



Aalto University  
School of Science

# PHYS-C0240 Materiaalifysiikka (5op), Syksy 2018

Emppu Salonen  
Martti Puska  
Kristoffer Simula

Luento 6, torstai 23.5.2019  
OSA 2: Elektronien vyöteoria

# Aiheet tällä viikolla

## FORMALISMIA:

- Blochin teoreema
- Melkein vapaiden elektronien malli (NFE)

## YHTEENVETOA JA ELEKTRONIEN VYÖTEORIAN SOVELLUKSIA:

- TBA vs NFE
- Druden ja Sommerfeldin mallit sekä elektronien semiklassinen teoria (~Simon 17.1)
- Vyörakenteista

# Osaamistavoitteet, Elektronien vyöteoria

- Tunnistat tiukan sidoksen approksimaation ja melkein vapaiden elektronien mallin yhtäläisyydet ja erot.
- Osaat johtaa elektronien vyöteoriaan perustuvat elektronien semiklassiset liikeyhtälöt, joita sovelletaan elektroneihin ulkoisissa sähkö- ja magneettikentissä.
- Osaat selittää miten periodisen potentiaalin voimakkuus vaikuttaa elektronien miehittämiin tiloihin (Fermi-pintaan) ja miten energiavyö rakenne tällöin johtaa joko metalliin, eristeeseen tai puolijohteisiin. Tunnistat vyörakenteista  $E(\mathbf{k})$  materiaalien ominaisuuksia.



Aalto University  
School of Science

# Tiukan sidoksen aproksimaatio vs. Melkein vapaiden elektronien malli

# Monoatominen tiukan sidoksen vs. melkein vapaiden elektronien malli

Elektronien energiavyöt  $E(\mathbf{k})$

TBA

NFE

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$$

Valittu  $V_0 = 0$

Kaukana Braggin tasoista

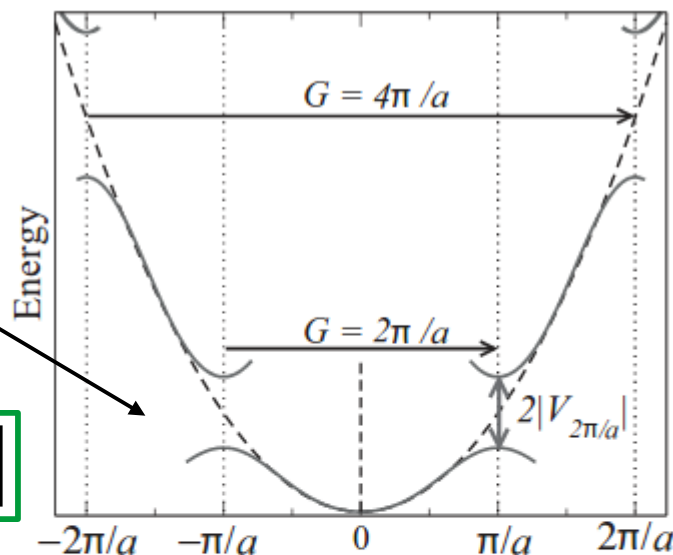
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle = \varepsilon_0(\vec{k})$$

Vrt.  $k = 0$   
-alueita

Vrt.  $k = \pi/a$   
-alueita

Braggin tasoilla  
energia-aukot

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) \pm |V_{\vec{G}}|$$



1. Brillouin'n vyöhyke

Yleinen tapaus

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_0(\vec{k}) + \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{G}) \pm \sqrt{[\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{G})]^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} \right]$$

# Monoatominen tiukan sidoksen vs. melkein vapaiden elektronien malli

Aikariippuvat aaltofunktiot

TBA

$$|\psi(t)\rangle = |\psi\rangle e^{-iEt/\hbar}$$

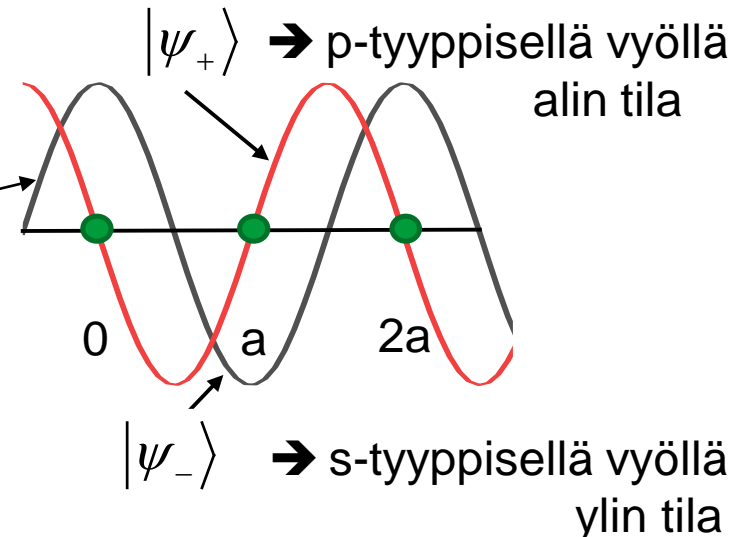
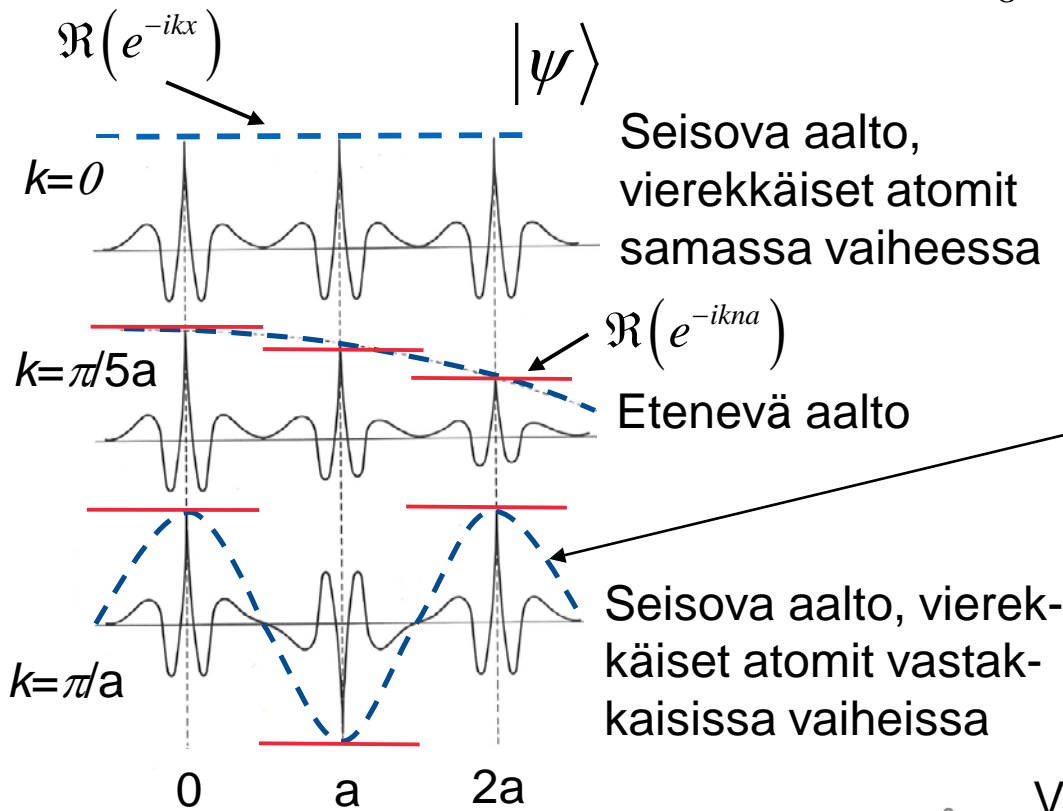
NFE

$$|\psi\rangle = \sum_n e^{-ikna} |n\rangle / \sqrt{N} = |k\rangle$$

Ominaisfunktiot 1.Bv:n reunalla  $k=\pi/a$

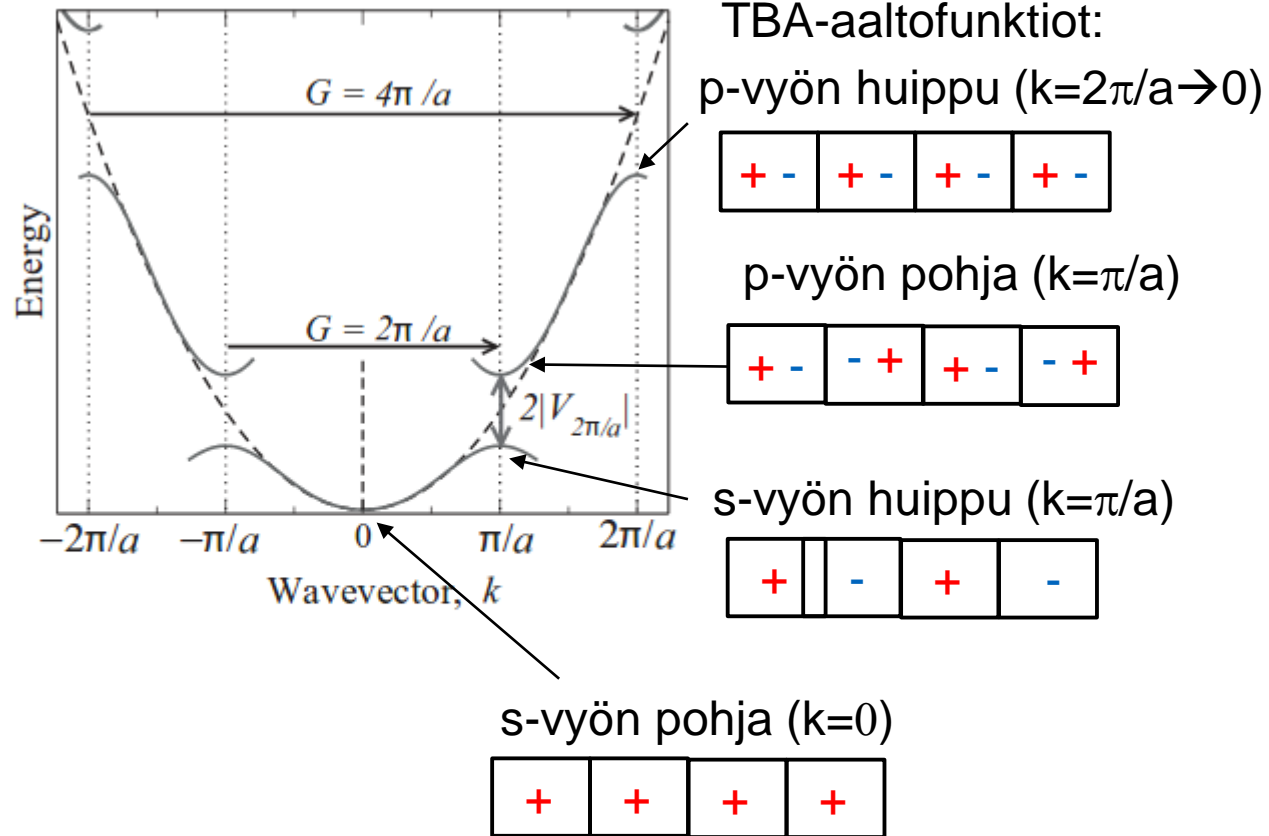
$$V_G < 0 \quad |\psi_-\rangle \propto e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$|\psi_+\rangle \propto e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$



