

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych”
Wykład 7 (08.04.2020)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Na podstawie materiałów prof. M. Baja

Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$N = \rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}}$$

- $dE = (\nabla_k E(\vec{k})) \cdot d\vec{k} = |\nabla_k E(\vec{k})| dk_{\perp}$

prostopadły do powierzchni stałej energii

- $dV_{\vec{k}} = dS_E dk_{\perp}$

element powierzchni stałej energii

- $\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}} = \frac{1}{(2\pi)^n} \left(\int_{E(\vec{k})=const} \frac{dS_E}{|\nabla_k E(\vec{k})|} \right) dE$

- obszary, w których:

$$|\nabla_k E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do $\rho(E)$

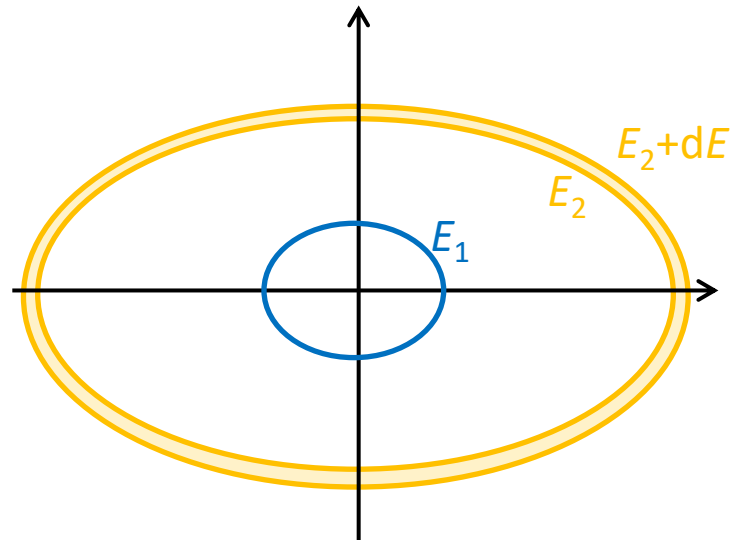
\Rightarrow **osobliwości van Hove**

L. van Hove, *Physical Review* **89**, 1189 (1953)

Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$N = \rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}}$$



Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

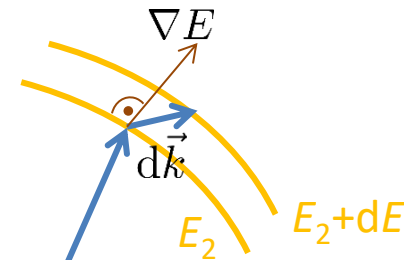
Gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$N = \rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}}$$

- $dE = (\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})) \cdot d\vec{k} = |\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| dk_{\perp}$

prostopadły do powierzchni stałej energii

$$\left(df = \frac{df}{dy} dy \right)$$



Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k}) dV_{\vec{k}}$$

- $dE = (\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})) \cdot d\vec{k} = |\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| dk_{\perp}$

prostopadły do powierzchni stałej energii

- $dV_{\vec{k}} = dS_E dk_{\perp}$

element powierzchni stałej energii

- $\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k}) dV_{\vec{k}} = \frac{1}{(2\pi)^n} \left(\int_{E(\vec{k})=const} \frac{dS_E}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|} \right) dE$

- obszary, w których:

$$|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do $\rho(E)$

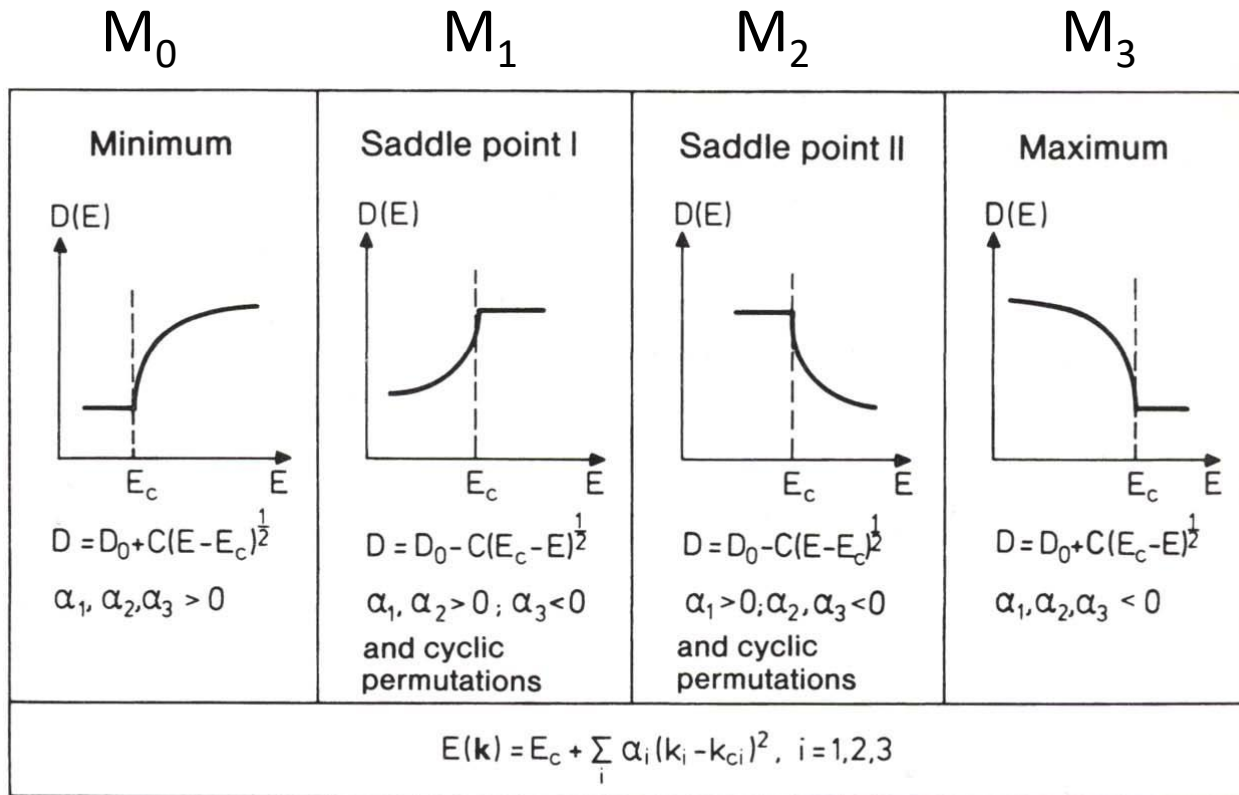
\Rightarrow **osobliwości van Hove**

L. van Hove, *Physical Review* **89**, 1189 (1953)

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:

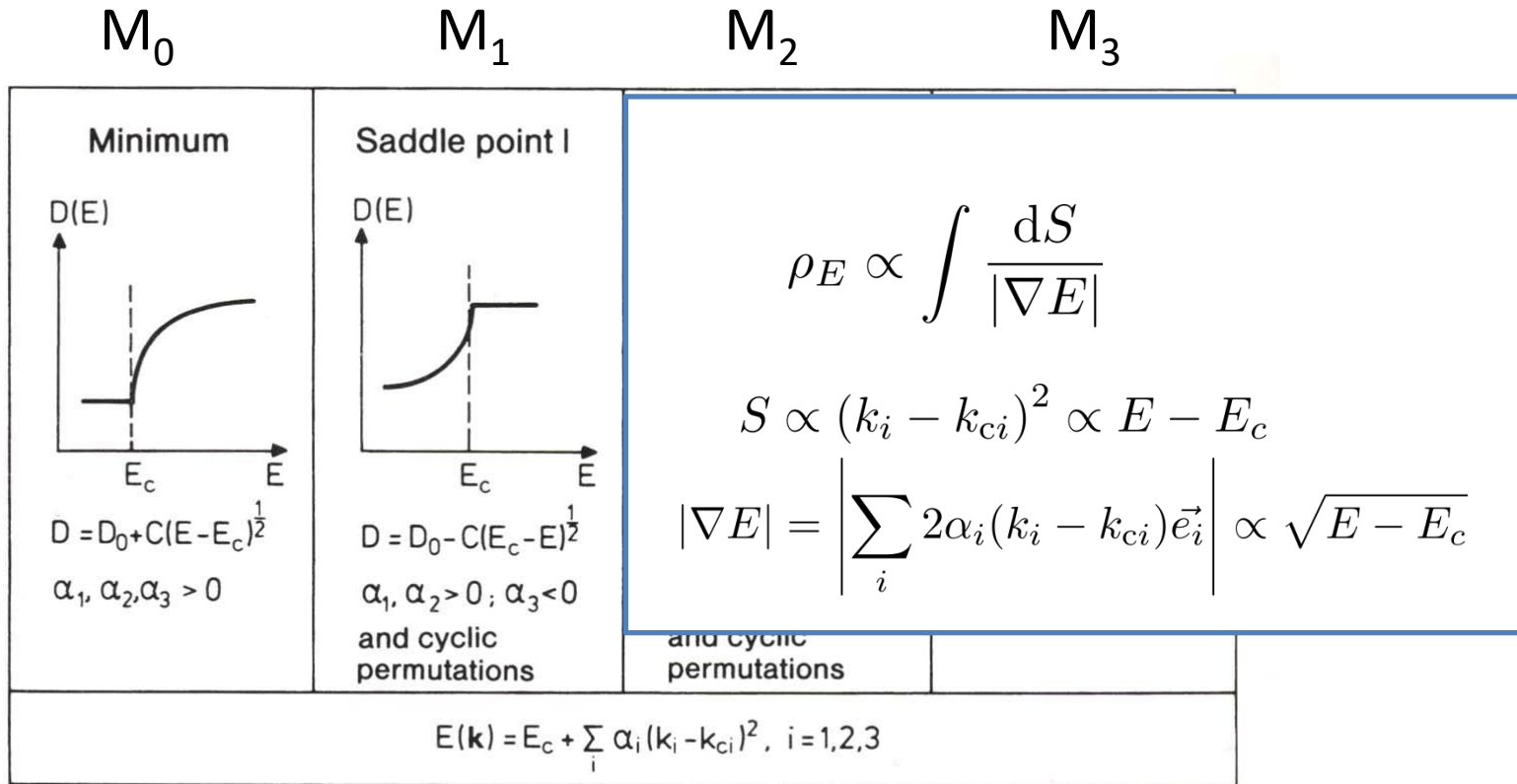


H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:



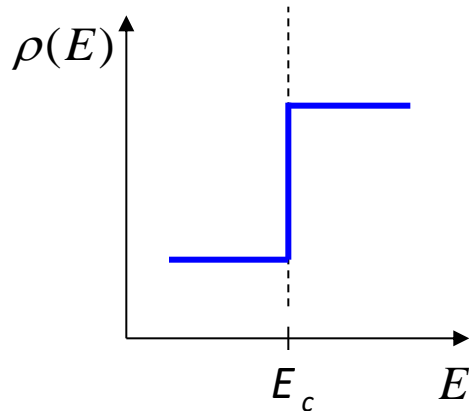
H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

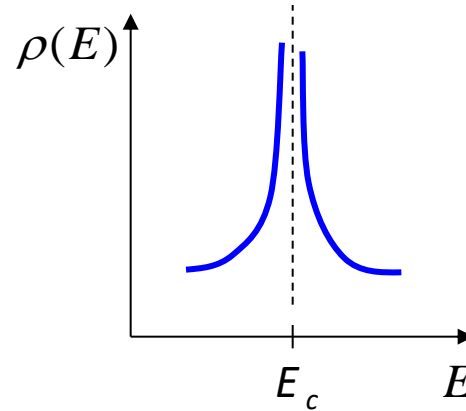
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

2D:

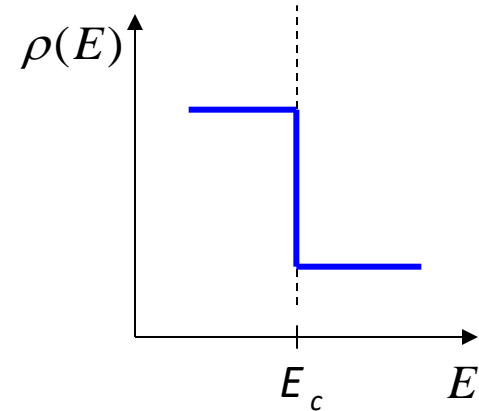
minimum



punkt siodłowy



maksimum



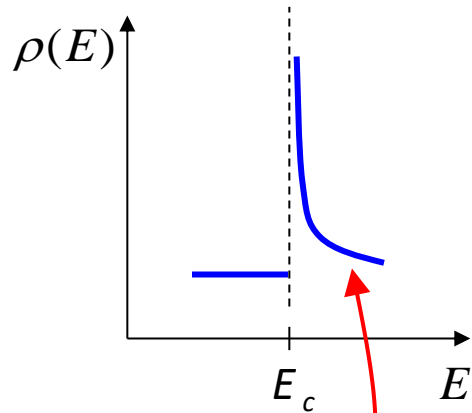
$$\rho(E) = C - A \cdot \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right|$$

