

Elektronit periodisessa potentiaalissa: lähes vapaat elektronit

Aiemmin elektroneja pohdittiin tiukan sidoksen mallin avulla – nyt tehdään toisin.

Vapaa elektroni:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

$$|\mathbf{k}\rangle \leftrightarrow \epsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$$

joutuu periodiseen potentiaaliin

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

ja siitä tulee lähes vapaa

$$H = H_0 + V(\mathbf{r})$$

$$\text{Matriisielementti } \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \equiv V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}$$

on nolla, paitsi jos $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \rightarrow$ lähes vapaat elektronit siroavat tilasta toiseen vain tilojen erotus on käänteishilan vektori

Elektronit periodisessa potentiaalissa: lähes vapaat elektronit

Lähes vapaa elektroni $|\mathbf{k}\rangle$

$$H = H_0 + V(\mathbf{r})$$

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \equiv V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}$$

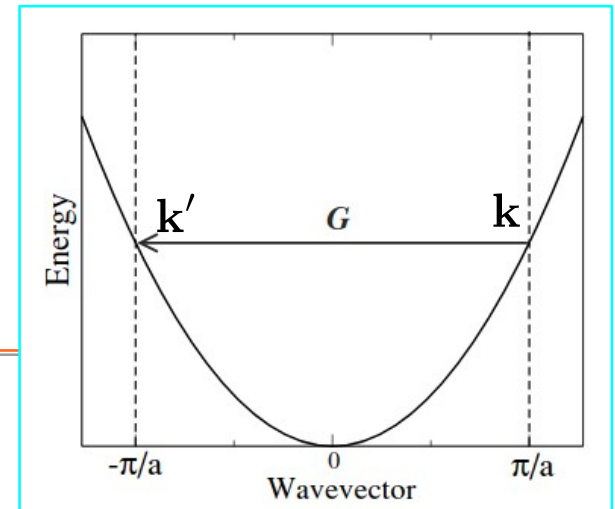
Häiriöteoria

referenssitason siirto \rightarrow ei innosta

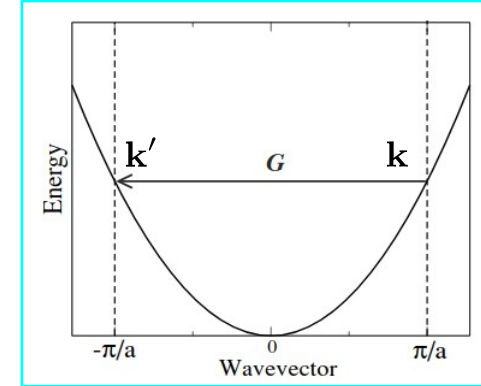
1. aste $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle = \epsilon_0(\mathbf{k}) + V_0$

2. aste $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{G} \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle}{\underbrace{\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon_0(\mathbf{k}')}_{}}$

ongelma, jos/kun $\epsilon_0(\mathbf{k}) \approx \epsilon_0(\mathbf{k}')$



Elektronit periodisessa potentiaalissa: lähes vapaat elektronit



$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{G}\neq\mathbf{0}} \frac{\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon_0(\mathbf{k}')}$$

Tapaus

$$\begin{cases} \epsilon_0(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}') \\ \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \end{cases} \quad \text{täytyy käsitellä erikseen} \rightarrow \text{degeneroitunut häiriöteoria}$$

$$\rightarrow |\Psi\rangle = \alpha|\mathbf{k}\rangle + \beta|\mathbf{k}'\rangle \quad \text{missä}$$

$$\begin{pmatrix} \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle & \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k}' \rangle \\ \langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle & \langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k}' \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_0(\mathbf{k}) & V_{\mathbf{G}}^* \\ V_{\mathbf{G}} & \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow (\epsilon_0(\mathbf{k}) - E)(\epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - E) - |V_{\mathbf{G}}|^2 = 0 \quad \rightarrow E_{\pm} = \epsilon_0(\mathbf{k}) \pm |V_{\mathbf{G}}|$$

degeneraatio hajoaa \rightarrow syntyy energia-aukko

Elektronit periodisessa potentiaalissa: lähes vapaat elektronit

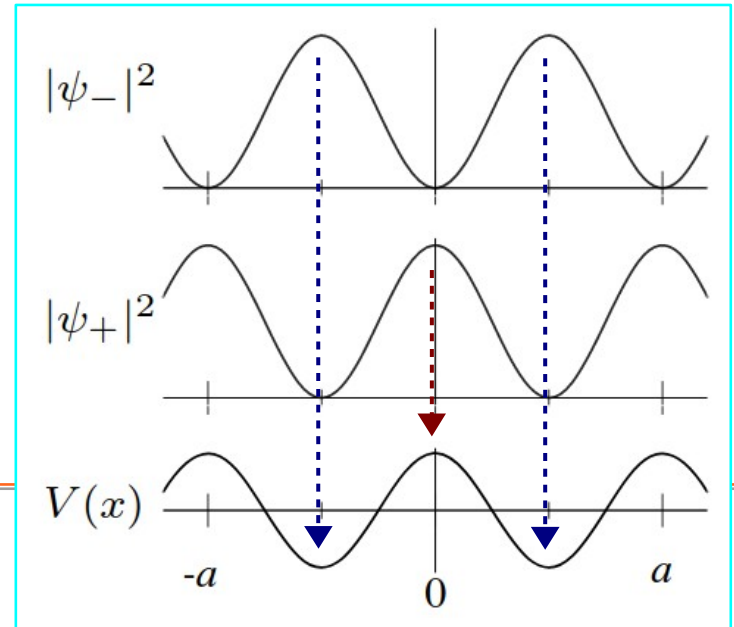
Yksiulotteinen esimerkki $V(x) = \tilde{V} \cos(2\pi x/a)$ $k = \pi/a$ $k' = -\pi/a$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0(k) & V_G \\ V_G & \epsilon_0(k') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} E_{\pm} = \epsilon_0 \pm a\tilde{V} \\ \alpha = \pm\beta \end{matrix} \rightarrow |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|k\rangle \pm |k'\rangle)$$

joten

$$\begin{cases} \psi_+ \sim e^{ix\pi/a} + e^{-ix\pi/a} \propto \cos(x\pi/a) \\ \psi_- \sim e^{ix\pi/a} - e^{-ix\pi/a} \propto \sin(x\pi/a) \end{cases}$$

Samaenerginen tila hajoaa potentiaalinvaiikutuksesta kahtia: korkeampi- ja matalampienergiseen.