# Monoatominen tiukan sidoksen vs. melkein vapaiden elektronien malli

Elektronien energiavyöt  $E(\mathbf{k})$



TBA-aaltofunktiot:

Piirrä vaiheaalto osoitinvektorina, kun  $k=0$ ,  $0 < k < \pi/a$ ,  $\pi/a$

# Elektronien semiklassinen malli (Drude $\rightarrow$ Sommerfeld $\rightarrow$ Bloch)



# Sähköjohtavuus, Hall -ilmiö

Druden mallin liikeyhtälö elektronien keskimääräiselle liikemäärälle

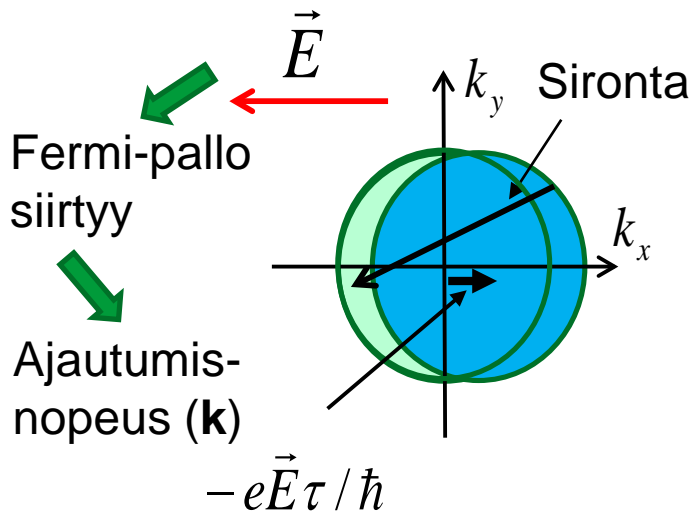
$$\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = \vec{F} - \frac{\langle \vec{p} \rangle}{\tau}$$

Relaksaatioaika

Sähköjohtavuus

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Sommerfeldin QM-teoria



Elektroniin vaikuttava Lorentz-voima

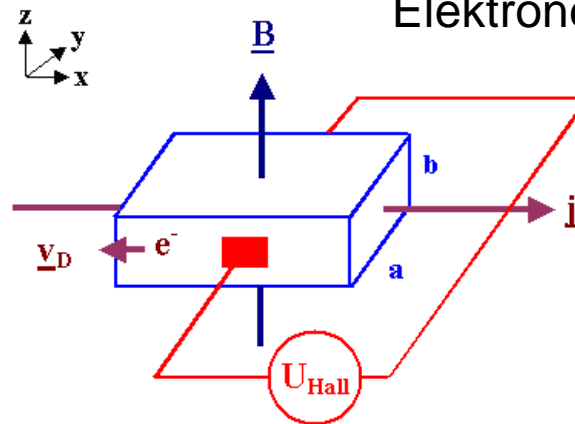
$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Hall-kerroin

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{\rho_{yx}}{B_z} = -\frac{1}{ne}$$

Elektroneille < 0

Sommerfeld



Elektronikaasun dynamiikka voidaan kuvata yksittäisten elektronien dynamiikalla, jos niitä ei tarvitse lokalisoida elektroni-elektroni etäisyydelle.

(Ashcroft & Mermin: "... an elementary theorem, which we state without proof, since the proof, though simple, is notationally rather cumbersome.")

Semiklassinen malli Blochin elektroneille

# Elektronien liikeyhtälö periodisessa kiteessä

→ Elektroni = aaltopaketti Blochin tiloista → dynamiikka

Blochin tilat (1D)

$$\psi_k(x, t) = u_k(x) e^{i(kx - \omega t)}$$

Tarvittava QM, elektronien vyö rakenne

Etenevä aaltopaketti

Superpositio



$$\Psi(x, t) = \int_{k-\Delta k/2}^{k+\Delta k/2} dk' A(k') u_{K'}(x) e^{i[kx - \omega(k)t]} \quad ; \quad \omega(k) = E(k) / \hbar$$



Klassinen kuvaus aaltopaketille = e<sup>-</sup>



$$\Delta x = \hbar / \Delta k$$

Ryhmänopeus = e<sup>-</sup>:n nopeus

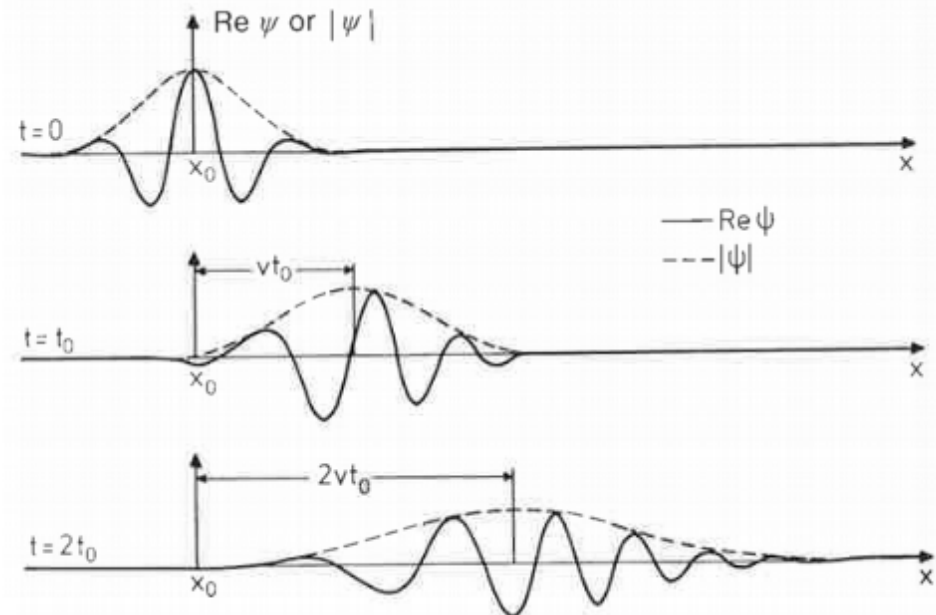
$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad [\sim S(17.2)]$$

Vaihenopeus

$$c(k) = \omega / k \sim \omega$$



Aaltopaketti levenee, kun korkeat taajuudet etenevät nopeammin



# Liikkeyhtälö aaltopakettile

(Ks. Simon s. 185, alareuna)

Nopeus

$$\vec{v}_g = \nabla_{\vec{k}} \omega = \frac{\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}{\hbar} \quad [\text{S}(17.2)]$$

Esim. sähkökenttä

Ulkoinen voima

$$\vec{F}_{ext} = -e\vec{E}$$

Energiaa siirtyy kentästä  
elektronille ajassa  $\delta t$

$$\delta U = \vec{F} \cdot \vec{s} = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g \delta t$$

Elektronin energian muutos

$$\delta U = \delta \vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \delta \vec{k} \cdot \hbar \vec{v}_g$$

$$\delta \vec{k} \hbar = -e\vec{E} \delta t \Rightarrow \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$$

Newtonin II laki

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \left( = \frac{d\vec{p}}{dt} \right) = \vec{F} \quad (\text{myös QM-perusteltu})$$

[S(17.7)]

$k$ -vektorin aikakehitys!

Sekä miehityille että miehittämättömille tiloille!

# Efektiiivinen massa, elektronit ja aukot

(jatketaan 1D:ssa à la Simon)

Nopeus

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

Newton II

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

Kiihtyvyyys

$$a = \frac{dv_g}{dt}$$

$$= \frac{dv_g}{dk} \frac{dk}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}$$

$$= \frac{F}{m^*}$$

Efektiiivinen massa

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

Elektroni sähkökentässä  $E$

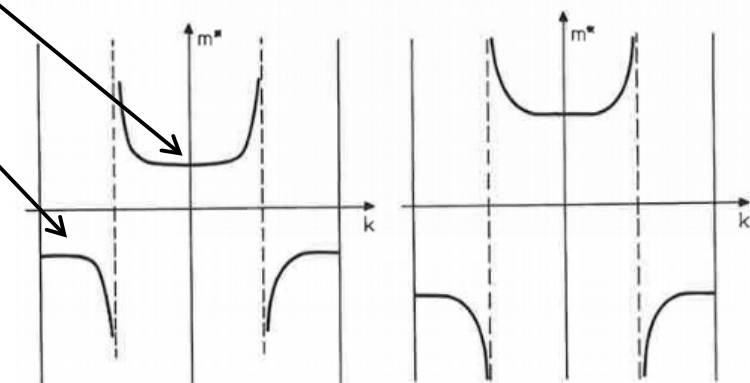
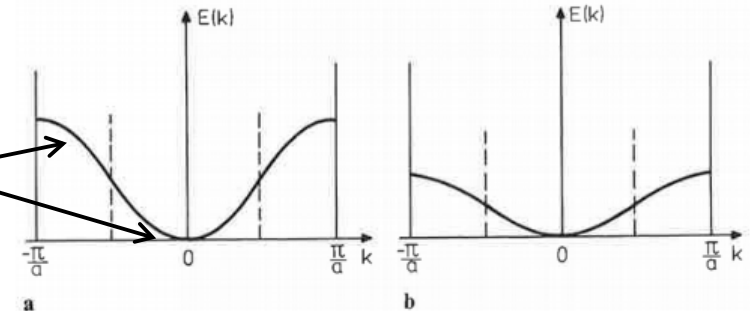
$$a = \frac{-eE}{m^*}$$

Esim. 1D melkein vapaat elektronit

Vyön pohja:  $m^* > 0$ , elektronitiloja

Vyön huippu:  $m^* < 0$ , aukkotiloja

Halutaan  $m^* > 0$  myös virtuaalisille hiukkasille, aukkoille → aukon varaus = +e