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

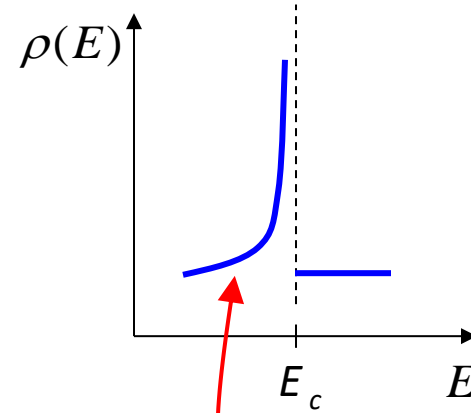
1D:

minimum



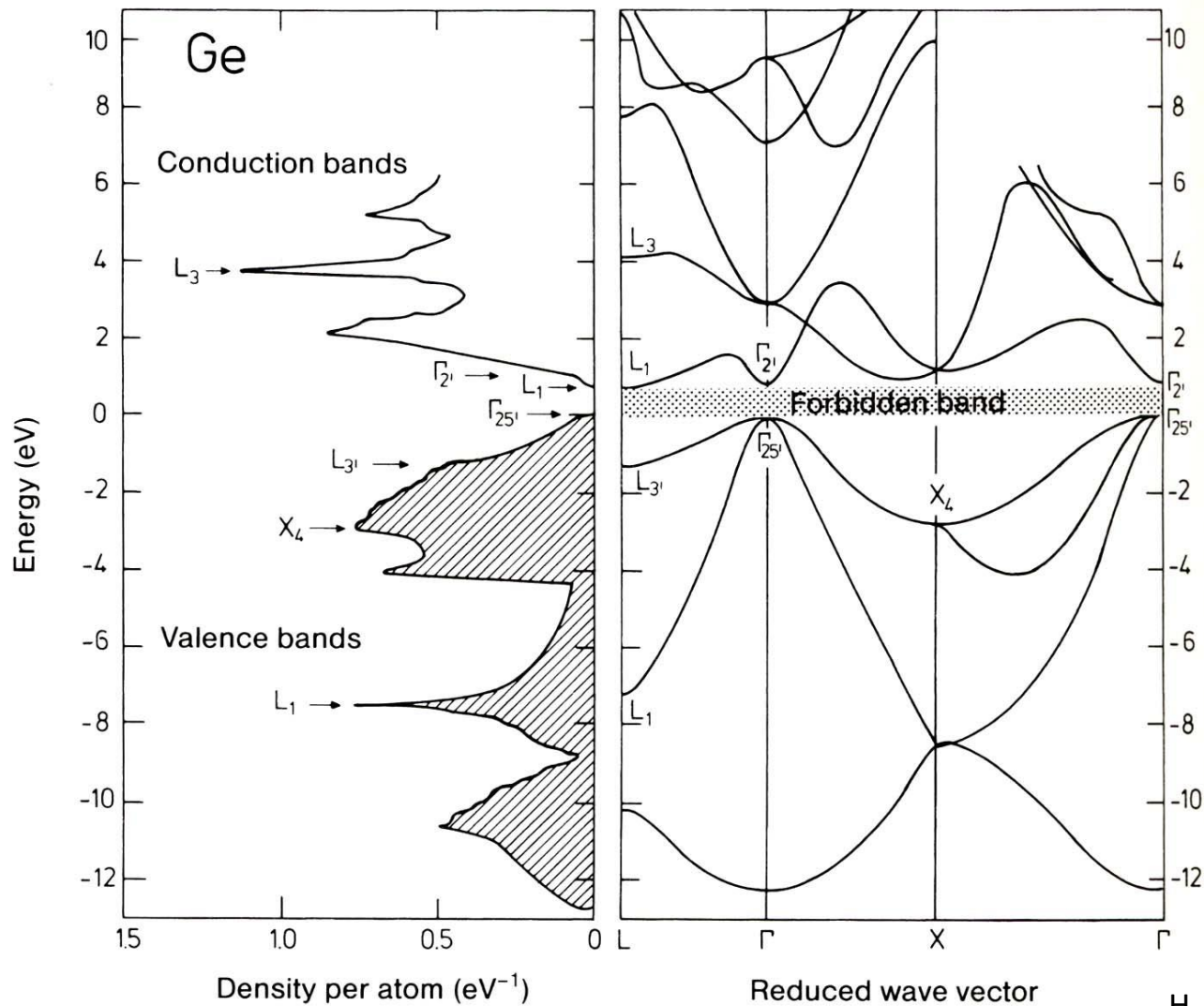
$$(E - E_c)^{-\frac{1}{2}}$$

maksimum



$$(E_c - E)^{-\frac{1}{2}}$$

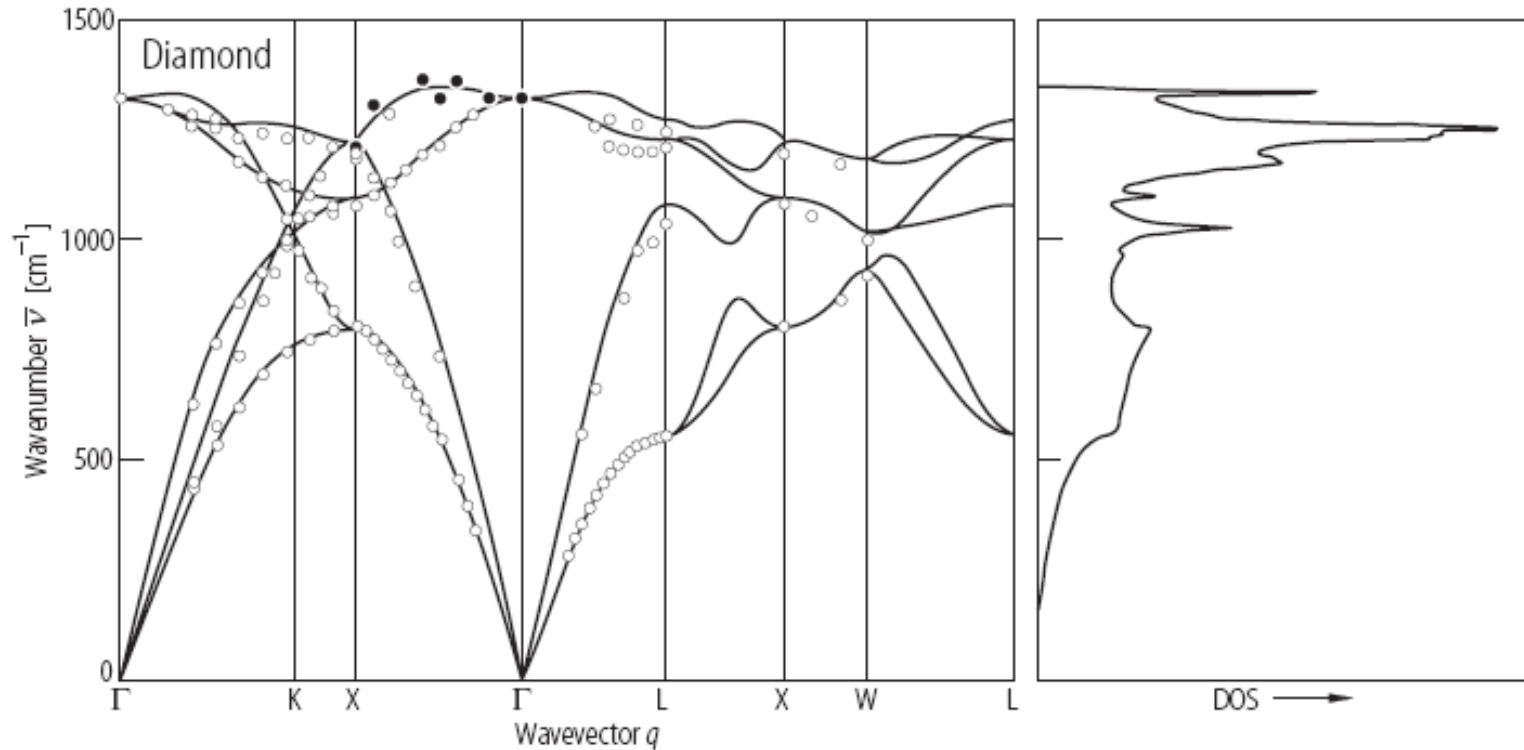
Przykłady gęstości stanów



H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Przykłady gęstości stanów

Widmo fononów oraz gęstość stanów fononowych w diamencie

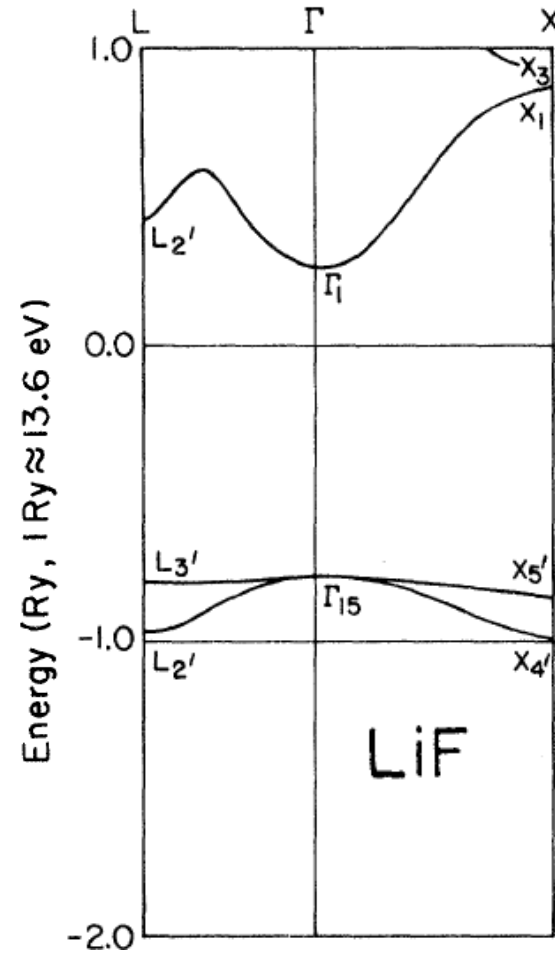
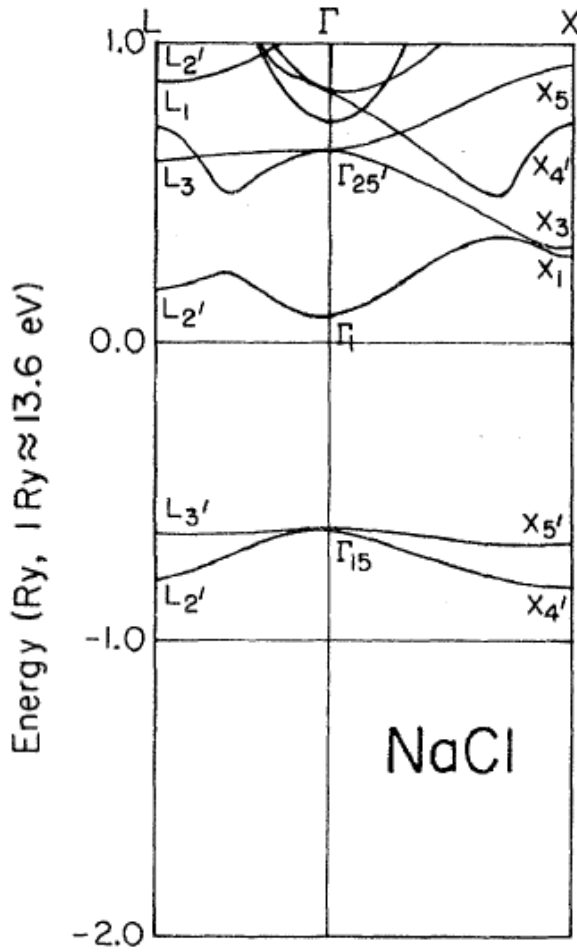


Warren, J. L., Yarnell, J. L., Dolling, G., Cowley, R. A.: Phys. Rev. 158 (1967) 805.

Burkel, E.: "Inelastic Scattering of X-Rays with Very High Energy Resolution", Springer, Berlin, etc. (1991).