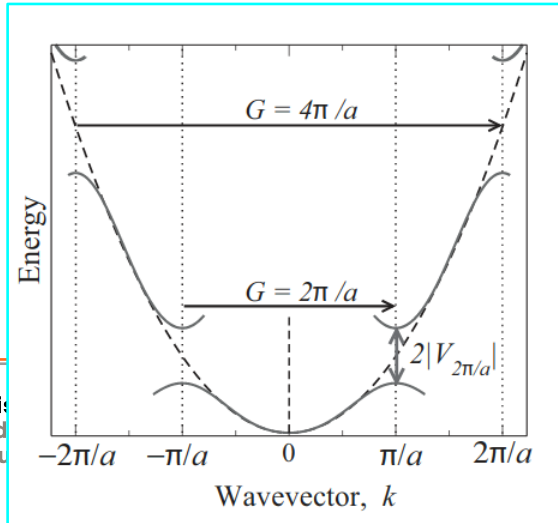


Elektronit periodisessa potentiaalissa: lähes vapaat elektronit

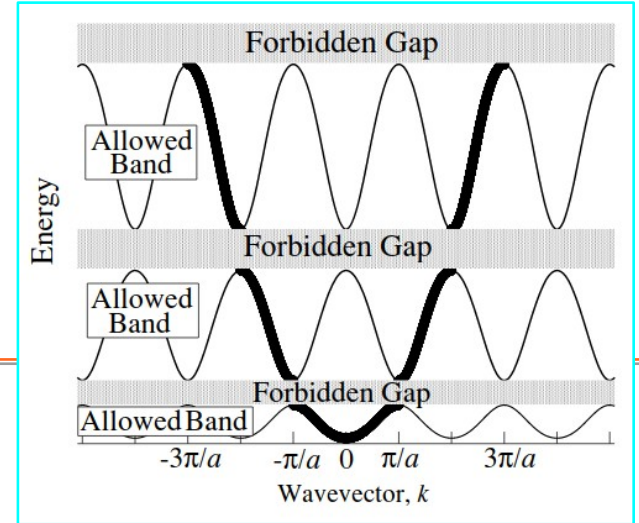
Toinen esimerkki $V(x) = \tilde{V} \cos(2\pi x/a)$ $k = \pi/a + \delta$ $k' = -\pi/a + \delta$

$$\rightarrow E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 + \delta^2] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} 2n\pi\delta/a\right)^2 + |V_G|^2}$$

$$\rightarrow E_{\pm} = \frac{\hbar^2(n\pi/a)^2}{2m} \pm |V_G| + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \left[1 \pm \frac{\hbar^2(n\pi/a)^2}{m} \frac{1}{|V_G|} \right]$$

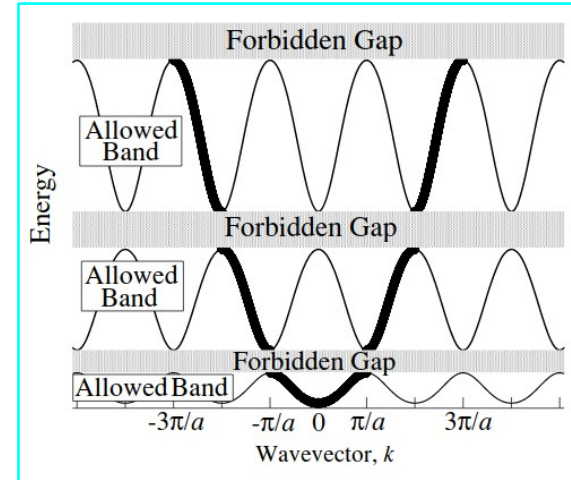
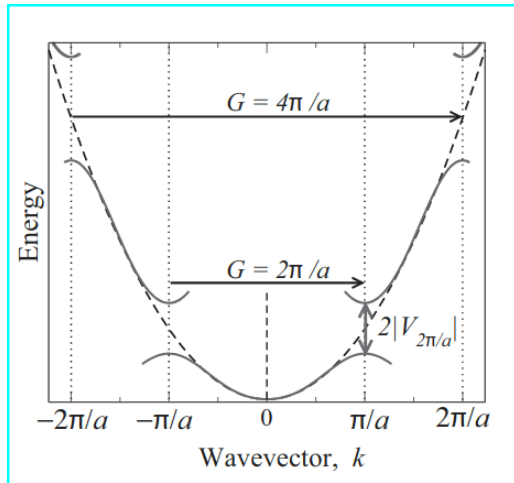


tai



Elektronit periodisessa potentiaalissa: lähes vapaat elektronit

Yhdessä ulottuvuudessa siis periodinen potentiaali synnytti energia-aukon Brillouinin vyöhykkeen reunalle ja vapaat elektronit eivät enää olleetkaan ihan vapaita. Miten käy kun ulottuvuus on 2 tai 3?



Käy samoin mutta nyt ehto $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$ voi toteutua usealla \mathbf{G} → degeneroituneen avaruuden dimensio voi olla suurempi (mutta aina osan tiloista energia laskee ja osan nousee ja elektronit eivät enää ole vapaita).

Elektronit periodisessa potentiaalissa: Blochin teoreema

Edellä potentiaali oli pieni ja elektronit lähes vapaita. Miten käy, jos potentiaali on suurempi (ja elektronit sidotumpia)?

Vastauksen antaa *Blochin teoreema*: periodisessa potentiaalissa ominaistilat ovat muotoa

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$$

missä

- $u_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$:lla on sama periodi kuin yksikkökopilla
- \mathbf{k} on kide liikemäärä, joka voidaan valita ensimmäiseltä Brillouinin vyöhykkeeltä

Erityisesti, periodisessa potentiaalissa ominaistiloilla ei ole sama periodisuus kuin potentiaalilla. Tilat ovat pikemminkin moduloituja tasoaaltoja.

Elektronit periodisessa potentiaalissa: Blochin teoreema

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$$

Koska u on periodinen, niin sen Fourier-sarja on $u_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{\mathbf{G},\mathbf{k}}^{\alpha} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

→ $\Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{\mathbf{G},\mathbf{k}}^{\alpha} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$ = sarja tasoaaltoja, jotka poikkeavat toisistaan käänteishilavektorin \mathbf{G} verran

Saman näkee **Fourier-muuntamalla** Schrödingerin yhtälön:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \Psi_{\mathbf{k}'} = \left[E - \frac{\hbar^2|\mathbf{k}|^2}{2m} \right] \Psi_{\mathbf{k}}$$

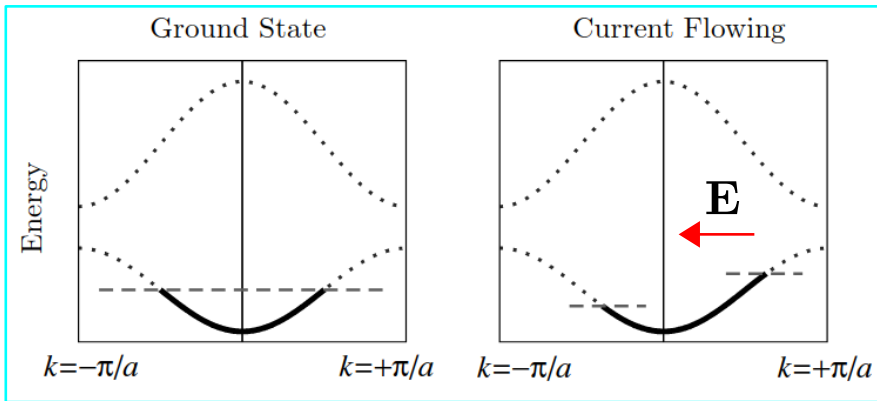


$$\sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \left[E - \frac{\hbar^2|\mathbf{k}|^2}{2m} \right] \Psi_{\mathbf{k}} \quad \text{eli sama asia Fourier-avaruudessa}$$