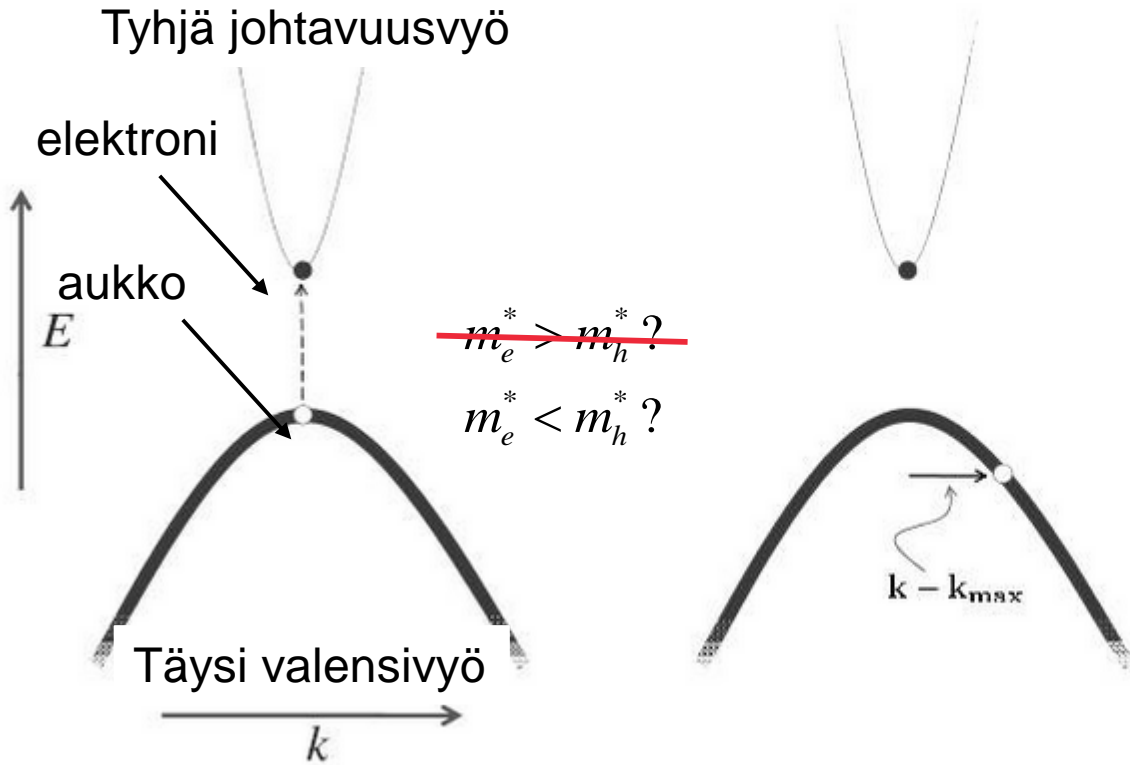


Aukko sähkökentässä  $E$

$$a = \frac{+eE}{m^*}$$

# Puolijohteiden varauksenkuljettajat = elektronit ja aukot

Simon 17.1.1



**Fig. 17.1** Electrons and holes in a semiconductor. **Left:** A single hole in the valence band and a single electron in the conduction band. **Right:** Moving the hole to a momentum away from the top of the valence band costs *positive* energy—like pushing a balloon under water. As such, the effective mass of the hole is defined to be positive. The energy of the configuration on the right is greater than that on the left by  $E = \hbar^2|\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\max}|^2/(2m_h^*)$

Aukon kin. energia

$$E = \frac{\hbar^2 (k - k_{\max})^2}{2m_h^*}$$

Druden transport yhtälö

$$m_{e/h}^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \mp e (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - m_{e/h}^* \vec{v} / \tau$$

Steady state

Liikkuvuus

$$\mu = |\nu| / |E| = |e\tau / m_{e/h}^*|$$

Myös joissain metalleissa (Be, Mg, Al(suuri  $\mathbf{B}$ )) varauksen kuljettajat aukkoja

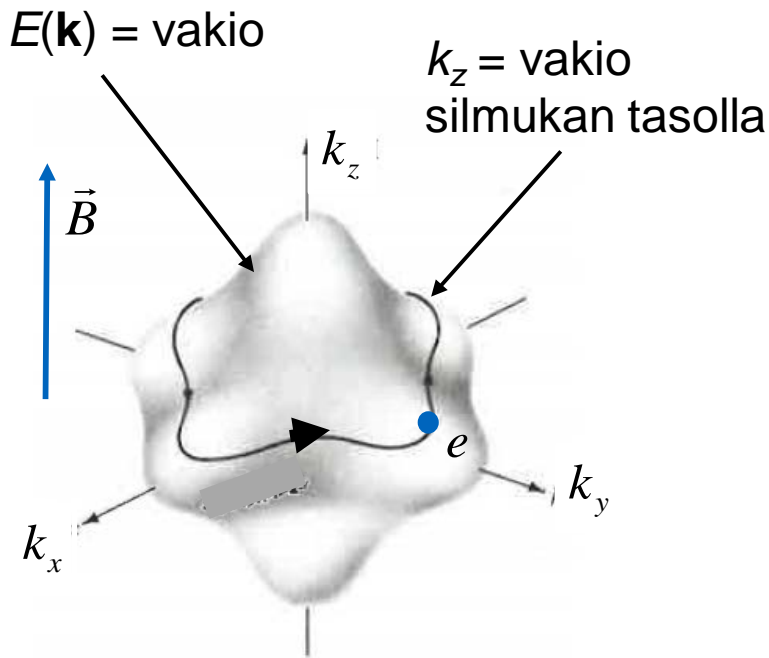
Positiivisen varauksen kuljettajan Hall-kerroin

Taulukko 3.1

# Blochin elektroni magneettikentässä

$$m_{e/h}^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \mp e (\vec{v} \times \vec{B})$$

(ei tenttiasiaa)



k-avaruus:  
 $k_z = \text{vakio}$   
 $E(\mathbf{k}) = \text{vakio}$

r-avaruus:  
 rata spiraali

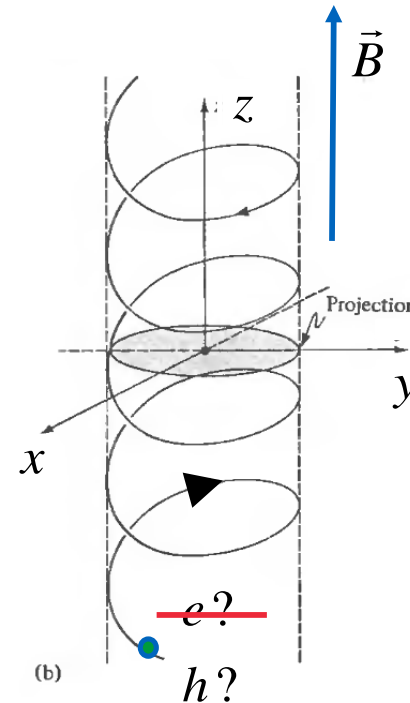
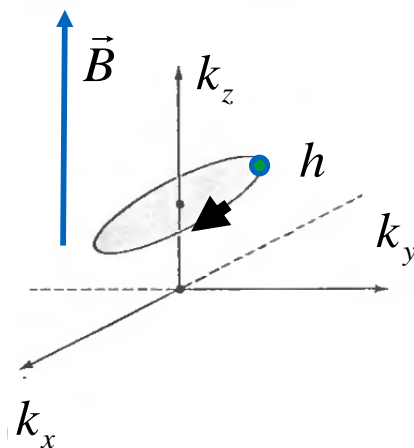


Figure 12.6  
 Intersection of a surface of constant energy with a plane perpendicular to the magnetic field. The arrow indicates the direction of motion along the orbit if the levels enclosed by the surface have lower energy than those outside.  $\rightarrow e$

Figure 12.7  
 The projection of the  $r$ -space orbit (b) in a plane perpendicular to the field is obtained from the  $k$ -space orbit (a) by scaling with the factor  $\hbar c/eH$  and rotation through  $90^\circ$  about the axis determined by  $H$ .

$\rightarrow$  Efektiivisten massojen mittaus



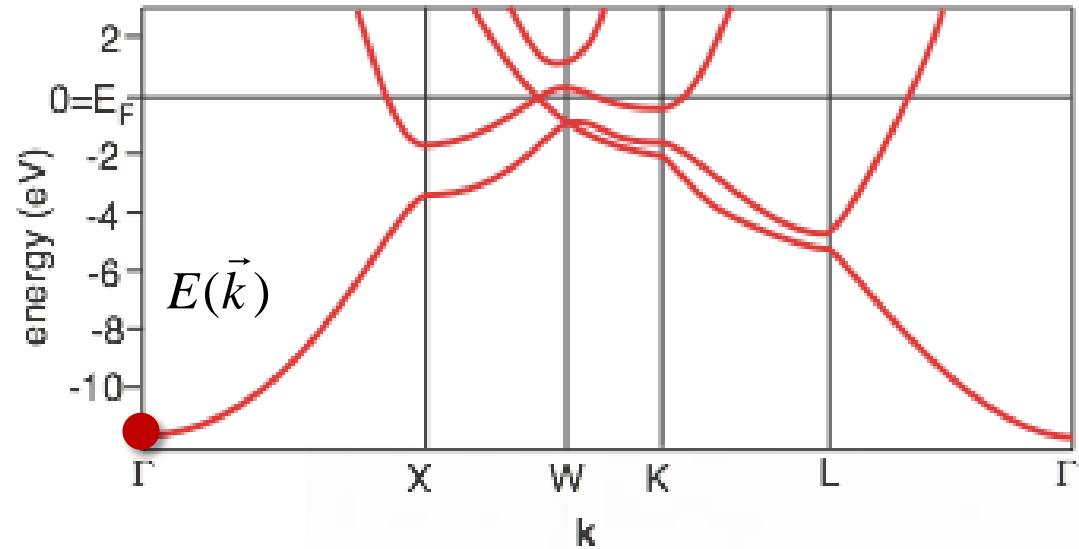
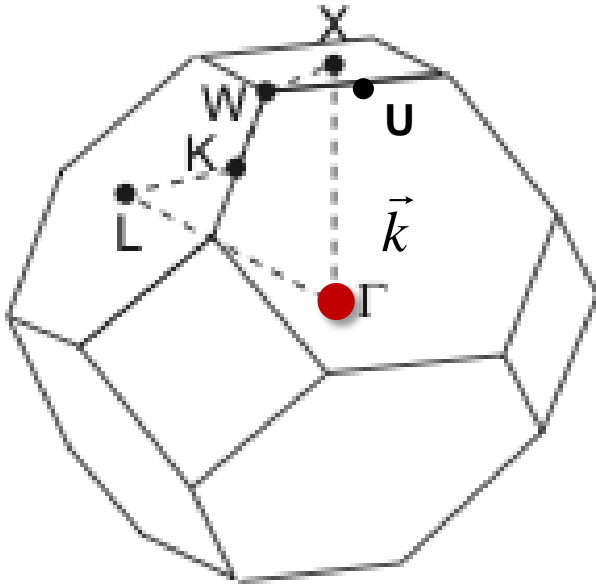
Aalto University  
School of Science