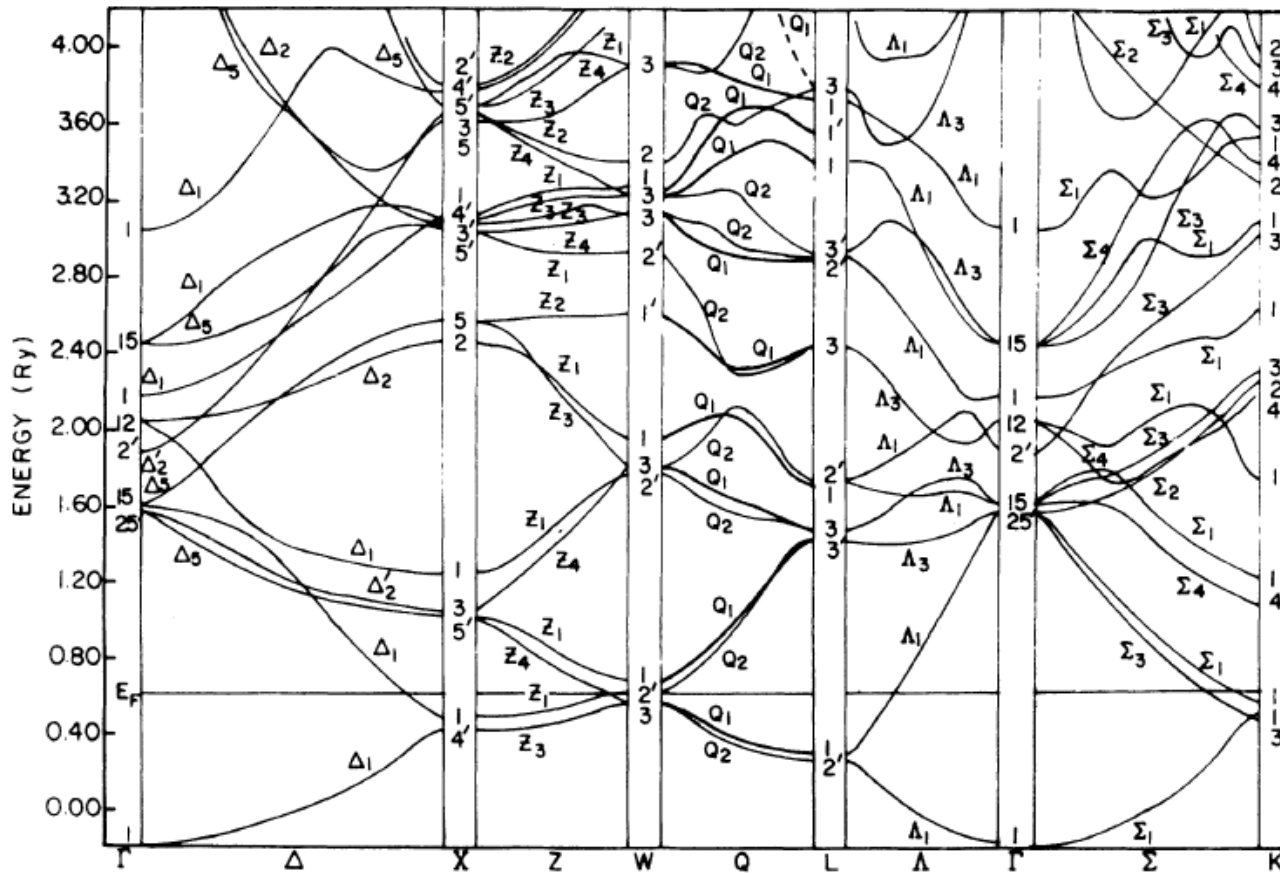
Pavone, P., Karch, K., Schütt, O., Windl, W., Strauch, D., Giannozzi, P., Baroni, S.: Phys. Rev. B 48 (1993) 3156.

Przykłady gęstości stanów



Kunz, A.B.: Phys. Rev. **B26**, 2056 (1982)

Przykłady gęstości stanów



Al:

$[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^1$

$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$

elektrony s i p

FIG. 1. Electronic structure of Al along symmetry directions.

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B **21**, 5628 (1980).

Przykłady gęstości stanów

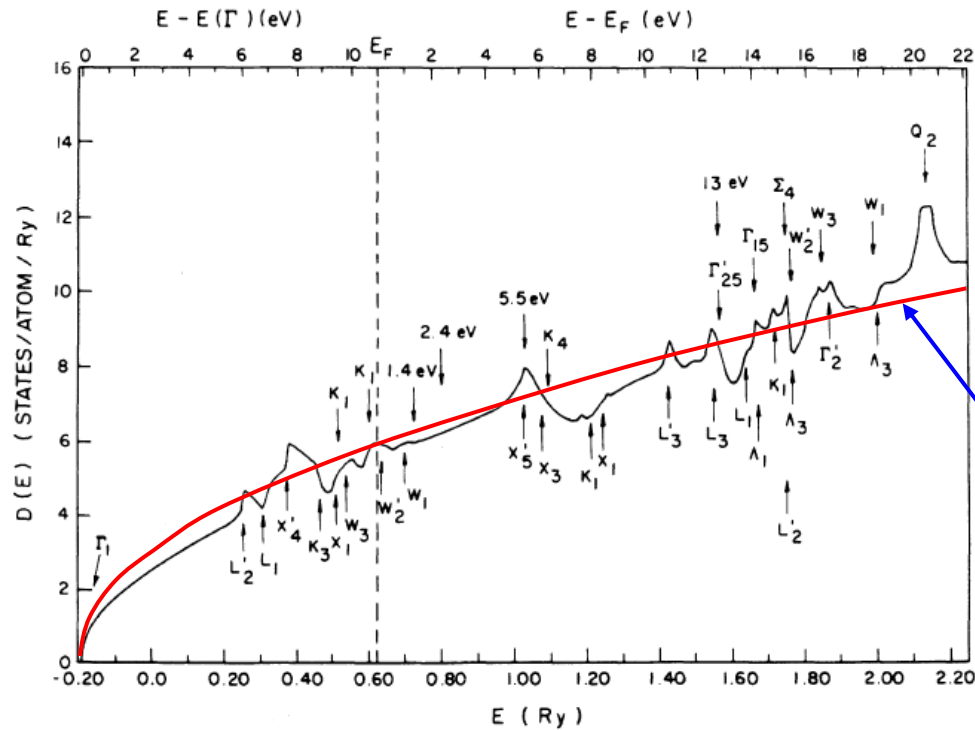
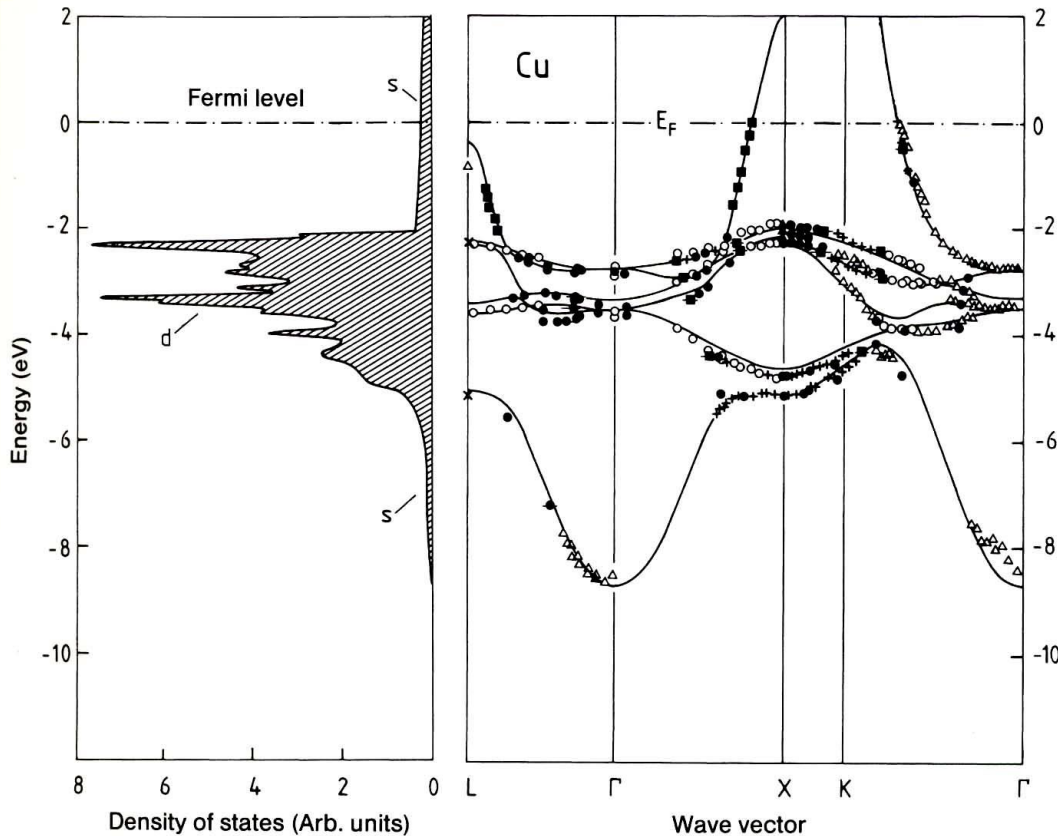


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

gęstość stanów prawie jak dla elektronów swobodnych!

Szumłowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B**21**, 5628 (1980).

Przykłady gęstości stanów



Cu:

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$

$[Ar] 3d^{10} 4s^1$

elektrony d !

*bardzo słabo dyspersyjne
pasma d*

Fig. 7.12. Bandstructure $E(\mathbf{k})$ for copper along directions of high crystal symmetry (*right*). The experimental data were measured by various authors and were presented collectively by Courths and Hüfner [7.4]. The full lines showing the calculated energy bands and the density of states (*left*) are from [7.5]. The experimental data agree very well, not only among themselves, but also with the calculation

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics –
za H. Eckhardt, L. Fritsche, J. Noffke: *J. Phys. F*, 14, 97 (1984)

Gęstość stanów w ciałach amorficznych

Gęstość stanów $\rho(E)$ ma sens niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z kryształem, czy np. z ciałem amorficznym. Opis stanów za pomocą wektora falowego \vec{k} (a więc także $\rho(\vec{k})$) ma jednak sens **wyłącznie** w przypadku istnienia symetrii translacyjnej hamiltonianu (kryształ).

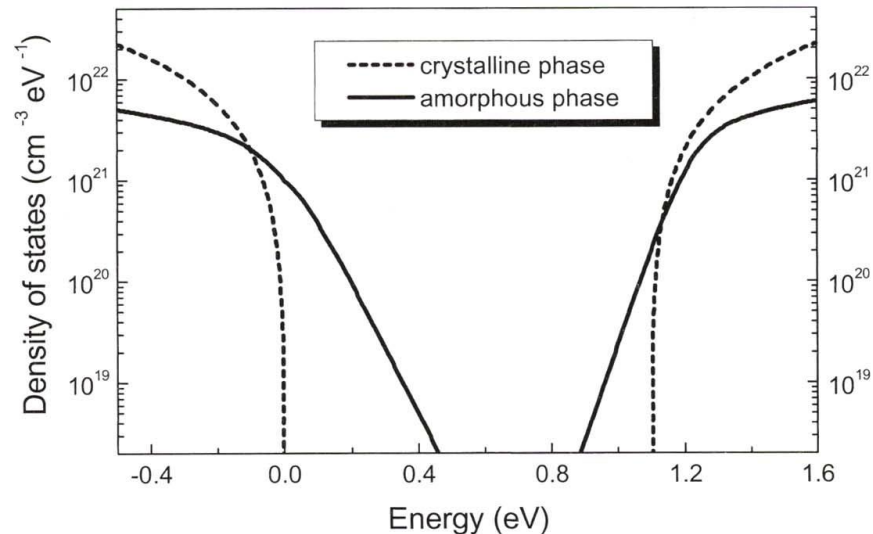


Fig. 7.15. Schematic density of states of an ideal amorphous material with saturated tetrahedral bonds to the nearest-neighbors (*full line*). The numbers for the density of states correspond to amorphous silicon. Compared to crystalline silicon (*dashed line*) the density of states possesses exponential tails into the band gap. Non-saturated bonds in the amorphous network lead to additional states in the forbidden zone. For practical applications of amorphous silicon (e.g. in solar cells) one attempts to reduce the number of unsaturated bonds by adding hydrogen

Gęstość stanów – pasmo paraboliczne i sferyczne

- Zależność dyspersyjna dla pasma parabolicznego i sferycznego:

$$E(\vec{k}) = E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

- Liczba stanów w obszarze energii $E_0 \div E$:

$$N(E) = \int_{E_0}^E \rho(E') dE'$$

- Gęstość stanów:

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$

- Trzeba obliczyć $N(E)$ i zróżniczkować, pamiętając że (z uwzględnieniem spinu):

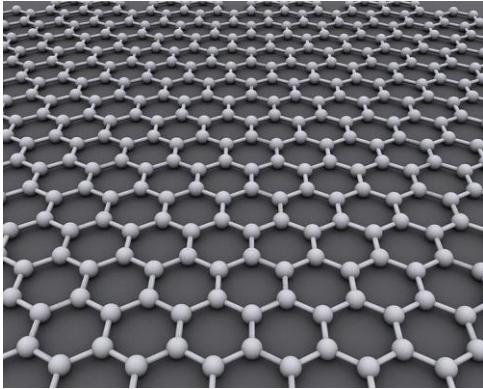
$$\rho_n(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^n}$$

