

Kvantová mechanika -

model téměř volných elektronů

×

model těsné vazby

Částice (elektron) v periodickém potenciálu- Blochův teorém

Dále už nebudeme považovat elektron za zcela volný (Sommerfeld), ale připustíme vliv atomů tvořících strukturu krystalu na stav elektronu.

Translační symetrie krystalu

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

n_i celá čísla
 \vec{a}_j nekomplanární vektory

vede k tomu, že i potenciál libovolné částice v tomto krystalu je periodický

$$V(\vec{T} + \vec{r}) = V(\vec{r})$$

tato periodicita (ať už má jakýkoliv průběh) dovoluje vyjádřit potenciál ve formě Fourierovy řady

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_G e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

\vec{G} jsou vektory rozměrově i významově identické s vlnovým vektorem \vec{q} !!! $|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}$
 V_G jsou Fourierovy koeficienty $u(t) = Ae^{i(qx)}$

Z předchozích dvou rovnic (vlnový charakter + periodicita) vyplývá $u(t) = Ae^{i(qx)}$

(srovnej s řešením elastických vln v pevné látce)

$$Ae^{i\vec{r}} = Ae^{i(\vec{T}+\vec{r})}$$

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1 \quad \longrightarrow \quad \vec{G}\cdot\vec{T} = 2\pi(z) \quad 2\pi \text{ nebo jeho } z\text{-násobky}$$

$$\vec{G} = m_1\vec{A}_1 + m_2\vec{A}_2 + m_3\vec{A}_3$$

musí existovat takové, že

$$\vec{a}_j \cdot \vec{A}_k = 2\pi\delta_{jk}$$

Složky **reálného** . reciprokého vektoru

G je vektor tzv. reciproké mřížky (srovnej s q)

δ_{jk} je Kroneckerovo delta
 =1 pro $j=k$
 =0 pro $j\neq k$

Existence periodické **reálné mřížky** rovněž znamená existenci **reciproké mřížky**.

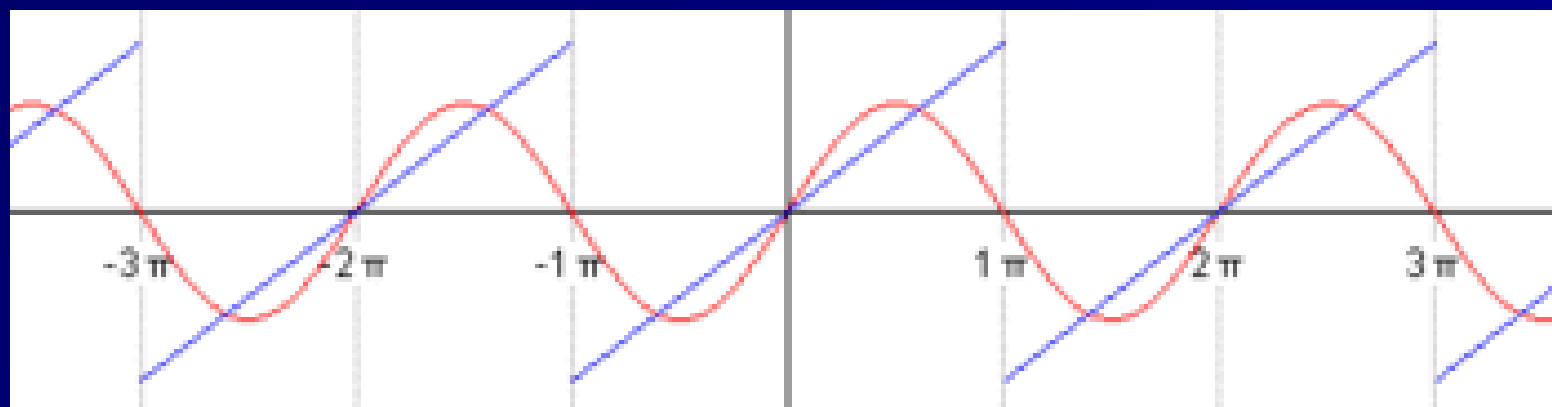
$$V_{q3} = \vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2 \times \vec{A}_3 \quad [m^{-3}] \quad \longrightarrow \quad 1. \text{ Brillouinova zóna}$$

Porovnej s axiomem kvantové mechaniky u Sommerfeldova modelu

Vektory \vec{A}_k jsou primitivní translační vektory reciproké mřížky.

Vektory \vec{G} jsou vlastně **povolené vlnové vektory částic** (elektronů) v krystalu, \vec{q} můžeme chápat jako jejich kvantová čísla.

