

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

- np. dla sc mamy: $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$ i

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 2B_i (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

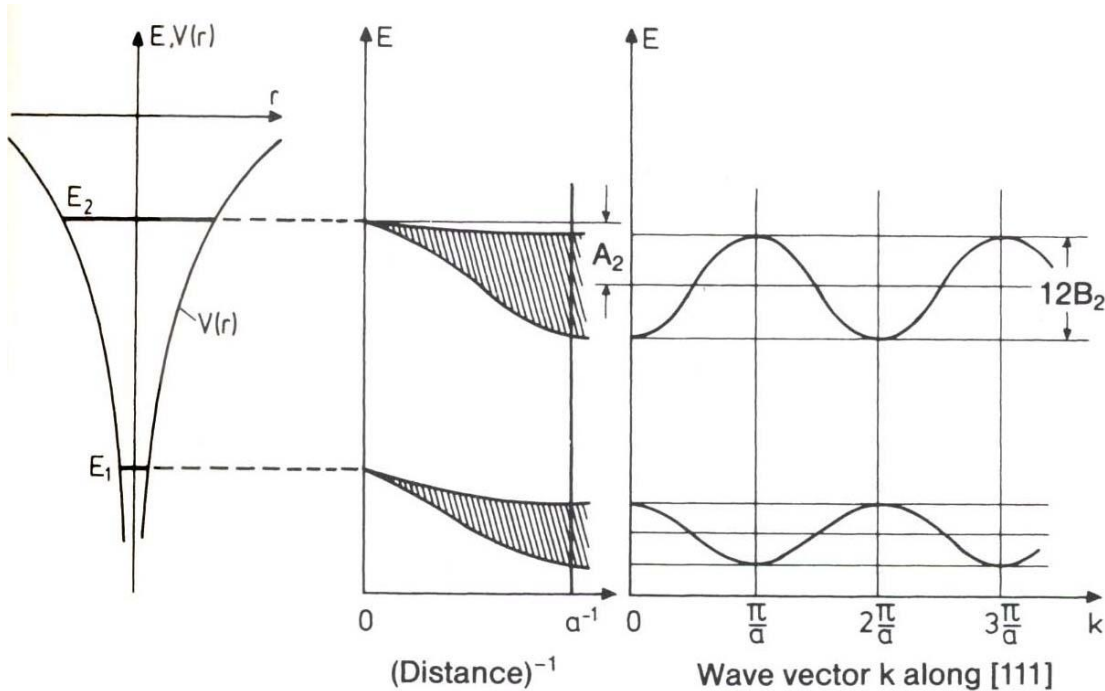
- dla bcc:

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 8B_i \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)$$

- dla fcc:

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 4B_i \left\{ \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + c. p. \right\}$$

Metoda ciasnego wiązania (LCAO)



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

$$B_i = -\int \varphi_i^* (\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot v(\vec{r} - \vec{R}_n) \cdot \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

ślabe nakrywanie funkcji falowych \Rightarrow małe B_i \Rightarrow wąskie pasma

Metoda ciasnego wiązania – uwagi

- W ramach metody ciasnego wiązania powstawanie pasm wyjaśniamy jako efekt wzajemnego oddziaływania stanów atomowych poszczególnych atomów tworzących ciało stałe. Stany atomowe klasyfikujemy jako należące do odpowiednich powłok:

do odpowiednich powłok:

1s, 2s, 2p...

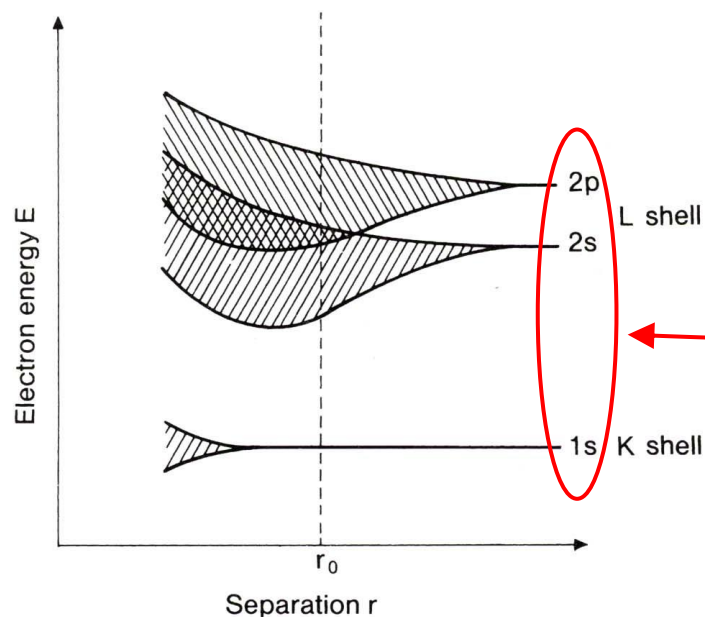


Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the $2s$ and $2p$ bands, elements such as Be with two outer electrons also become metallic. Deep-lying atomic levels are only slightly broadened and thus, to a large extent, they retain their atomic character

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

Metoda ciasnego wiązania – uwagi

Ale w ciałach stałych taka „atomowa” klasyfikacja nie powinna być traktowana dosłownie, gdyż:

- stany się mieszają – przykładem może być np. hybrydyzacja sp^3 stanów tworzących wiązania w kryształach kowalencyjnych, domieszki stanów d do pasm p itp.
- mówiąc o stanach (pasmach) o symetrii s, p, d etc. mamy na myśli własności transformacyjne pod działaniem operacji grupy symetrii punktowej kryształu – stany te transformują się ***tak jak odpowiednie stany atomowe***
- degeneracje stanów określone są przez wymiar nieprzywiedlnych reprezentacji odpowiedniej grupy wektora falowego i są niższe niż stanów atomowych (rozszczenia stanów atomowych z powodu obniżenia symetrii)
- stany mają oczywiście inne energie niż odpowiednie stany atomowe, z których się wywodzą i ich kolejność w skali energii może być inna

Struktura pasmowa stanów elektronowych

RÓWNANIE $K \cdot P$, TENSOR MASY EFEKTYWNEJ

Równanie $k \cdot p$

- Funkcja Blocha $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ jest dobrym rozwiązaniem jednoelektronowego równania Schrödingera z periodycznym potencjałem:
$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \cdot \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$
- Po podstawieniu postaci funkcji Blocha i skróceniu przez czynnik $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ otrzymujemy:

$$\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E'_n(\vec{k}) \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

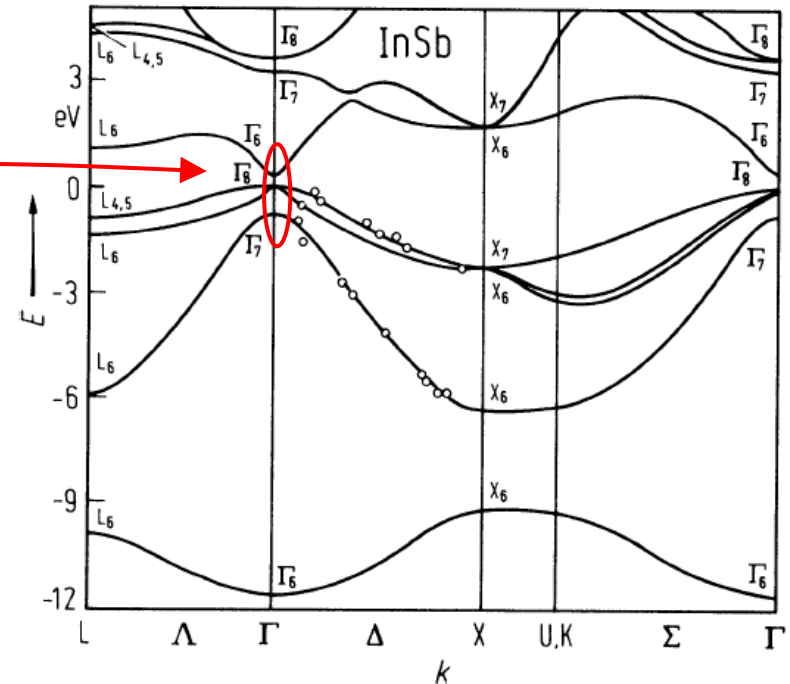
- Jest to tzw. równanie $k \cdot p$. Często wykorzystywane jest ono do obliczeń metodami rachunku zaburzeń energii i funkcji falowych stanów odpowiadających $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, jeśli znamy rozwiązania w $\vec{k} = \vec{k}_0$:

$$\hat{H}_{\vec{k}_0} u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \hat{\vec{p}} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = E'_n(\vec{k}_0) \cdot u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$$

Równanie $k \cdot p$

- Pełny hamiltonian: $\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = (\hat{H}_{\vec{k}_0} + \hat{H}') u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E'_n(\vec{k}) \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
- Zaburzenie: $\hat{H}' = \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{\vec{p}}$
- Funkcji $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ i energii $E'_n(\vec{k})$ poszukujemy w ramach rachunku zaburzeń (odpowiednio – dla stanów niezdegenerowanych lub zdegenerowanych)

blisko leżące pasma



Równanie $k \cdot p$

- Jeśli $\vec{k}_0 = 0$ i $E_n(\vec{k} = 0)$ - *niezdegenerowany, to*:

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

gdzie:

$$H'_{nl} = \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \hat{H}' u_{l,0}(\vec{r}) d_3r = -\frac{i\hbar^2}{m} \vec{k} \cdot \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \nabla u_{l,0}(\vec{r}) d_3r$$

- H'_{nl} jest liniową funkcją \vec{k}

⇓

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

Tensor masy efektywnej

- jeśli w $\vec{k} = 0$ jest ekstremum $E_n(\vec{k})$, to człony liniowe znikają i:

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

gdzie:

$$\left(\frac{1}{m_{ij}^*} \right)_n = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\hbar^2 \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \frac{\partial u_{l,0}(\vec{r})}{\partial x_i} d_3r \cdot \int u_{l,0}^*(\vec{r}) \frac{\partial u_{n,0}(\vec{r})}{\partial x_j} d_3r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

jest **tensorow** odwrotności masy efektywnej.

- Jest to **tensor symetryczny**. Po sprowadzeniu do osi głównych:

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

- m_1^*, m_2^*, m_3^* – masy efektywne dla kierunków osi głównych

Tensor masy efektywnej

- elipsoida stałej energii:

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

- w kryształe kubicznym, izotropowym w punkcie Γ masa efektywna jest skalarem:

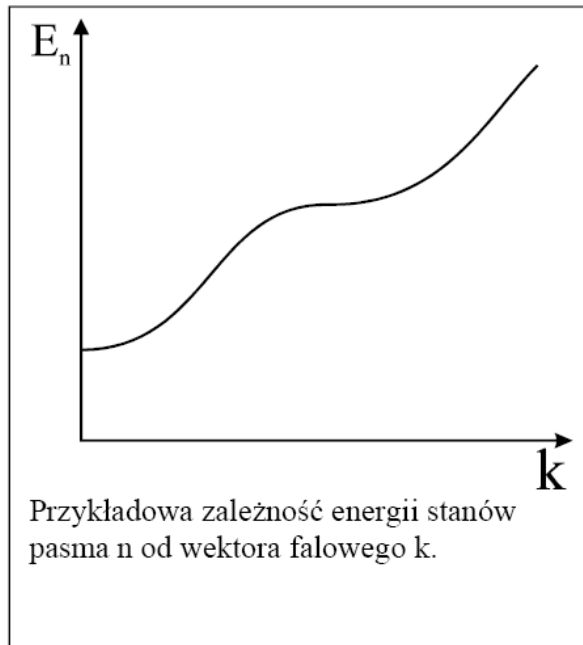
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

- w kryształe osiowym (np. GaN) w punkcie Γ masa efektywna nie jest skalarem:

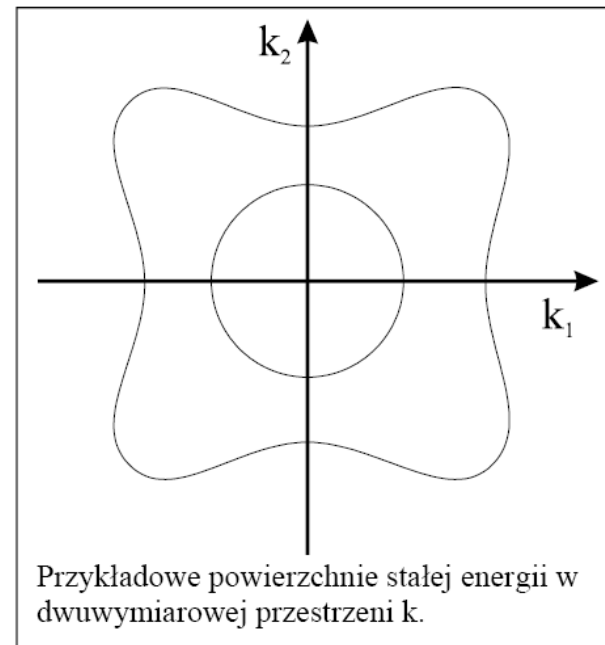
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

Tensor masy efektywnej

- W ogólności energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$
- W zależności $E_n(\vec{k})$ występują człony wyższych rzędów w k_i , (wyższe rzędy rachunku zaburzeń), poza tym powierzchnie stałej energii mogą być bardzo skomplikowane:



*pasmo
nieparaboliczne*



*pasmo
niesferyczne*

WARUNKI PERIODYCZNOŚCI BORNA-KARMANA

Warunki periodyczności Borna-Karmana

- kryształy są skończonych rozmiarów – można wprowadzić warunki brzegowe znikania funkcji falowej na brzegach kryształu
- prowadzi to jednak do tego, że wszystkie fale (elektronowe, sieciowe etc.) będą stojące, co w wielu wypadkach utrudnia opis
- ponieważ w kryształach makroskopowych drogi swobodne elektronów są dużo mniejsze niż rozmiary kryształów, najwygodniejszym rozwiązaniem jest przyjęcie tzw. warunków periodyczności Borna-Karmana:

$$\Psi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \Psi(\vec{r}); \quad j = 1, 2, 3$$

gdzie \vec{a}_j są wektorami sieci Bravais, a N_j dużymi liczbami całkowitymi, takimi że $N_j a_j = L_j$ jest rzędu rozmiaru całego kryształu

Warunki periodyczności Borna-Karmana

- w przypadku funkcji Blocha mamy:

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

- żądanie, aby $\exp(iN_j \vec{k} \cdot \vec{a}_j) = 1$
prowadzi do:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

- dozwolone wektory falowe \vec{k} 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

Struktura pasmowa stanów elektronowych

GĘSTOŚĆ STANÓW ELEKTRONOWYCH

Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

- Warunki periodyczności Borna-Karmana prowadzą do:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

- dozwolone wektory falowe \vec{k} 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 w przestrzeni wektora falowego będzie stała:**

$$\rho_V(\vec{k}) = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3}{V_{el}^*}$$

gdzie V_{el}^* – objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

$$V_{el}^* = \vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \times \vec{a}_3^*) = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] =$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \left\{ \vec{a}_1 [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2] - \vec{a}_2 [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_1] \right\} =$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} V_{el}^2 = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}}$$

przy wykorzystaniu wzoru:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

Gęstość stanów: $\rho_V(\vec{k}) = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3}{(2\pi)^3} V_{el} = \frac{1}{(2\pi)^3} V_{crystal}$

Gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego liczona na jednostkę objętości kryształu (**bez uwzględnienia możliwości obsadzenia każdego stanu przez 2 elektrony o przeciwnych spinach**), dla n-wymiarowej przestrzeni wektora falowego (n=1, 2, 3):

$$\rho_n(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^n}$$

×2 w przypadku uwzględnienia degeneracji spinowej

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 $\rho(E)$

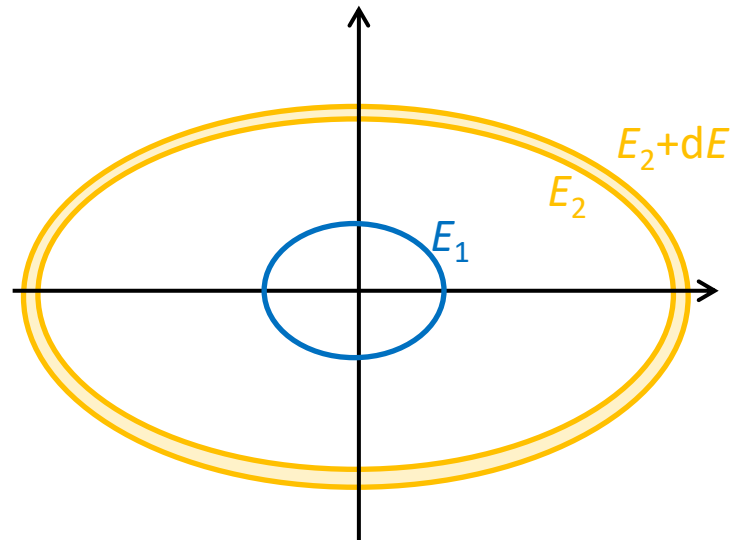
\Rightarrow **osobliwości van Hove**

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

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

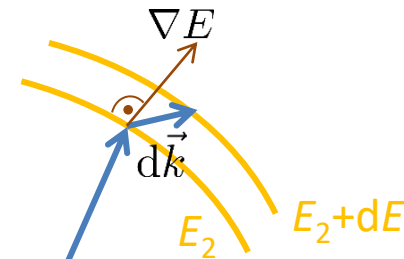
Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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

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

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:

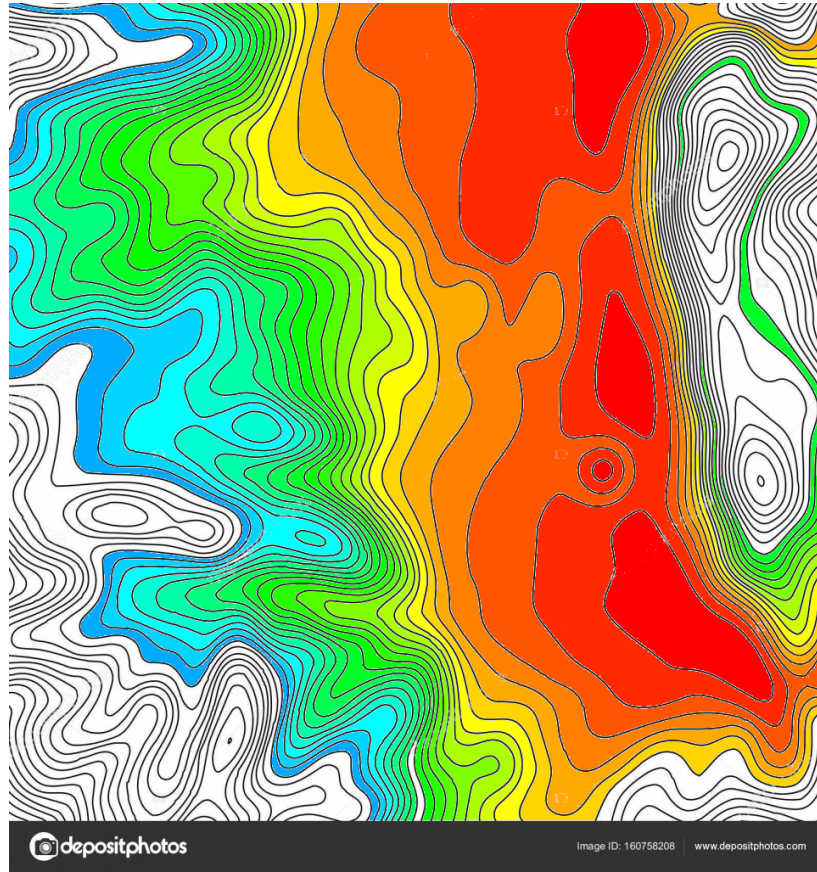
$$|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do $\rho(E)$

\Rightarrow **osobliwości van Hove**

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

Osobliwości van Hove

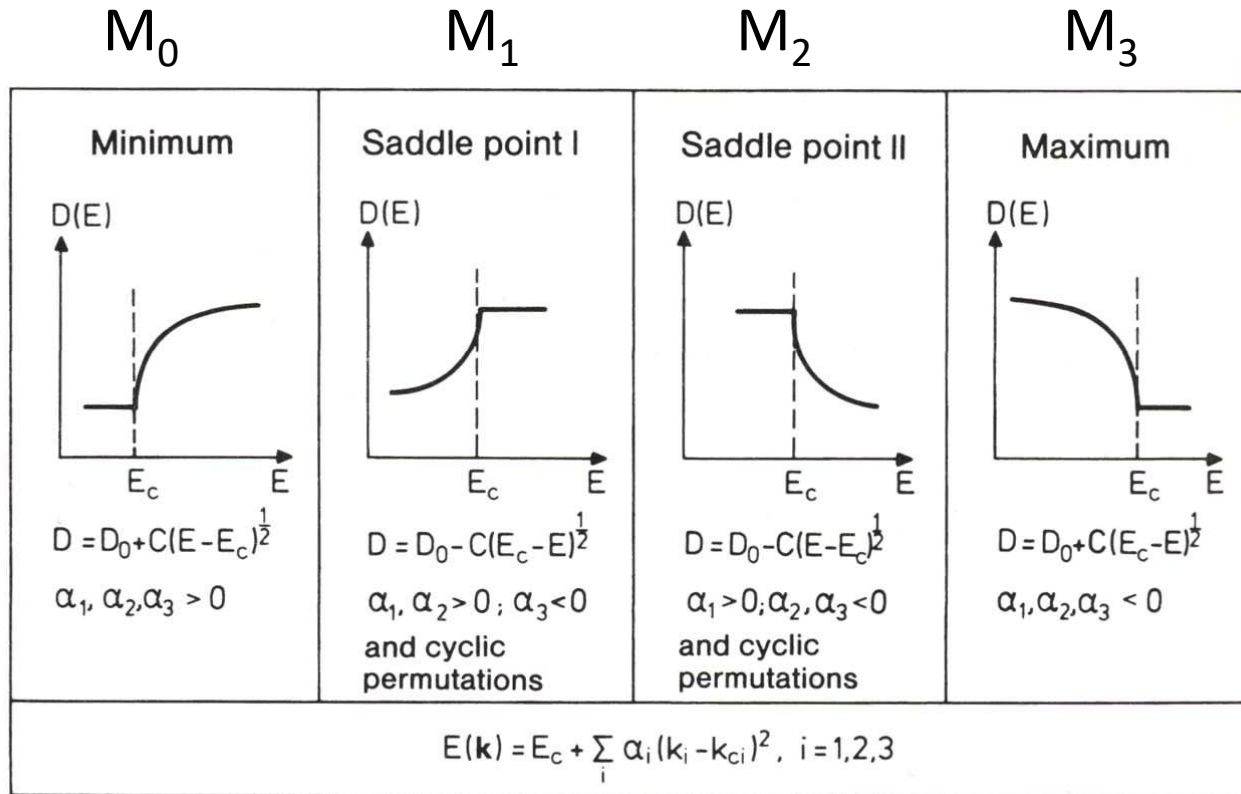


Analogia trochę kulawa – dlaczego?