Gęstość stanów – pasmo paraboliczne i sferyczne

n=1	n=2	n=3
$N_1(E) = 2k(E) \cdot \rho_1(\vec{k}) =$ $= 2k(E) \cdot \frac{2}{2\pi}$	$N_2(E) = \pi [k(E)]^2 \cdot \rho_2(\vec{k}) =$ $= \pi [k(E)]^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^2}$	$N_3(E) = \frac{4\pi}{3} [k(E)]^3 \cdot \rho_3(\vec{k}) =$ $= \frac{4\pi}{3} [k(E)]^3 \cdot \frac{2}{(2\pi)^3}$
$k(E) = \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}}$	$k^2(E) = \frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2}$	$k^3(E) = \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}}$
$N_1(E) = 2 \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2}{2\pi}$	$N_2(E) = \pi \frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \cdot \frac{2}{(2\pi)^2}$	$N_3(E) = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{(2\pi)^3}$
$\rho_1(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(E - E_0)}}$	$\rho_2(E) = \frac{1}{\pi} \frac{m^*}{\hbar^2} \cdot \Theta(E - E_0)$	$\rho_3(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{(E - E_0)}$

Gęstość stanów – liniowa zależność dyspersyjna

P. R. Wallace, „The Band Theory of Graphite”, *Physical Review* **71**, 622 (1947).



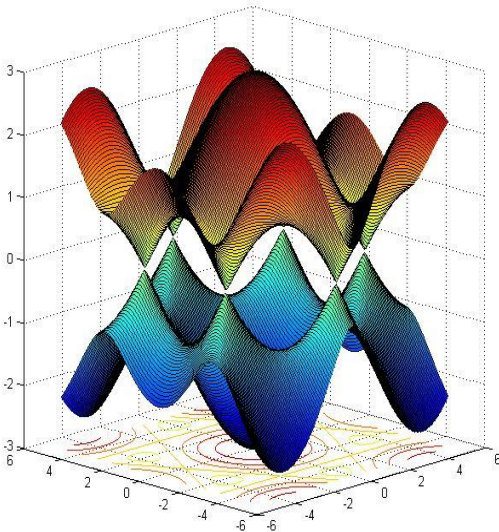
- Metoda ciasnego wiązania
- Przy uwzględnieniu oddziaływania wyłącznie pomiędzy najbliższymi sąsiadami:

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)}$$

- 6 punktów na granicy 1BZ w $\vec{k} = \vec{k}_i$ wokół których mamy liniową zależność dyspersyjną:

$$E(\vec{k}) = \hbar \tilde{c} \left| \vec{k} - \vec{k}_i \right|$$

- jak w takim przypadku wygląda gęstość stanów?



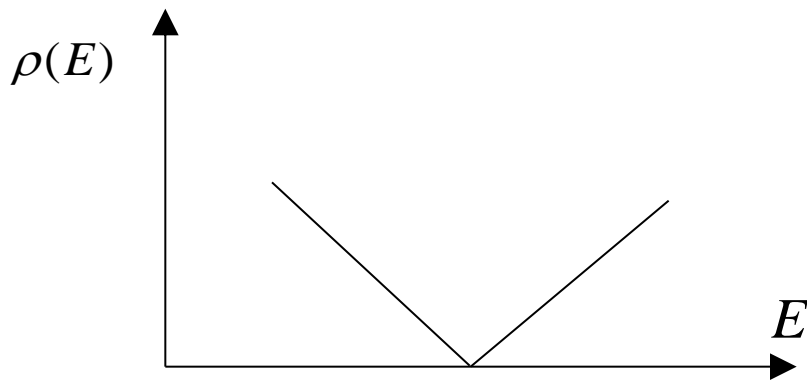
Gęstość stanów – liniowa zależność dyspersyjna

- Energia: $E(\vec{k}) = \hbar\tilde{c}|\vec{k} - \vec{k}_i|$
- Wektor falowy: $|\vec{k} - \vec{k}_i| = \frac{E(\vec{k})}{\hbar\tilde{c}}$
- Liczba stanów:

$$N_2(E) = \pi[k(E)]^2 \cdot \rho_2(\vec{k}) = \pi|\vec{k} - \vec{k}_i|^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^2} = \pi\left(\frac{E}{\hbar\tilde{c}}\right)^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^2}$$

- Gęstość stanów:

$$\rho(E) = \frac{E}{\pi(\hbar\tilde{c})^2}$$



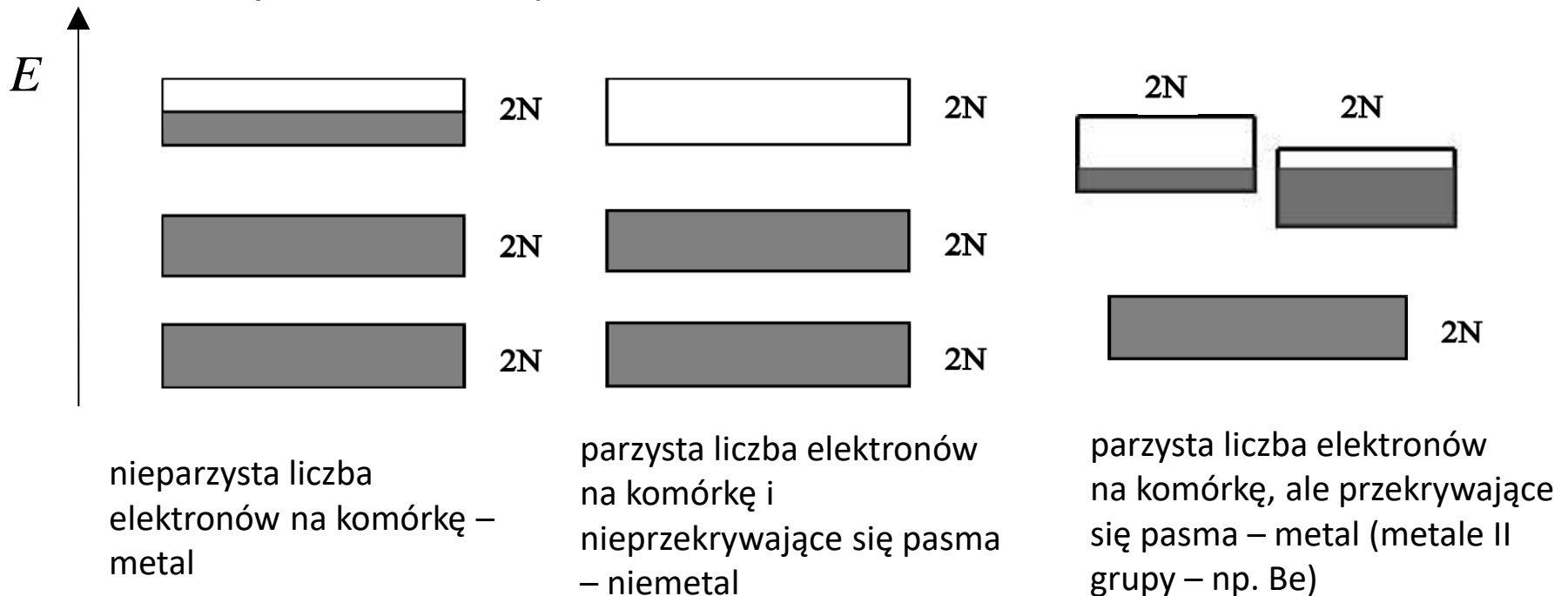
liniowa w funkcji energii

Struktura pasmowa stanów elektronowych

KLASYFIKACJA CIAŁ STAŁYCH (METALE, NIEMETALE)

Klasyfikacja ciał stałych

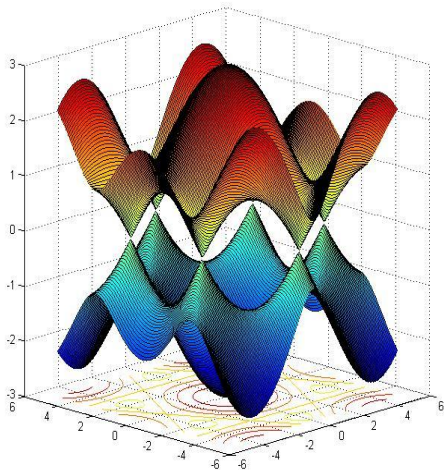
- Jeśli w kryształach makroskopowych mamy N komórek elementarnych, to każdemu stanowi atomowemu (patrz metoda ciasnego wiązania), odpowiada N lub $2N$ miejsc na elektrony – odpowiednio: bez uwzględnienia spinu lub z uwzględnieniem spinu
- W takim razie, jeśli uwzględnić spin, to w **każdym paśmie** jest $2N$ miejsc na elektrony



Klasyfikacja ciał stałych

- Niemetale: izolatory i półprzewodniki – klasyfikacja zależna od wielkości przerwy energetycznej oddzielającej najwyższe pasmo całkowicie zajęte od najniższego całkowicie pustego (w $T=0$ K). Granica umowna około 4 – 5 eV.
- Często wyróżnia się też osobną klasę półmetali („semimetals”, odróżniać od „half-metals”) – są to materiały ze stykającymi się pasmami (lub przekrywającymi się bardzo nieznacznie) – zajętym i pustym w $T=0$ K, ale małą (bądź zerową) gęstością stanów dla energii styku pasm. Przykład:

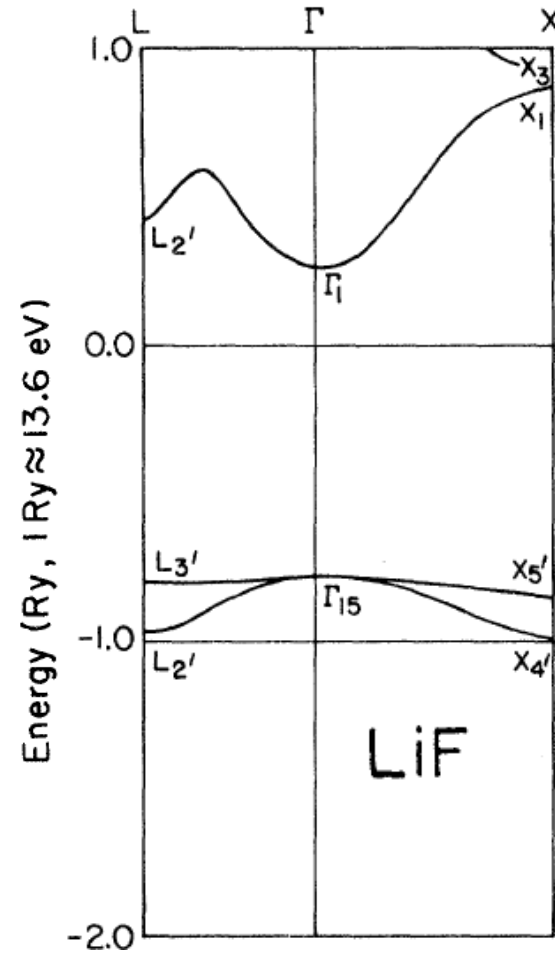
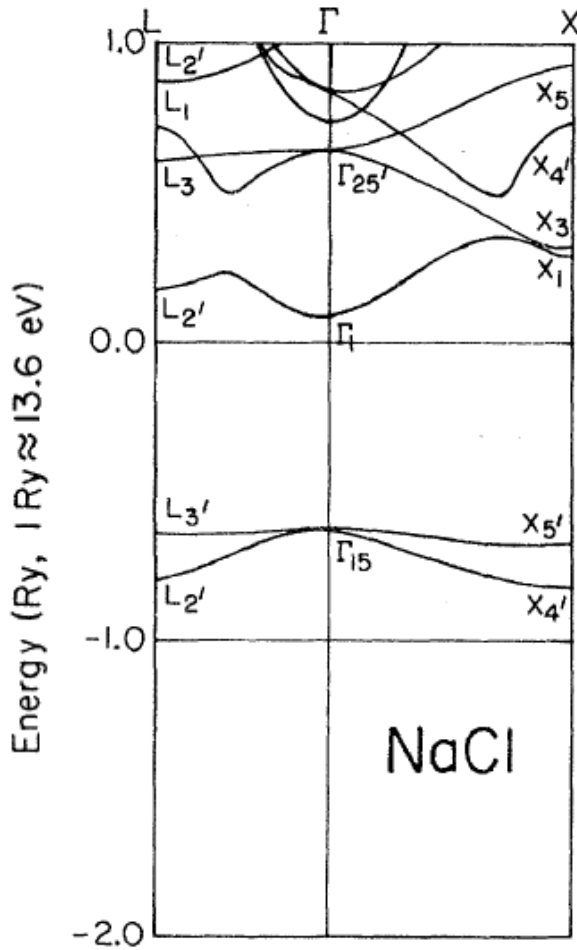
grafen