# Vyöteoria

## Eriste, puolijohde vai metalli?

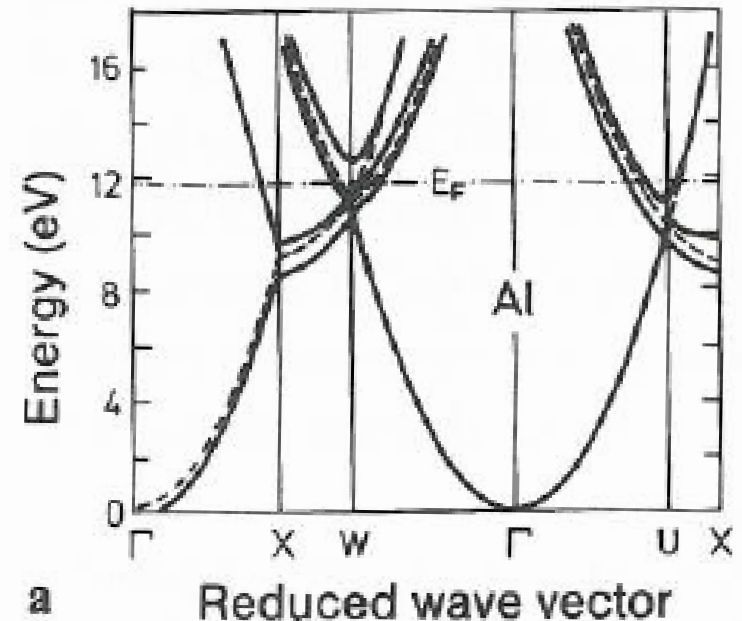
# Vyörakenteita: Alumiini

FCC (käänteishila BCC)



FCC-hilan 1. Brillouinin vyöhyke  
= BCC-hilan Wigner-Seitz -koppi

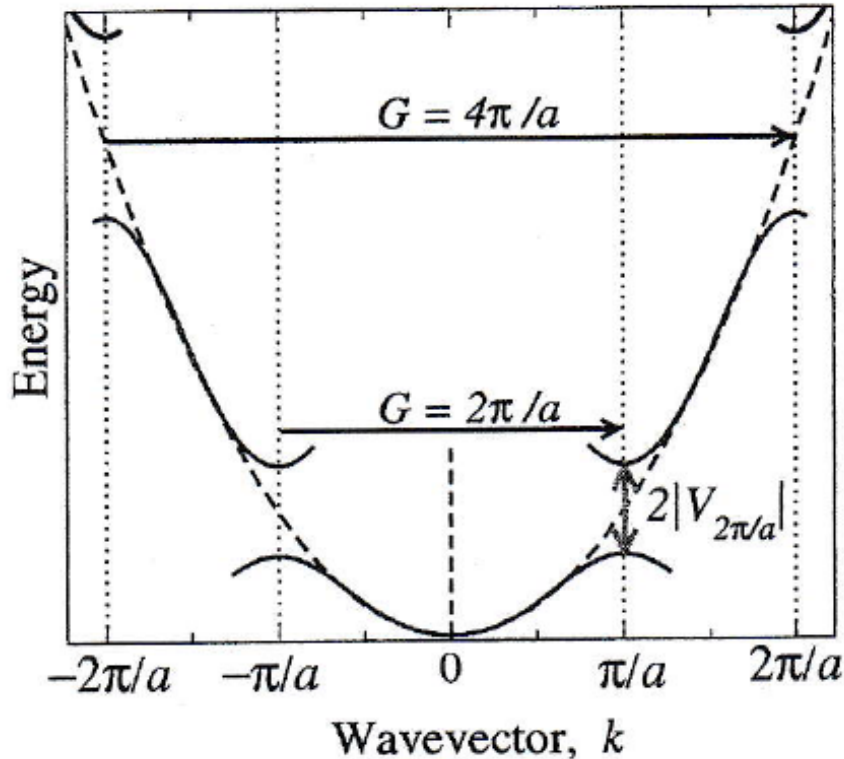
Todellinen vyörakenne (yhtenäinen viiva)  
Tyhjän hilan elektronien vyörakenne  
(katkoviiva)





# Fermi-energian tai valenssivyön huipun paikka

1D kidehila, 1 atomi / alkeiskoppi



Mitä energian tasoa myöten vyöt on miehitetty, kun atomit ovat a) mono- b) di- c) trivalentteja? Milloin syntyy eriste?

Miten tilanne muuttuu, jos alkeiskopissa on kaksi atomia (Vrt. tiukan sidoksen luennot)?



Vöiden lukumäärä 1. Bv:ssä kaksinkertaistuu.



Atomien määrä alkeiskopissa ei vaikuta tilojen määrään vyöllä.



2 elektronitilaa /alkeiskoppi /vyö

$N$  alkeiskoppia/  
superkoppi



$N$   $k$ -pistettä/ 1. Bv.

2 spintilaa/  $k$ -piste

# Fermi-energian tai valenssivyön huipun paikka

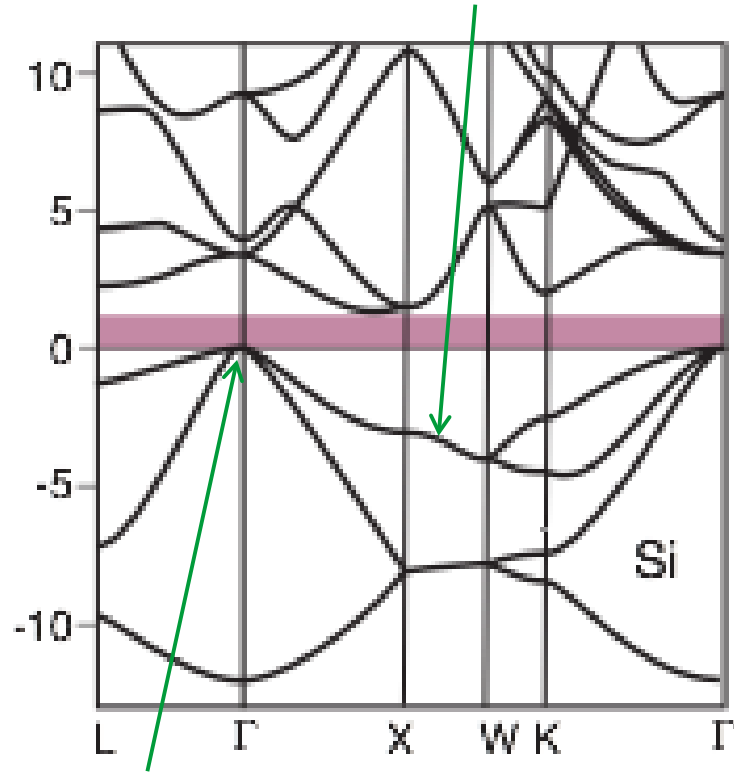
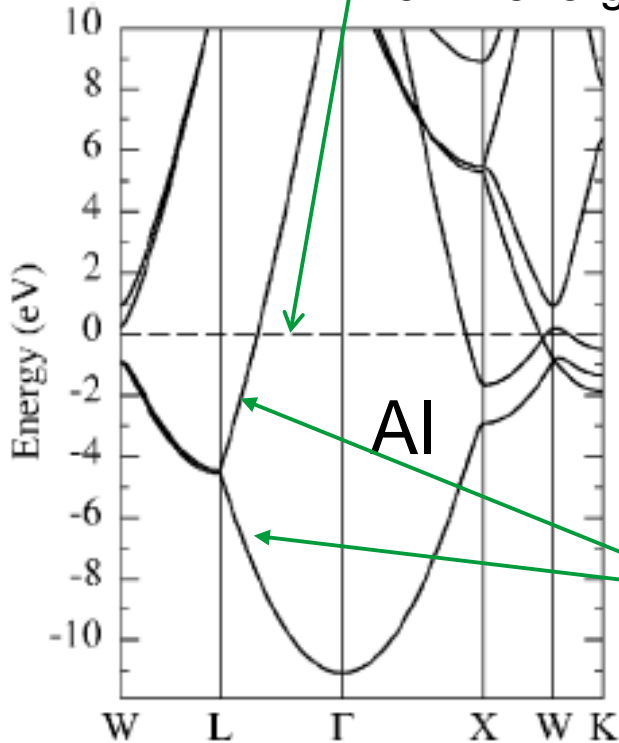
2 elektronitilaa per  
vyö ja alkeiskoppi



Miehitettyjen vöiden  
määrittäminen

Korkean symmetrian suunnissa  
degeneroituneita vöitä

Fermi-energia



FCC-alkeiskoppi:  
1 atomi  
3 valenssielektronia  
1.5 täyttä vyötä  
Fermi-pinta

Valenssivyön huippu

FCC-alkeiskoppi:  
2 atomia  
8 valenssielektronia  
4 täyttä vyötä  
Energia-aukko

# Al: vyörakenne ja tilatiheys

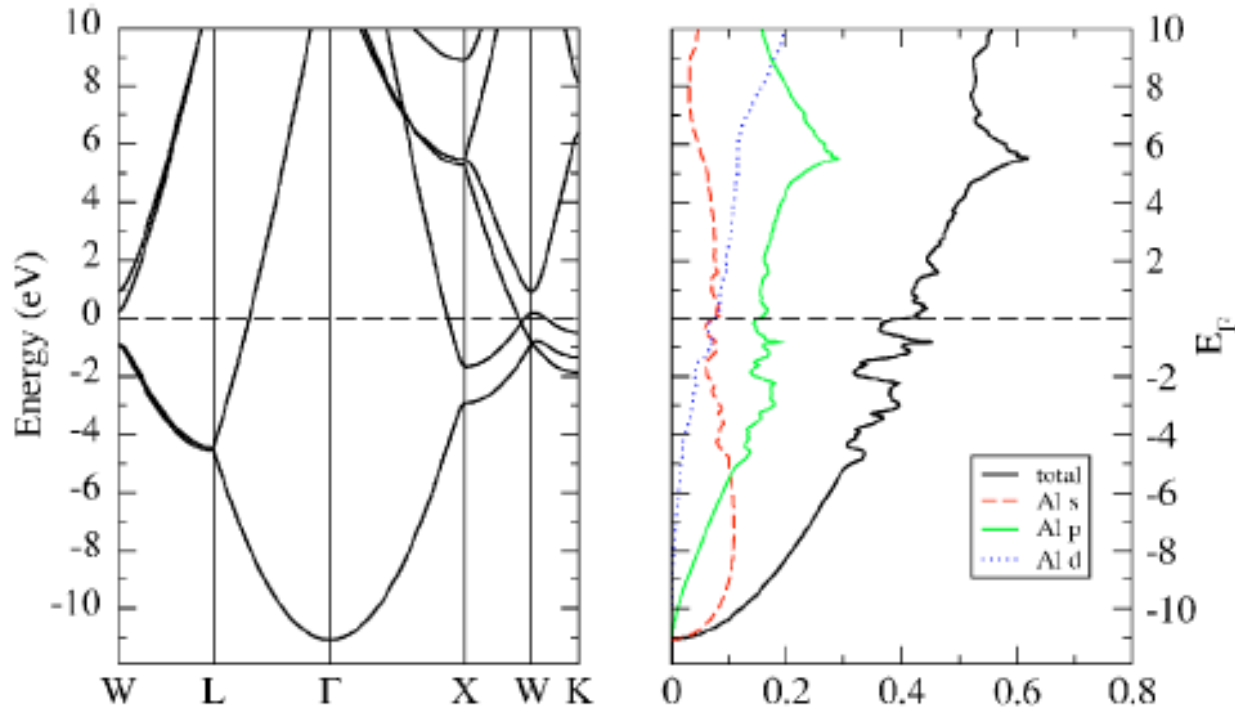
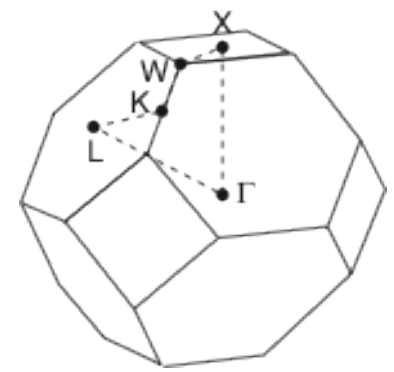


FIG. 1. (Color online) Band-structure (left panel) and density-of-states (right panel) plots for aluminium as calculated within the LAPW method.