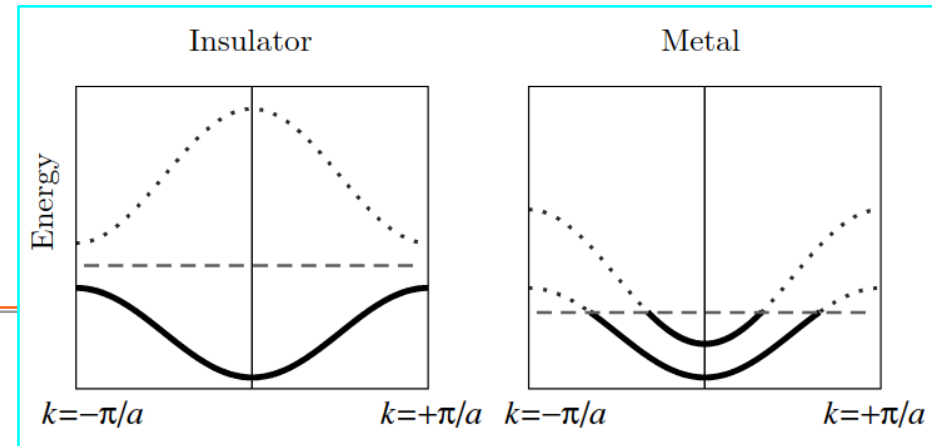
Elektronit periodisessa potentiaalissa: yksi ulottuvuus

Spinin takia yhdelle elektronivyölle menee kaksi elektronia → puolityhjäät vyöt

Yksi valenssielektroni / atomi → johde

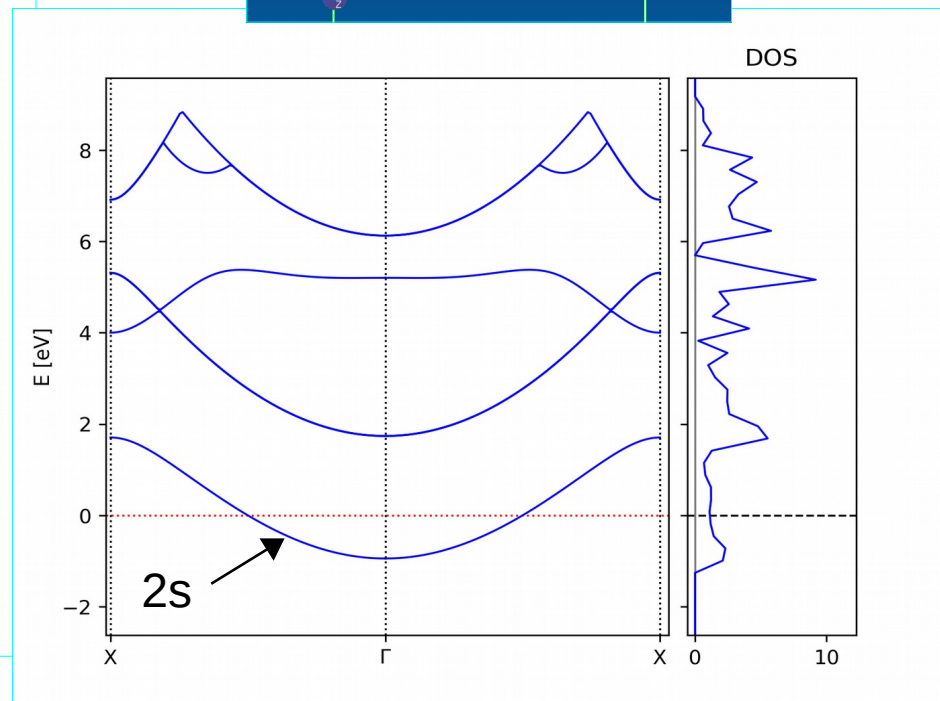
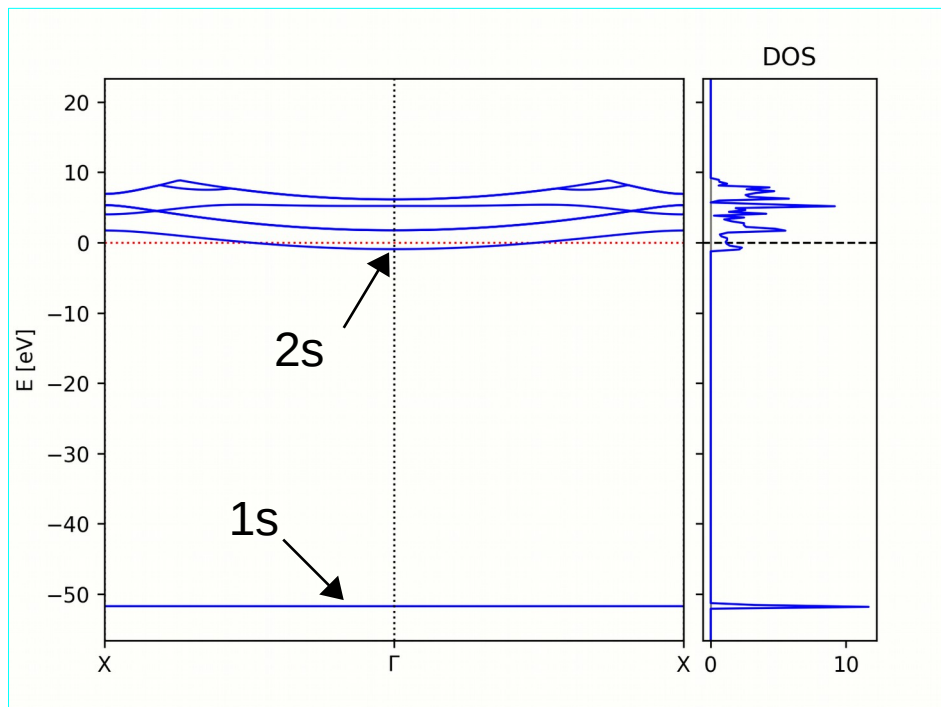
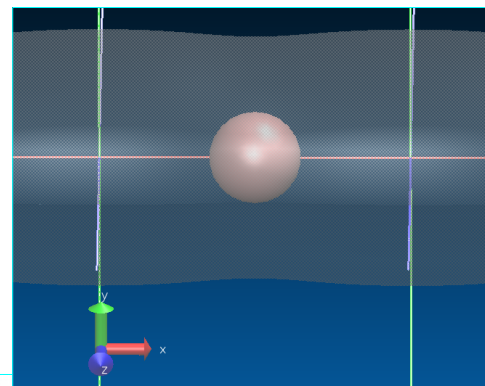
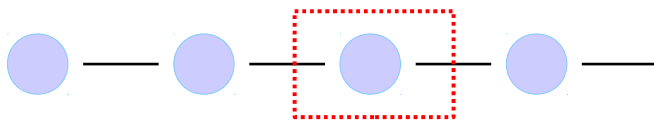