Ukázka aproximace pilovitého průběhu součtem pěti harmonických funkcí

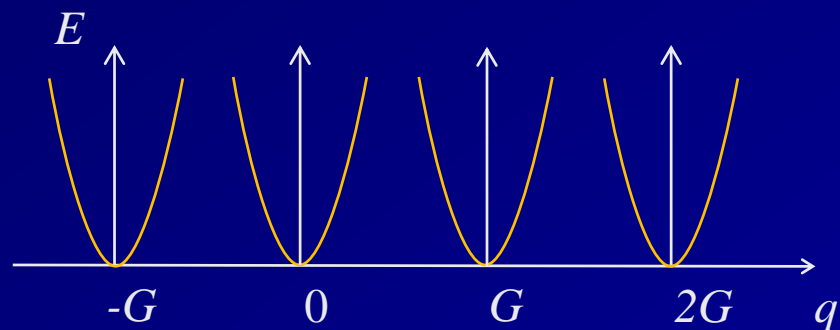


Periodic_identity_function.gif

Z vln z ranku \vec{G} se tvoří periodický potenciál.

$$V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

1. Brillouinova zóna obsahuje veškeré informace o povolených stavech částice v krystalu! Existence periodické reciproké mříže si však vynucuje existenci N disperzních závislostí $E(q)$ místo jedné. Vždy, když přičteme další G , vznikne nová - stejná.



N je počet elementárních buněk (cel)

Vlnové funkce $\phi(r)$ popisující pohyb částic v krystalu musí reflektovat periodicitu mříže



+ aplikace cyklických podmínek (Born – von Karman) Porovnej s řešením elastických vln

Pro vlnu

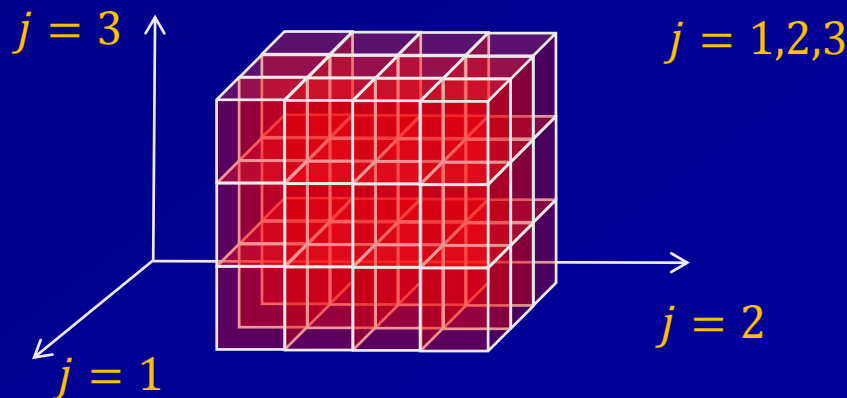
$$\phi(r) = e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}$$

$$\phi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \phi(\vec{r})$$

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$



SLOVY: Ve zvoleném místě elementární buňky musí být vlna stejná (co velikosti i fáze) v kterékoli elementární buňce N krystalu ve kterémkoli směru j .



$$N_1 N_2 N_3 = N = \text{počet primitivních cel}$$

$$\phi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \phi(\vec{r}) \quad \longrightarrow \quad e^{iN_j \vec{q} \cdot \vec{a}_j} = 1 \quad (\text{Pro } j = 1, 2, 3)$$

Máme tedy povolené hodnoty q :

$$\vec{q} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \vec{A}_j$$

$j = 1, 2, 3$ jsou složky vektoru q

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = 1$$

$$(\vec{G} = m_1 \vec{A}_1 + m_2 \vec{A}_2 + m_3 \vec{A}_3)$$

m_j jsou celá čísla

Vždy, když změníme m_j o jednotku, generujeme nový stav pro částici, nové “kvantové číslo“ \vec{q} . Velkost N_j a \vec{A}_j jsou jednoznačně určeny velikostí krystalu, stejně jako

Každá Brillouinova zóna obsahuje tolik stavů, kolik je elementárních buněk v krystalu.

