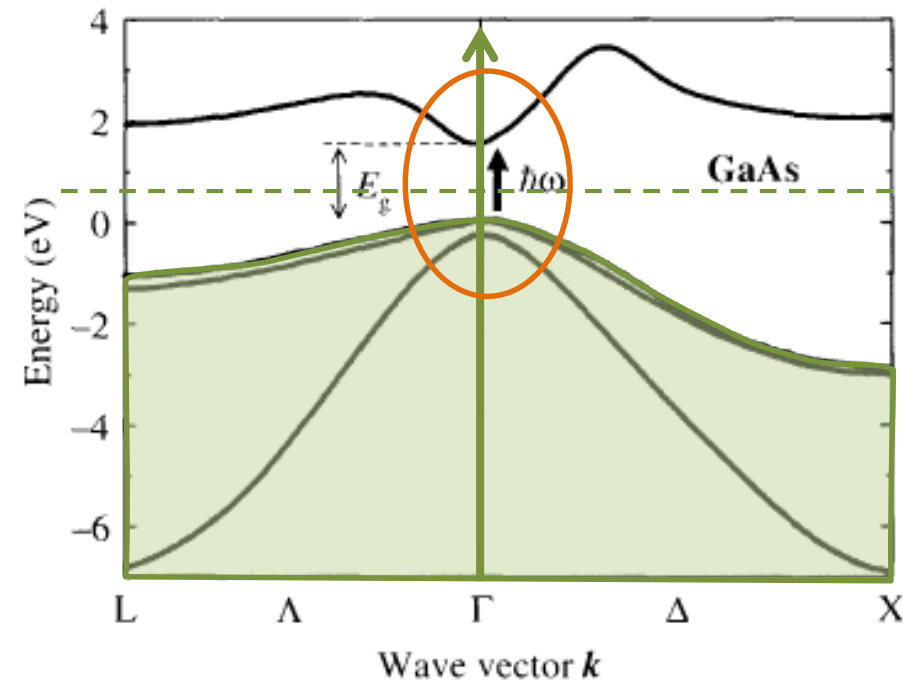
$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



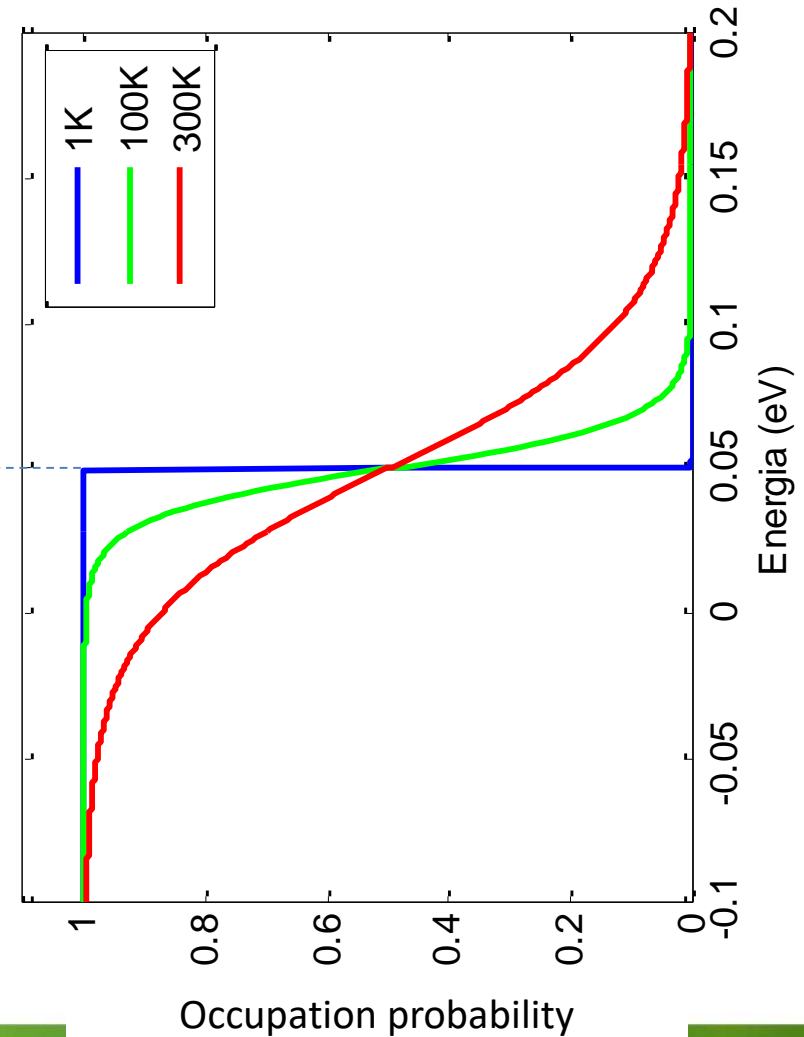
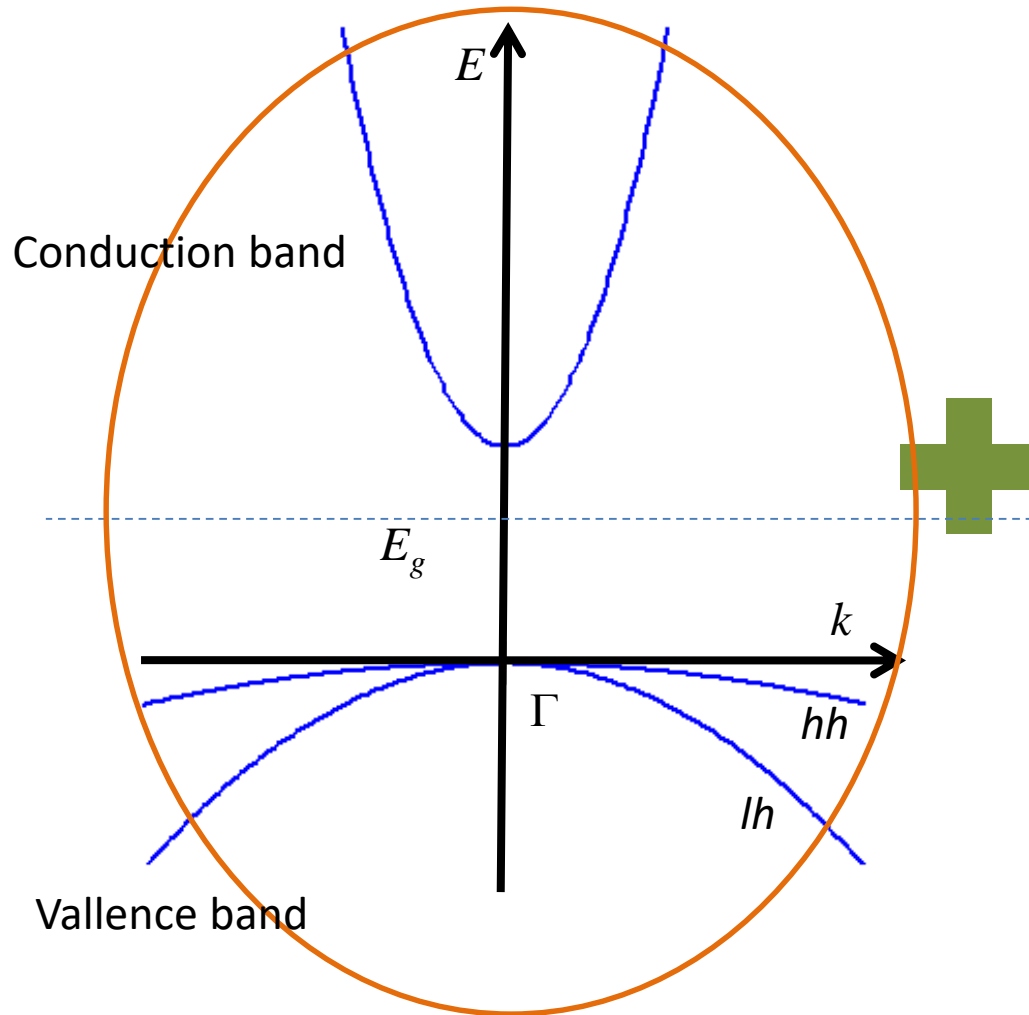
The Fermi-Dirac distribution