Właściwe dokonanie klasyfikacji wymaga:

1. określenia liczby elektronów na komórkę elementarną
2. znajomości struktury pasmowej (czy odpowiednie pasma przekrywają się)

Izolatory



Kunz, A.B.: Phys. Rev. **B26**, 2056 (1982)

Metale – Al

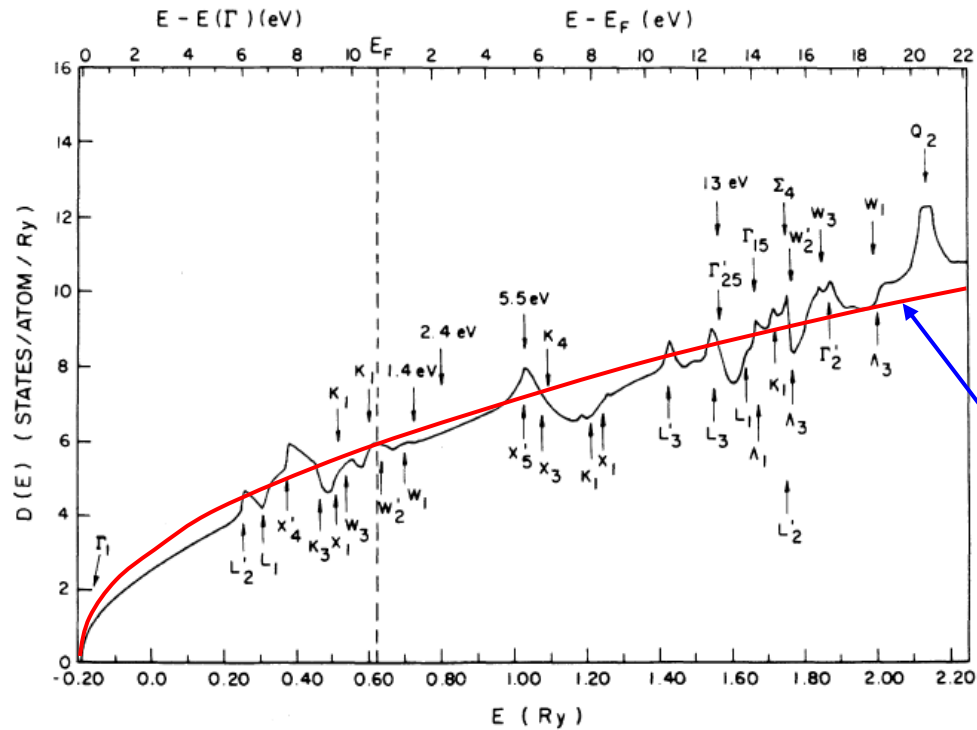


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

gęstość stanów prawie jak dla elektronów swobodnych!

Szumłowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B**21**, 5628 (1980).

Metale – Cu

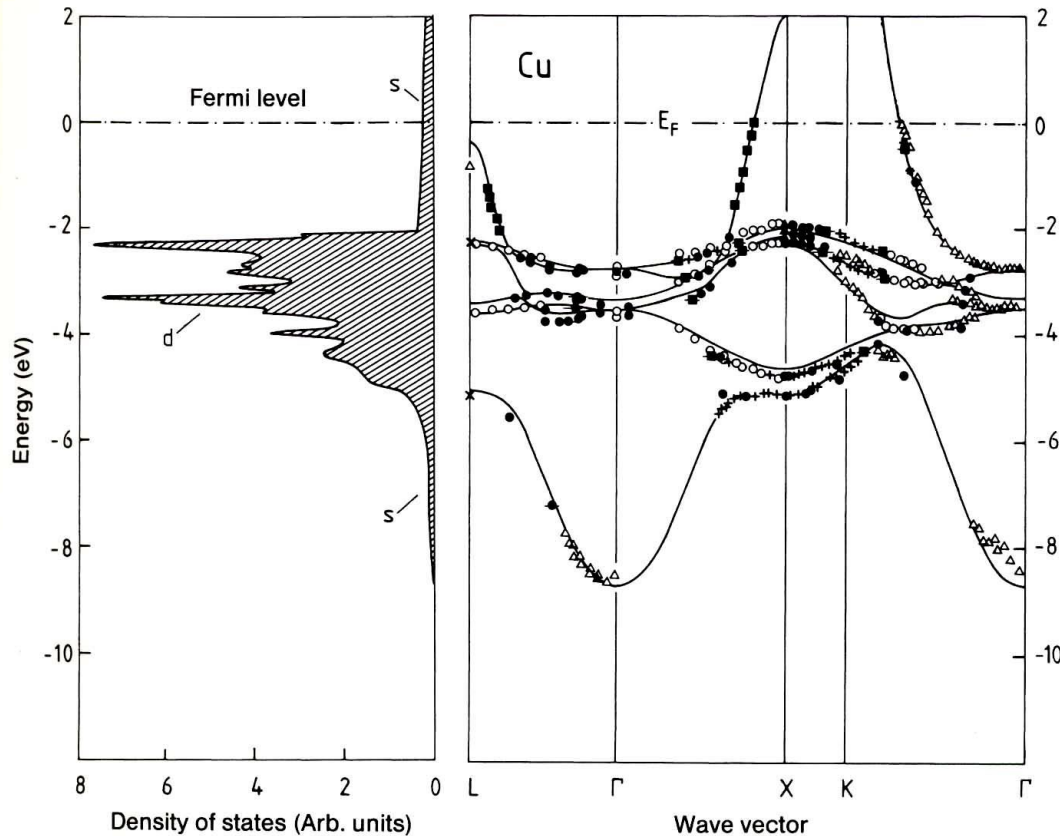


Fig. 7.12. Bandstructure $E(\mathbf{k})$ for copper along directions of high crystal symmetry (*right*). The experimental data were measured by various authors and were presented collectively by Courths and Hüfner [7.4]. The full lines showing the calculated energy bands and the density of states (*left*) are from [7.5]. The experimental data agree very well, not only among themselves, but also with the calculation

Cu:

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$

$[Ar] 3d^{10} 4s^1$

elektrony d !

*bardzo słabo dyspersyjne
pasma d*

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics –
za H. Eckhardt, L. Fritsche, J. Noffke: *J. Phys. F*, 14, 97 (1984)

Metale – Ni

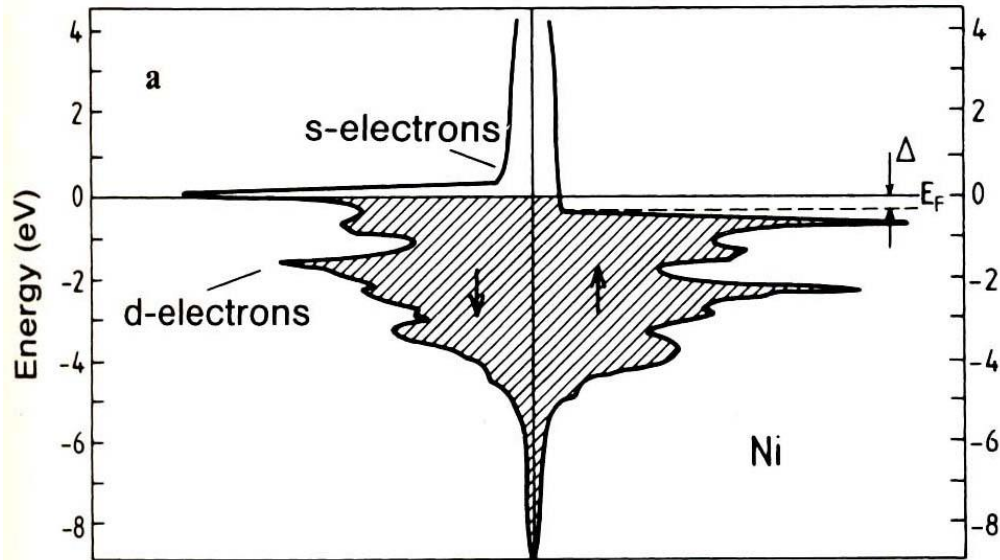
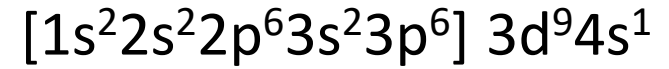


Fig. 8.6. (a) Calculated density of states of nickel (after [8.3]). The exchange splitting is calculated to be 0.6 eV. From photoelectron spectroscopy a value of about 0.3 eV is obtained. However the values cannot be directly compared, because a photoemitted electron leaves a hole behind, so that the solid remains in an excited state. The distance Δ between the upper edge of the d -band of majority spin electrons and the Fermi energy is known as the Stoner gap. In the bandstructure picture, this is the minimum energy for a spin flip process (the s -electrons are not considered in this treatment).

Ni:



uporządkowanie
ferromagnetyczne, rozszczepienie
wymienne, różne energie stanów z
różnym spinem, dwie różne
gęstości stanów dla spinu \uparrow i \downarrow

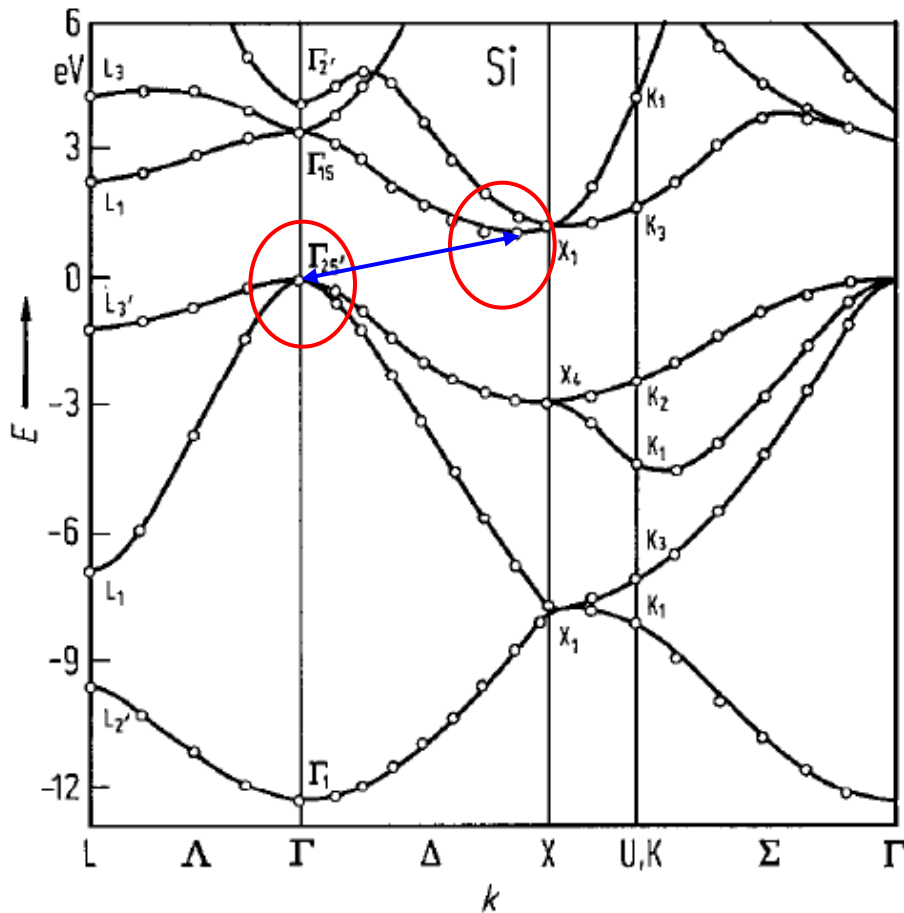
gdyby nie elektrony s ,
byłby to „half-metal”

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics – za J. Callaway, C.S. Wang, *Physical Review B*, **7**, 1096 (1973)