Kaksi valenssielektronia / atomi
→ eriste / johde



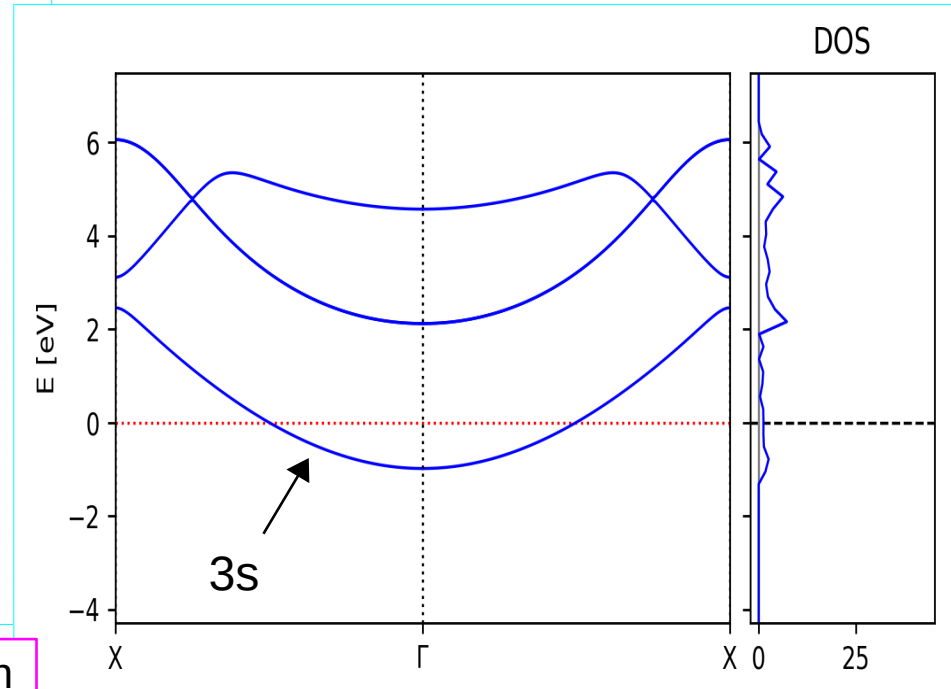
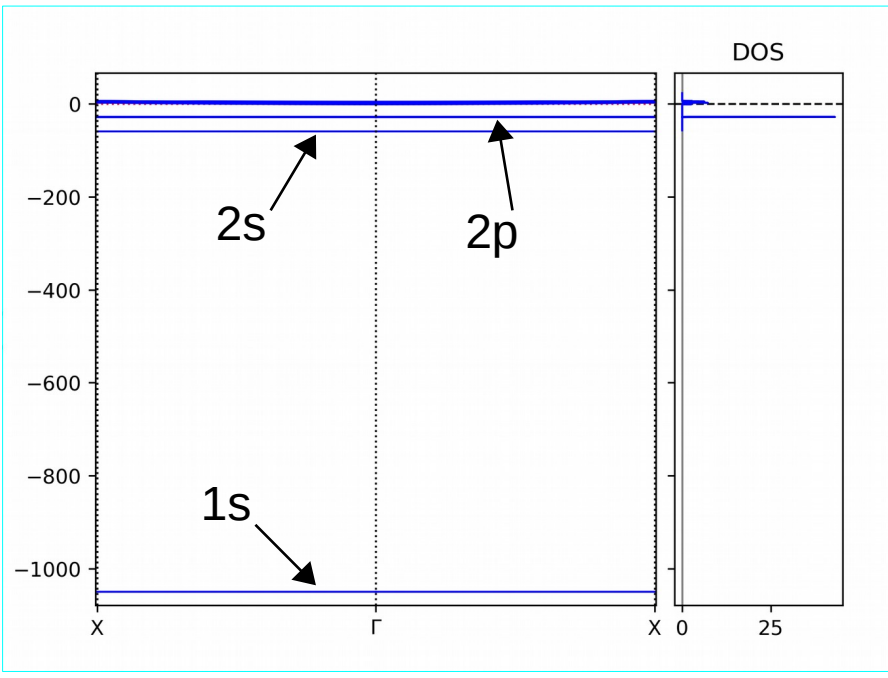
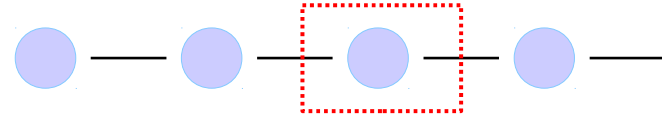
Yksiulotteiset atomiketjut