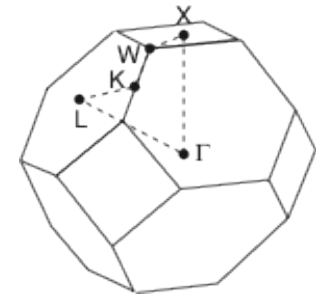
sp vyöt, fcc

~vapaiden elektronien energiavyöt

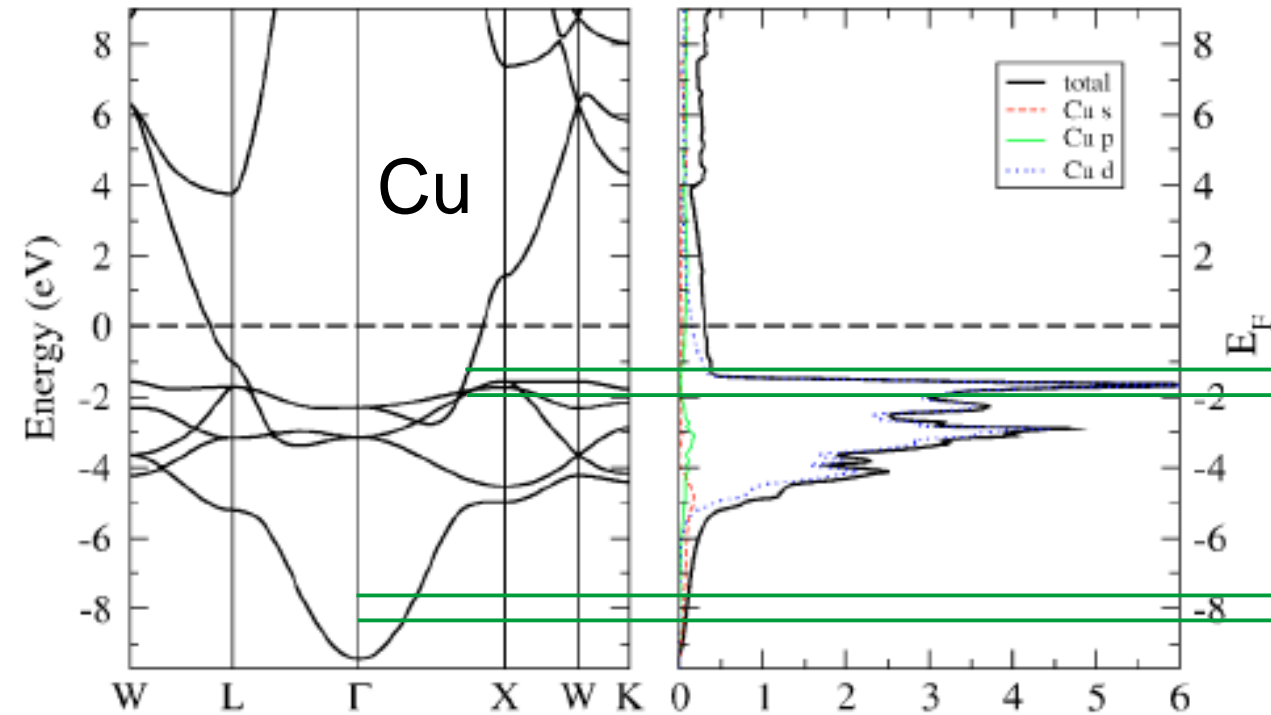
~vapaiden elektronien tilatiheys

→  $g(E) \propto \sqrt{E}$

# Cu: vyö rakenne ja tilatiheys



FCC



5 d-vyötä:

Pieni dispersio →

Suuri  $g(E)$

4s-vyö:

Suuri dispersio →

Pieni  $g(E)$

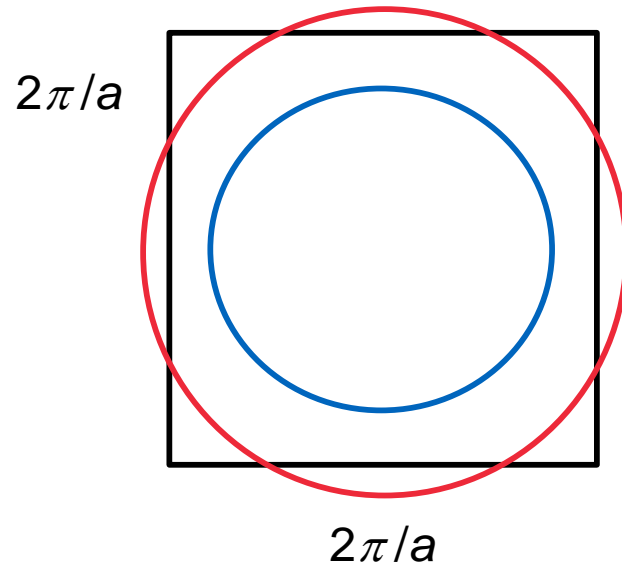
FIG. 5. (Color online) Band-structure (left panel) and density-of-states (right panel) plot for copper as calculated within the LAPW method.

# Fermi-pinta

→ Miten muuttuu vapaiden elektronien pallon pinnasta

Tyhjän hilan 2D-malli: vapaat elektronit + neliöhila, hilavakio  $a$

1. Brillouin'n vyöhyke



Monovalentti metalli

$$\pi k_F^2 = \frac{1}{2} (2\pi/a)^2 \Rightarrow$$
$$k_F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (2\pi/a) \approx 0.40 (2\pi/a)$$

Divalentti metalli

$$\pi k_F^2 = (2\pi/a)^2 \Rightarrow$$
$$k_F = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (2\pi/a) \approx 0.56 (2\pi/a)$$

# Fermi-pinta

Melkein vapaiden elektronien malli  
+ neliöhila, hilavakio a

Braggin tason lähellä

Monovalentti metalli

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_0(\vec{k}) + \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{G}) \pm \sqrt{[\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{G})]^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} \right]$$

Weak  
periodic  
potential

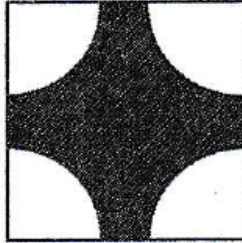


1. Bv.



$2\pi/a$

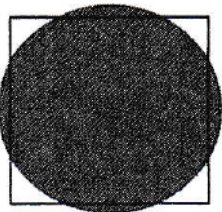
Strong  
periodic  
potential



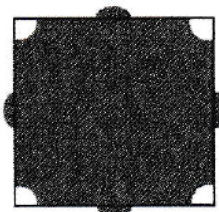
Potentiaali voimistuu →

Divalentti metalli

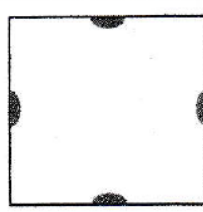
No Periodic  
Potential



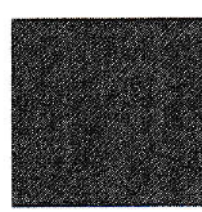
Extended  
zone scheme



2<sup>nd</sup> band in  
reduced  
zone scheme



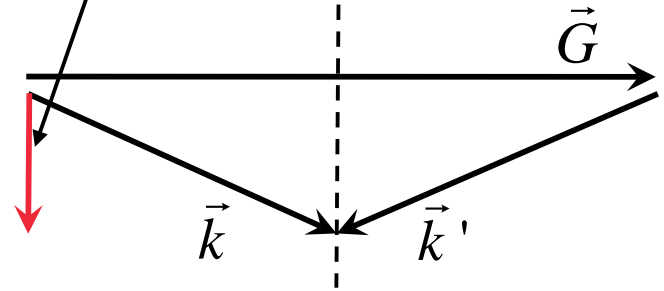
Strong  
Periodic  
Potential



Braggin tasolla

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m} \left( \vec{k} - \frac{1}{2} \vec{G} \right)$$

Gradientti  $\perp$  Tasa-arvopinta



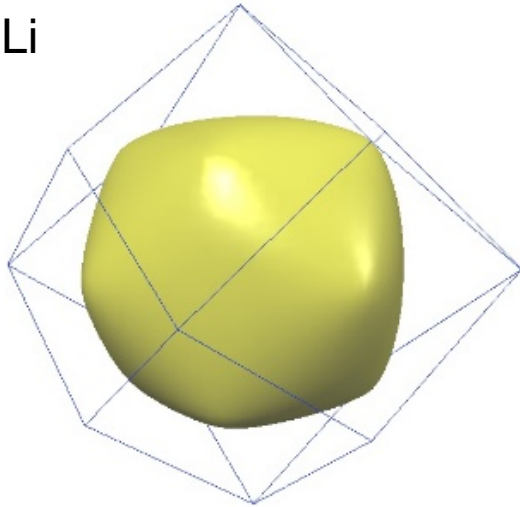
Gradientti  $\parallel$  Braggin taso  $\Rightarrow$   
tasa-arvopinta  $\perp$  Braggin taso