Objem q -prostoru připadající na jeden stav je

$$\frac{A_1}{N_1} \cdot \frac{A_2}{N_2} \times \frac{A_3}{N_3} = \frac{1}{N} \vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2 \times \vec{A}_3 = \boxed{\frac{V_{q3}}{N}}$$

Schrödingerova rovnice částice v periodickém potenciálu

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi = E\psi \quad V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

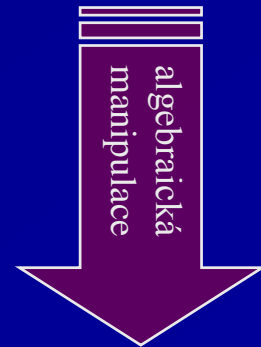
Vlnová funkce ψ musí splňovat cyklické podmínky (Born – von Karman)



$$\psi(\vec{r}) = \sum_q C_q e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad \text{kde} \quad \vec{q} = \sum_j \frac{m_j}{N_j} A_j$$

$$\sum_k \frac{\hbar^2 q^2}{2m} C_q e^{i\vec{q}\vec{r}} + \left(\sum_G V_G e^{i\vec{G}\vec{r}} \sum_q C_q e^{i\vec{q}\vec{r}} \right) = E \sum_q C_q e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

Bloch ukázal, že řešením Hamiltonianu jsou takové vlnové funkce, jejichž koeficienty jsou C_q , kde $\vec{q} = \vec{q}^* - \vec{G}$ a \vec{q}^* je vlnový vektor spadající **pouze do 1. Brillouinovy zóny**. Tyto koeficienty C_q určují tvar vlnové funkce.



Musí to být vlny spadající do spektra krystalové mříže

$$\psi(\vec{r}) = \sum_q C_q e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad \longrightarrow \quad \psi_{\vec{q}^*}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{(\vec{q}^* - \vec{G})} e^{i(\vec{q}^* - \vec{G})\vec{r}}$$

$$\psi_{\vec{q}^*}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}^*\vec{r}} \cdot \sum_{\vec{G}} C_{(\vec{q}^* - \vec{G})} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad \text{(Blochova funkce)}$$

$$\psi_{\vec{q}^*}(\vec{r}) = \underbrace{\text{Rovinná vlna v rámci 1.B.Z.}}_{\text{funkce s periodicitou}} \cdot \underbrace{\text{reciproké mříže}}_{\text{funkce s periodicitou}}$$

To lze vyjádřit rovněž ve formě

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{r} + T) = e^{i\vec{q}^*\vec{T}} \cdot \psi_{\vec{q}}(\vec{r})$$

Vyjadřuje periodicitu

Blochův teorém

Schrödingerova rovnice se řeší typicky pro dva krajní případy

- 1) model téměř volných elektronů
- 2) model těsné vazby

1) Model téměř volných elektronů

Valenční elektrony se téměř neváží na ionty atomové mříže – jejich potenciál v poli iontů je malý. Vhodný pro popis pásů s velkým překryvem původních atomových orbitalů – “mělčí“ pásy.

$$H\psi = E\psi$$

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi = E\psi$$

Pro

$$V(\vec{r}) \rightarrow 0$$

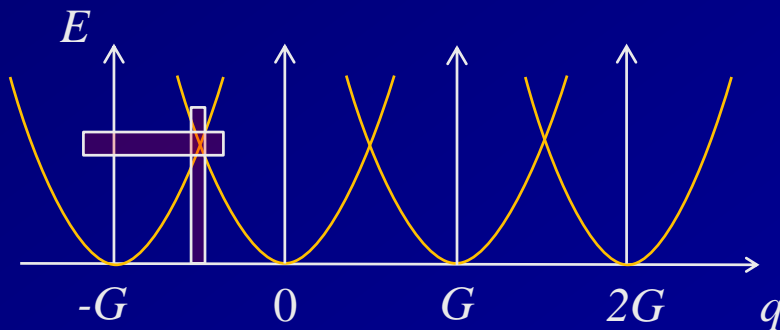
disperzní závislost

$$E(\vec{q}^* - \vec{G}) = \left(-\frac{\hbar^2 (\vec{q}^* - \vec{G})^2}{2m} \right)$$

$$\psi = C e^{i(\vec{q}^* - \vec{G})\vec{r}}$$

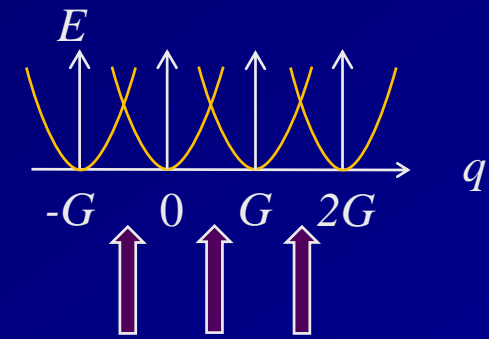
se vracíme k modelu volných elektronů.