Półprzewodniki

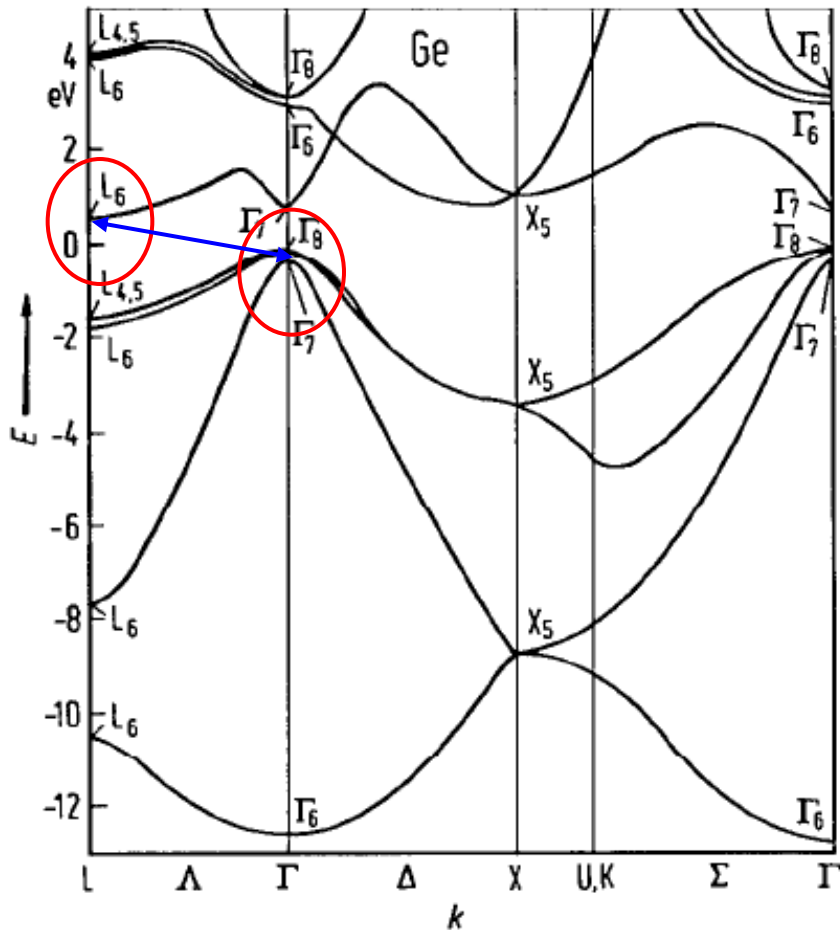
- Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu
- Związki półprzewodnikowe $A^{III}B^V$ (np. GaAs, GaN) i $A^{II}B^{VI}$ (np. ZnTe, CdSe) – struktura blendy cynkowej lub wurcytu
- Związki półprzewodnikowe $A^{IV}B^{VI}$ (np. SnTe, PbSe) – struktura NaCl

Półprzewodniki – Si



- Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 1,1 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa na kierunku Δ , powierzchni stałej energii – elipsoidy obrotowe (6 sztuk), $m_{||}=0,92 m_0$, $m_{\perp}=0,19 m_0$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,153 m_0$, $m_{hh}=0,537 m_0$, $m_{so}=0,234 m_0$, $D_{so}=0,043 \text{ eV}$

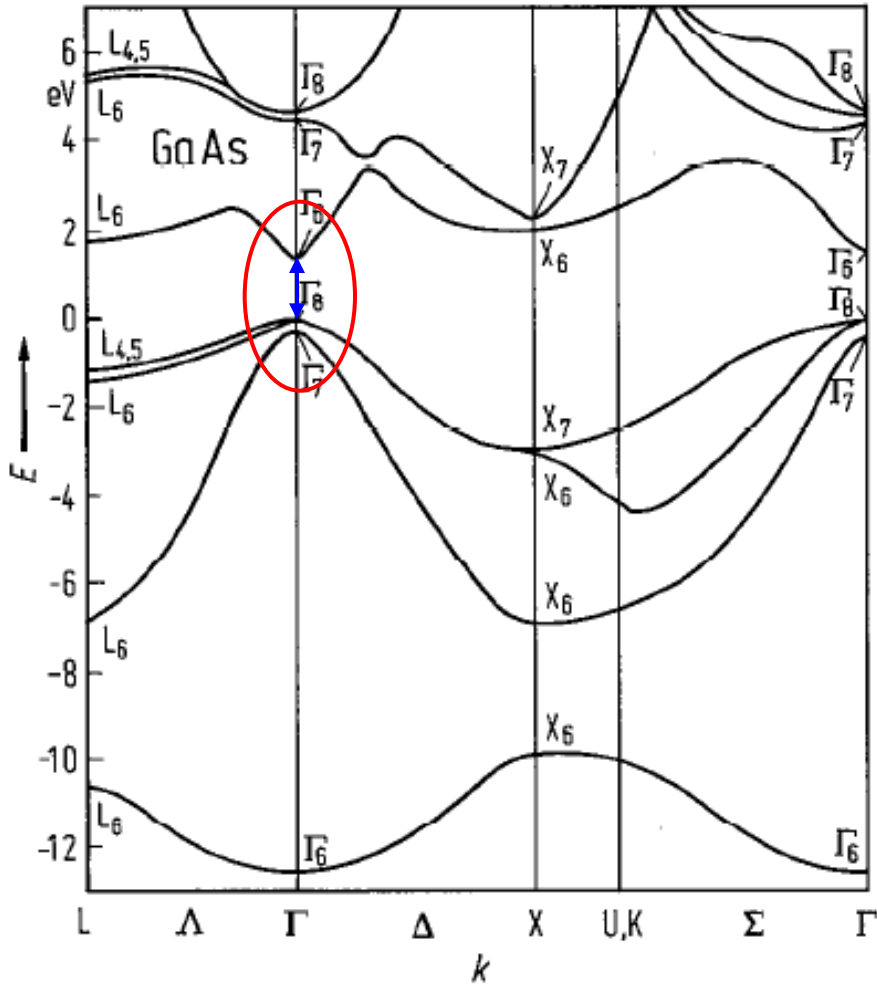
Półprzewodniki – Ge



- Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 0,66 \text{ eV}$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh} = 0,04 m_0$, $m_{hh} = 0,3 m_0$, $m_{so} = 0,09 m_0$, $D_{so} = 0,29 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie L , powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe (8 połówek), $m_{||} = 1,6 m_0$, $m_{\perp} = 0,08 m_0$

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B**14**, 556 (1976)

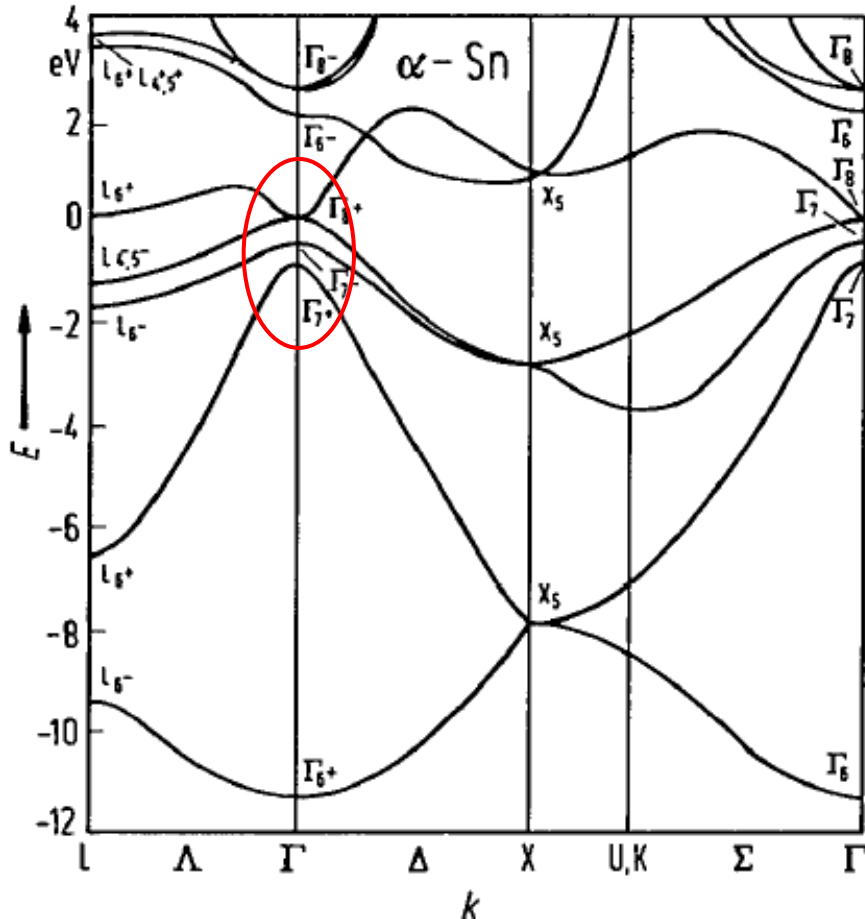
Półprzewodniki – GaAs



- Przerwa energetyczna prosta, $E_g = 1,42$ eV
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,076 m_0$, $m_{hh}=0,5 m_0$, $m_{so}=0,145 m_0$, $D_{so}=0,34$ eV
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchnie stałej energii – sfery, $m_c=0,065 m_0$

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B**14**, 556 (1976)

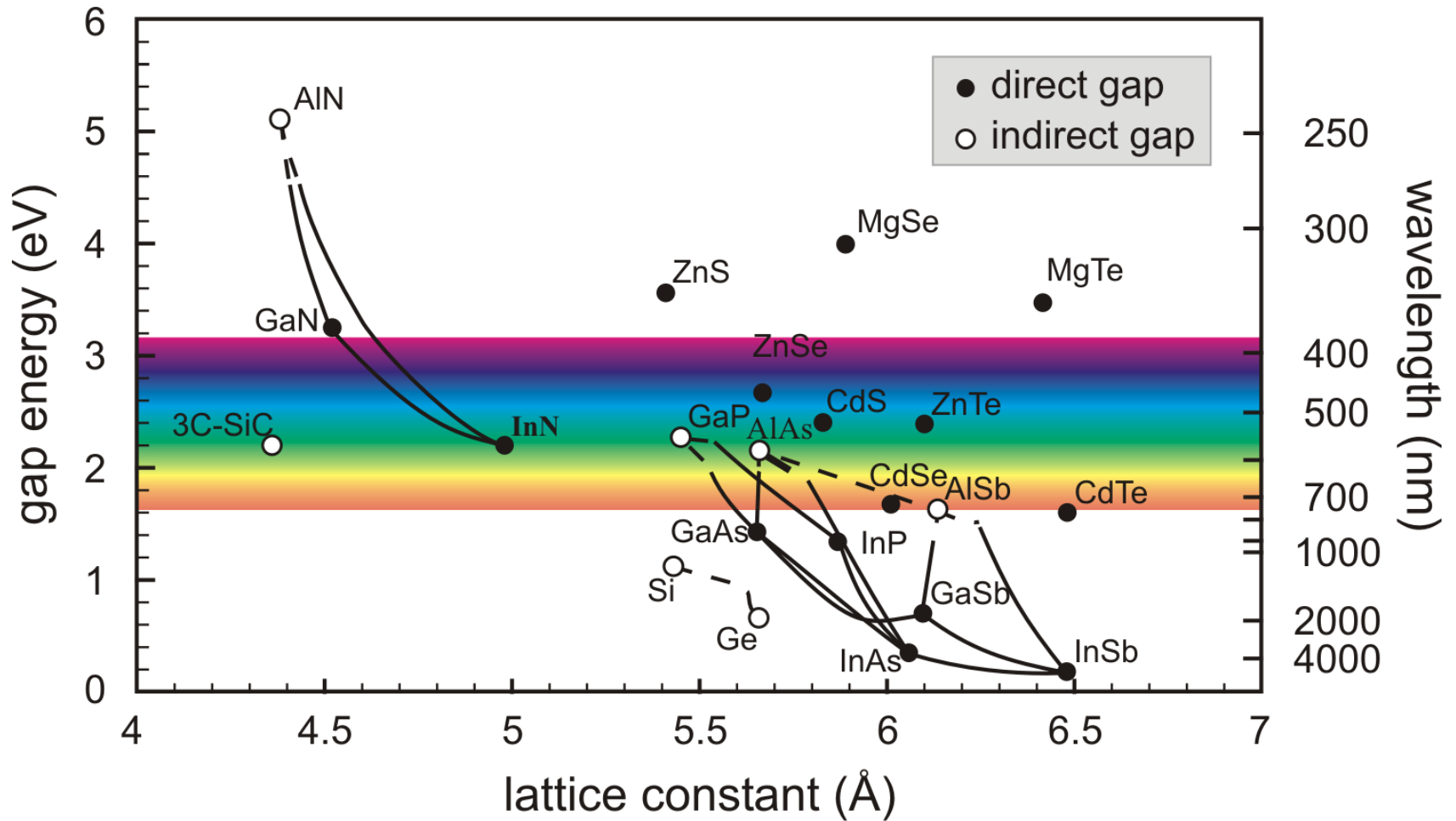
Półprzewodniki – α -Sn



- Struktura diamentu
- Zerowa przerwa energetyczna, $E_g = 0$ eV (tzw. odwrócona struktura)
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_v = 0,195 m_0$, $m_{v2} = 0,058 m_0$, $D_{so} = 0,8$ eV
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchnie stałej energii – sfery, $m_c = 0,024 m_0$

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B**14**, 556 (1976)