Li: $1s^2 2s^1$



Yksiulotteiset atomiketjut

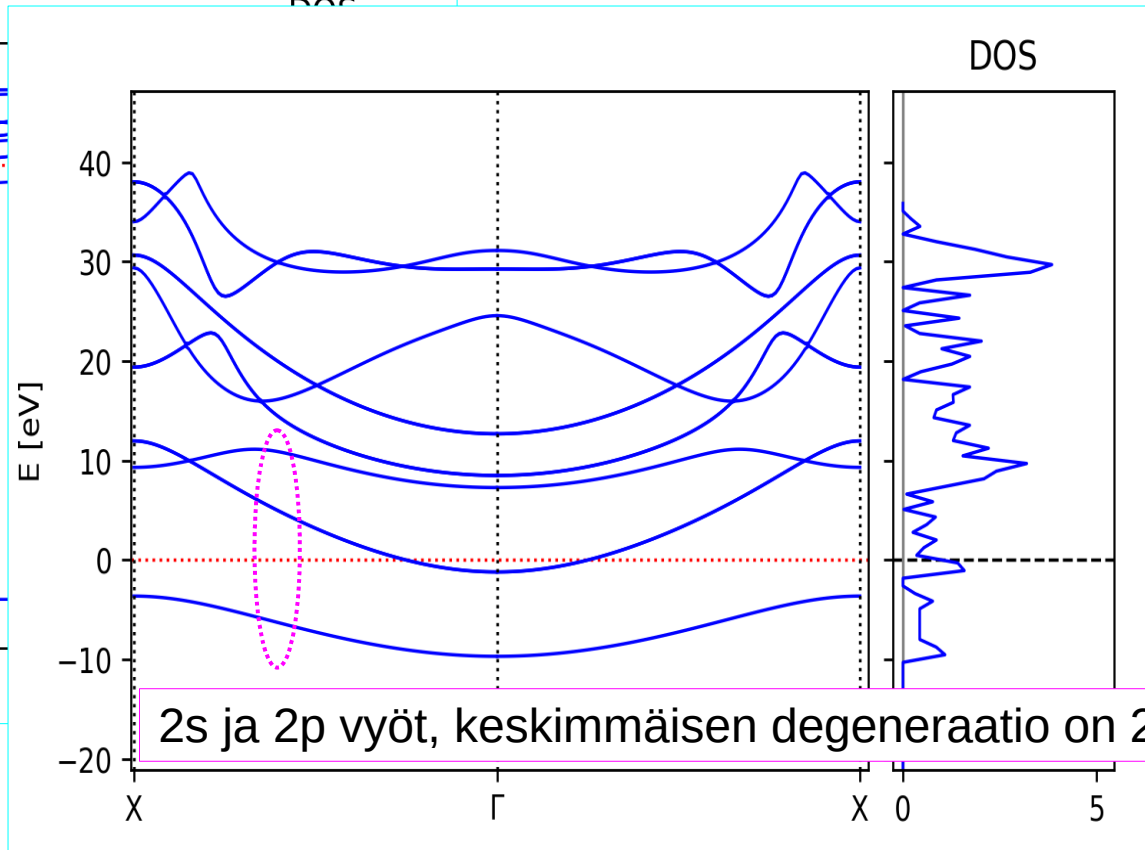
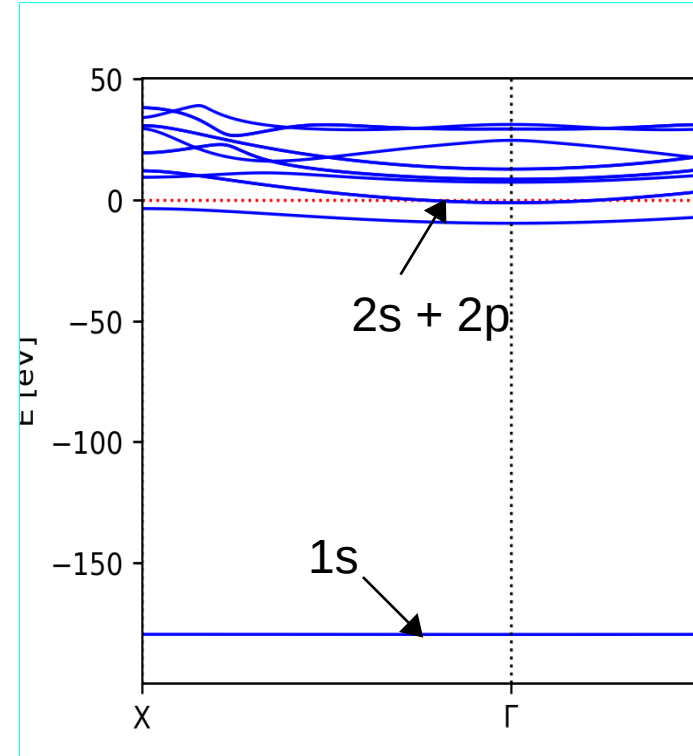
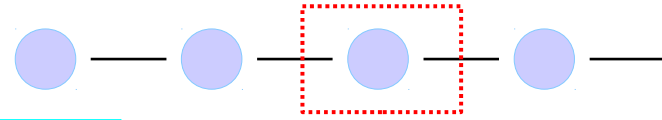
Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



Tässäkin 3s-tilan elektroni vaikuttaa seuraavan tiukan sidoksen teoriaa, muut eivät niinkään

Yksiulotteiset atomiketjut

B: $1s^2 2s^2 2p^1$



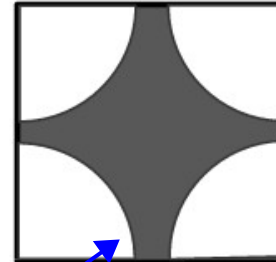
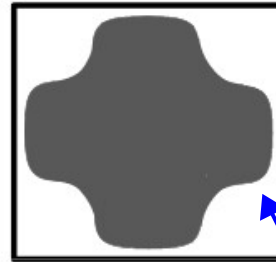
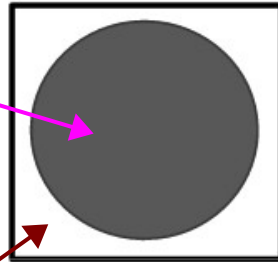
Elektronit periodisessa potentiaalissa: kaksi ulottuvuutta

Spinin takia yhdelle elektronivyölle menee kaksi elektronia → puolityhjät vyöt

Yksi valenssielektroni / atomi ja neliöhila

Weak
periodic
potential

Strong
periodic
potential



Vapaita elektroneja

$$\epsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$$

Puolet tiloista täynnä

Periodinen potentiaali laskee tilojen energiaa reunojen lähellä → Fermi-pinta siirtyy kohti reunoja

Elektronit periodisessa potentiaalissa: kaksi ulottuvuutta

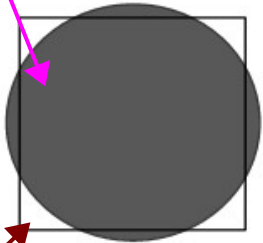
Kaksi valenssielektronia / atomi ja neliöhila

Vapaita elektroneja

$$\epsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$$

Periodinen potentiaali laskee tilojen energiaa reunojen lähellä → Syntyy aukko 1. ja 2. Brillouinin vyöhykkeen välille → eriste