Až na to, že na hranici 1. BZ, tam kde se kříží jednotlivé disperzní závislosti $E(q)$ dochází k deformaci a vzniku energetických gapů. Dochází zde k superpozici / interferenci vlnových funkcí elektronů.



Degenerace stavů

Superpozice vln (vede k největšímu štěpení pro $\vec{q}^* = \frac{1}{2}\vec{G}$)



$$\psi_1 = C_{\vec{q}^* - \vec{G}_1} e^{i(\vec{q}^* - \vec{G}_1)\vec{r}} \quad \psi_2 = C_{\vec{q}^* - \vec{G}_2} e^{i(\vec{q}^* - \vec{G}_2)\vec{r}}$$

Hustota pravděpodobnosti superponovaných vln

$$|\psi_{\pm}|^2 = |\psi_1 \pm \psi_2|^2 \quad C_{\vec{q}^* - \vec{G}_x} = C$$

Stojaté vlny s periodicitou mříže

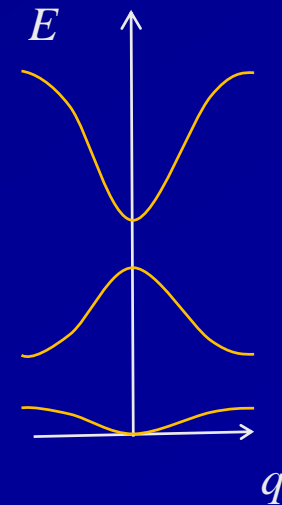
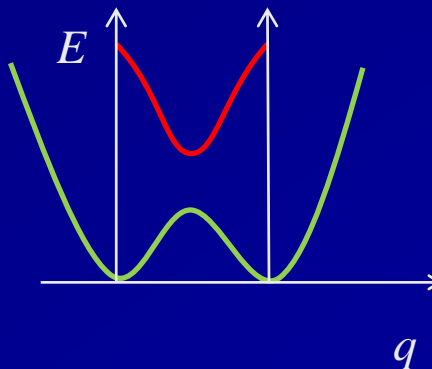
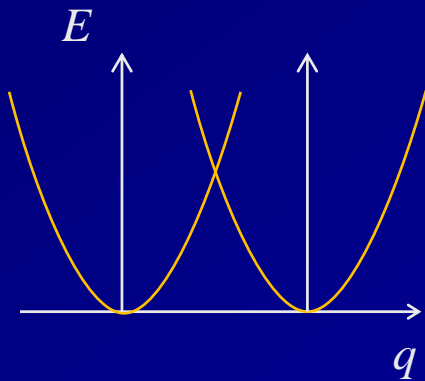
$$|\psi_+|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = 2|C|^2 \left(1 + \cos \left((\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{r} \right) \right)$$

“vazebný”
 π

$$|\psi_-|^2 = |\psi_1 - \psi_2|^2 = 2|C|^2 \left(1 - \cos \left((\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{r} \right) \right)$$

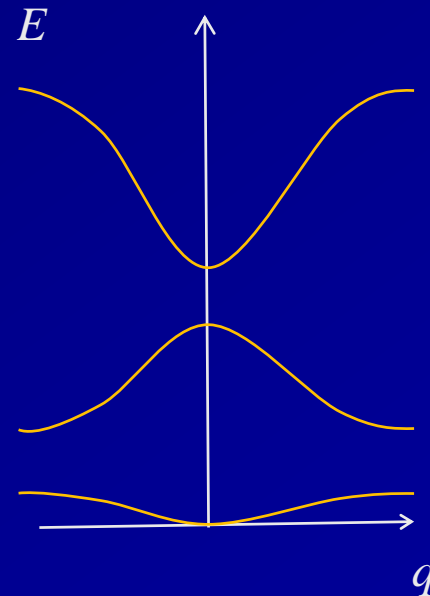
“protivazebný”

vzniku energetických gapů = zakázané pásy energie



Závěry plynoucí z modelu téměř volných elektronů

- 1) Pro elektrony s vlnovými vektory vzdálenými od hranic 1. BZ máme disperzi podobnou disperzi téměř volného elektronu.
- 2) Zejména poblíž hranic 1. BZ vznikají zakázané pásy energií v důsledku superpozice vln.
- 3) Elektron, který by měl q “příliš velké“ přechází na vyšší energetickou hladinu



2) Model pevně vázaných elektronů

Valenční elektrony se váží na ionty atomové mříže, takže jejich pohyb je silně omezen – jsou lokalizovány.