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:

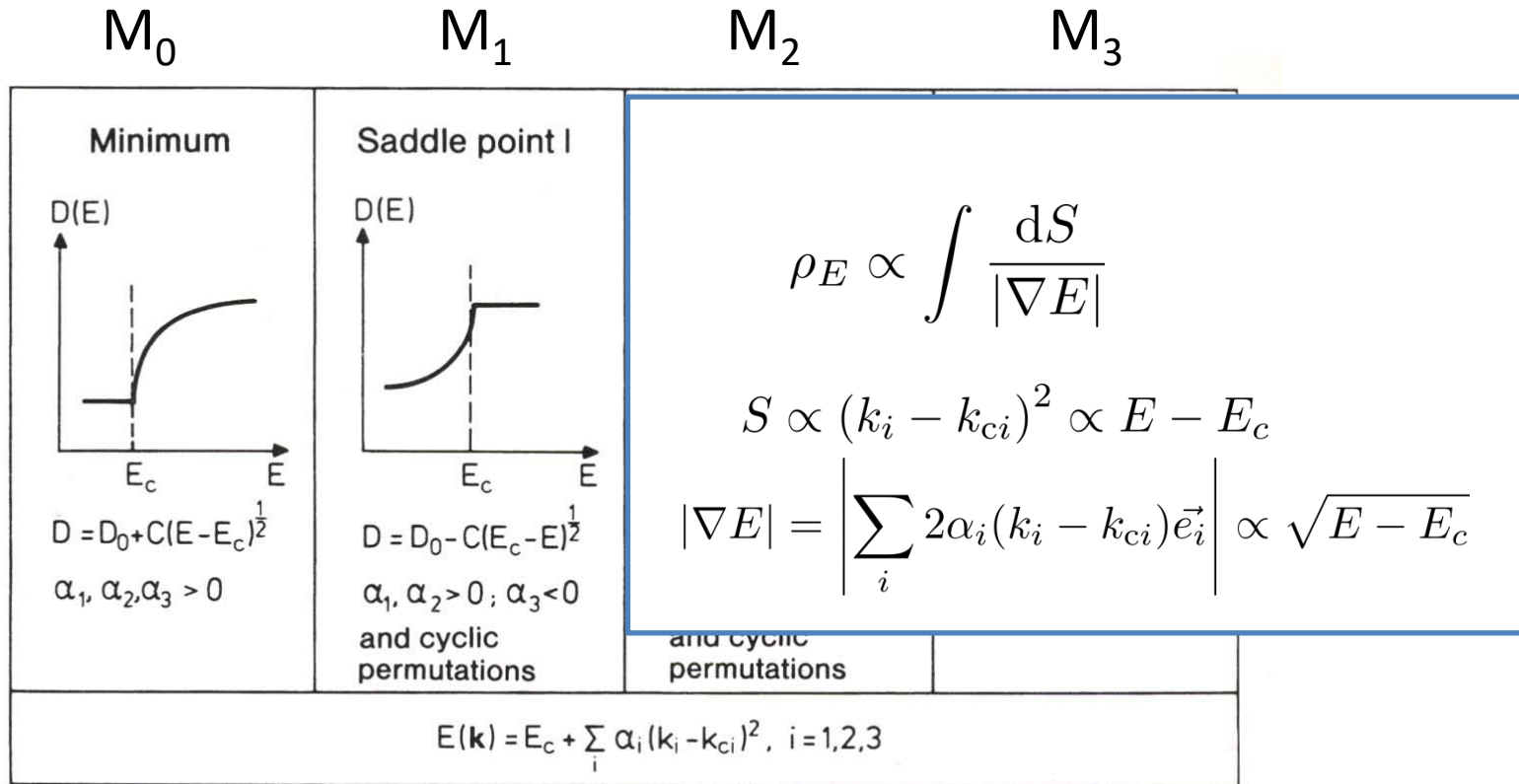


H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:



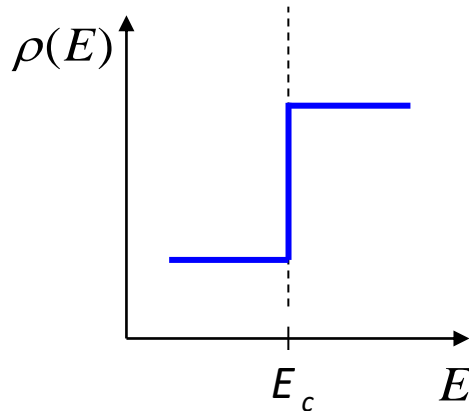
H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

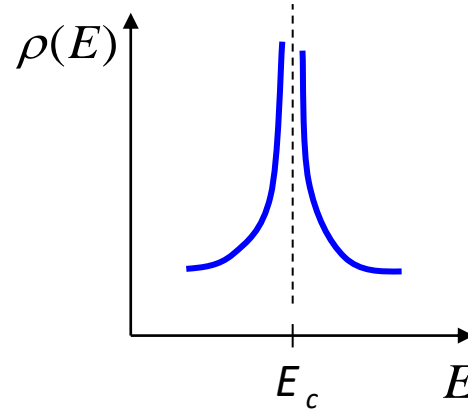
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

2D:

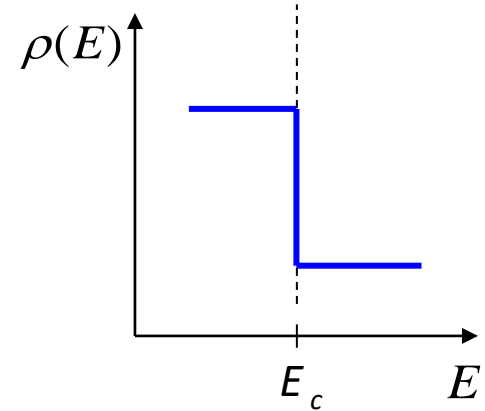
minimum



punkt siodłowy



maksimum



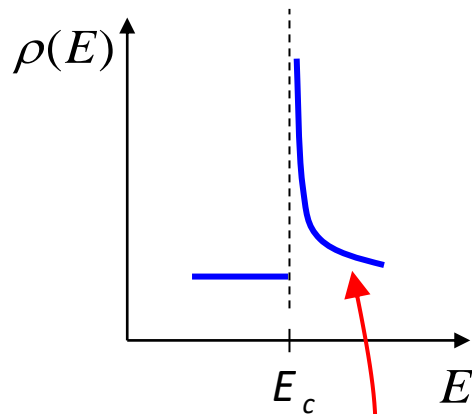
$$\rho(E) = C - A \cdot \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right|$$

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

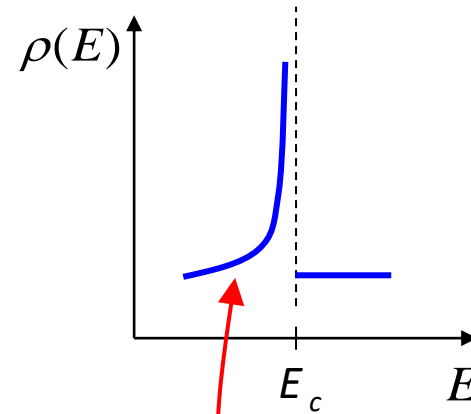
1D:

minimum



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

maksimum

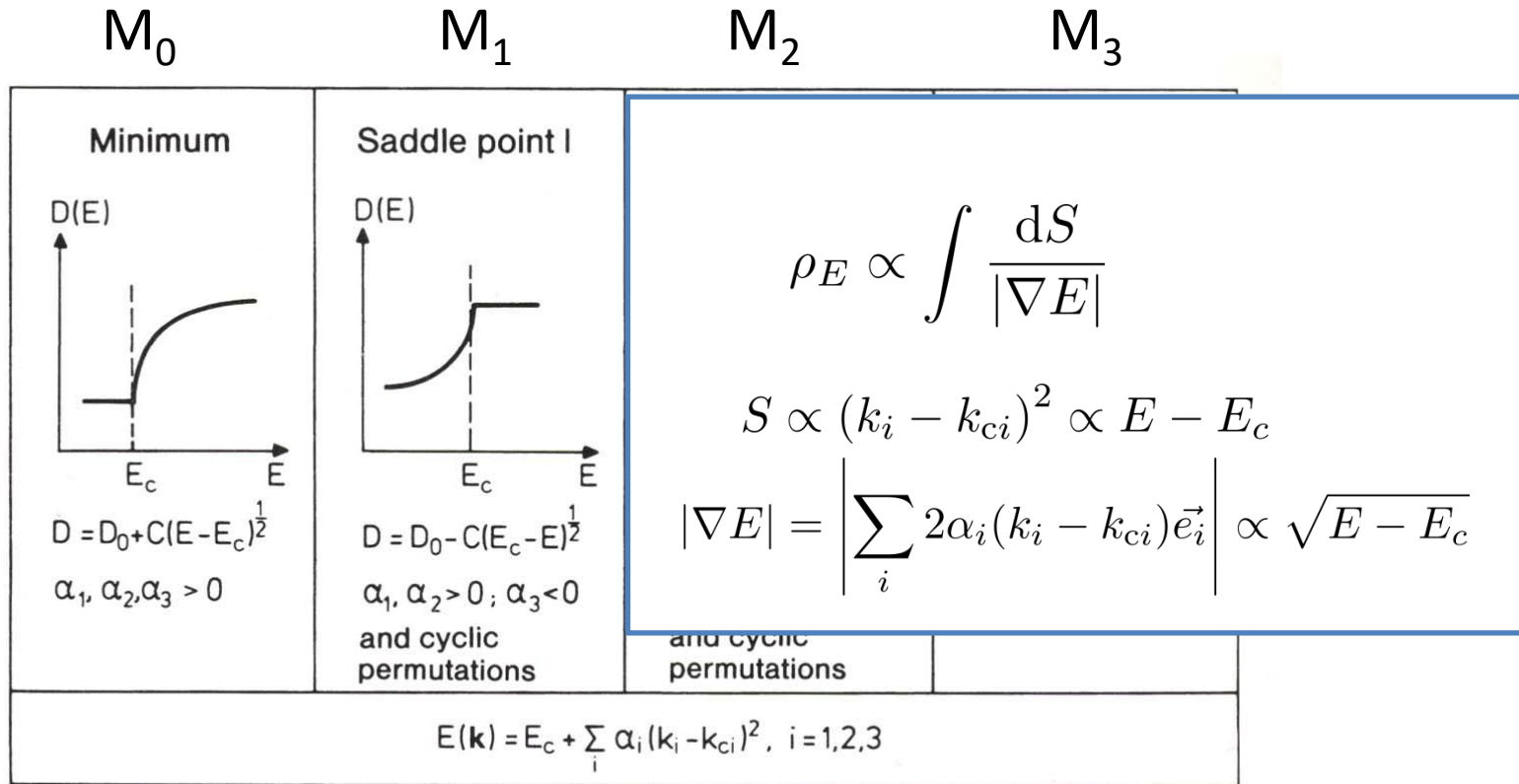


$$(E_c - E)^{-\frac{1}{2}}$$

Osobliwości van Hove

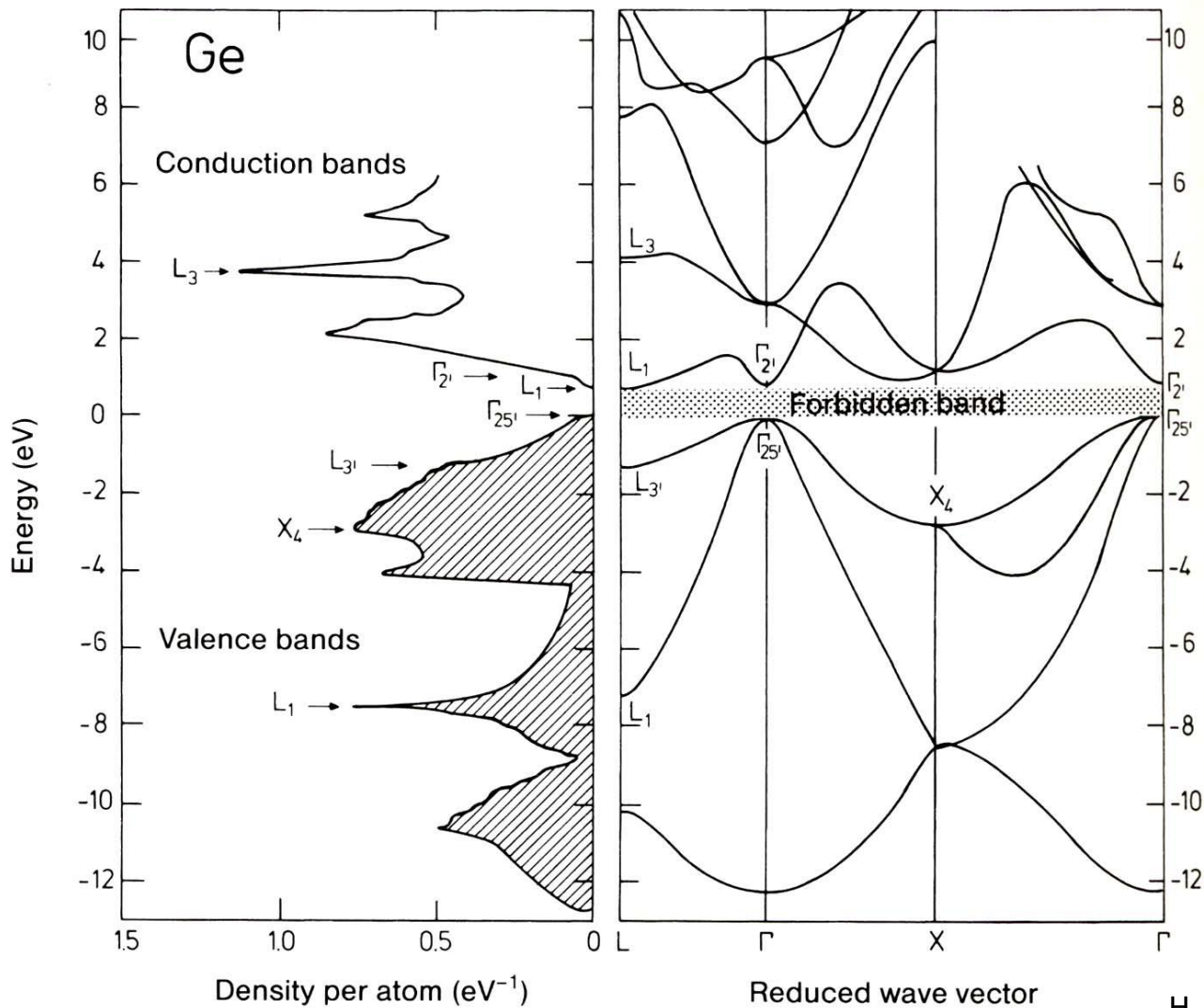
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:



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

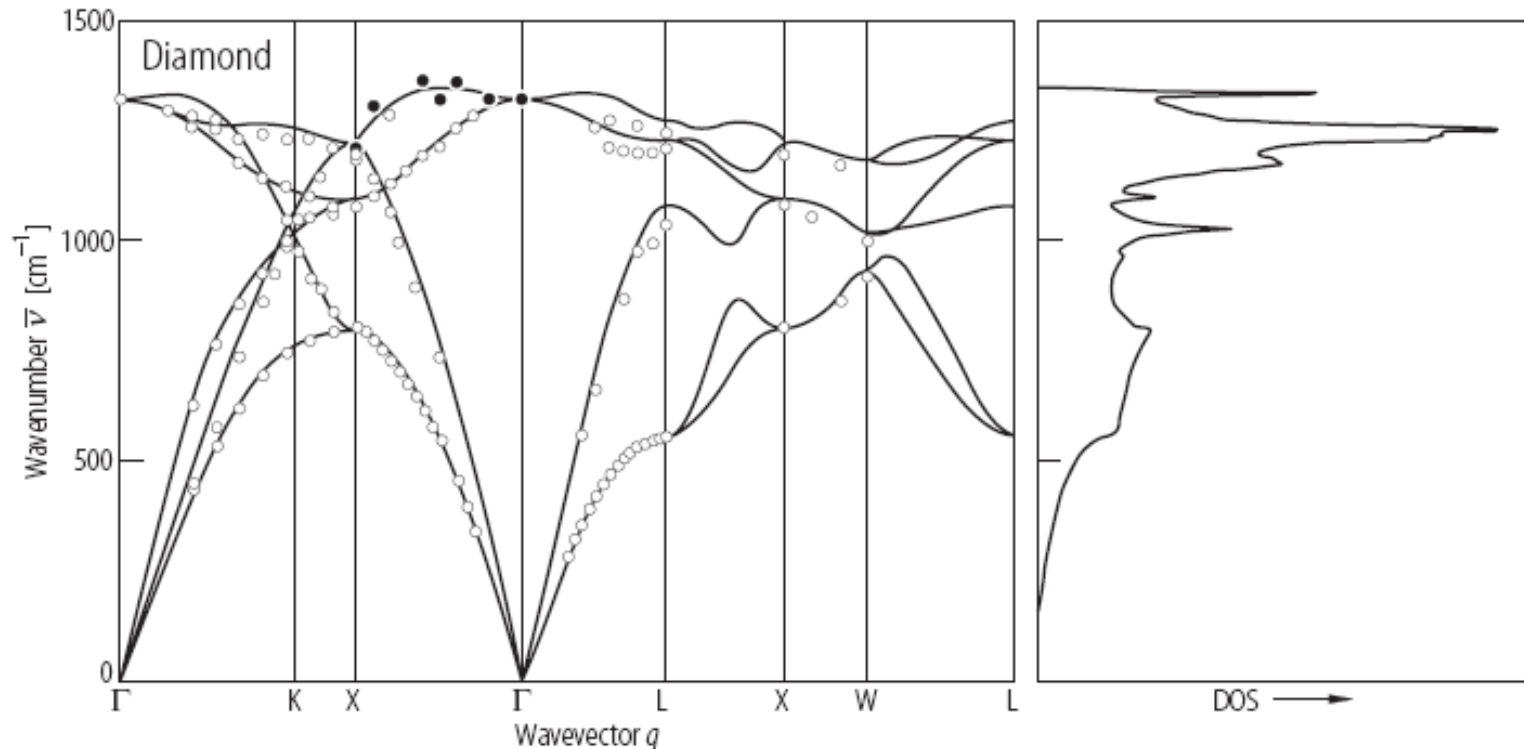
Przykłady gęstości stanów



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

Przykłady gęstości stanów

Widmo fononów oraz gęstość stanów fononowych w diamencie

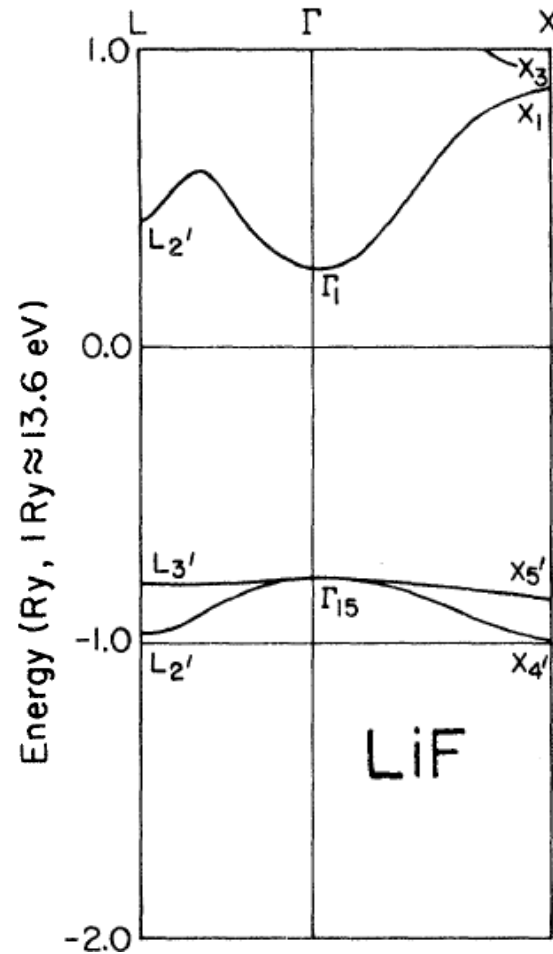
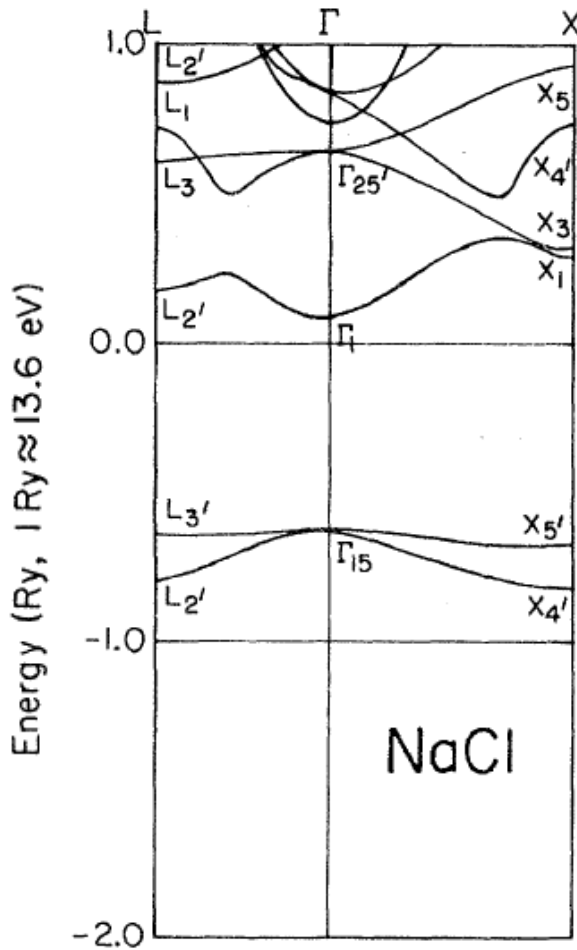


Warren, J. L., Yarnell, J. L., Dolling, G., Cowley, R. A.: Phys. Rev. 158 (1967) 805.

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

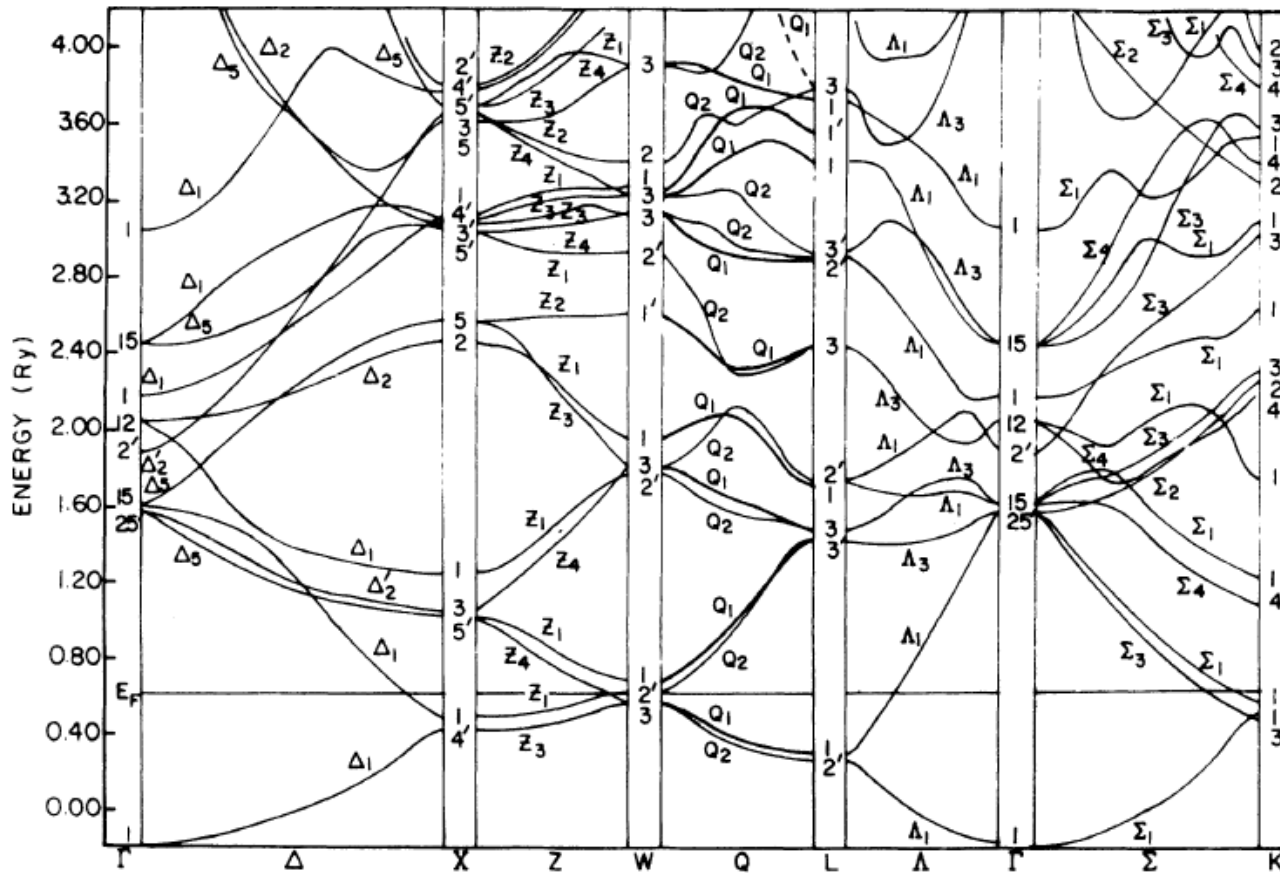
Pavone, P., Karch, K., Schütt, O., Windl, W., Strauch, D., Giannozzi, P., Baroni, S.: Phys. Rev. B 48 (1993) 3156.