No Periodic Potential



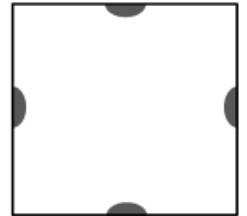
Strong Periodic Potential



Extended zone scheme



2nd band in reduced zone scheme

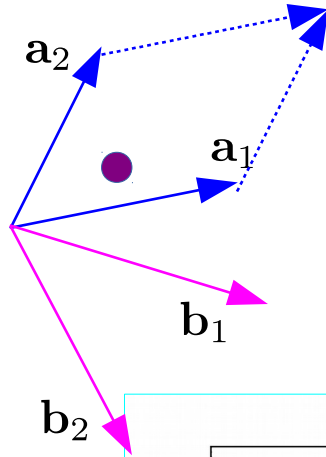


Elektroneja riittävästi täyttämään 1. Brillouinin vyöhyke

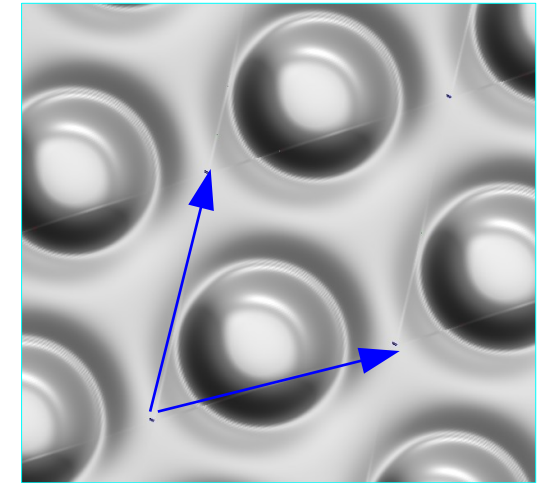
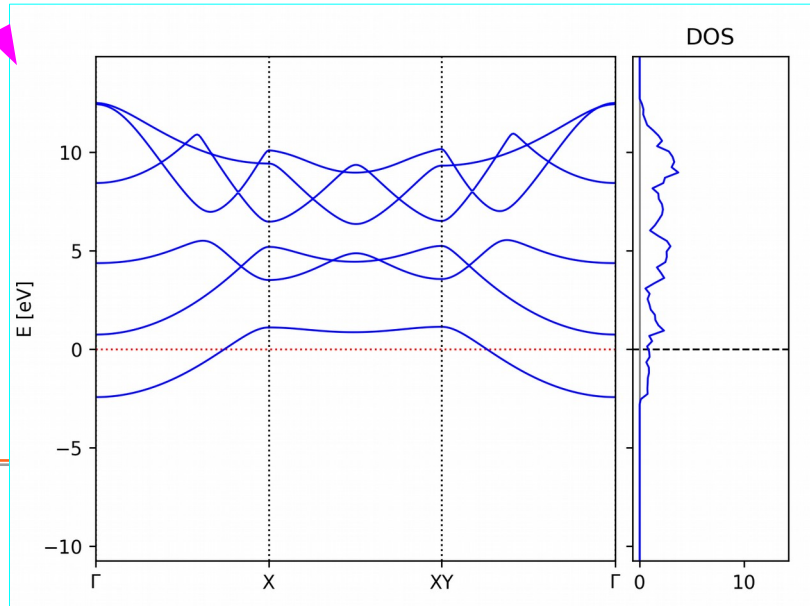
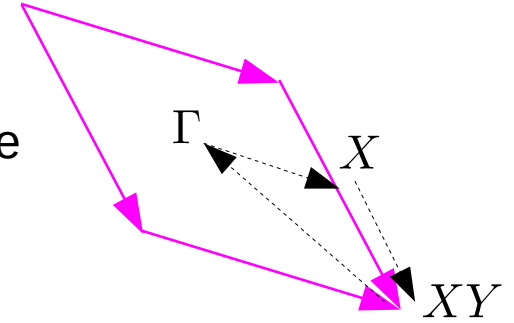
Jos potentiaali ei ole kauhean voimakas, osa elektroneista jää 2. vyöhykkeelle → johde

Elektronit periodisessa potentiaalissa: Li-taso

Yksikkökoppi ja käänteishilan kantavektorit



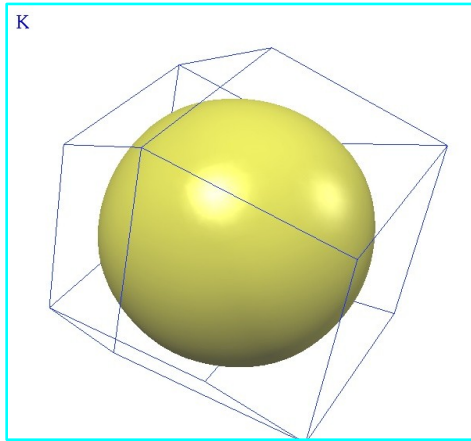
1. Brillouinin vyöhyke



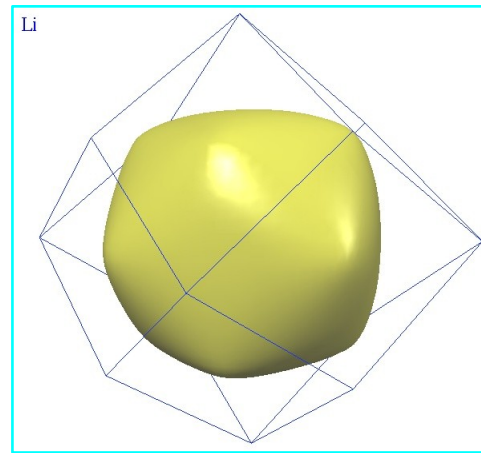
Elektronit periodisessa potentiaalissa: kolme ulottuvuutta

Spinin takia yhdelle elektronivyölle menee kaksi elektronia → puolityhjäät vyöt

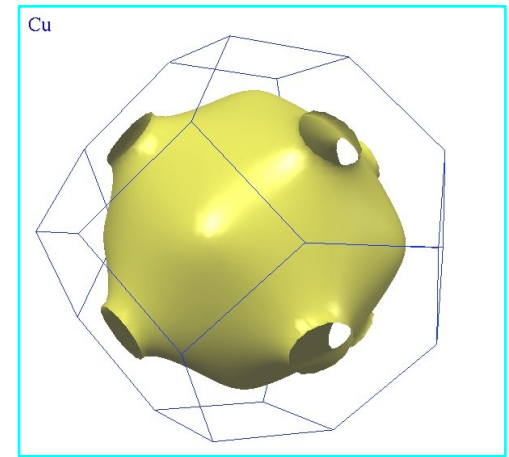
Yksi valenssielektroni / atomi



Kalium on bcc ja
potentiaali on heikko



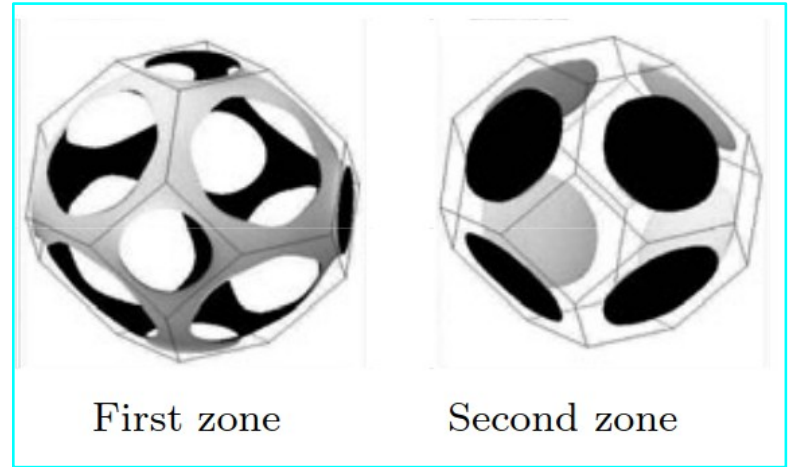
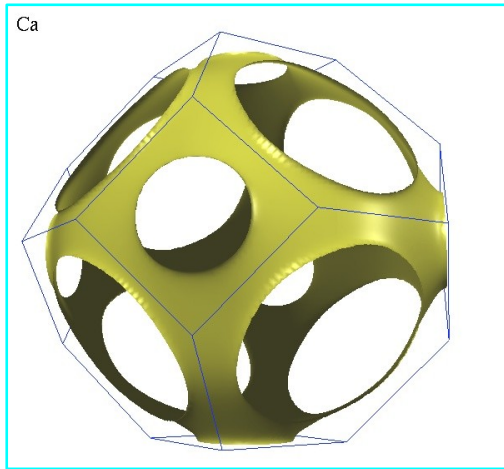
Litium on bcc ja
potentiaali on heikohko