Vhodný pro popis pásů s malým překryvem původních atomových orbitalů – hlubší pásy.

Blochův teorém

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \psi_{\vec{q}}(\vec{r})$$



$$\psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T})$$

Blochovu funkci volíme jako lineární kombinaci vlnových funkcí ϕ_j atomových orbitalů (pouze valenčních), tato funkce je lokalizována na atomu – má krátký dosah

$\psi_{\vec{q}}(\vec{r})$ splňuje Blochovu podmínku a zároveň si zachovává atomový charakter energetických hladin

Model pevně vázaných elektronů

Hamiltonian

$$H = H_{atom} + (V(\vec{r}) - V_0(\vec{r}))$$

$V(\vec{r})$ je průměrný potenciál v krystalu
v důsledku všech atomů

$V_0(\vec{r})$ je potenciál spojený s
izolovaným atomem

$$H\psi = E\psi$$

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T})$$

$$H_{atom} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T}) + (V(\vec{r}) - V_0(\vec{r})) \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T}) =$$

$$= E(q) \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T})$$



To nám dovolí nalézt disperzní závislost $E(q)$

$$H_{atom} \sum_T e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T}) + (V(\vec{r}) - V_0(\vec{r})) \sum_T e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T}) = E(q) \sum_T e^{i\vec{q}\vec{T}} \cdot \phi_j(\vec{r} - \vec{T})$$

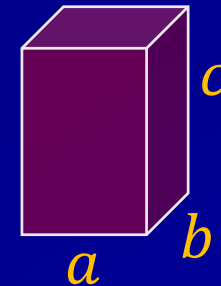


Vynásobíme ϕ_j^* a integrujeme přes všechna \vec{r} . Při integraci přispívají jen nejbližší sousedé

disperzní závislost

$$E(\vec{q}) = E(\phi) - B - 2t_x \cos(q_x a) - 2t_y \cos(q_y b) - 2t_z \cos(q_z c)$$

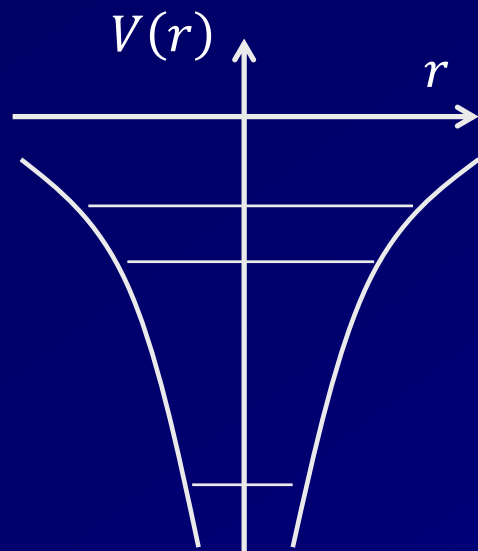
t_x , t_y , t_z jsou transferové integrály (TI), které charakterizují (jsou úměrné) velikost překryvu atomových orbitalů a zároveň, jak snadno může elektron přecházet z atomu na atom.



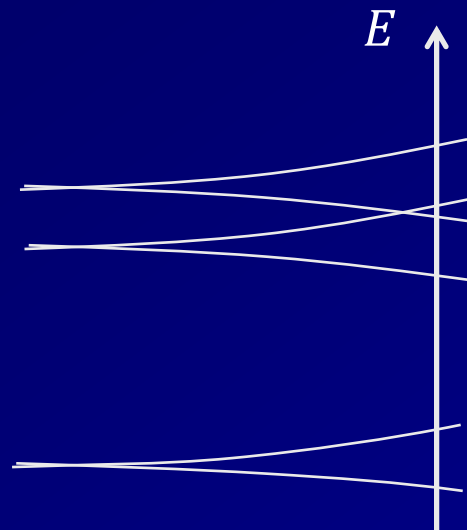
$$\vec{T} = (a, b, c)$$

$E(\phi)$ je energie lokalizace elektronu na atomovém orbitalu

B je energie spojená s průměrným potenciálem v krystalu v důsledku přítomnosti všech atomů



atom



N atomů, elementárních buněk

Pásky, každý s N hodnotami k

- 1) TI jsou mírou energetické šířky pásu – čím menší, tím užší
- 2) Efektivní hmotnost volného nositele je nepřímo úměrná TI
- 3) Tvar pásů je určen
 - a) reálnou strukturou, která určuje překryvy v daných směrech

grafit \times diamant

- b) druhem atomu (druh orbitalů a jejich energetické uspořádání)