The probability that a state of the energy E will be occupied
 E_F – chemical potential

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



The Fermi-Dirac distribution



Tight-Binding Approximation

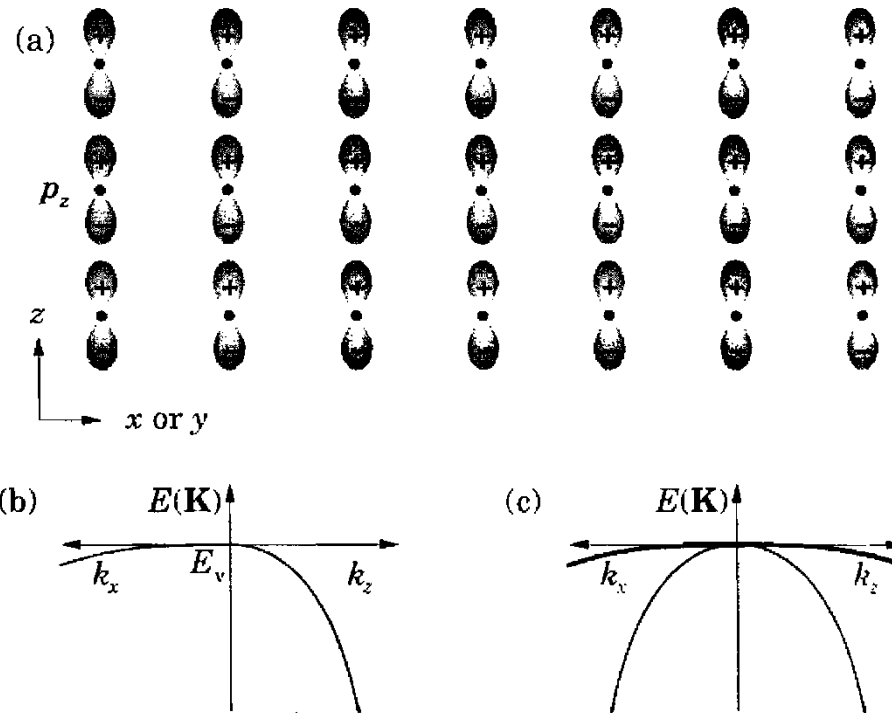


FIGURE 2.17. Valence bands constructed from p orbitals. (a) Lattice of p_z orbitals. (b) Band structure of the p_z orbitals only; the band is 'light' along k_z to the right and 'heavy' along k_x (or k_y) to the left. (c) Total bands from all three p orbitals, showing a doubly degenerate 'heavy' band and a single 'light' band.

Electrons statistics in crystals

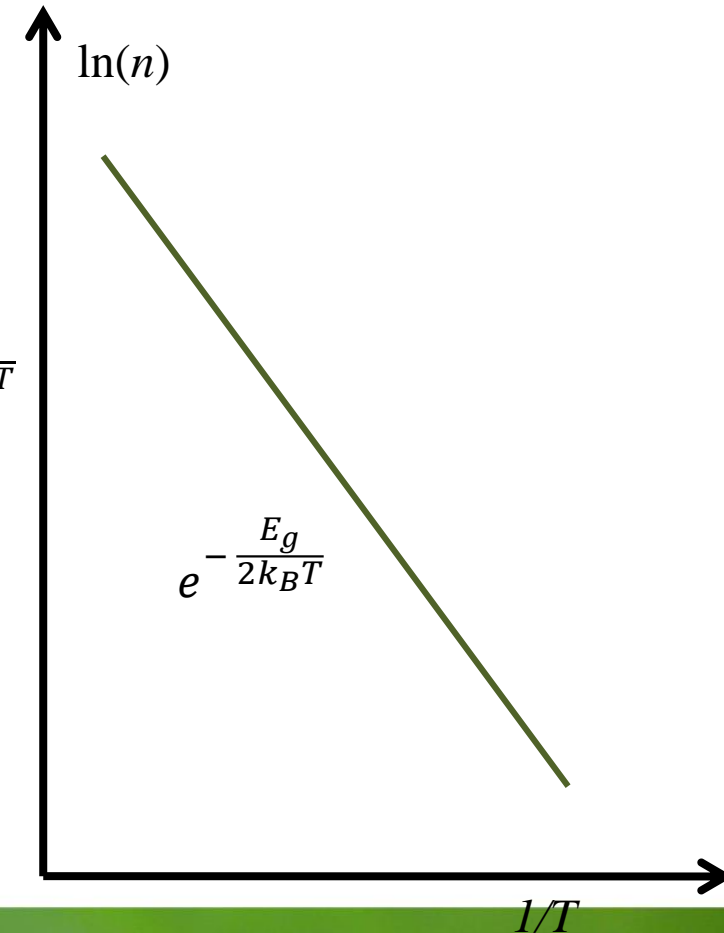
What is the concentration of carriers for $T > 0$?