Kupari on fcc ja potentiaali
on voimakkaampi

Elektronit periodisessa potentiaalissa: kolme ulottuvuutta

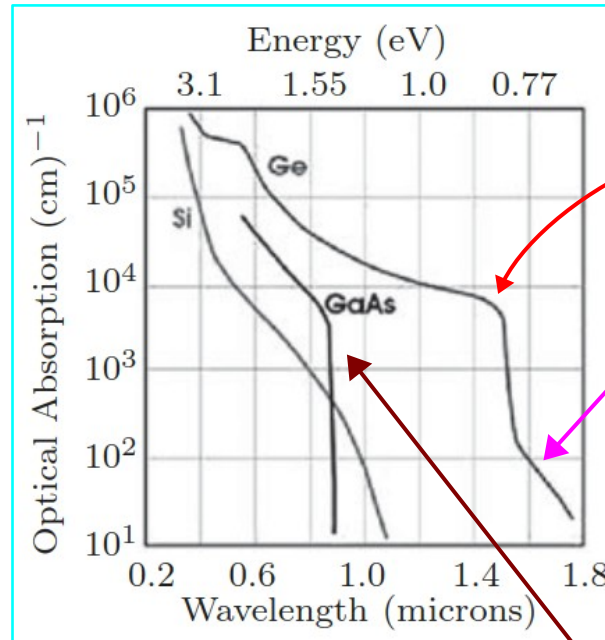
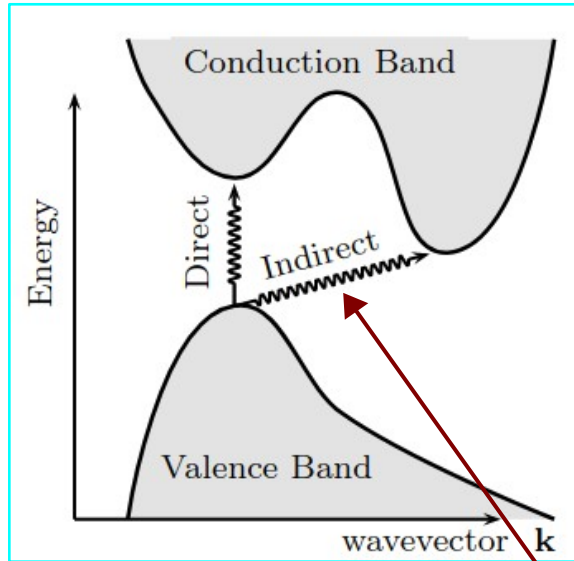
Kaksi valenssielektronia / atomi



Kalsium on fcc ja potentiaali
ei ole kauhean voimakas

Elektronit periodisessa potentiaalissa: vyörakenteet

Eristeessä ja puolijohteessa vyörakenne määrää aineen optisen vasteen



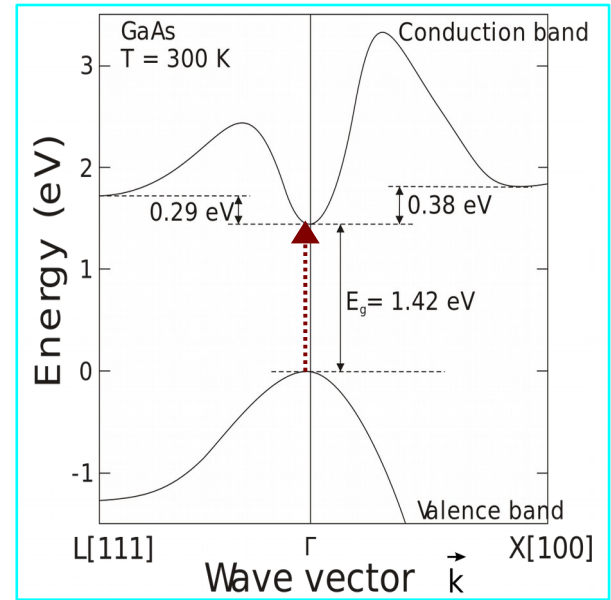
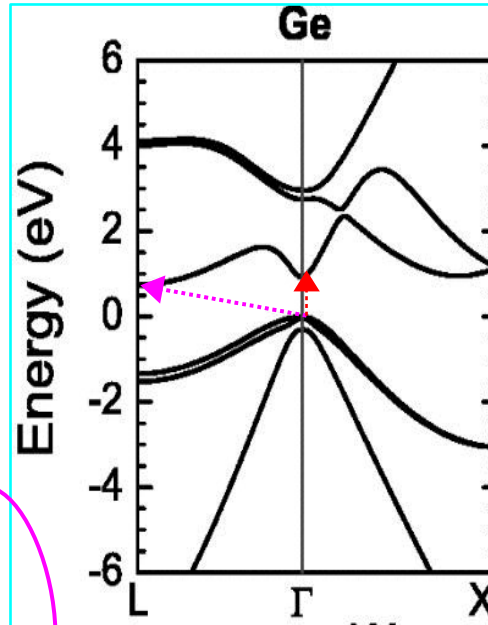
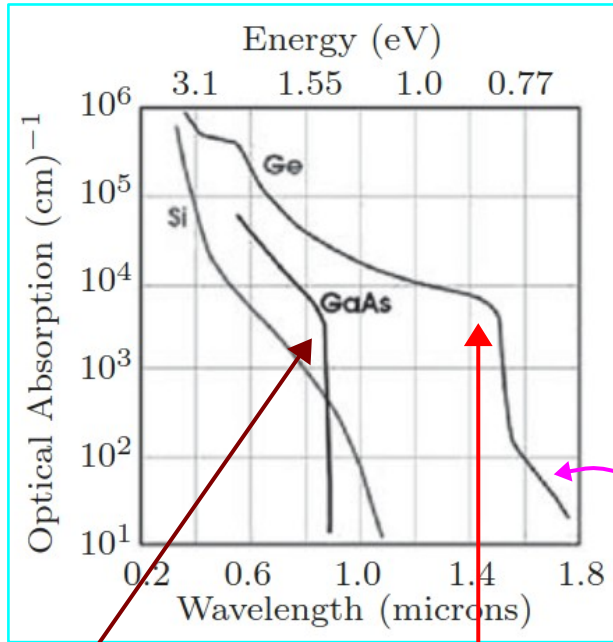
Ge: **suora** ja **epäsuora** vyöaukko