Półprzewodniki



Kryształy mieszane

- Prawo Vegarda (stopy):

stop: A_xB_{1-x} – np.: $(AlAs)_x(GaAs)_{1-x} \equiv Al_xGa_{1-x}As$

stała sieci:

$$a_{AB} = xa_A + (1-x)a_B$$

- W rzeczywistości nie ma symetrii translacyjnej – losowe rozłożenie atomów jednej lub obu podsieci, pojęcie struktury pasmowej nie ma, ściśle rzecz biorąc, sensu. Stosowane często przybliżenie kryształu wirtualnego (VCA):

$$V_{AB}(\vec{r}) = xV_A(\vec{r}) + (1-x)V_B(\vec{r})$$

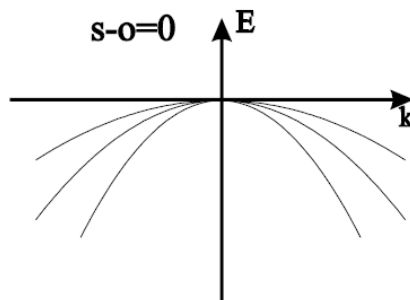
- Różnicę między prawdziwym potencjałem a potencjałem VCA (tzw. potencjał stopowy) traktujemy jako zaburzenie
- Struktura pasmowa nie skaluje się liniowo, np.:

$$E_{g_{AB}} = xE_{g_A} + (1-x)E_{g_B} - bx(1-x)$$

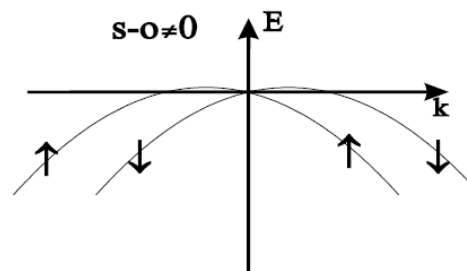
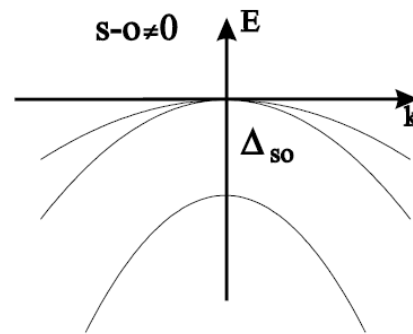
b – tzw. parametr „bowingu” (bowing parameter)

Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- W półprzewodnikach grupy IV oraz w związkach półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ i $A^{II}B^{VI}$ wierzchołek pasma walencyjnego znajduje się w punkcie Γ
- Pasma utworzone jest głównie ze stanów typu p (tzn. $L=1$) anionu
- 6-krotna degeneracja (z uwzględnieniem spinu) jest zniesiona przez oddziaływanie spin-orbita

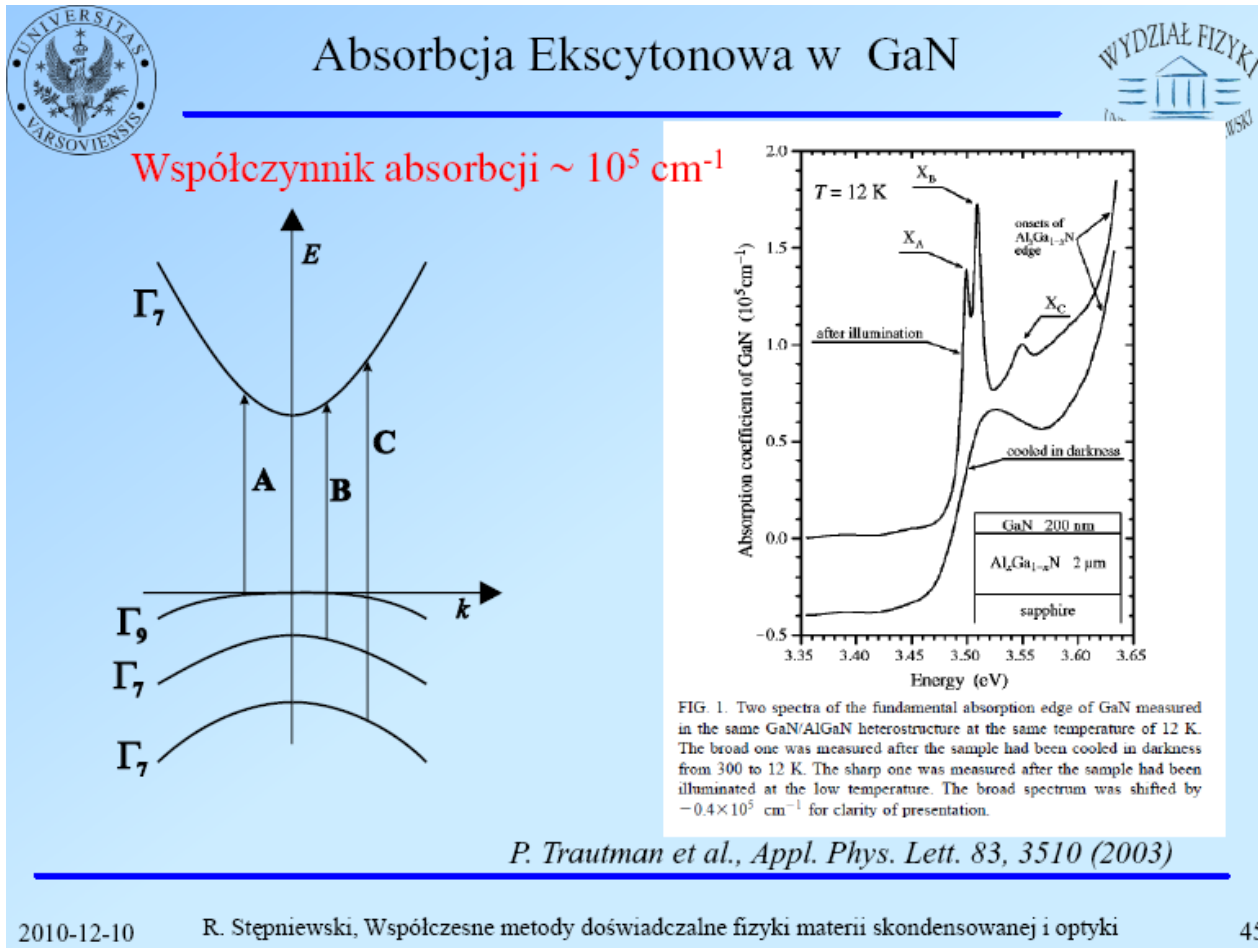


Bez spinu $E(k)=E(-k)$
 Jeżeli uwzględnimy spin $E_{\uparrow}(k)=E_{\downarrow}(-k)$



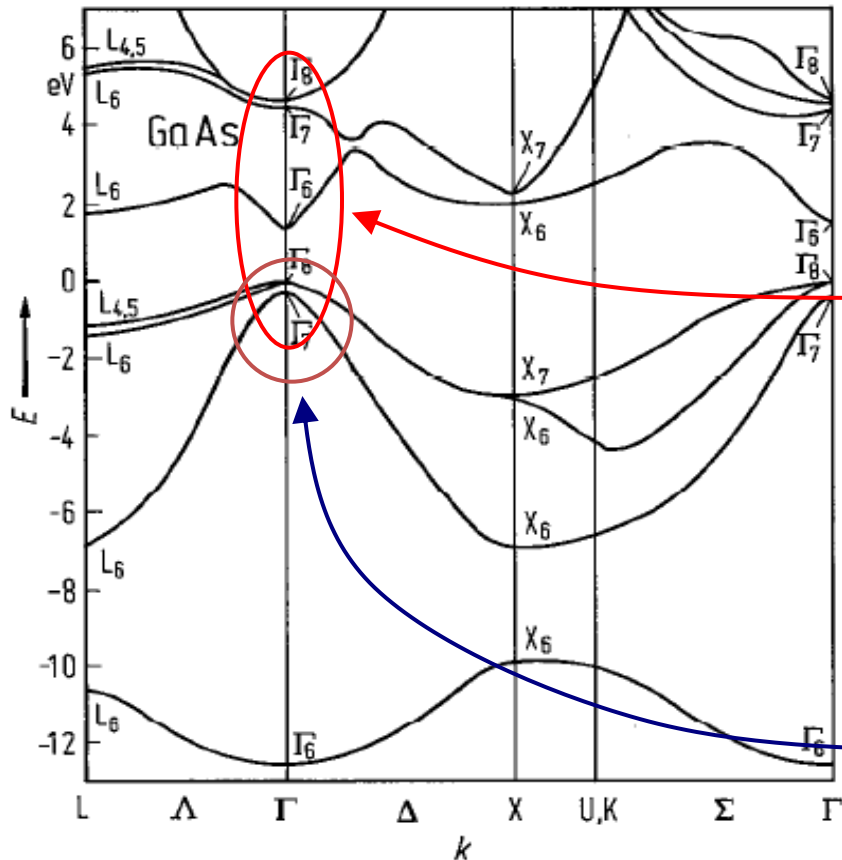
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- Przy obniżeniu symetrii punktowej kryształu (wurcyt), 4-krotna degeneracja stanów $J=3/2$ jest zniesiona



Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel: Phys. Rev. **98**, 368 (1955), także np.: P. Yu, M. Cardona „Fundamentals of Semiconductors”



- Metoda $k \cdot p$ z oddziaływaniem spin-orbita
- Pod uwagę brane: pasma walencyjne Γ_7 , Γ_8 oraz najbliższe pasma przewodnictwa Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 – razem 14 stanów
- Wpływ pasm przewodnictwa uwzględniany w 2. rzędzie rachunku zaburzeń, podczas gdy hamiltonian $k \cdot p$ diagonalizowany w bazie funkcji pasm walencyjnych (6 funkcji, macierz 6×6)

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)

Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- Z atomowych stanów p: $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$

można utworzyć stany własne operatora rzutu momentu pędu na oś z:

$$|l, m_l\rangle = \begin{cases} |1, 1\rangle = -(|x\rangle + i|y\rangle)/\sqrt{2} \\ |1, 0\rangle = |z\rangle \\ |1, -1\rangle = (|x\rangle - i|y\rangle)/\sqrt{2} \end{cases}$$

- Oddziaływanie spin-orbita $H_{so} = \lambda \hat{l} \cdot \hat{s}$ prowadzi do tego, że dobrymi liczbami kwantowymi stają się j i m_j i właściwą bazą stają się funkcje:

$$|j, m_j\rangle = \begin{cases} |3/2, 3/2\rangle = |1, 1\rangle \uparrow \\ |3/2, 1/2\rangle = (|1, 1\rangle \downarrow + \sqrt{2}|1, 0\rangle \uparrow)/\sqrt{3} \\ |3/2, -1/2\rangle = (|1, -1\rangle \uparrow + \sqrt{2}|1, 0\rangle \downarrow)/\sqrt{3} \\ |3/2, -3/2\rangle = |1, -1\rangle \downarrow \\ |1/2, 1/2\rangle = (|1, 0\rangle \uparrow - \sqrt{2}|1, 1\rangle \downarrow)/\sqrt{3} \\ |1/2, -1/2\rangle = (|1, 0\rangle \downarrow - \sqrt{2}|1, -1\rangle \uparrow)/\sqrt{3} \end{cases}$$

Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- Taka samą procedurę możemy przeprowadzić dla funkcji stanów elektronowych pasma walencyjnego z punktu Γ : $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$, które *transformują się* pod działaniem operacji grupy punktowej kryształu *jak atomowe stany p*. Będziemy wtedy mówili o p – podobnych stanach, a także, po przeprowadzeniu takiej samej operacji jak przy tworzeniu atomowych funkcji $|j, m_j\rangle$ (przy dodaniu s-o), o ($j = 3/2$) – podobnych stanach czy ($j = 1/2$) – podobnych stanach
- Takich $|j, m_j\rangle$ – podobnych stanów można teraz użyć jako bazy do diagonalizacji hamiltonianu $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$

Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

Wyniki takiej procedury (uwzględniającej wyższe pasma w 2. rzędzie rachunku zaburzeń):

- pasmo Γ_7 odszczepione spin-orbitalnie

$$E_{so} = -\Delta_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{m(E_0 + \Delta_0)} + \frac{2Q^2}{m(E'_0 + \Delta_0)} \right) \right]$$

- dwa pasma Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie):

$$E_{\pm} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)}$$

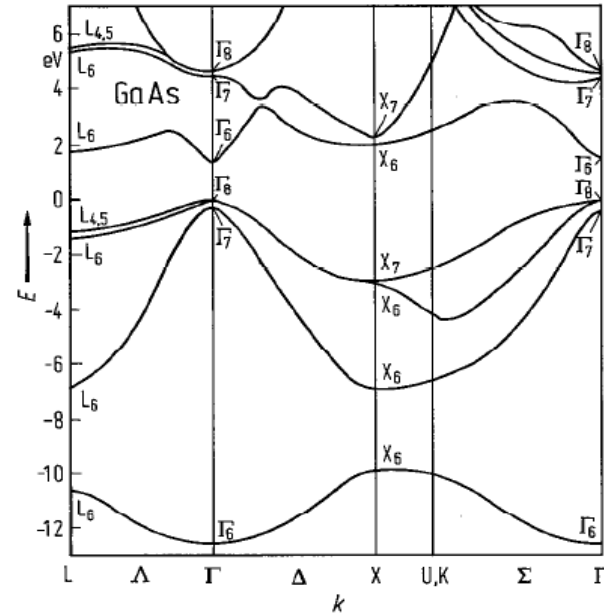
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

gdzie parametry A , B , C :

$$\frac{2m}{\hbar^2} A = 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{mE_0} + \frac{2Q^2}{mE'_0} \right)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} B = \frac{2}{3} \left[\left(\frac{-P^2}{mE_0} \right) + \left(\frac{Q^2}{mE'_0} \right) \right]$$