In the thermodynamic equilibrium for an intrinsic semiconductor (*półprzewodniki samoistne*), the concentration of electrons in the conduction band is equal to the concentration of holes in the valence band (because they appear only as a result of excitation from the valence band).

$$n = p = n_i \text{ (an intrinsic case)}$$

$$n \cdot p = n_i^2 = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

$$n = p = n_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$



Intrinsic carrier concentration

What is the concentration of carriers for $T > 0$?

In the thermodynamic equilibrium for an intrinsic semiconductor (*półprzewodniki samoistne*), the concentration of electrons in the conduction band is equal to the concentration of holes in the valence band (because they appear only as a result of excitation from the valence band).

$$n \cdot p = n_i^2 = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

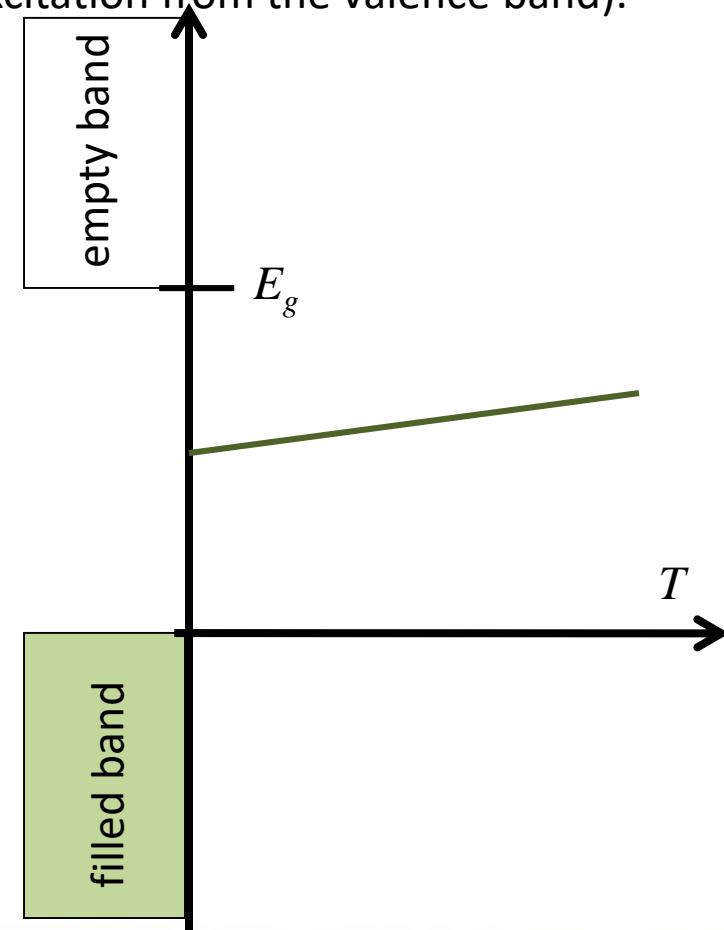
(general formula)

$n = p = n_i$ (an intrinsic case)

$$n = p = n_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$$\frac{N_c}{N_v} = e^{\frac{2\xi - E_g}{k_B T}} \Rightarrow \xi = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4}k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$

in our notation the middle of the band is 0



Intrinsic carrier concentration

What is the concentration of carriers for $T > 0$?

The intrinsic semiconductors (*półprzewodniki samoistne*) in thermal equilibrium, the concentration of electrons in the conduction band is equal to the concentration of holes in the valence band.

Koncentracja samoistna typowych półprzewodników

$E_g \setminus T$	77K	300K	1200K	materiał
0,25eV	10^9 cm^{-3}	10^{16} cm^{-3}	10^{18} cm^{-3}	InSb PbSe
1eV	-	10^{10} cm^{-3}	10^{17} cm^{-3}	Ge, Si, GaAs
4eV	-	-	10^{11} cm^{-3}	ZnS, SiC, GaN, ZnO, C (diament)

n. 2015/11/13/2015

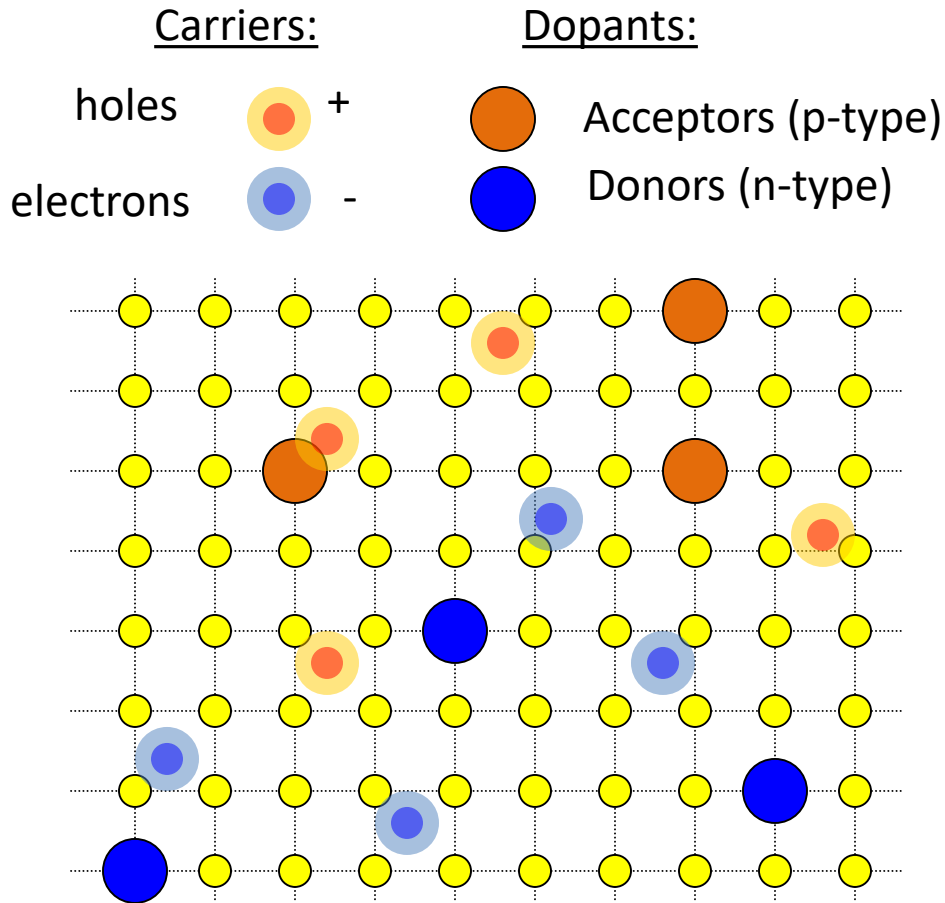
The concentration values less than 10^{10} cm^{-3} do not make sense because the concentration of impurities, and thus the concentration resulting from unintentional doping, is greater