# Fermi-pintoja

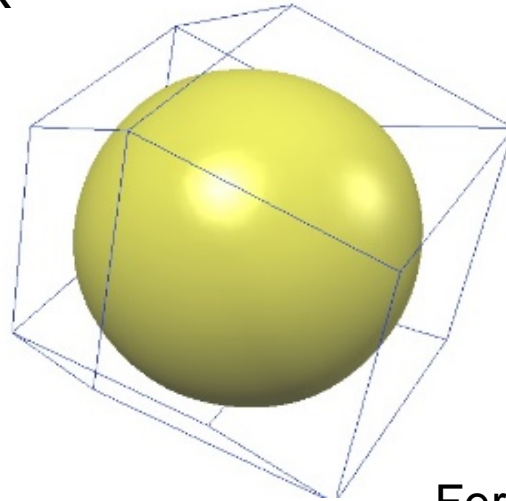
<https://phys.ufl.edu/fermisurface/>

Monovalentteja metalleja

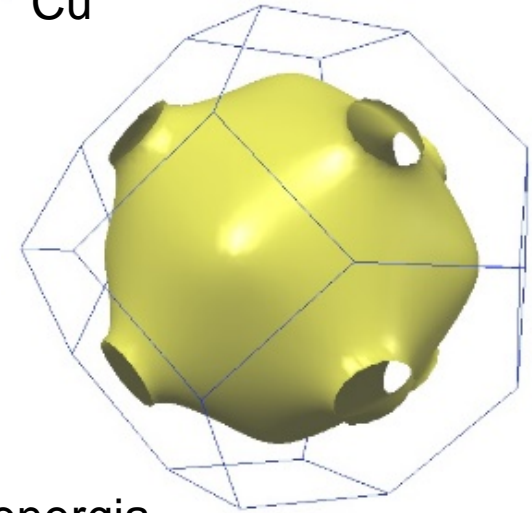
Li



K



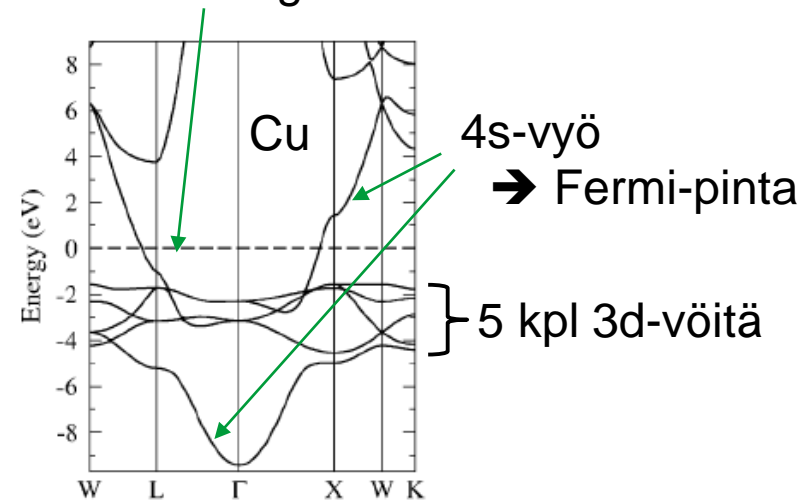
Cu



Missä metallissa on pienin ja missä suurin periodinen valenssielektronien kokema potentiaali?

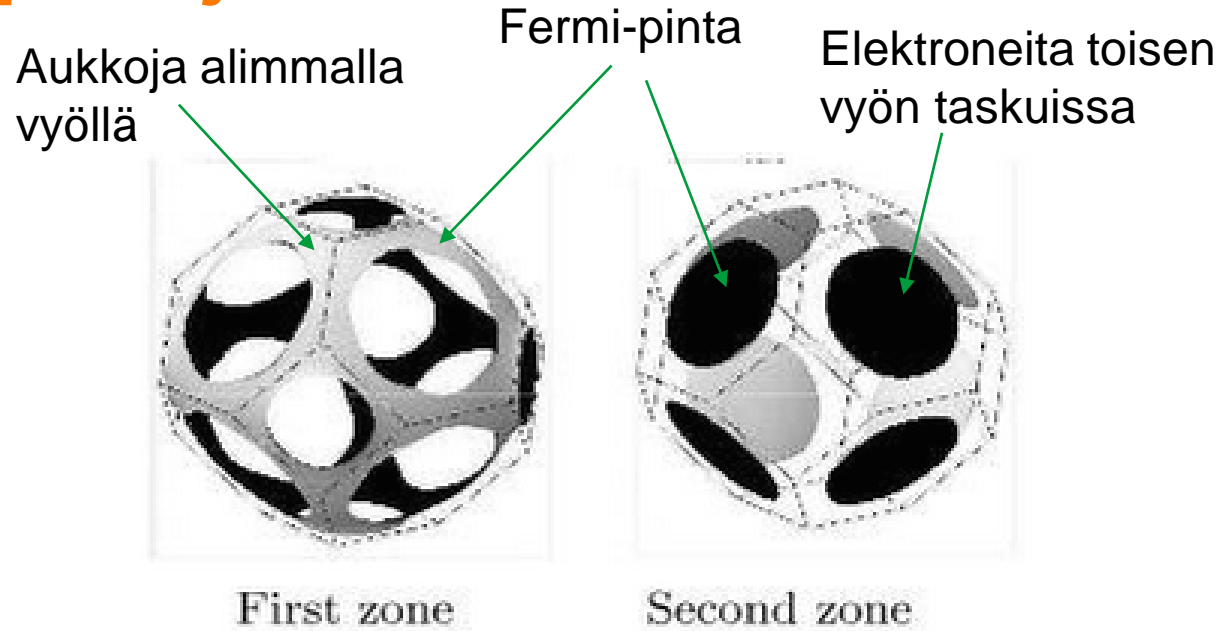
Miten metalliatomien elektronirakenne voisi selittää trendin potentiaalivoimakkuudessa?

Fermi-energia



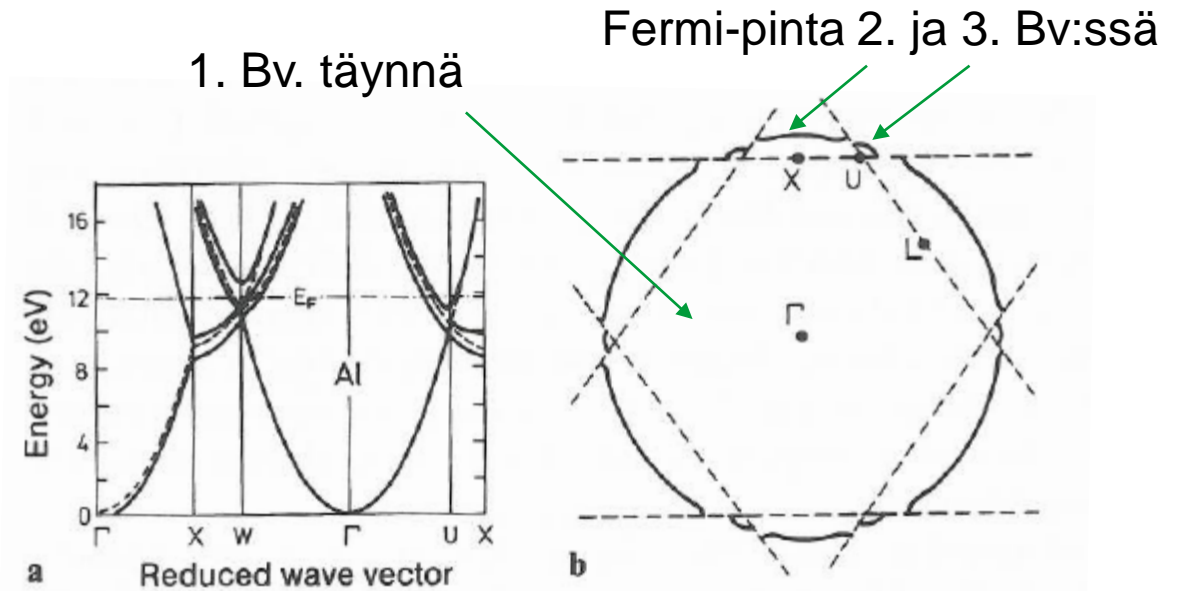
# Fermi-pintoja

Divalentti Ca



Trivalentti Al:

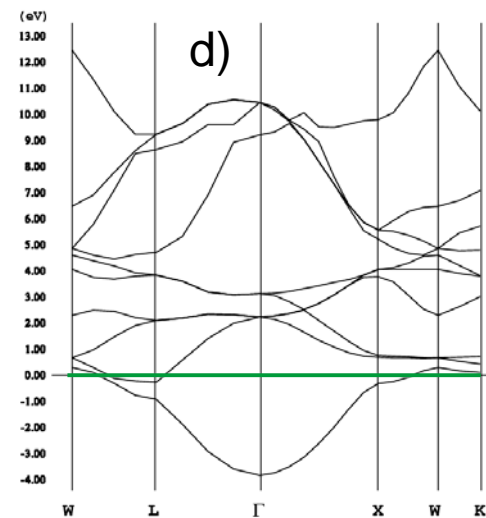
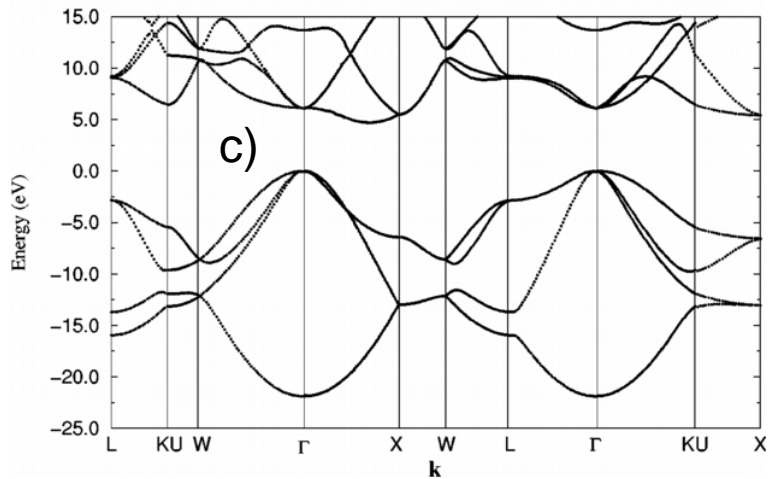
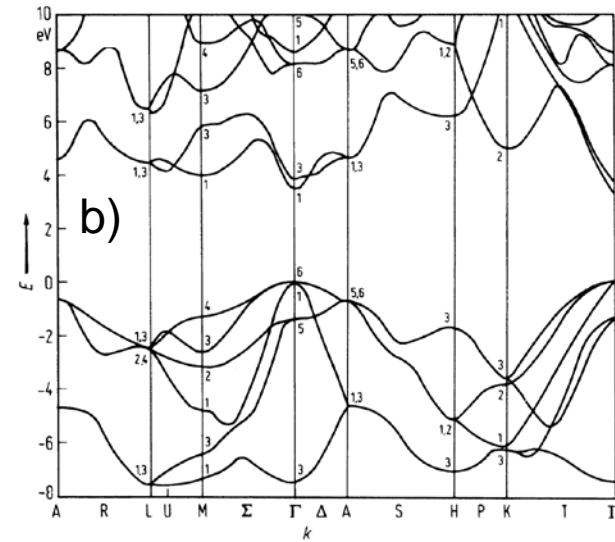
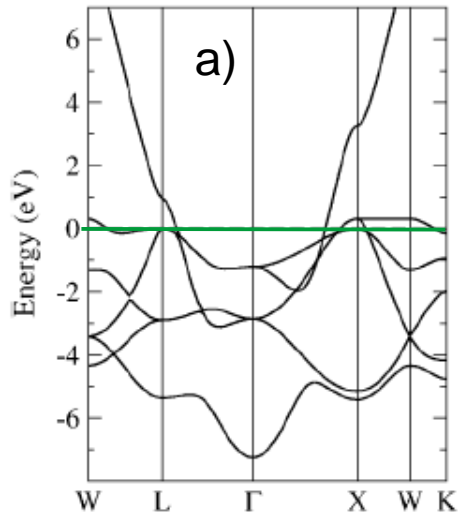
Vapaiden elektrien pallomainen Fermi-pinta laajennetussa vyöhykeesityksessä.