C \times Si \times Ge

Brilouinova zóna - konstrukce

Krystalová struktura je invariantní vůči translaci v reálném prostoru o $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{T}$$

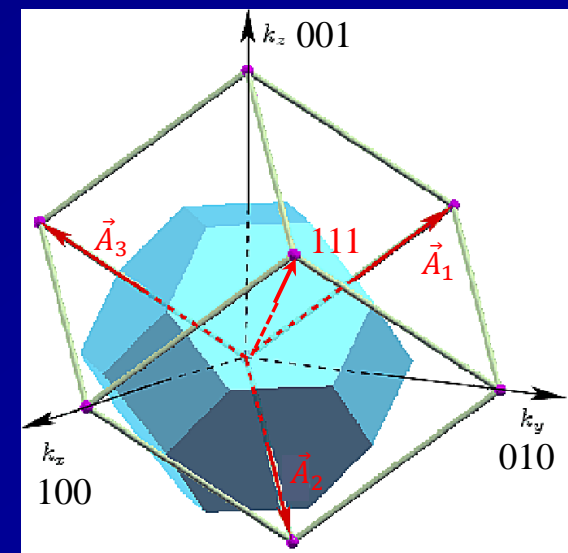
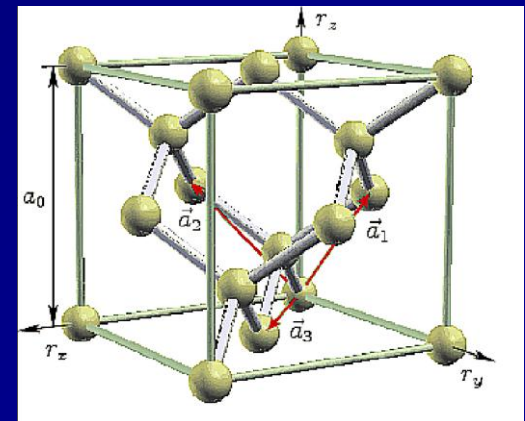
Bazální vektory v reálné (přímé) mřížce

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Bazální vektory reciproké mřížky $\vec{G} = m_1\vec{A}_1 + m_2\vec{A}_2 + m_3\vec{A}_3$ obdržíme inverzí matice reprezentace příslušné přímé mřížky

$$\begin{pmatrix} A_{1x} & A_{2x} & A_{3x} \\ A_{1y} & A_{2y} & A_{3y} \\ A_{1z} & A_{2z} & A_{3z} \end{pmatrix}^T = 2\pi \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}^{-1}$$

$$\vec{A}_1 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{A}_2 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{A}_3 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

