

# Przejścia międzypasmowe

# Funkcja dielektryczna

Przejścia międzypasmowe związane są z polaryzacją chmury elektronowej wewnątrz rdzeni atomowych - są odpowiedzialne za część funkcji dielektrycznej  $\epsilon_{\infty}$

Wróćmy do formalizmu funkcji dielektrycznej:

$$\epsilon_{klas}(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$$

- klasycznie z tłumieniem  
( $N$  oscylatorów)

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j,k} \frac{f_{kl}}{\omega_{kl}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

- kwantowo, z tłumieniem  
(sumujemy po wszystkich możliwych przejściach)

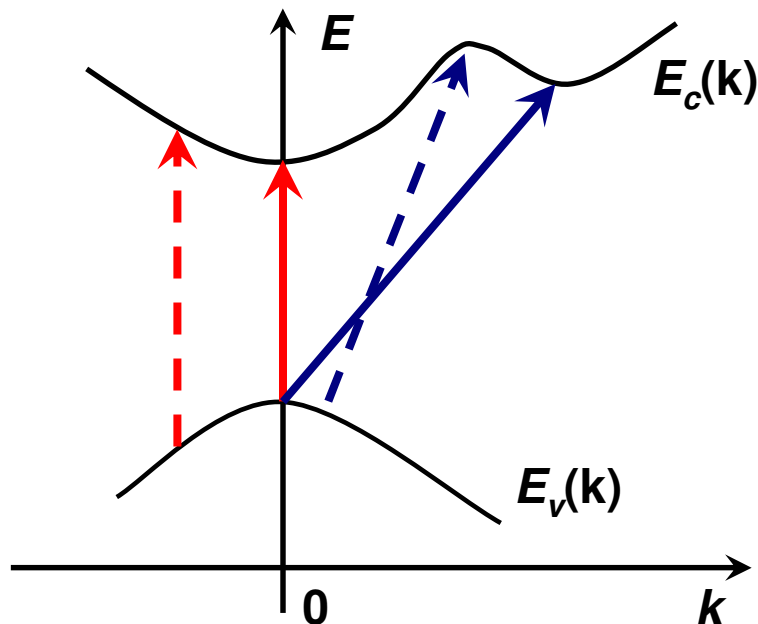
$$f_{kl} = \frac{2}{m} \frac{|p_{kl}|^2}{(E_k - E_l)}$$

Wystarczy wyznaczyć odpowiednie elementy macierzowe przejść...

Należy obliczyć elementy macierzowe przejścia pomiędzy stanami pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Musimy wziąć pod uwagę funkcje Blocha dla elektronów w paśmie przewodnictwa w paśmie walencyjnym:

$$\begin{aligned} \langle u_{\mu, \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | p | u_{\nu, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \rangle &= \langle u_{\mu, \mathbf{k}} | p | u_{\nu, \mathbf{k}'} \rangle \langle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \rangle + \langle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | p | e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \rangle \langle u_{\mu, \mathbf{k}} | u_{\nu, \mathbf{k}'} \rangle = \\ &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle u_{\mu, \mathbf{k}} | p | u_{\nu, \mathbf{k}'} \rangle \end{aligned}$$

(Drugi człon znika, gdyż, że funkcje  $u_{\mu, \bar{\mathbf{k}}}$  oraz  $u_{\nu, \bar{\mathbf{k}}}$  są ortogonalne. Zamieniamy całkowanie po przestrzeni, na sumę całek po komórkach elementarnych i korzystamy z tego, że funkcje  $u_{\mu, \bar{\mathbf{k}}}, u_{\nu, \bar{\mathbf{k}}}$  są periodyczne)



### Przejścia proste

$\mathbf{k}=\mathbf{k}'$  (zaniedbujemy pęd fotonu)

### Przejścia skośne

$\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$  – np. z udziałem fononów  
(fonony przenoszą pęd energii)

## Przejścia proste

• **dozwolone**  $\langle u_{\mu, \mathbf{k}} | p | u_{\nu, \mathbf{k}} \rangle \neq 0$

W pierwszym przybliżeniu przyjmujemy, że w element macierzowy nie zależy od  $\mathbf{k}$

• **wzbronione**  $\langle u_{\mu, 0} | p | u_{\nu, 0} \rangle = 0$

W przybliżeniu przyjmujemy,  
 $\langle u_{\mu, \mathbf{k}} | p | u_{\nu, \mathbf{k}'} \rangle \sim |\mathbf{k}|$

Rozważając przejścia optyczne pomiędzy stanami dwóch continuum, sumujemy przyczynki dla różnych wektorów falowych  $k$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_{\mu\nu} \sum_k \frac{2|p_{\mu\nu}|^2}{m\hbar\omega_{\mu\nu k}} \frac{1}{\omega_{\mu\nu k}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$$