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2} C \right)^2 = \frac{16P^2 Q^2}{3m^2 E_0 E'_0}$$



$$iP = \langle X | \hat{p}_x | \Gamma_{6c} \rangle$$

– element macierzowy operatora pędu pomiędzy funkcjami typu p pasma walencyjnego i funkcją pasma przewodnictwa Γ_{6c}

$$iQ = \langle X | \hat{p}_y | \Gamma_{8c}(z) \rangle$$

– element macierzowy operatora pędu pomiędzy funkcjami typu p pasma walencyjnego i funkcjami typu p pasma przewodnictwa Γ_{8c}

$$E_0, E'_0, \Delta_0$$

– przerwa $\Gamma_{6c} - \Gamma_{8v}$, $\Gamma_{8c} - \Gamma_{8v}$ i rozszczepienie spin-orbitalne $\Gamma_{8v} - \Gamma_{7v}$

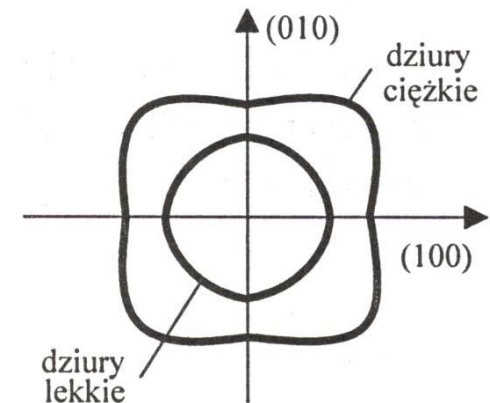
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

Podsumowanie:

- Wszystkie pasma w ramach zastosowanych przybliżeń są w pobliżu punktu Γ paraboliczne
- Pasma Γ_{7v} odszczepione spin-orbitalnie jest sferyczne
- Pasma Γ_{8v} są silnie niesferyczne, „pofałdowane” (tzw. warping) – dotyczy to zarówno dziur ciężkich jak i lekkich. Masa efektywna zależy od kierunku i nie da się traktować jej jak „tensor masy efektywnej” w rozumieniu definicji wprowadzonej przy omawianiu metody $k \cdot p$:

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

Przekrój przez powierzchnie stałej energii w paśmie walencyjnym Γ_8



KWAZI-KLASYCZNY OPIS DYNAMIKI ELEKTRONÓW W CIELE STAŁYM

Prędkość grupowa paczki falowej

- Funkcja Blocha zależna od czasu ($\omega = E/\hbar$):

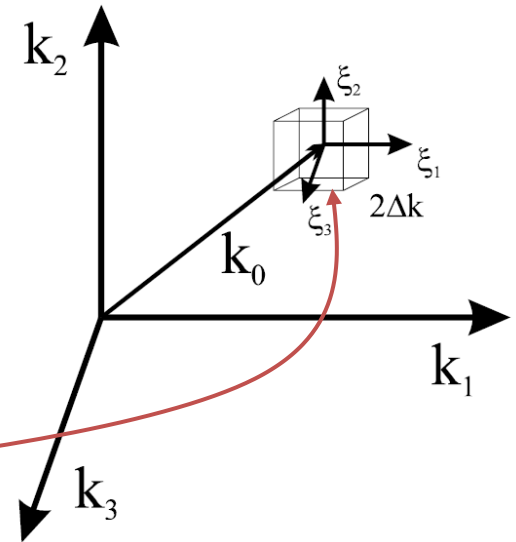
$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

opisuje elektron **całkowicie zdelokalizowany** – prawdopodobieństwo znalezienia go w każdej z komórek elementarnych Ω jest takie samo:

$$\int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) d_3r = \int_{\Omega} \varphi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \cdot \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d_3r = const$$

- Paczka falowa** utworzona ze stanów n-tego pasma z otoczenia \vec{k}_0 ($\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\xi}$) będzie tworem zlokalizowanym, ale nie będzie odpowiadała stanowi własnemu hamiltonianu (wskaźnik n opuszczony):

$$\psi(\vec{r}, t) = A \int_{\Delta V_k} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d_3k$$



Prędkość grupowa paczki falowej

- Ponieważ:
 - energia jest ciągłą funkcją \vec{k} : $\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} + \dots$
 - funkcja $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ jest wolnozmienną funkcją \vec{k} ,
 to (oznaczamy $\omega(\vec{k}_0) = \omega_0$):

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &\approx A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) \int_{\Delta V_k} e^{i[(\vec{k}_0 + \vec{\xi}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 + \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi}) t]} d_3 \xi = \\ &= A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta V_k} e^{i[\vec{\xi} \cdot \vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} t]} d_3 \xi = \\ &= A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 \end{aligned}$$

$$J_j = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \exp \left[i \xi_j \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right] d \xi_j = 2 \Delta k \frac{\sin \left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right]}{\left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right]} = 2 \Delta k \frac{\sin \alpha}{\alpha}$$

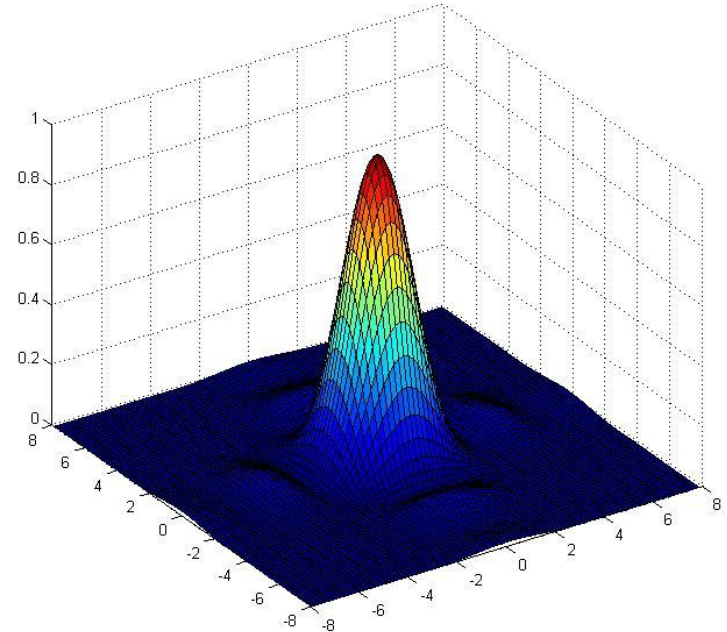
Prędkość grupowa paczki falowej

- Maksimum występuje w $\alpha = 0$:

$$x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t = 0$$

$$\vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot t = 0$$

$$\vec{v} = \nabla_{\vec{k}} \omega = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$



prędkość grupowa elektronu w kryształach

- zależy od struktury pasmowej
- w potencjale periodycznym $v = \text{const}$ (nieskończona droga swobodna)
- skończona droga swobodna w realnych kryształach związana z odstępstwami od periodyczności potencjału (domieszki, defekty, drgania termiczne etc.)
- kierunek prędkości prostopadły do powierzchni stałej energii

Prędkość grupowa paczki falowej

- Pasma paraboliczne, *w układzie osi głównych:*

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(k_1 - k_{01})^2}{m_1^*} + \frac{(k_2 - k_{02})^2}{m_2^*} + \frac{(k_3 - k_{03})^2}{m_3^*} \right)$$

$$\vec{v} = \hbar \left(\frac{k_1 - k_{01}}{m_1^*}, \frac{k_2 - k_{02}}{m_2^*}, \frac{k_3 - k_{03}}{m_3^*} \right)$$

- co daje się zapisać: $\overline{m}^* \vec{v} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$

- powyższe związki można uogólnić na *dowolny (także nieparaboliczny przypadek):*

$$m_{pi}^* \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) = \hbar (k_i - k_{0i}) \qquad \frac{1}{m_{pi}^*} = \frac{1}{\hbar^2 (k_i - k_{0i})} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right)$$

jest to tensor (odwrotności) pędowej masy efektywnej

Elektron w polu zewnętrznym

- Załóżmy, że *działa siła zewnętrzna* \vec{F}

- Moc tej siły:
$$\vec{F} \cdot \vec{v} = \frac{dE}{dt} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \hbar \vec{v} \cdot \dot{\vec{k}}$$

- stąd:
$$\boxed{\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}} \quad \text{równanie ruchu}$$

a więc *wektor pseudopędu* spełnia to samo równanie, co *pęd* dla elektronu poza kryształem (równanie Newtona). \vec{F} może być dowolna, np. $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$

- \vec{F} jest siłą zewnętrzną; oddziaływania z rdzeniami atomowymi i innymi elektronami są już uwzględnione w $E(\vec{k})$ i m^*
- przyspieszenie:

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left[\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \right] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \vec{F} = \left(\frac{1}{\overline{\overline{m_d}}} \right) \cdot \vec{F}$$

Elektron w polu zewnętrznym

$$\frac{1}{\overline{\overline{m}}_d} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} \end{bmatrix}$$

jest to tensor odwrotności dynamicznej masy efektywnej; definicja ta jest dobra dla dowolnego wektora falowego, nie tylko w pobliżu ekstremum

- tensor symetryczny, dla punktu G jest tożsamy z tensorem odwrotności masy efektywnej wprowadzonym przy omawianiu zależności $E(\vec{k})$ w pobliżu ekstremum pasma
- diagonalny w układzie osi głównych:
- dla kryształów regularnych w $\vec{k} = 0$ masa jest skalarna: $\overline{\overline{m}}_d = m^* \cdot \overline{\overline{I}}$
- w przypadku pasma parabolicznego masy pędowa i dynamiczna są identyczne $\overline{\overline{m}}_d = \overline{\overline{m}}_p$, **w ogólności – nie**

$$\frac{1}{\overline{\overline{m}}_d} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3^*} \end{bmatrix}$$

Przybliżenie masy efektywnej

Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA)
– J.M. Luttinger, W. Kohn, Physical Review 97, 869 (1955)

- w celu wprowadzenia prędkości grupowej tworzyliśmy paczkę falową z otoczenia \vec{k}_0 , a więc tworzyliśmy kombinację liniową funkcji Blocha, co w przybliżeniu dało iloczyn amplitudy blochowskiej $u_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ i pewnej funkcji obwiedni („enwelopty”) – tutaj była ona zależna od czasu

$$\psi(\vec{r}, t) = A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta V_k} e^{i[\vec{\xi} \cdot \vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} t]} d_3 \xi$$

- przybliżenie masy efektywnej podaje przepis jak znaleźć rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera z *wolnozmiennym na obszarze komórki elementarnej potencjałem* $U(\vec{r})$, jeśli znamy rozwiązania $u_{n, \vec{k}_0}(\vec{r})$ równania dla $U(\vec{r}) = 0$ i $\vec{k} = \vec{k}_0$

Przybliżenie masy efektywnej

- Dla równania:
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

gdzie: $V(\vec{r})$ – potencjał periodyczny sieci

$U(\vec{r})$ – potencjał wolnozmienny (dodany)

$u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ – rozwiązania dla $U(\vec{r}) = 0$ i $\vec{k} = \vec{k}_0$

$E_n(\vec{k})$ – energie dla $U(\vec{r}) = 0$

rozwiązaniami (dla n -tego pasma) są funkcje: $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r}) \cdot u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$

- $\Phi_n(\vec{r})$ jest to tzw. funkcja envelopes (obwiedni), spełniająca ***równanie masy efektywnej:***

$$\left[E_n(-i\nabla) + U(\vec{r}) \right] \Phi_n(\vec{r}) = E \Phi_n(\vec{r})$$

Przybliżenie masy efektywnej

Przykład – pasmo sferyczne, paraboliczne, z minimum w $\vec{k} = 0$:

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

prowadzi do równania:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} (-i\nabla)^2 + U(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

i w konsekwencji:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

jest to, formalnie rzecz biorąc, równanie Schrödingera dla kwazicząstki o masie równej masie efektywnej m^* poruszającej się w potencjale $U(\vec{r})$. Potencjał periodyczny sieci jest uwzględniony poprzez masę efektywną.

Jeśli np. $U(\vec{r})$ jest przyciągającym potencjałem domieszki, to envelope będzie funkcją zlokalizowaną