$$n = p = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$$n = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}}$$

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{k_B T}}$$

Dopants, impurities and defects



Semiconductors

	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	

Group IV: diamond, Si, Ge

Group III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...

Group II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Dopants, impurities and defects

How to control the concentration of carriers?

In semiconductors we can find several deviations from the ideal crystal structure:

- Defects of the crystal structure, vacancies, the atoms in interstitial positions, dislocations created eg. during the growth process.
- Foreign atoms (dopants) introduced intentionally or by adding impurities

As a result of their presence:

- allowed states in the forbidden gap due to deviations from the ideal crystalline potential
- space charges in insulators
- screening by free carriers

Dopant states can be classified into:

- Deep - the short-range potential located mainly in the area of one unit cell - eg. a vacancy, isoelectronics dopant (the same valency as atom of the base material e.g. N InP).
- Shallow - mainly long-range Coulomb potential

Dopants, impurities and defects

Hydrogen-like model

Atom of a valency higher than the base material atom becomes a source of Coulomb potential (modified by the dielectric constant of the crystal ϵ_r) caused by an extra proton in the nucleus. Extra electron in the conduction band feels this potential. The states are described by the effective mass equation:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \quad U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\epsilon_r r}$$

$$[T + U]\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

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

Group IV: diamond, Si, Ge

Group III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...

Group II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Dopants, impurities and defects

Hydrogen-like model

Finally, the problem reduces to the problem of hydrogen atom with a free carrier of mass m^* in the medium of dielectric constant ϵ and with a small "perturbation" potential.

$$E_n = - \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \frac{1}{\epsilon_r^2} Ry \frac{1}{n^2}$$

For typical semiconductors $m_e^* \approx 0.1m_e$ $\epsilon_s \approx 10$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{m_0}{m^*} \right) = a_B\epsilon_r \left(\frac{m_0}{m^*} \right)$$

For Hydrogen

$Ry = 13.6$ eV and $a_B = 0.053$ nm

For GaAs semiconductor

$Ry^* \approx 5$ meV and $a_B^* \approx 10$ nm

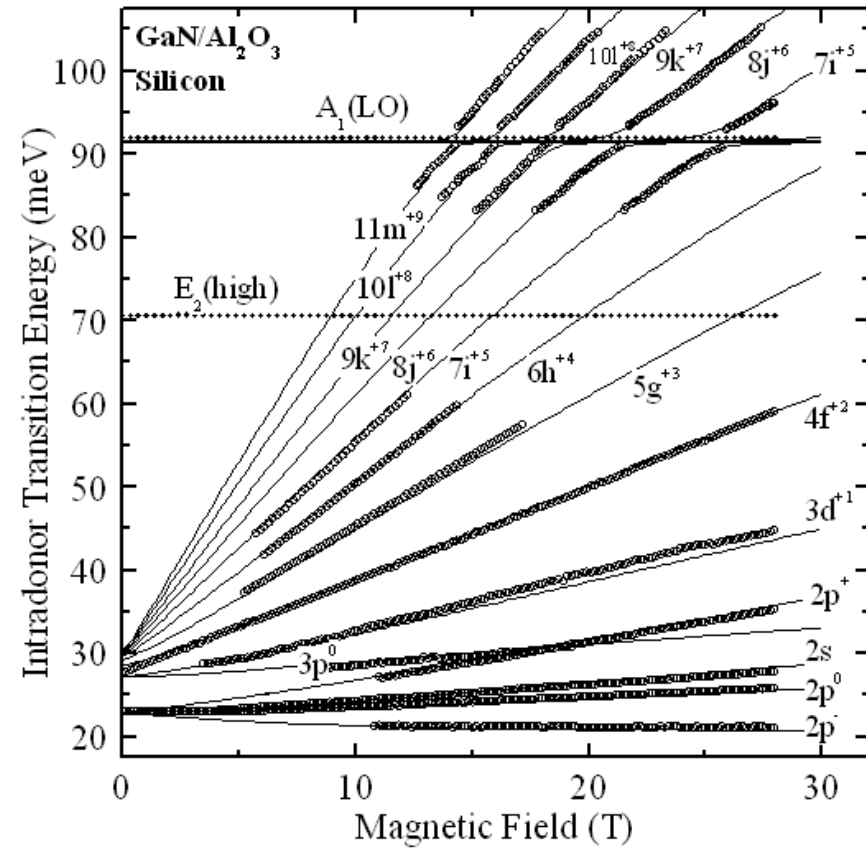
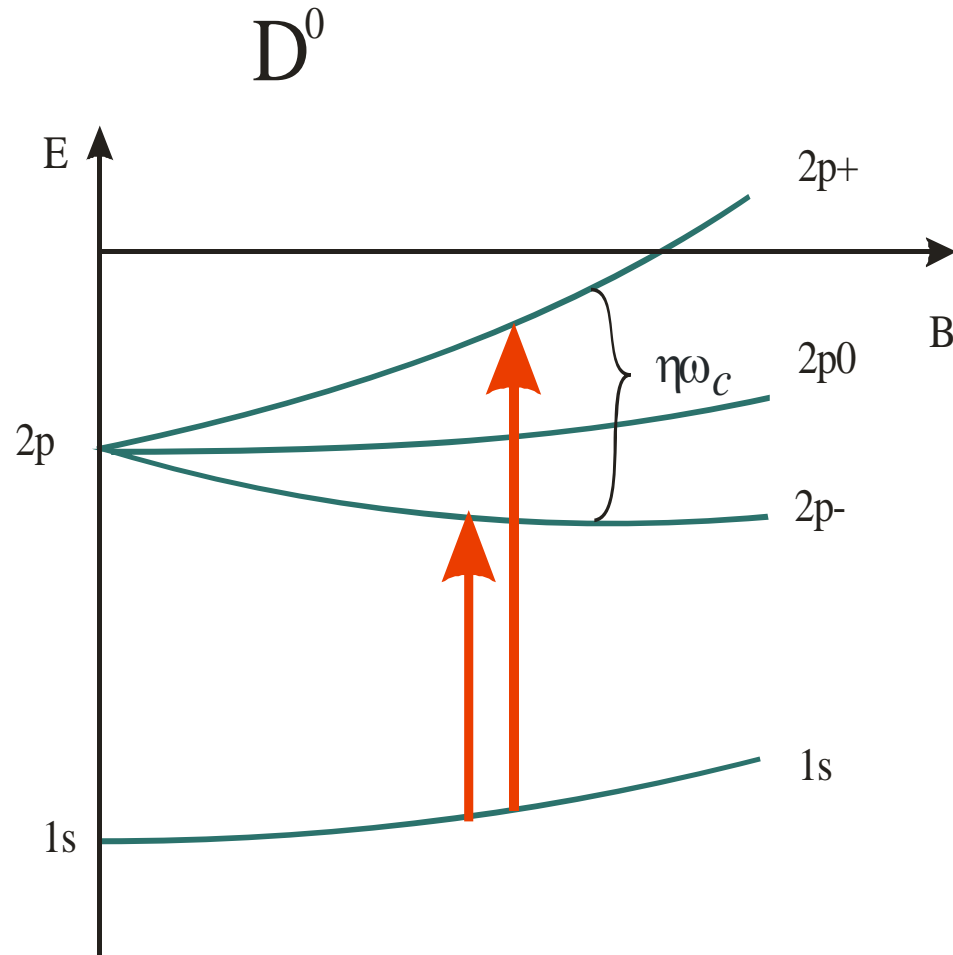
II	III	IV	V	VI
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