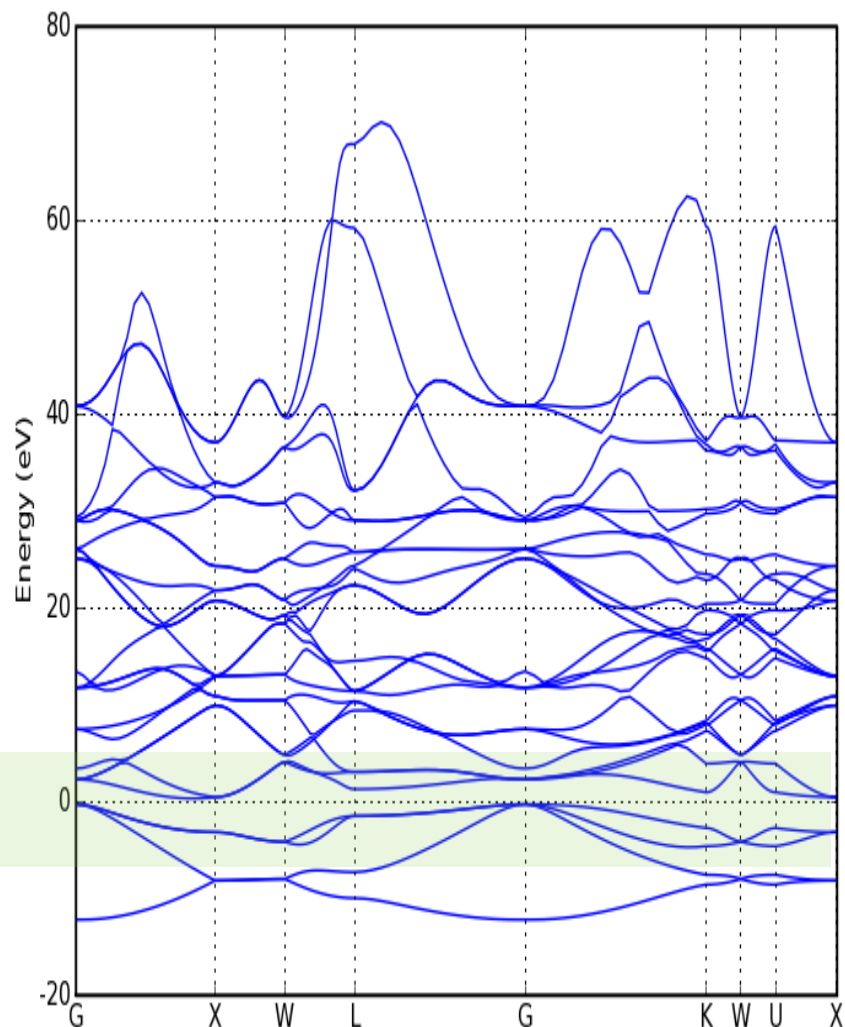


Brilouinova zóna = Wiegner-Seitzova buňka reciproké mřížky



Oblast která rozhoduje o vlastnostech

Pásová struktura



Disperzní závislost můžeme rozvést do Taylorovy řady

$$E(q) = E(0) + \left. \frac{\partial E(q)}{\partial q} \right|_{q=0} k + \left. \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q^2} \right|_{q=0} q^2 + \dots$$

První derivace pro minimum u $q=0$ je rovna 0

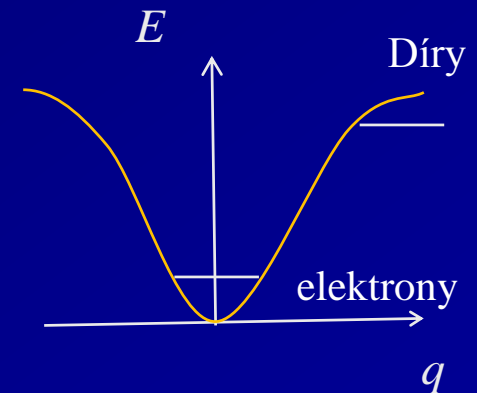
Parabolické přiblížení



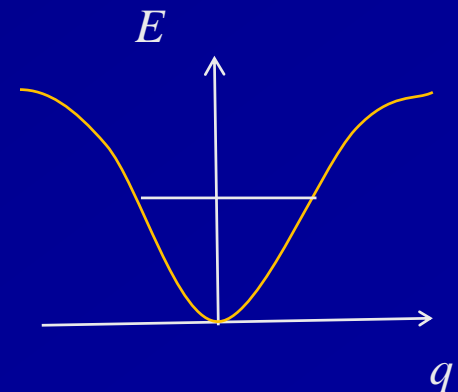
kde

$$E(q) = E(0) + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q^2}}$$

Malá koncentrace elektronů v pásu



Velká koncentrace elektronů v pásu



Neparabolicita

- složité struktury (d a f prvky)
- vysoké koncentrace
- vysoká pole,

Charakteristiky pásové struktury společné 1) i 2)

- První derivace $\left. \frac{\partial E(q)}{\partial q} \right|_{q=0}$ pro minimum/maximum ($q=0$) je rovna 0
- V okolí minim/maxim) jsou pásy parabolické ($\cos(qa) \cong 1 - \frac{(qa)^2}{2}$)

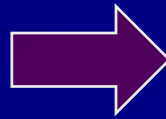


Pravda leží mezi 1) i 2)

Obecné pojmy popisující elektron v pásu

- **Vlnový vektor elektronu \vec{q}** lze chápat jako **kvantové číslo** popisující stav elektronu v krystalu / $\hbar\vec{q}$ je **hybnost systému elektronů** jako celku, ne jednotlivého elektronu.
- Jelikož popisujeme elektron jako vlnu, lze užít pojmu **grupové rychlosti**. Ta vyjadřuje rychlost pohybu elektronu v daném stavu.