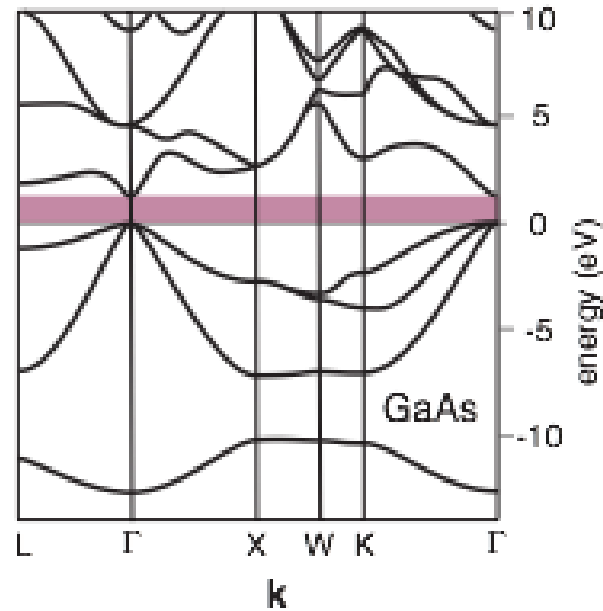
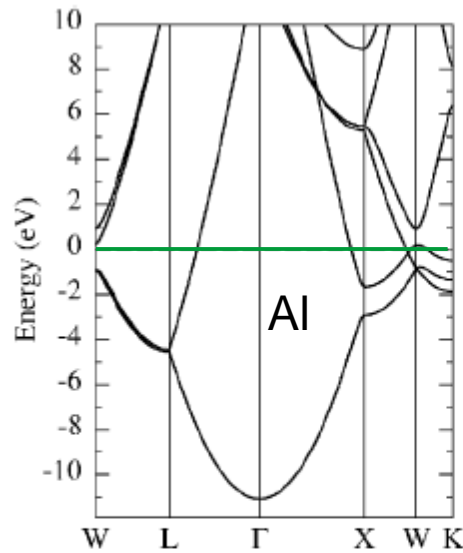
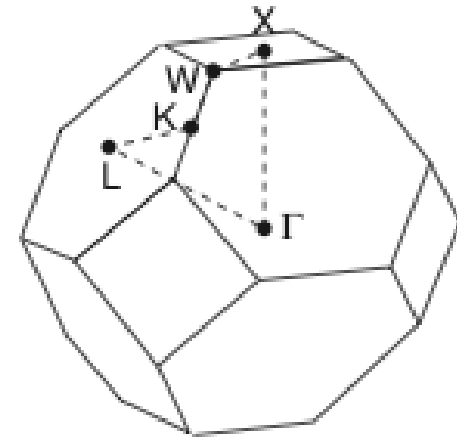
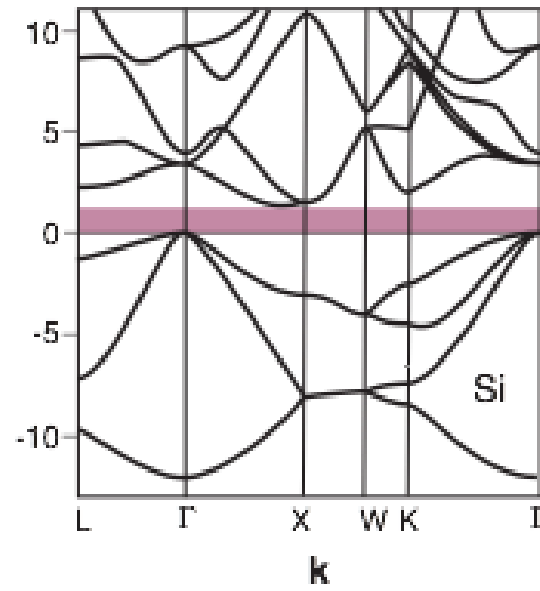
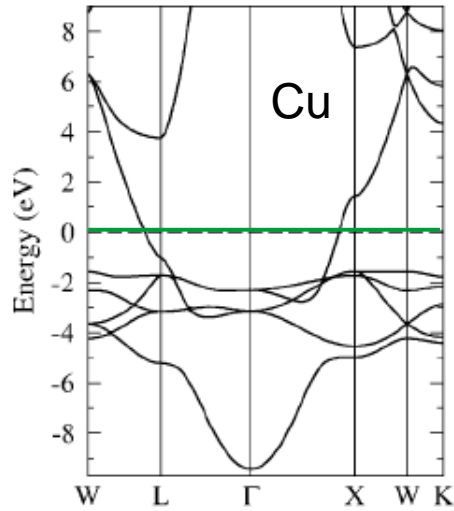
# Luentotehtävä

Alla näet C:n (timantti), Ca:n, GaN:n ja Pd:n valenssi- ja johtavuuselektronien vyörakenteet. Tunnista ne! Mihin seikkoihin kiinnitit huomiota tunnistuksessa?



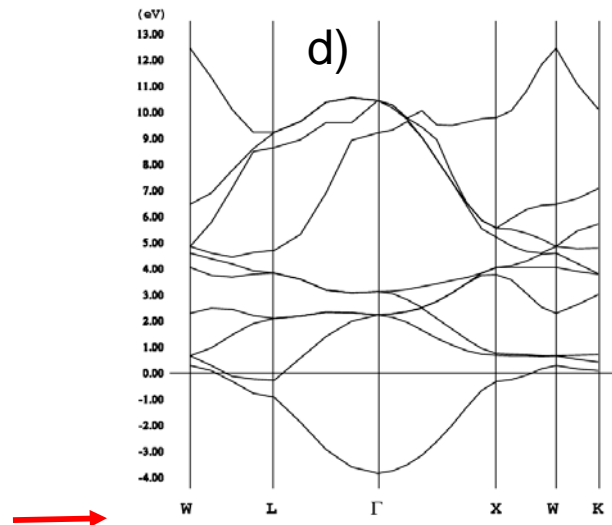
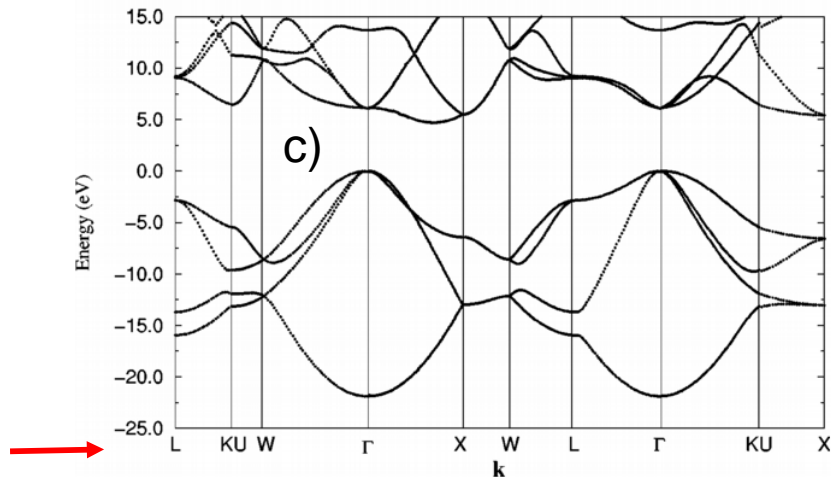
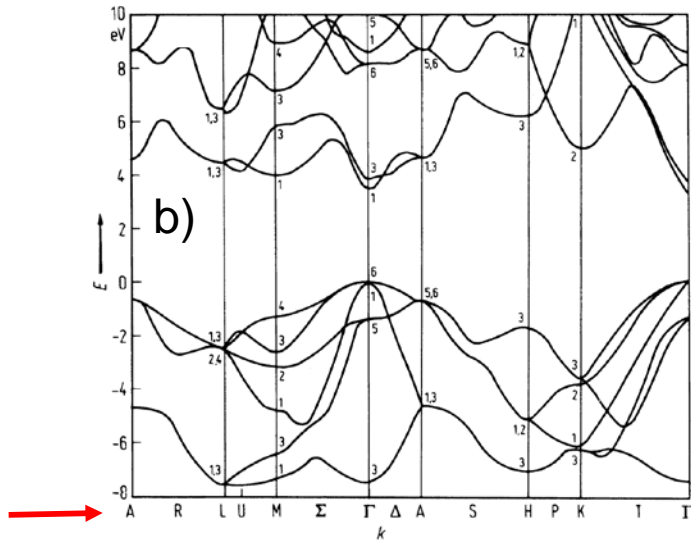
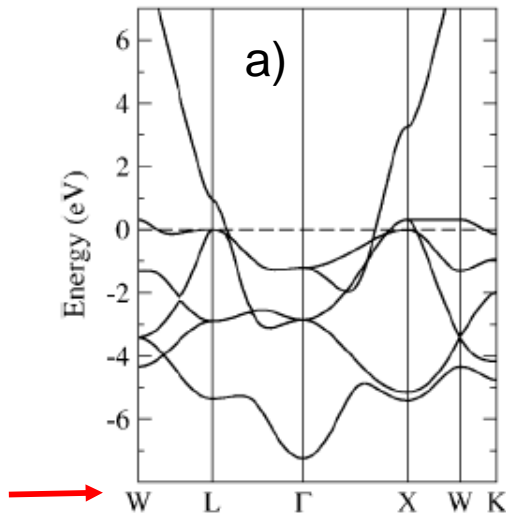
# Luentotehtävä

Vihjeet:



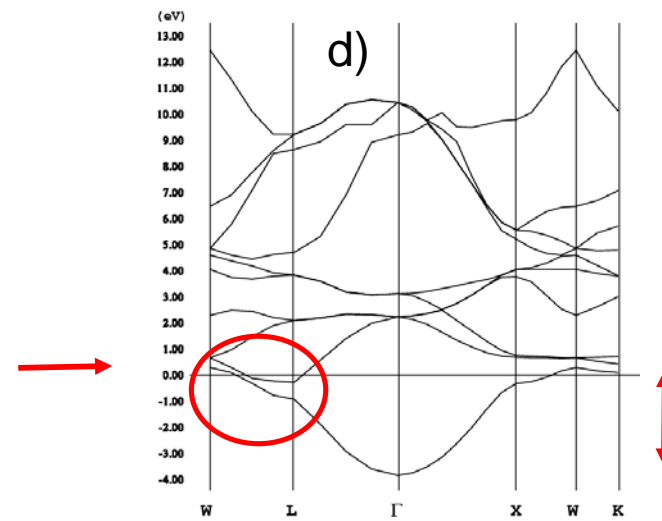
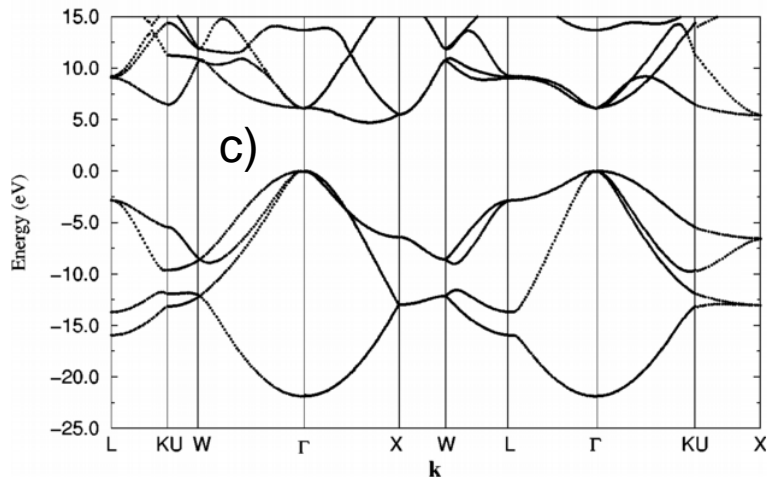
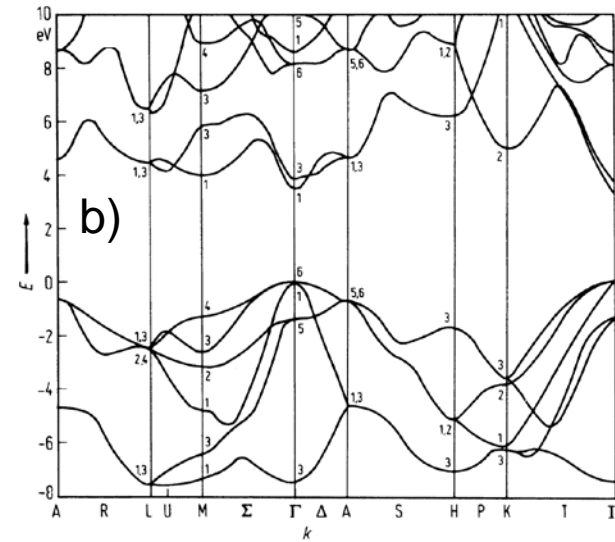
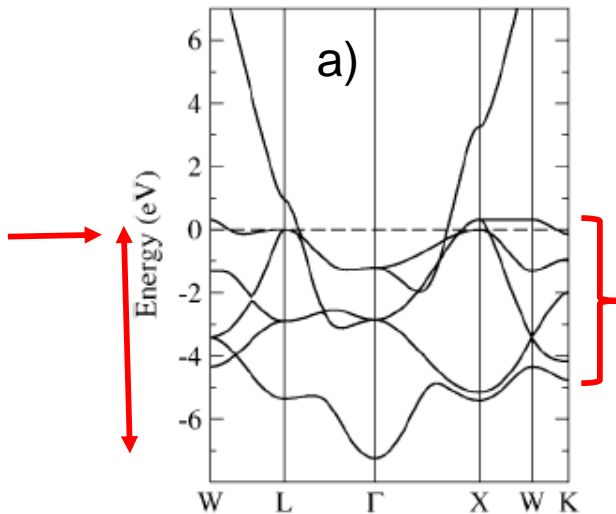
# Luentotehtävä

Alla näet C:n (timantti), Ca:n, GaN:n ja Pd:n valenssi- ja johtavuus elektroneiden vyörakenteet. Tunnista ne! Mihin seikkoihin kiinnitit huomiota tunnistuksessa?



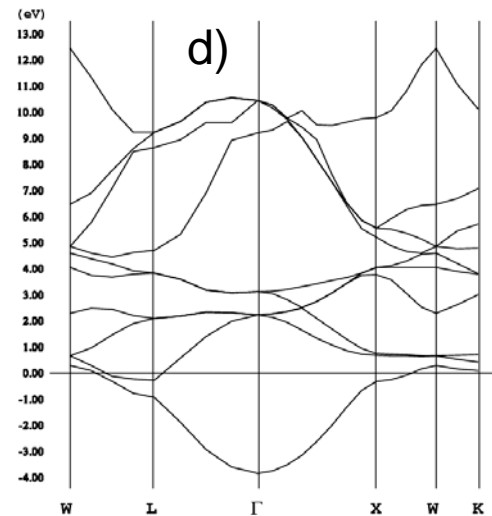
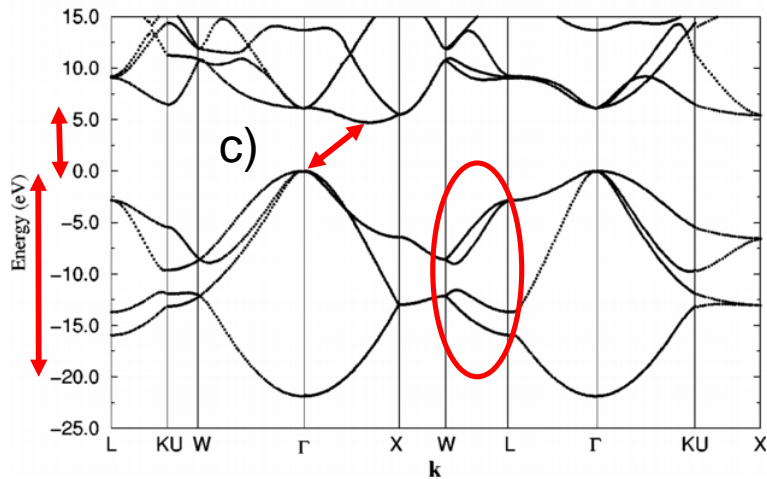
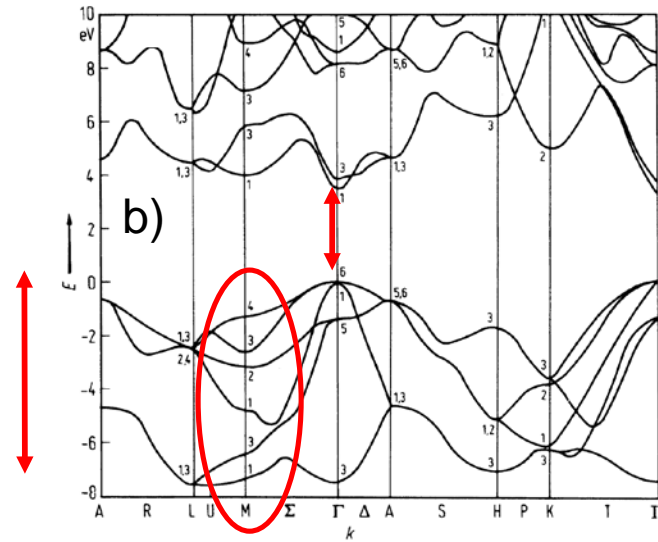
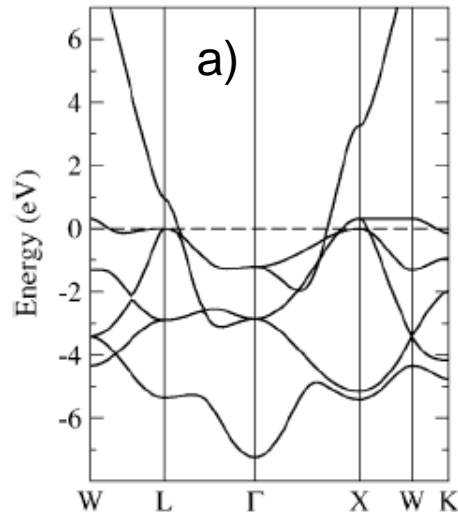
# Luentotehtävä

Alla näet C:n (timantti), Ca:n, GaN:n ja Pd:n valenssi- ja johtavuus elektroneiden vyörakenteet. Tunnista ne! Mihin seikkoihin kiinnität huomiota tunnistuksessa?



# Luentotehtävä

Alla näet C:n (timantti), Ca:n, GaN:n ja Pd:n valenssi- ja johtavuus elektroneiden vyörakenteet. Tunnista ne! Mihin seikkoihin kiinnitit huomiota tunnistuksessa?



# Vyörakennemallin sovelluksia

- Elektronien transport ominaisuudet:
  - Elektronit ja aukot, kidehilan vaikutus → efektiiviset massat, sironta kidevirheistä ja hilavärähtelyistä
- Materiaalien optiset ominaisuudet:
  - Fotonit virittävät elektroneja miehittämättömiin tiloihin
- Puolijohdefysiikka ja –sovellukset:
  - pn-liitokset, aurinkokennot, LEDit, laserit...
- Materiaalien magneettiset ominaisuudet:
  - Magneettikentän vaikutus, spontaani magnetismi
- Nanorakenteet:
  - nanopartikkelit, hiilinanoputket, grafeeni, pinnat ja rajapinnat, kerrosrakenteet...

Näistä lisää kurssissa PHYS-E0421 Solid State Physics

# First-principles electronic structure calculations

(ei tenttiasiaa)

Tiheysfunktionaaliformalismi  
Kohn-Sham -menetelmä

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys Rev. **136**, B864 (1964).  
W. Kohn and L Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).



Kohn-Sham -yhtälöt

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$
$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$$

miehitetyt tilat

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Yksielektronitilat

Efektiiivinen potentiaali =  
Ulkoinen p. + el. Repulsio + vaihto- ja  
korrelaatio p. (loput el-el vuorovaikutukset)

Elektronitiheys

Itseytyvä (self-consistent) ratkaisu



Kokonaisenergia

$$E_{\text{tot}} = E[n(\vec{r})] \quad \text{Funktionaali el.tiheydestä}$$

# First-principles electronic structure calculations

(ei tenttiasiaa)