Group IV: diamond, Si, Ge

Group III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...

Group II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

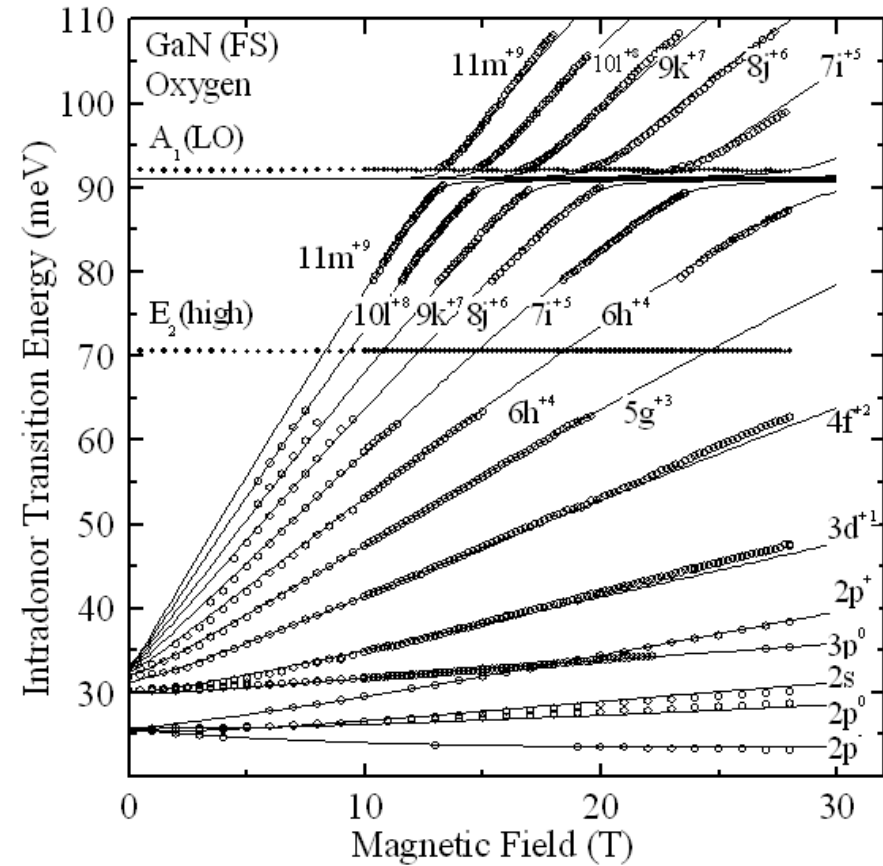
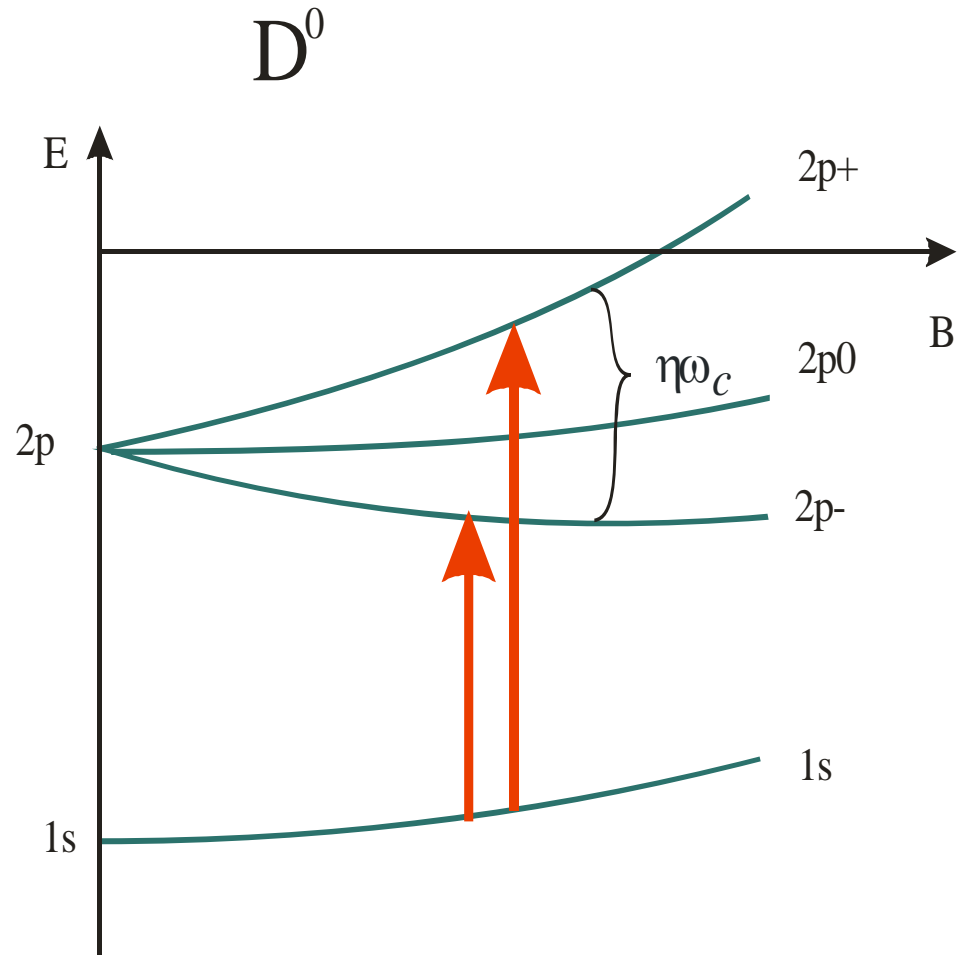
Far infrared spectroscopy