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



$$\vec{v} = \frac{d\omega}{d\vec{q}}$$

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{q}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{q}} E$$

- **Síla F** působící na elektron:

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{q}}{dt}$$

$$dE = Fvdt$$

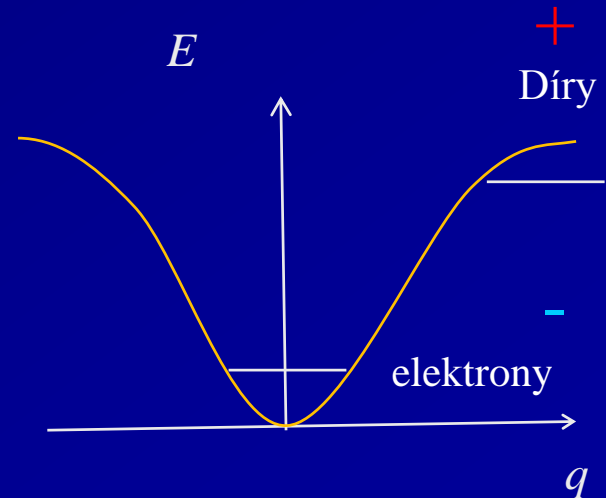
- **hmotnost elektronu m** v pásu se může odlišovat od hmotnosti elektronu volného a může být i záporná (díra).

$$F = \hbar \frac{dq}{dt} = m \frac{dv}{dt} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dq^2} \frac{dq}{dt}$$

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq}$$



$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(q)}{dq^2}$$



- Pro parabolický pás bude konstantní
- Nemluvíme o kladné a záporné hmotnosti, ale o **elektronu** a **díře**

Efektivní hmotnost – parametrizace pásu

$$g(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

(4/13)

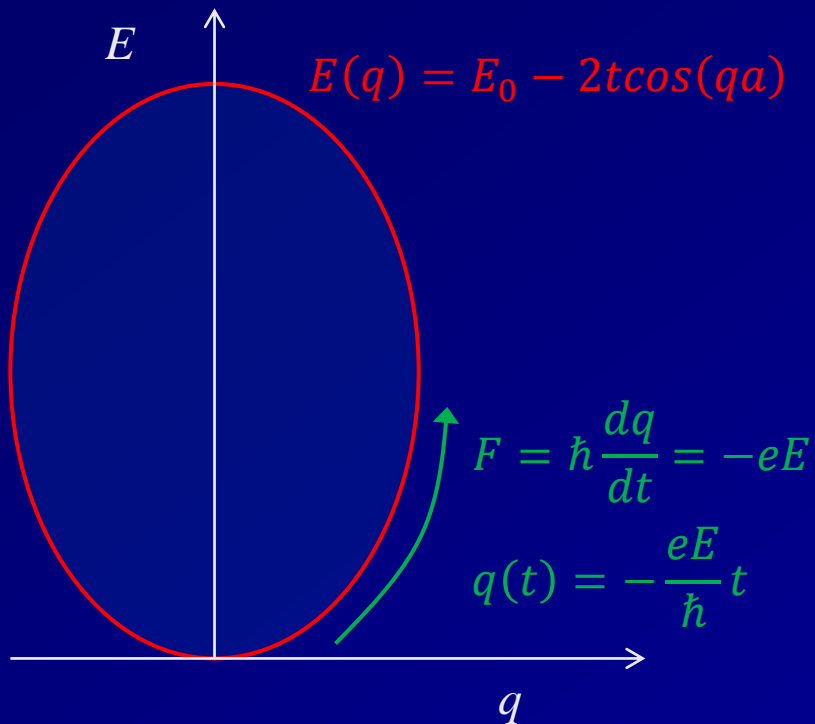
Hustota stavů úzce souvisí s efektivní hmotností VNP. Efektivní hmotnost tedy vyjadřuje zároveň hustotu stavů:
velká hmotnost = velká hustota

Rozptyl elektronů – Blochův přístup

- Jelikož se elektron chová v krystalu jako vlna, v přísně periodickém prostředí se jeho stav nebude měnit. Nebude existovat žádný rozptyl díky konstruktivní interferenci. Destruktivní interference nebude existovat.
- Rozptyl přinese až **ne-periodicita** způsobená teplotou, příměsemi, atd.

Rozptyl elektronů = konečná vodivost

- Jelikož se elektron chová v krystalu jako vlna, jeho rychlostí je **grupová rychlost**. Při působení vnější síly se může měnit pohybový stav elektronu tak, že jeho zrychlení mění během působení síly svoje znaménko. Bez přítomnosti rozptylu by se tak elektrická vodivost blížila nule.



$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq} = \frac{2ta}{\hbar} \sin(qa)$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E(q)}{\partial q^2}} = \frac{\hbar^2}{2ta^2 \cos(qa)}$$

$$x = \frac{2t}{eE} = \left[\cos\left(\frac{aeEt}{\hbar}\right) - 1 \right]$$