Fotonille $p = \hbar k = E / c$ on hyvin pieni \rightarrow epäsuorassa siirtymässä liikemäärän säilyminen vaatii fononin apua

GaAs: suora vyöaukko

Elektronit periodisessa potentiaalissa: vyörakenteet

Eristeessä ja puolijohteessa vyörakenne määrää aineen optisen vasteen



GaAs: **suora**
vyöaukko

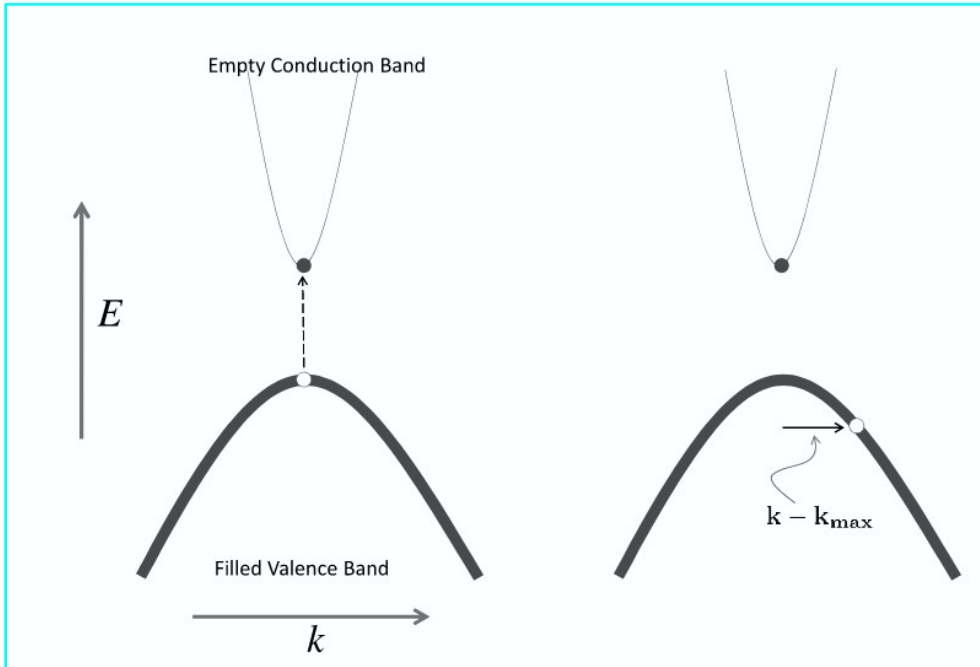
Ge: **suora** ja
epäsuora
vyöaukko

<https://didagostino.blogspot.com/p/blog-page.html>

By Bandstruktur_GaAs.svg: Cepheiden. The original uploader was Cepheiden at German Wikipedia. derivative work: Doodle77 (talk) - Bandstruktur_GaAs.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17930956>

Puolijohdefysiikka: elektronit ja aukot

Vyö rakenteella on merkitystä, kun elektronit ja aukot lähtevät liikkelle



$$E = E_{\min} + \alpha |\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min}|^2 + \dots$$



$$\mathbf{v} = \frac{\nabla_{\mathbf{k}} E}{\hbar} = \frac{2\alpha |\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min}|}{\hbar} = \frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min})}{m^*}$$

missä

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$$

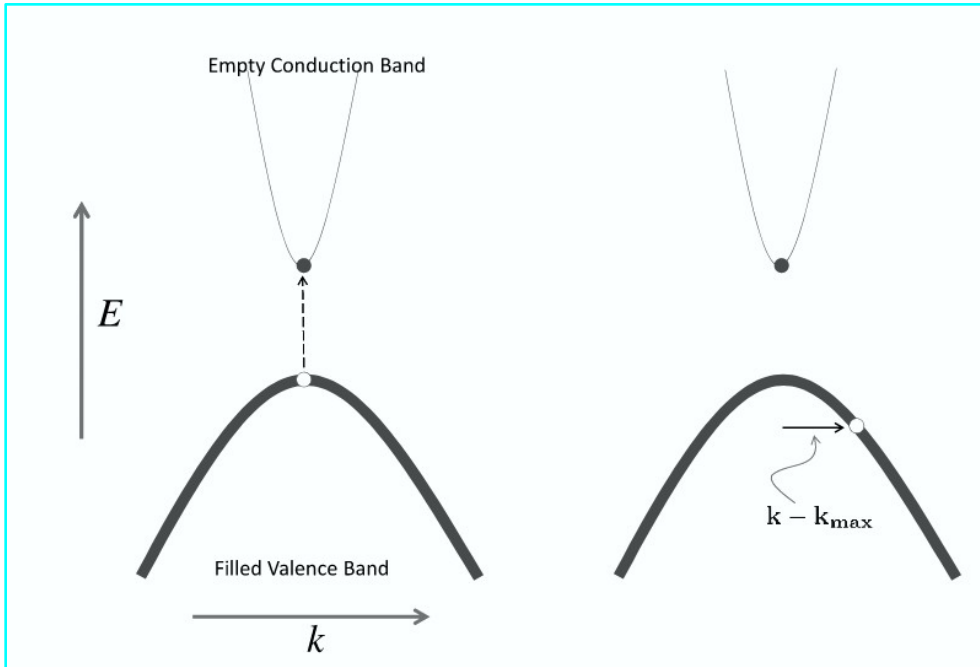
on elektronin *efektiivinen massa*

Aukoille:

$$E = E_{\min} - \alpha |\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min}|^2 + \dots \quad \rightarrow \quad m_h^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha} = -\frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} > 0$$

Puolijohdefysiikka: elektronit ja aukot

Vyörakenteella on merkitystä, kun elektronit ja aukot lähtevät liikkelle



$$\mathbf{v} = \frac{\nabla_{\mathbf{k}} E}{\hbar} = \frac{2\alpha|\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min}|}{\hbar} = \frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min})}{m^*}$$

Elektroniin / aukkoon tehty työ:

$$P = dW/dt = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{F} \cdot \frac{\nabla_{\mathbf{k}} E}{\hbar}$$

ja ketjusäännöllä

$$dE/dt = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot d\mathbf{k}/dt$$



$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

Elektronit ja aukot siis liikkuvat vöitä pitkin kuin niiden massa olisi efektiivinen massa

Puolijohdefysiikka: Druden teoria uudestaan

Puolijohteessa johtaavuuselektroneja / aukkoja on melko vähän → Druden malli toimii

$$\left\{ \begin{array}{l} m_e^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m_e^* \frac{\mathbf{v}}{\tau} \\ m_h^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m_h^* \frac{\mathbf{v}}{\tau} \end{array} \right.$$

Elektronin / aukon mobiliteetti

$$\mu = \frac{|v|}{|E|} = |e\tau/m^*|$$

riippuu efektiivisestä massasta
(eli vyörakenteesta)

Samoin, aukoille Hallin kerroin $R_H = \frac{-1}{ne}$ on negatiivinen