Silicon

$$R_y = 30.28(5) \text{ meV}$$

Far infrared spectroscopy

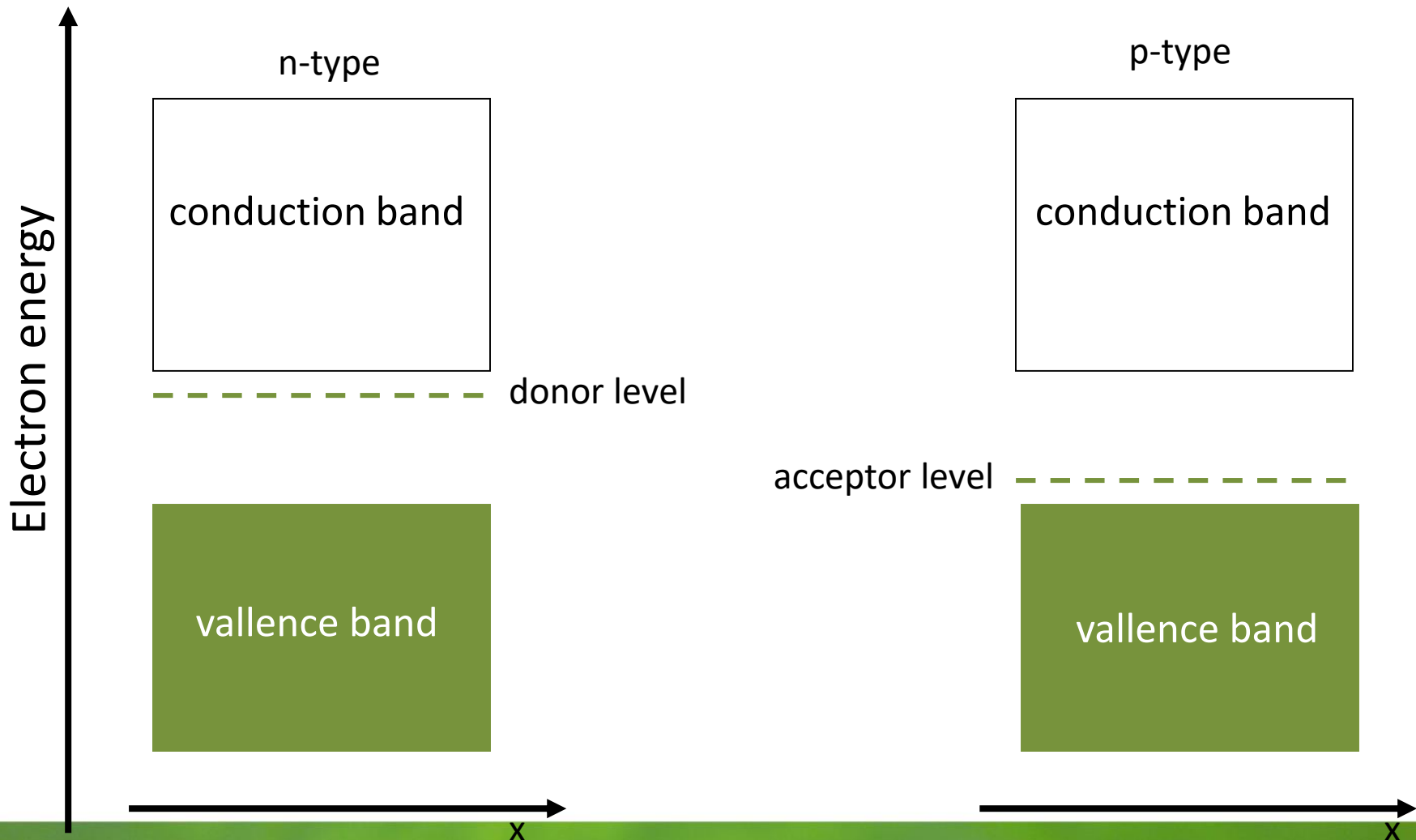


Oxygen

$R_V = 30.28(5)$ meV

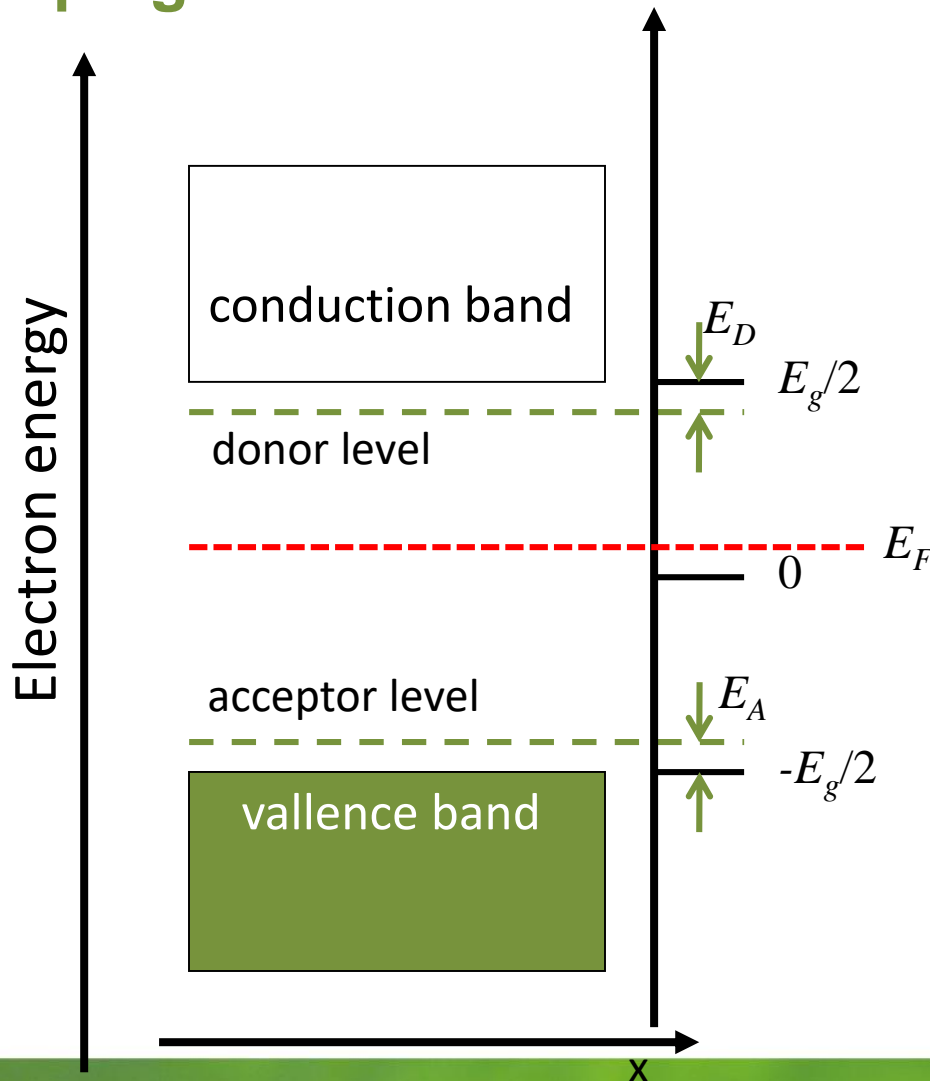
Dopants, impurities and defects

Hydrogen-like model – ionization of the dopant



Dopants, impurities and defects

Doping



The carrier concentration in extrinsic semiconductor (*niesamoistny*)