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

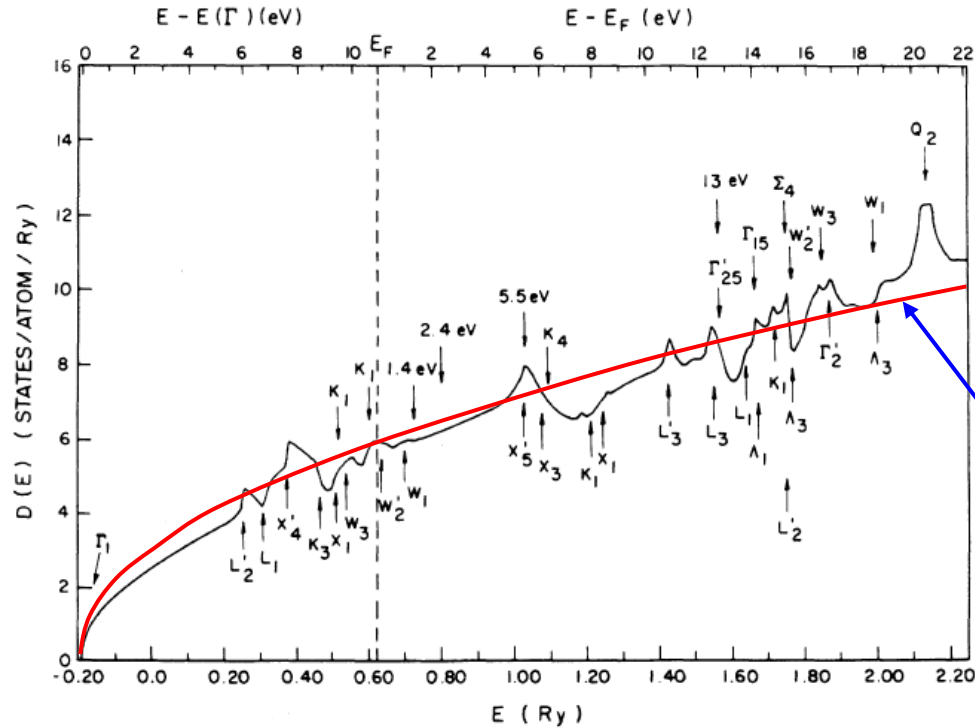
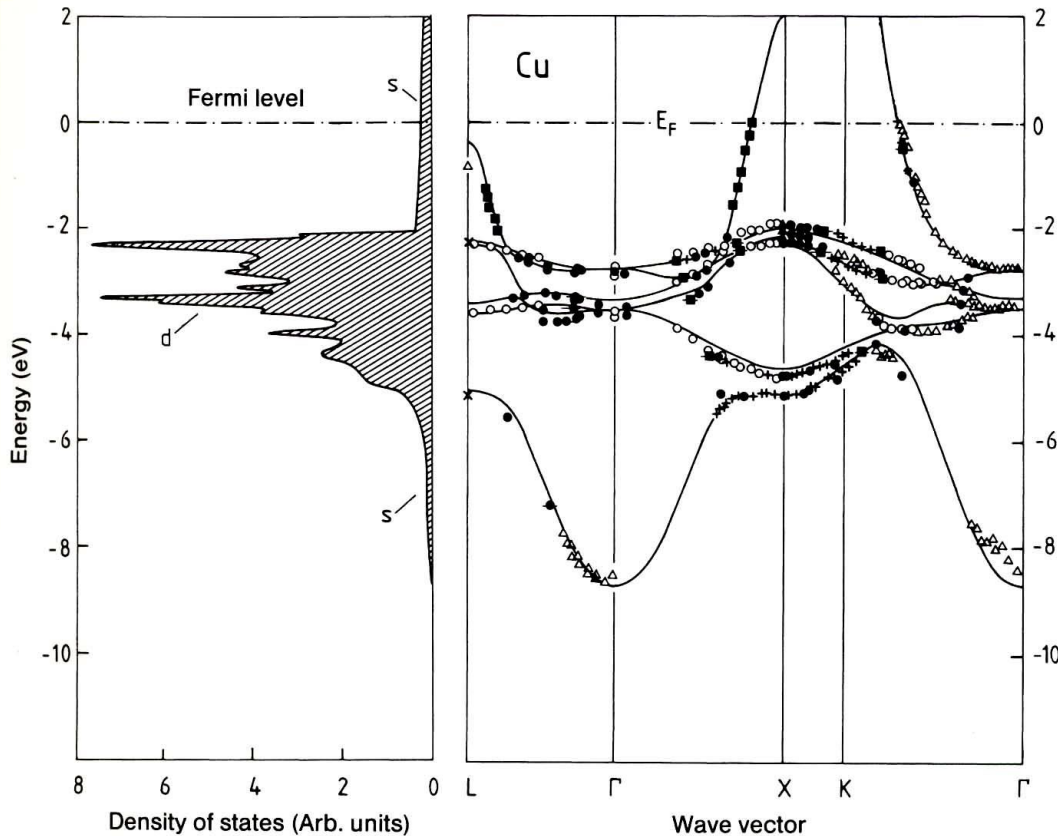


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

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).

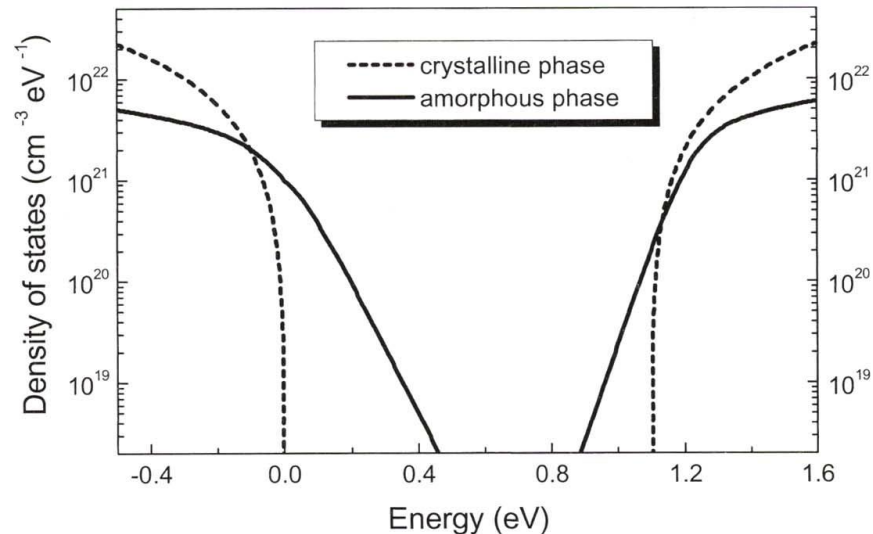


Fig. 7.15. Schematic density of states of an ideal amorphous material with saturated tetrahedral bonds to the nearest-neighbors (*full line*). The numbers for the density of states correspond to amorphous silicon. Compared to crystalline silicon (*dashed line*) the density of states possesses exponential 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):

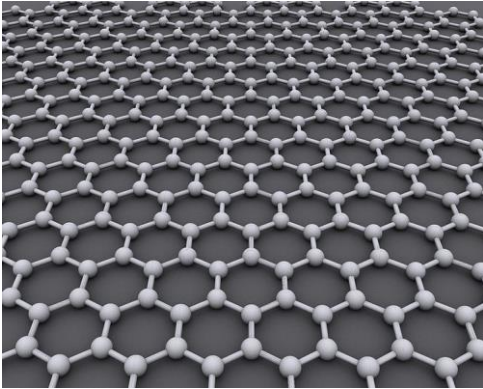
$$\rho_n(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^n}$$

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).



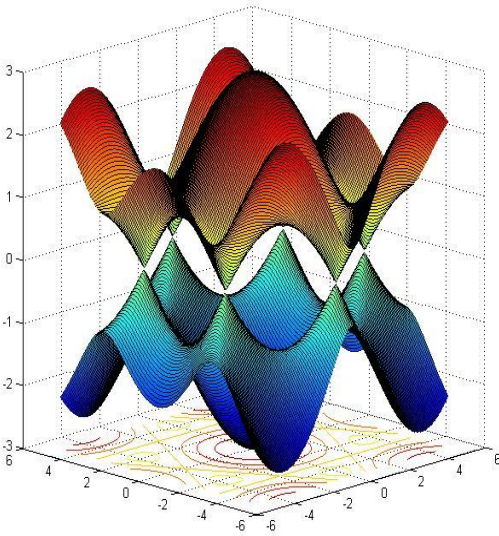
- Metoda ciasnego wiązania
- Przy uwzględnieniu oddziaływania wyłącznie pomiędzy najbliższymi sąsiadami:

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

- 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?



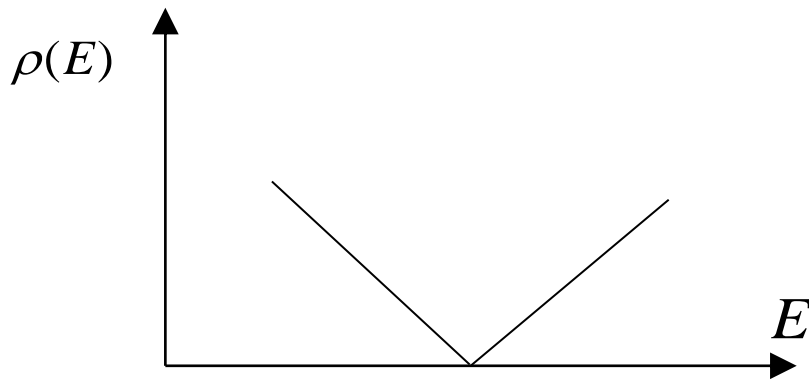
Gęstość stanów – liniowa zależność dyspersyjna

- 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:

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



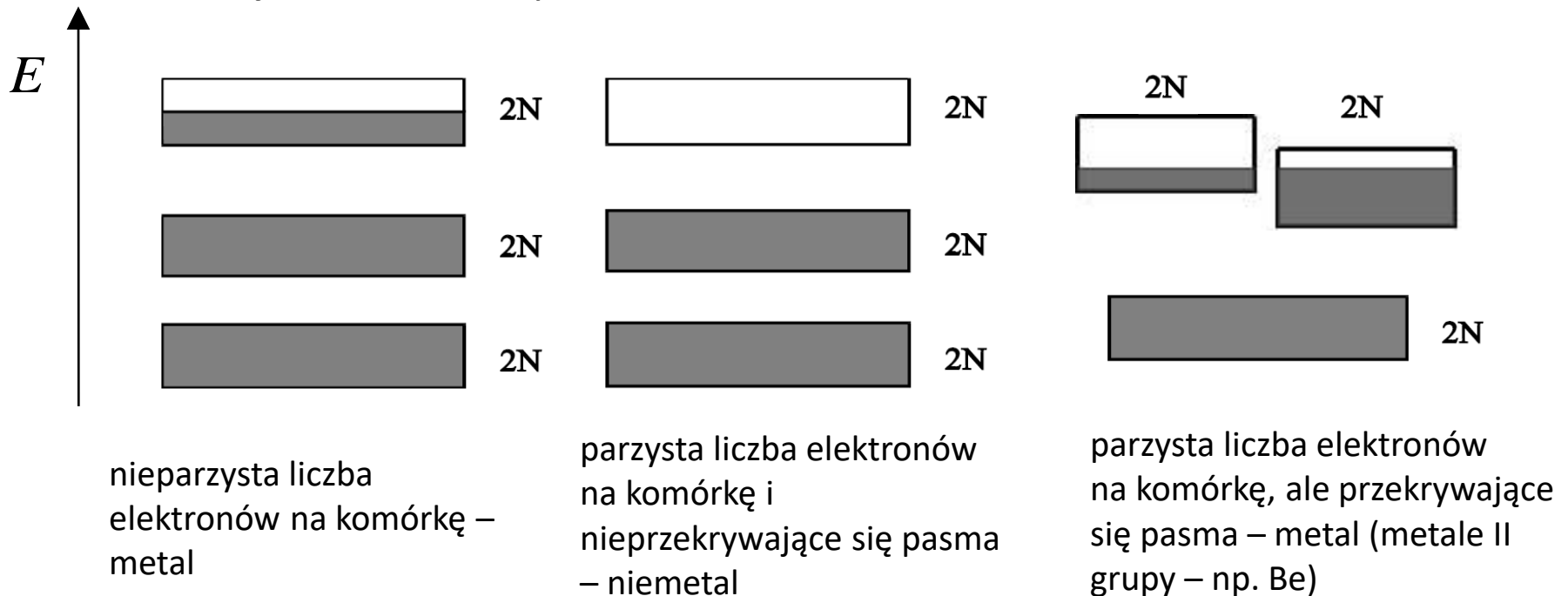
liniowa w funkcji energii

Struktura pasmowa stanów elektronowych

KLASYFIKACJA CIAŁ STAŁYCH (METALE, NIEMETALE)

Klasyfikacja ciał stałych

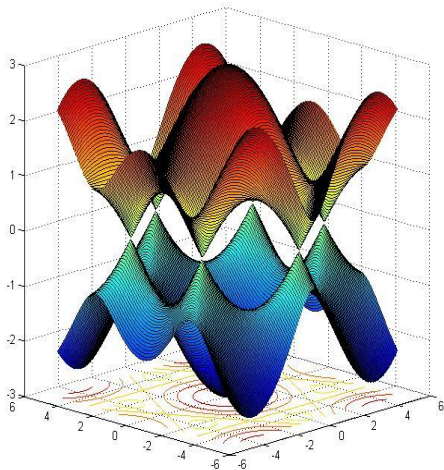
- Jeśli w kryształach makroskopowych mamy N komórek elementarnych, to każdemu stanowi atomowemu (patrz metoda ciasnego wiązania), odpowiada N lub $2N$ miejsc na elektrony – odpowiednio: bez uwzględnienia spinu lub z uwzględnieniem spinu
- W takim razie, jeśli uwzględnić spin, to w **każdym paśmie** jest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

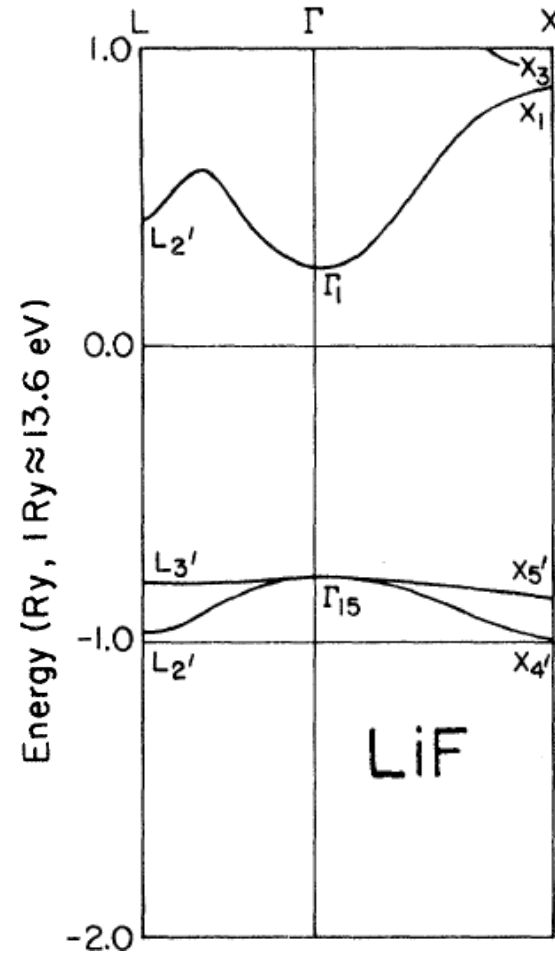
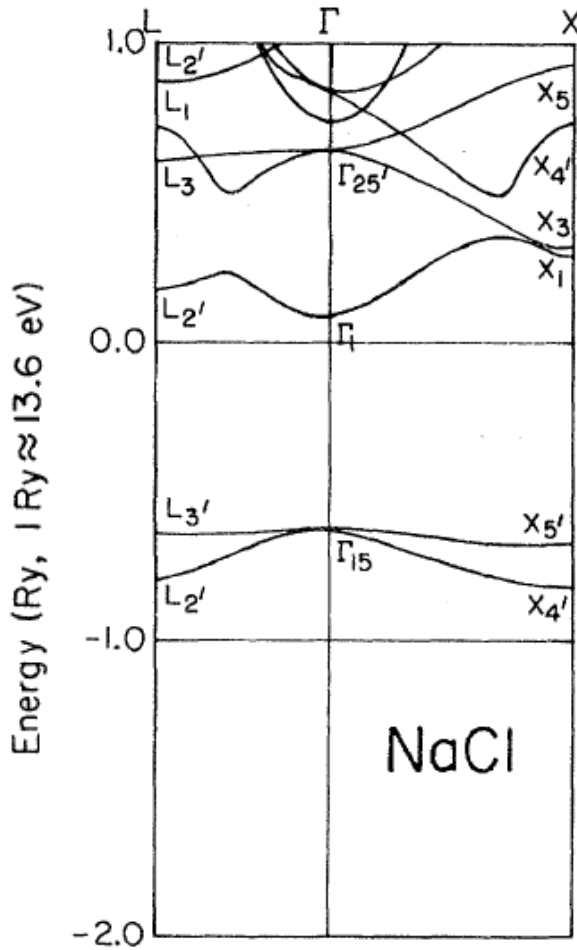
grafen



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

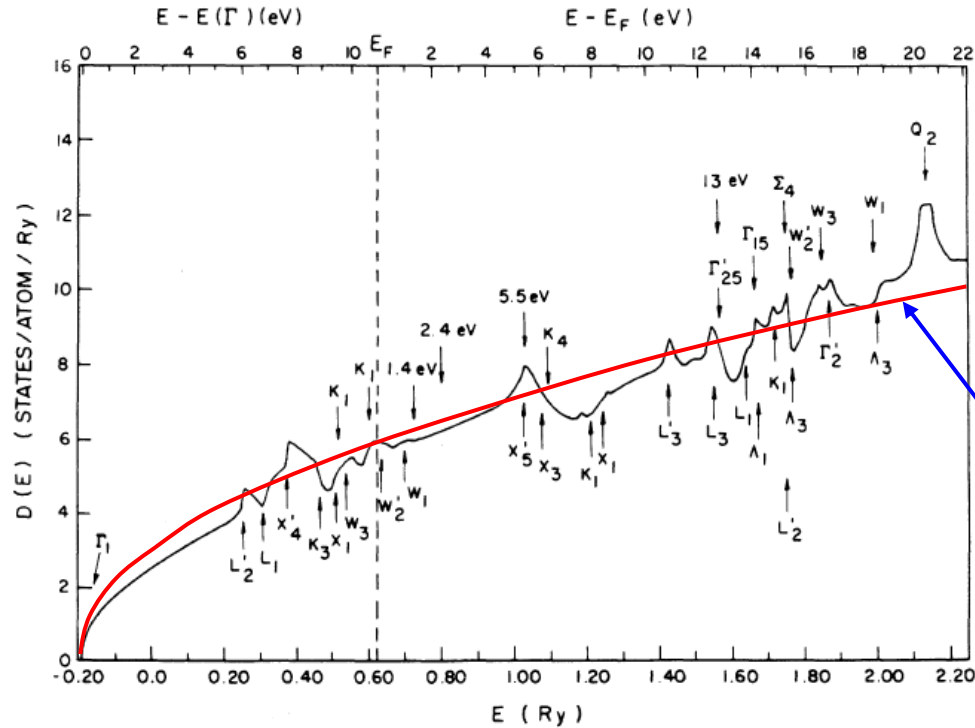


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

gęstość stanów prawie jak dla elektronów swobodnych!

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

Metale – Cu

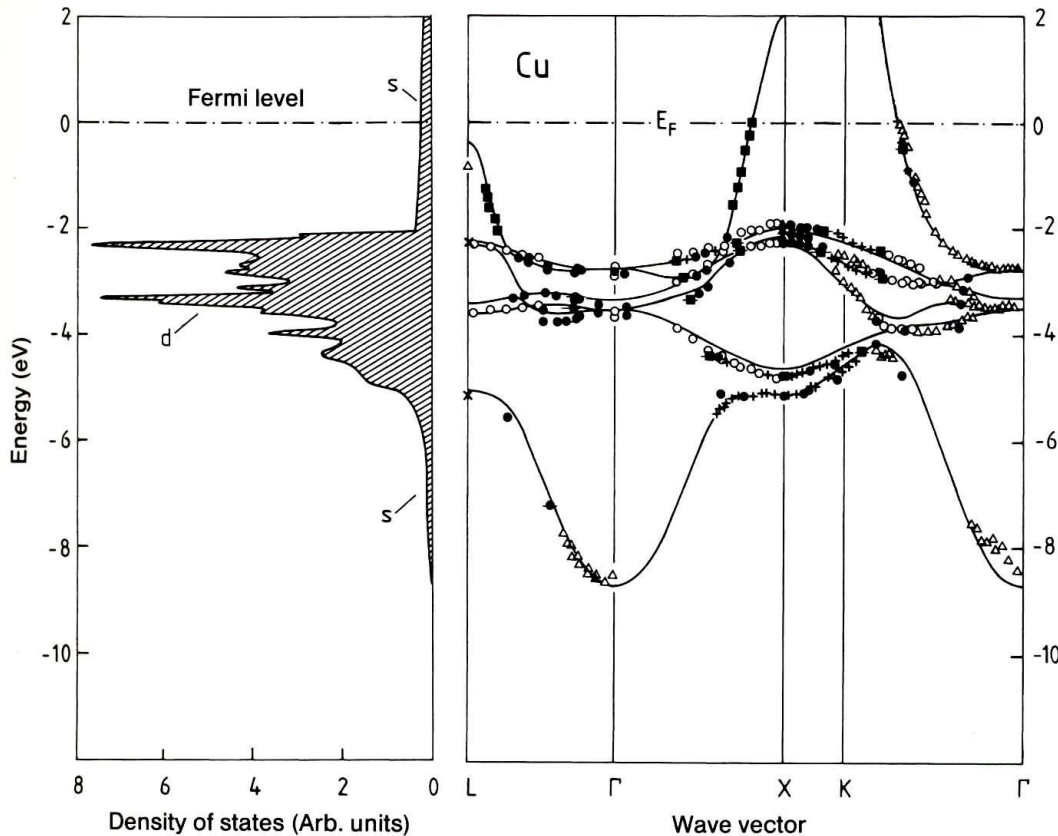


Fig. 7.12. Bandstructure $E(\mathbf{k})$ for copper along directions of high crystal symmetry (*right*). The experimental data were measured by various authors and were presented collectively by Courths and Hüfner [7.4]. The full lines showing the calculated energy bands and the density of states (*left*) 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