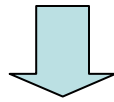
Za absorpcję odpowiedzialna jest część urojona funkcji dielektrycznej:

$$\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}(\varepsilon(\omega))$$

Zbadajmy wyrażenie:

$$\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\omega_{\mu\nu k}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}\right) = \frac{\omega\Gamma}{(\omega_{\mu\nu k}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma)^2} =$$

$$= \frac{\omega\Gamma}{(\omega_{\mu\nu k} - \omega)^2(\omega_{\mu\nu k} + \omega)^2 + (\omega\Gamma)^2} \approx \frac{\frac{\Gamma}{2}}{2\omega_{\mu\nu k} \left[ (\omega_{\mu\nu k} - \omega)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right]}$$



$$\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\omega_{\mu\nu k}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}\right) \xrightarrow{\Gamma \rightarrow 0} \frac{\pi}{2\omega_{\mu\nu k}} \delta(\omega_{\mu\nu k} - \omega)$$

Zatem

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_{\mu\nu} \sum_k \frac{2|p_{\mu\nu}|}{m\hbar\omega_{\mu\nu k}} \frac{\pi}{2\omega_{\mu\nu k}} \delta(\omega_{\mu\nu k} - \omega)$$

Wynik ten można zapisać w postaci:

$$\text{Im}(\varepsilon) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 m^2 \omega^2} \sum_{\mu\nu} \sum_k |M_{\mu\nu}|^2 \delta(\omega_{\mu\nu}(k) - \omega)$$

gdzie  $M_{\mu\nu} = \langle u_{\mu\mathbf{k}} | \nabla | u_{\nu\mathbf{k}} \rangle$

Skorzystalismy z tego, że  $p = -i\hbar\nabla$

Jeśli można założyć, że  $|M_{\mu\nu}|^2 = \text{const}$

i zastąpimy sumowanie po  $k$  całkowaniem po strefie Brillouina z uwzględnieniem gęstości stanów:

$$\text{Im}(\varepsilon) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 m^2 \omega^2} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \delta(\omega_{\mu\nu}(\mathbf{k}) - \omega) d^3k$$

Jeśli znane są powierzchnie energetyczne struktury pasmowej  $E(k)$  to całkowanie po  $k$  można zamienić na całkowanie po powierzchniach stałej energii (częstości)

$$d^3k = dS_\omega dk_\perp \quad \text{biorąc pod uwagę, że} \quad d\omega = (\nabla_k \omega_{\mu\nu}) dk_\perp$$

Dostajemy:  $d^3k = \frac{dS_\omega d\omega}{\nabla_k \omega_{\mu\nu}(\vec{k})}$

Stąd po podstawieniu:

$$\begin{aligned} \text{Im}(\varepsilon) &= \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 m^2 \omega^2} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \delta(\omega_{\mu\nu}(\mathbf{k}) - \omega) \frac{dS_\omega d\omega}{\nabla_k \omega_{\mu\nu}(\vec{k})} = \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 m^2 \omega^2} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\substack{\text{powierzchnia} \\ \omega_{\mu\nu}=\omega}} \frac{dS}{\nabla_k \omega_{\mu\nu}(\vec{k})} \end{aligned}$$

$$\text{Im}(\varepsilon(\omega)) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 m^2 \omega^2} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 J_{\mu\nu}(\omega)$$

gdzie:  $J_{\mu\nu}(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\substack{\text{powierzchnia} \\ \omega_{\mu\nu}=\omega}} \frac{dS}{\nabla_k \omega_{\mu\nu}(\vec{k})}$

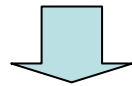
Łączna gęstość stanów  
(joint density of states)

# Osobliwości van Hove

Punkty osobliwe łącznej gęstości stanów  $J_{\mu\nu}(\omega)$  noszą nazwę osobliwości van Hove - oczekujemy, że wtedy współczynnik absorpcji ma maksima

Osobliwości van Hove występują gdy:

$$\nabla_k \omega_{\mu\nu}(\vec{k}) = \nabla_k \omega_\mu(\vec{k}) - \nabla_k \omega_\nu(\vec{k}) = 0$$



$$\nabla_k \omega_\mu(\vec{k}) = \nabla_k \omega_\nu(\vec{k})$$

Tzn. nachylenia pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego są identyczne!

Taka sytuacja może być realizowana w różny sposób, np.:

- oba gradienty = 0 (maksima, minima)
- oba gradienty  $\neq 0$  ale równe sobie.



Trochę analizy matematycznej...

W okolicach punktu osobliwego  $\mathbf{k}_0$  można  $\omega_{\mu\nu}$  rozwinąć w szereg (człony liniowe =0).