Consider a semiconductor, in which:

N_A – concentration of acceptors

N_D – concentration of donors

p_A – concentration of neutral acceptors

n_D – concentration of neutral donors

n_c – concentration of electrons in conduction band

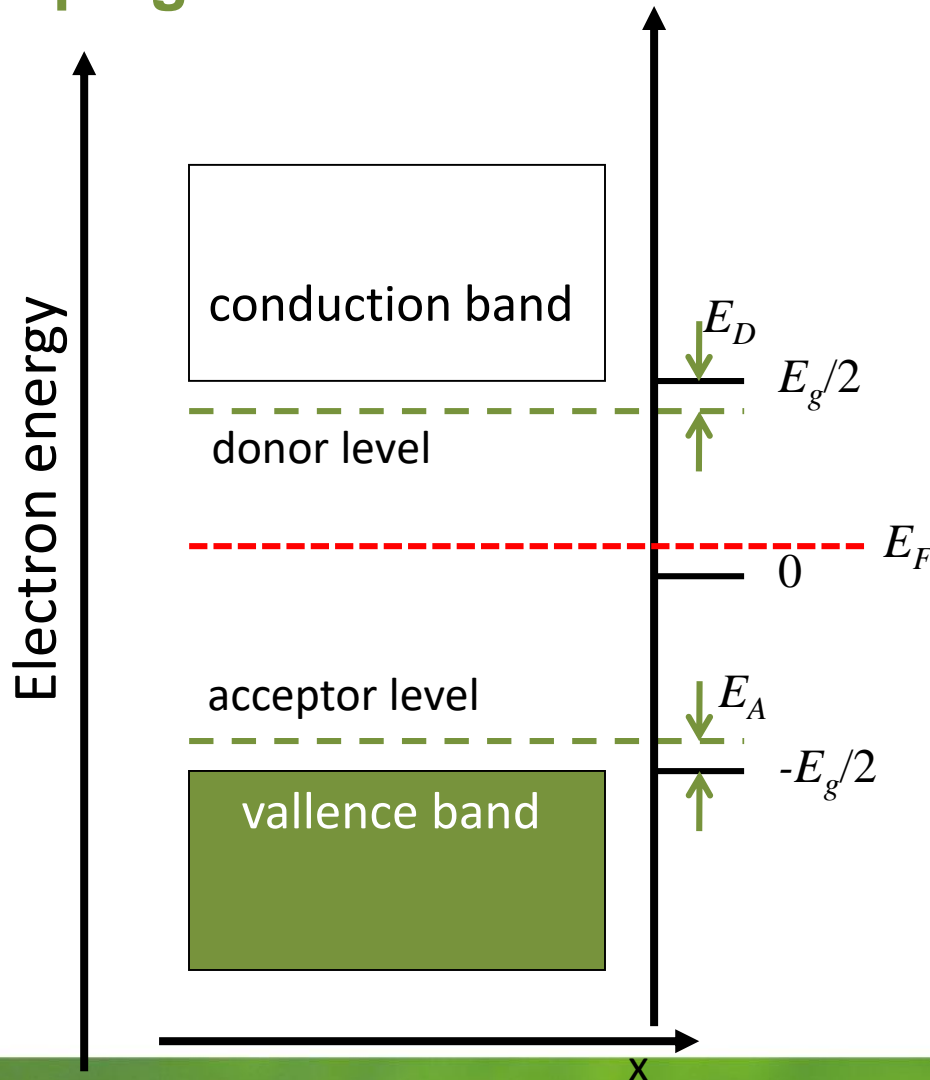
p_v – concentration of holes in valence band

From the charge neutrality of the crystal:

Blackboard!

