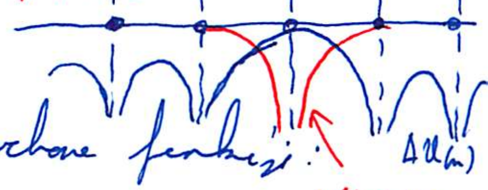
Metoda tesne vezi

– Predpostavka: atomske valovne funkcije se šibko prekrivajo med sosednjimi atomi (opis stanj prehodnih elementov – delno zap. d-lupine)

$$H_{at}\,\psi_n = E_n\,\psi_n \quad \text{– n-ta at. funkcija}$$

Pozor, slika 10.2 Ashcroft.

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec r)$$



Iz atomskih funkcij lahko sestavimo Blochove funkcije:

$$\psi_{n\vec k}(\vec r) = \sum_{\vec R} e^{i\vec k\vec R}\,\psi_n(\vec r-\vec R)$$

$\underline{U(r) = \Delta U_{at} + \Delta U}$

Je Blochova f.

$$\psi_{n\vec k}(\vec r+\vec R) = \sum_{\vec R'} e^{i\vec k\vec R'}\,\psi_n(\vec r-(\vec R'-\vec R)) = e^{i\vec k\vec R}\underbrace{\sum_{\vec R'} e^{i\vec k\vec R'}\,\psi_n(\vec r-\vec R')}_{\psi_{n\vec k}(\vec r)!}$$

Iščemo rešitev v obliki

$$\psi(\vec r) = \sum_{\vec R} e^{i\vec k\vec R}\,\varphi(\vec r-\vec R)$$

kjer se da $\varphi(\vec r-\vec R)$ razviti po at. val. f.:

$$\varphi(\vec r) = \sum_n b_n\,\psi_n(\vec r)$$

iščemo koeficiente; so znane, at funkcije, rešitve $H_{at}\psi_n(\vec r) = E_n\psi_n(\vec r)$

$$H\psi(\vec r) = \left(H_{at} + \Delta U(\vec r)\right)\psi(\vec r) = \varepsilon(\vec k)\,\psi(\vec r) \quad \Big|\; \psi_m^*(\vec r) \text{ in int.!}$$

$$\int \psi_m^*(\vec r)\,H_{at}\,\psi(\vec r)\,d\vec r = E_m\int \psi_m^*(\vec r)\,\psi(\vec r)\,d\vec r$$

$$\Rightarrow$$

$$(\varepsilon(\vec k) - E_m)\int \psi_m^*(\vec r)\,\psi(\vec r)\,d\vec r = \int \psi_m^*(\vec r)\,\Delta U(\vec r)\,\psi(\vec r)\,d\vec r$$

Tedaj $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R} n} b_n e^{i \vec{k} \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R})$ in $\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{m,n}$

$$(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) b_m = -(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) \sum_n \sum_{\vec{R} \neq 0} \int \underbrace{\left(\psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i \vec{k} \vec{R}}\right)}_{\ll 1 !} d\vec{r}\, b_n$$

$$+ \sum_n b_n \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} +$$

$$+ \sum_n b_n \sum_{\vec{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i \vec{k} \vec{R}} d\vec{r}$$

Vsi členi na desni so majhni ! $\Rightarrow$ $\boxed{(\mathcal{E}(\vec{k}) - E_m) \text{ majhna, kadarkoli } b_m \text{ ni majhen in obratno!}}$

$$\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \ll 1$$

Vzemimo $\mathcal{E}(\vec{k}) \approx E_0$; $b_m \approx 0$ za vse $E_m \not\approx E_0$

Za primer nedegeneriranega stanja (s - stanje) je le en $b_m = b_0$ od nič različen. Tedaj $\varphi(\vec{r}) = b_0 \psi_0(\vec{r})$; torej $\varphi(\vec{r}) \equiv \psi_0(\vec{r})$

$E_0 = E_s$

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\vec{R}) e^{i \vec{k} \vec{R}}}{1 + \sum \alpha(\vec{R}) e^{i \vec{k} \vec{R}}}$$

$$\alpha(\vec{R}) = \int \varphi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

$$\beta = -\int \varphi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d\vec{r} = -\int \Delta U(\vec{r}) |\varphi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

$$\gamma = -\int \varphi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

Upoštevanje simetrij:

- s - stanje $\Rightarrow \varphi(\vec{r}) \in \mathbb{R}$ ter odvisna le od r $\Rightarrow$

$\alpha(-\vec{R}) = \alpha(\vec{R})$

- Simetrija na inverzija B R: $\Delta U(-\vec{r}) = \Delta U(\vec{r}) \Rightarrow$

$\gamma(-\vec{R}) = \gamma(\vec{R})$

- Zanemarimo α koeficiente v imenovalcu

$$\Rightarrow \qquad \mathcal{E}(k) = E_s - \beta - \sum_{n.n.} \gamma(\vec{R}) \cos(k\vec{R})$$

Le za najmanjših, neničelnih $\vec{R}$

Primer F.C.C:

$$\vec{R}_i = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$$

$$k \cdot \vec{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i \pm k_j); \quad ij = x,y;\ x,z;\ y,z$$