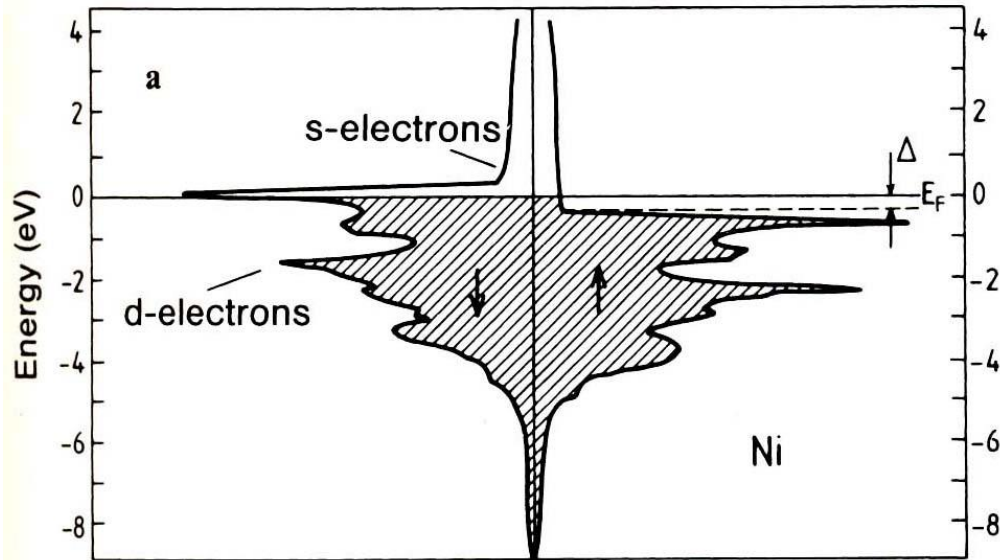
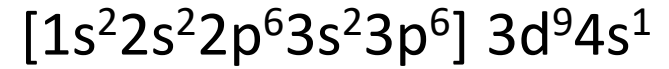


Fig. 8.6. (a) Calculated density of states of nickel (after [8.3]). The exchange splitting is calculated to be 0.6 eV. From photoelectron spectroscopy a value of about 0.3 eV is obtained. However the values cannot be directly compared, because a photoemitted electron leaves a hole behind, so that the 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

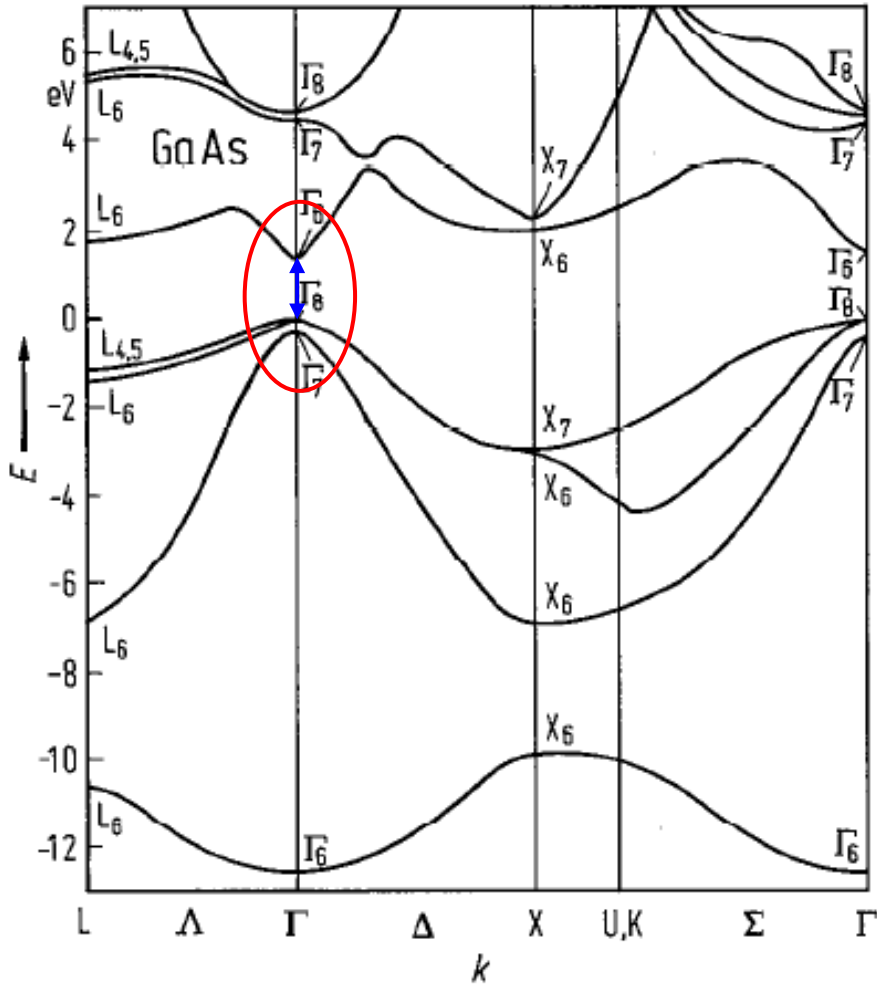
gdyby nie elektrony s ,
byłby to „half-metal”

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 – GaAs

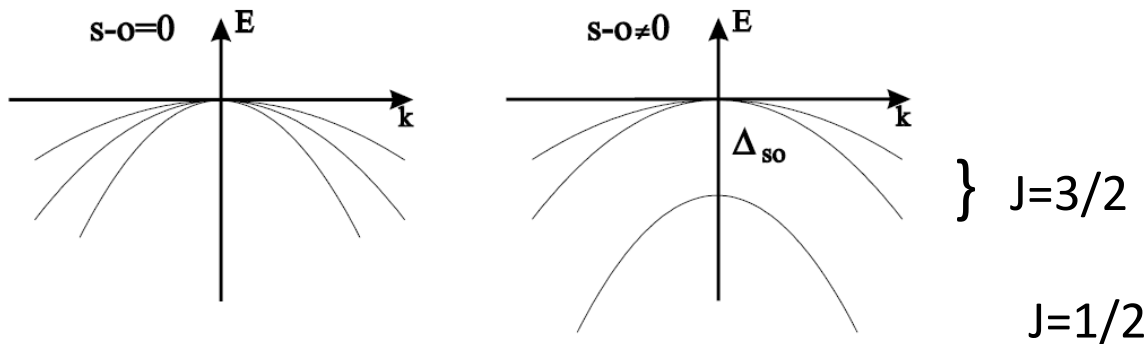


- Przerwa energetyczna prosta, $E_g = 1,42 \text{ eV}$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,076 m_0$, $m_{hh}=0,5 m_0$, $m_{so}=0,145 m_0$, $\Delta_{so}=0,34 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchnie stałej energii – sfery, $m_c=0,065 m_0$

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

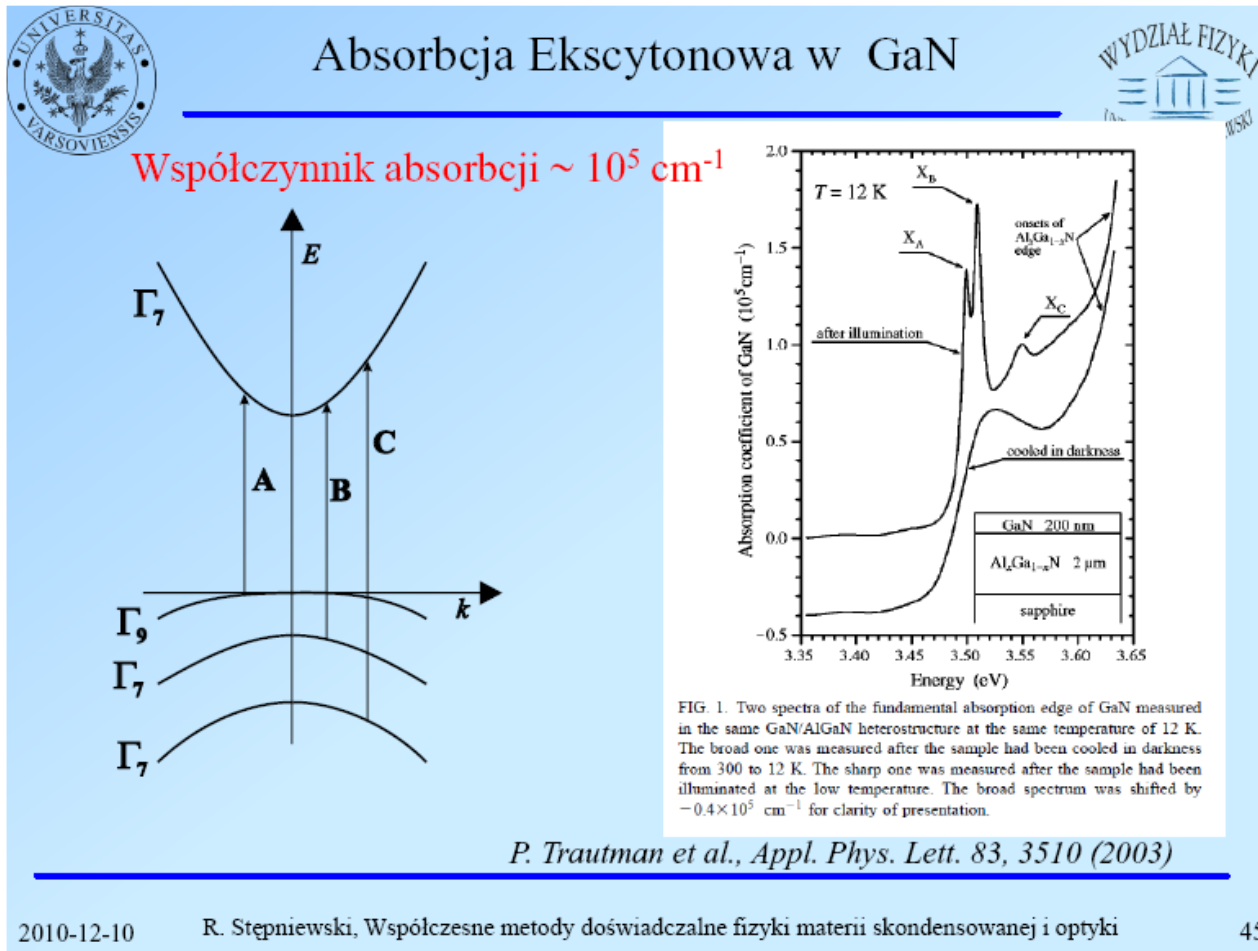
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- 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



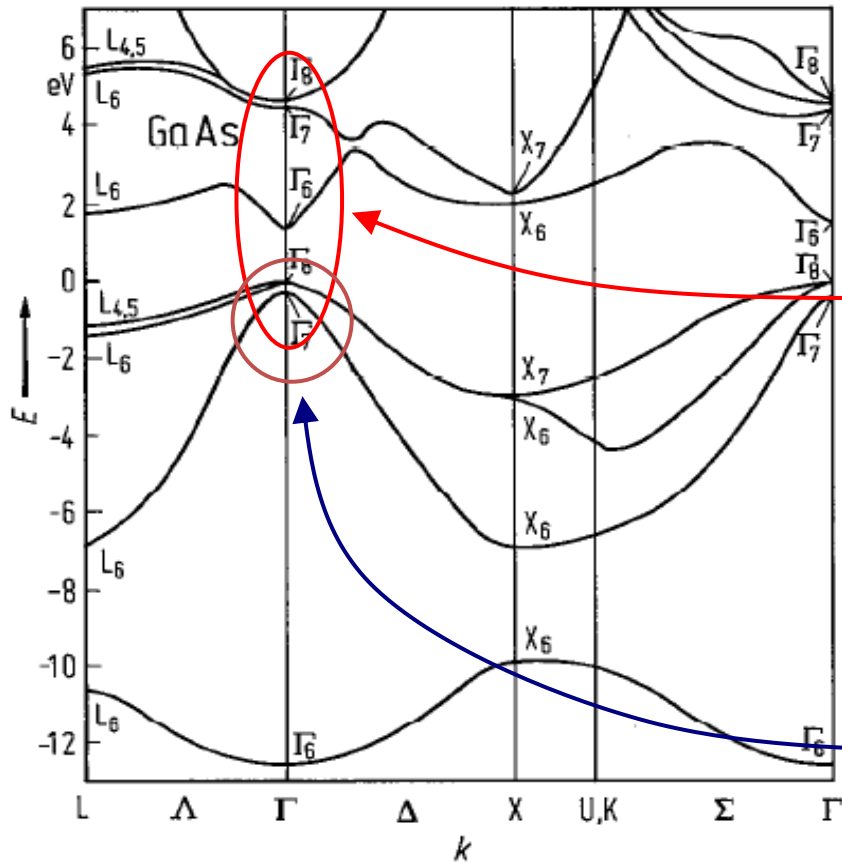
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- 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 6x6)