Dopants, impurities and defects

Doping



The carrier concentration in extrinsic semiconductor (*niesamoistny*)

Consider a semiconductor, in which:

N_A – concentration of acceptors

N_D – concentration of donors

p_A – concentration of neutral acceptors

n_D – concentration of neutral donors

n_c – concentration of electrons in conduction band

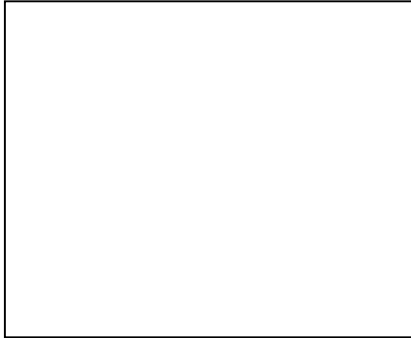
p_v – concentration of holes in valence band

From the charge neutrality of the crystal:

$$n_c + (N_A - p_A) = p_v + (N_D - n_D)$$

$$n_c + n_D = (N_D - N_A) + p_v + p_A$$

Teoria pasmowa ciał stałych.



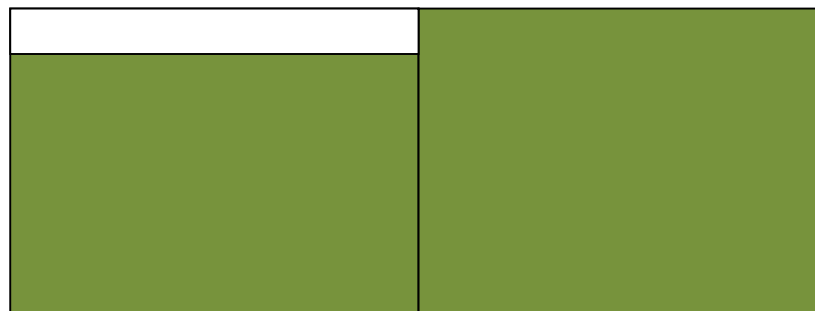
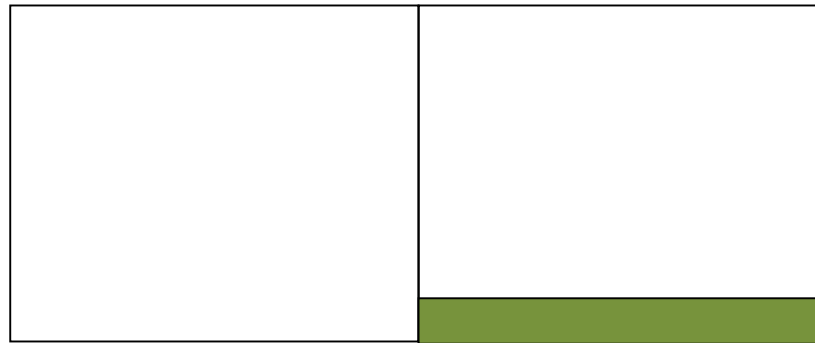
półprzewodnik typu p



półprzewodnik typu n

Teoria pasmowa ciał stałych.

Dioda – czyli złącze p - n



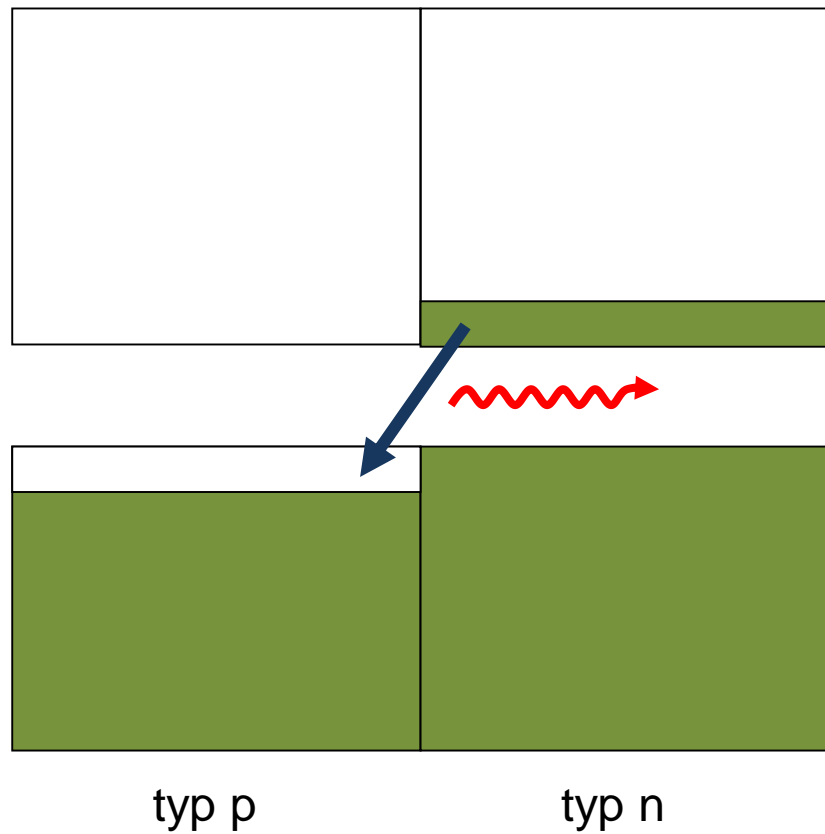
typ p

typ n

Flat band

Teoria pasmowa ciał stałych.

Dioda – czyli złącze $p-n$



Flat band