Uwzględniając człony drugiego rzędu względem  $k$ , po sprowadzeniu do osi głównych:

$$\omega_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \omega_{\mu\nu}(\mathbf{k}_0) + \alpha_1(k_1 - k_{01})^2 + \alpha_2(k_2 - k_{02})^2 + \alpha_3(k_3 - k_{03})^2$$

Punkty osobliwe klasyfikuje się w zależności od tego ile współczynników  $\alpha$  jest ujemnych a ile dodatnich:

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 > 0$	odpowiada minimum $\omega_{\mu\nu}$	- punkt $M_0$
$\alpha_1, \alpha_2 > 0; \alpha_3 < 0$	punkt siodłowy $\omega_{\mu\nu}$	- punkt $M_1$
$\alpha_1 > 0; \alpha_2, \alpha_3 < 0$	punkt siodłowy $\omega_{\mu\nu}$	- punkt $M_2$
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 < 0$	odpowiada maksimum $\omega_{\mu\nu}$	- punkt $M_3$

# Twierdzenie o punktach krytycznych

Funkcja  $N$  zmiennych, periodyczna w każdej z nich musi posiadać co najmniej  $C_n^N$  punktów krytycznych typu  $n$  w każdej  $N$ -wymiarowej komórce prymitywnej, przy czym:

$$C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \text{ dla } n \leq N$$

**Liczba punktów krytycznych (w każdej strefie Brillouina) w przestrzeni o wymiarze  $N$**

		N=3		N=2		N=1	
n = 0	(M <sub>0</sub> )	$C_0^3 = 1$	jedno minimum	$C_0^2 = 1$	jedno minimum	$C_0^1 = 1$	jedno minimum
n = 1	(M <sub>1</sub> )	$C_1^3 = 3$	trzy punkty siodłowe	$C_1^2 = 2$	dwa punkty siodłowe	$C_1^1 = 1$	jedno maksimum
n = 2	(M <sub>2</sub> )	$C_2^3 = 3$	trzy punkty siodłowe	$C_2^2 = 1$	jedno maksimum		
n = 3	(M <sub>3</sub> )	$C_3^3 = 1$	jedno maksimum				

Dla  $N=3$  mamy w sumie 8 punktów krytycznych (część z nich może być zdegenerowana, stąd można obserwować mniejszą ich liczbę)

# Podstawowa krawędź absorpcji, punkt $M_0$

Przejścia proste dozwolone

Energia fotonu w okolicy punktu  $M_0$ :

$$\hbar\omega_{\mu\nu} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}$$

$m_r^*$  - masa zredukowana

Obliczamy

$$\nabla_k \omega_{\mu\nu} = \frac{\hbar k}{m_r^*} \quad k = \sqrt{\frac{2m_r^* \omega'}{\hbar}}, \text{ gdzie } \omega' = \omega_{\mu\nu} - \frac{E_g}{\hbar}$$

Stąd

$$J_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\omega_{\mu\nu}} \frac{ds}{|\nabla_k \omega_{\mu\nu}(k)|} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{4\pi k^2 m_r^*}{\hbar k} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m_r^*}{\hbar} \sqrt{\frac{2m_r^* \omega'}{\hbar}}$$

$$J_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_r^*)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Jeśli założyć, że  $|M_{\mu\nu}| = \text{const}$



Dla przejść pomiędzy pasmami  $\mu, \nu$  część urojona funkcji dielektrycznej:

$$\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}(\varepsilon(\omega)) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 m^2 \omega^2} |M_{\mu\nu}|^2 \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_r^*)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$$



$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 (2m_r^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi\varepsilon_0 \hbar m^2 \omega^2} |M_{\mu\nu}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Przy założeniu, że współczynnik załamania (w pierwszym przybliżeniu) nie zależy od częstości współczynnik absorpcji:

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega}{cn} \varepsilon_2(\omega)$$

Pamiętamy, że :

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa \Rightarrow 2\kappa = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{n}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\varepsilon_2\omega}{nc}$$

Po podstawieniu mamy:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 (2m_r^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi\epsilon_0 \hbar m^2 n c \omega} |M_{\mu\nu}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Wykorzystując pojęcie siły oscylatora:

$$f_{\mu\nu} = \frac{2 \hbar |M_{\mu\nu}|^2}{m \omega_{\mu\nu}}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 (2m_r^*)^{\frac{3}{2}} f_{\mu\nu}}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 m n c} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Wstawiając współczynniki liczbowe

$$\alpha(\omega) = \frac{2.7 \times 10^5}{n} \left( \frac{2m_r^*}{m} \right)^{\frac{3}{2}} f_{\mu\nu} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} [cm^{-1}]$$

gdzie  $(\hbar\omega - E_g)$  w eV

# Przejścia proste wzbronione

$$M_{\mu\nu} = \left\langle u_{\mu\mathbf{k}} \left| \nabla \right| u_{\nu\mathbf{k}} \right\rangle_{k=0} = 0$$

Jeśli dla  $k \neq 0$   $M_{\mu\nu} \neq 0$  i  $M_{\mu\nu} \sim k$

$$f_{\mu\nu} = \frac{2}{m} \frac{\hbar |M_{\mu\nu}|^2}{\omega_{\mu\nu}} \sim k^2$$



$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$$