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

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):

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

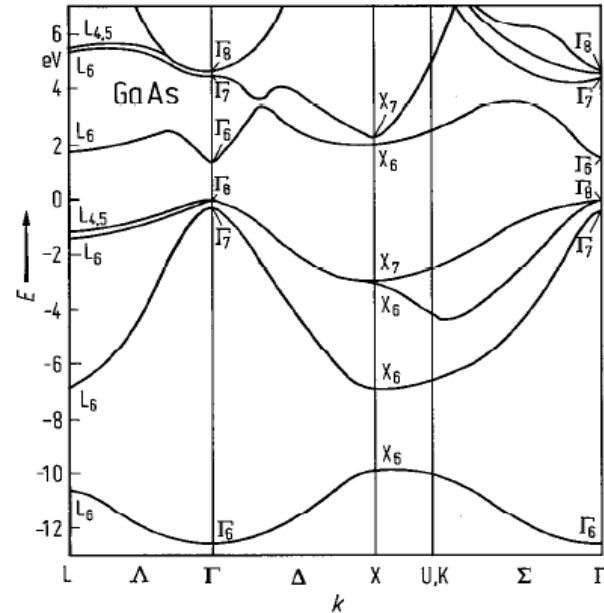
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

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

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):

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

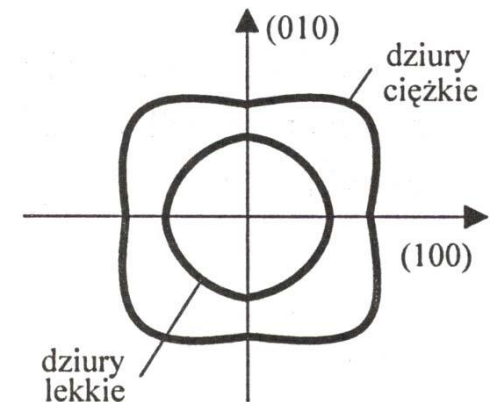
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

Podsumowanie:

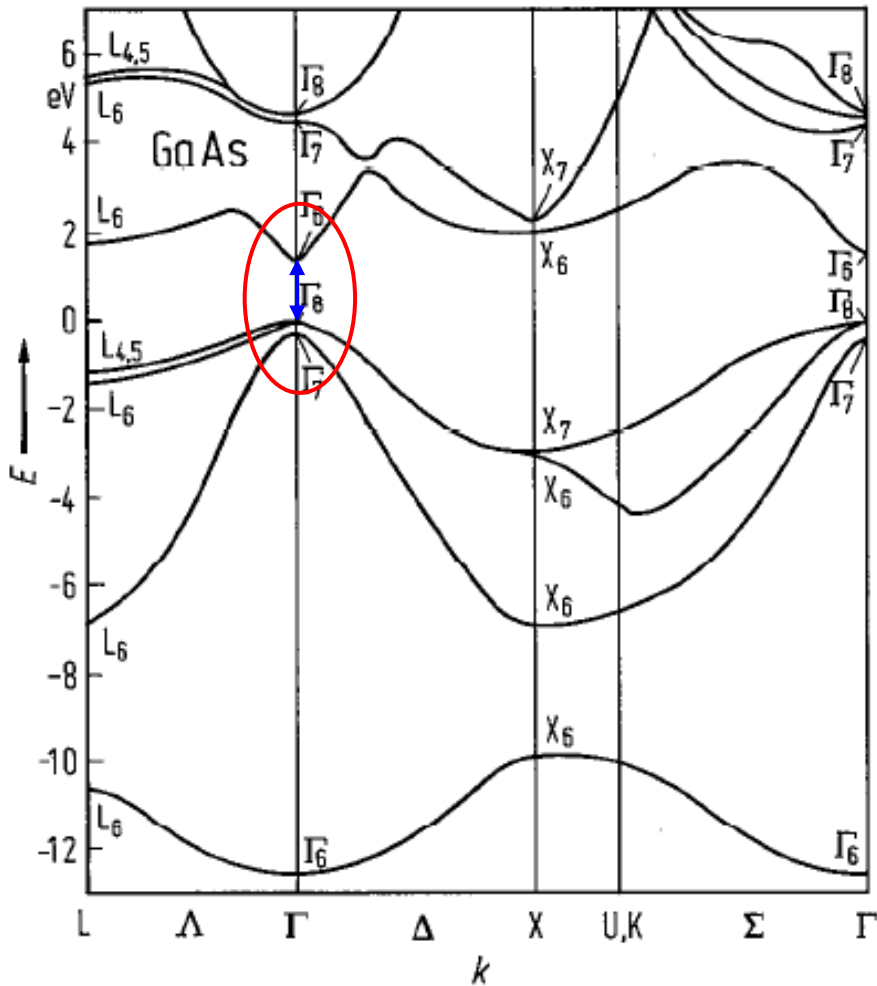
- Wszystkie pasma w ramach zastosowanych przybliżeń są w pobliżu punktu Γ paraboliczne
- Pasma Γ_{7v} odszczepione spin-orbitalnie jest sferyczne
- Pasma Γ_{8v} są silnie niesferyczne, „pofałdowane” (tzw. warping) – dotyczy to zarówno dziur ciężkich jak i lekkich. Masa efektywna zależy od kierunku i 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



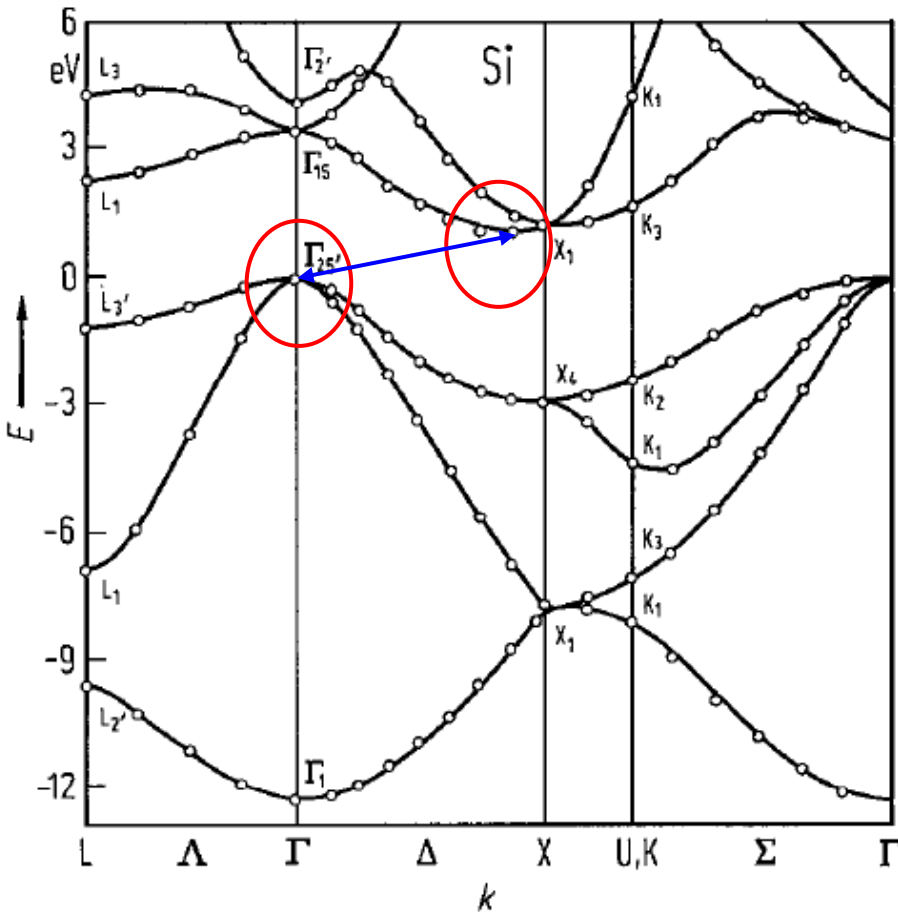
Półprzewodniki – GaAs



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

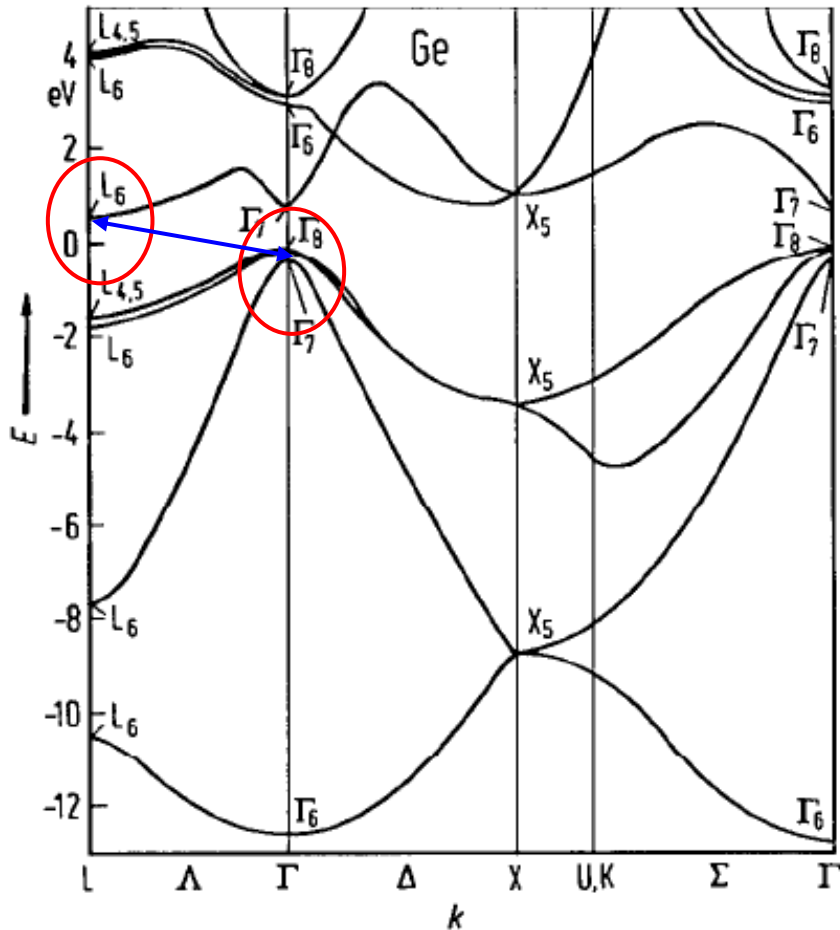
Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)

Półprzewodniki – 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 , $m_{lh} = 0,153 m_0$, $m_{hh} = 0,537 m_0$, $m_{so} = 0,234 m_0$, $\Delta_{so} = 0,043 \text{ eV}$

Półprzewodniki – Ge



- Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 0,66$ eV
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh} = 0,04 m_0$, $m_{hh} = 0,3 m_0$, $m_{so} = 0,09 m_0$, $\Delta_{so} = 0,29$ 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)