Upoštevamo še, da ima $U(x,y,z)$ polno kubično simetrijo O_h

$\gamma(\vec{R})$ je identičen za vseh 12 $\vec{R}_i$ $\qquad \cos x + \cos y = 2\cos\frac{x+y}{2}\cos\frac{x-y}{2}$

$$\mathcal{E}(k) = -\beta - 2\gamma\Big(\cos a\frac{k_x+k_y}{2} + \cos a\frac{k_x-k_y}{2} + \cos a\frac{(k_x+k_z)}{2} + \cos\Big(a\frac{k_x-k_z}{2}\Big) + \cos a\frac{(k_y+k_z)}{2} + \cos a\frac{(k_y-k_z)}{2}\Big)$$

$$= -\beta - 4\gamma\Big(\underbrace{\cos a\frac{k_x}{2}\cos a\frac{k_y}{2}}_{(1-\frac{a^2k_x^2}{2\cdot 4})(1-\frac{a^2k_y^2}{2\cdot 4})+\dots} + \cos a\frac{k_x}{2}\cos a\frac{k_z}{2} + \cos a\frac{k_y}{2}\cos a\frac{k_z}{2}\Big)$$

$$\gamma = -\int d\vec{r}\, \varphi^*(x,y,z)\, \Delta U(x,y,z)\, \varphi\Big(x-\frac{a}{2}, y-\frac{a}{2}, z\Big)\, dx\, dy\, dz$$

$\mathcal{E}(k) \sim -\beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2$ for $ka \ll 1$ – Dolgovalovna limita

Gibanje e^- v periodičnem potencialu

Gibalna količina e^-: $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$

Ali je Blochova funkcija lastna funkcija op. $\hat{\vec{p}}$?

$$\hat{\vec{p}}\,\psi_{nk} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\left(e^{i\vec{k}\vec{r}}\,u_{nk}(\vec{r})\right) =$$

$$= \underbrace{\hbar \vec{k}\,\psi_{nk}}_{\vee} + \underbrace{e^{i\vec{k}\vec{r}}\,\frac{\hbar}{i}\,\vec{\nabla} u_{nk}(\vec{r})}_{\text{'' } \uparrow}$$

$\hbar\vec{k}$ je kristalna gibalna količina nediagonalni del.

ψ_{nk} torej ni lastna funkcija op. $\hat{\vec{p}}$!

Velja tudi $\quad \vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$

$\vec{k}$ in n smatramo kot kvantna št., ki določajo eno-elektronska stanja.

	Prost el. Sommerfeld PRP	Blochov elektron
kv. št.	$\vec{k}$ (DISKRETEN neomejen, OZ Born)	$\vec{k}, n$ $\quad \vec{k} \in$ 1.B.C., n: indeks pasu
Energija	$\mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$\mathcal{E}_n(\vec{k}+\vec{G}) = \mathcal{E}_n(\vec{k})$; ni splošne formule
Hitrost	$\vec{v} = \frac{\hbar\vec{k}}{m} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{k}}$	$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$
Valovna funk.	$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\vec{r}}$	$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\,u_{n\vec{k}}(\vec{r})$

Semiklasična teorija gibanja e^-: (pod vplivom $\vec{E}(\vec{r},t)$ in $\vec{B}(\vec{r},t)$)

Enačbe veljajo za gibanje med trki

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e\left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right) \qquad \frac{E}{\hbar} t$$

Pri tem imamo v mislih gibanje val. paketa:

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}')\, e^{i\left(\vec{k}'\vec{r} - \frac{\hbar k'^2}{2m} t\right)}$$

$$g(\vec{k}') \simeq 0 \quad |\vec{k}' - \vec{k}| > \Delta k$$

$\Delta k \ll$ od dimenzij B. C. To pomeni, da mora biti dimenzija val. paketa $\gg a$ (V realnem prostoru se val. paket razteza preko več osnovnih celic. $\Delta R \sim \frac{1}{\Delta k}$

Ob enem pa mora biti $\underline{\Delta R \ll \lambda}$: širina modulacije zun. $\vec{E}$ ali $\vec{B}$

Predpostavke:

1.) n se pod vplivom $\vec{E}$ in $\vec{B}$ ohranja. Teorija ne zajema prehodov med pasovi

2.)
$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \qquad (a)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e\left[\vec{E}(\vec{r},t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r},t)\right] \qquad (b)$$

3.) $\vec{k}$ je določen le do poljubnega $\vec{K}$

Ekvivalentna št: $n, (\vec{r}), \vec{k}$ in $n, (\vec{r}), \vec{k} + \vec{K}$ sta ekvivalentna.

Dva e^- ne moreta imeti istih kv. št: $n, \vec{k}$ ali $n, \vec{k} + \vec{K}$

Enačba $\vec{v}_n(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_n(k)}{\partial k}$ predstavlja "grupno" hitrost valovnega paketa. Toda kako opravičiti enačbo (k)?

Gibanje e v zun. ~~mag.~~ $\vec{E}$ polju $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ ← skalarni pot.

e se giblje tako, da velja ohranitev celotne energije

$$\varepsilon_n(k(t)) - e\,\phi(\vec{r}(t)) = \text{konst} \quad \Big| \frac{d}{dt}$$

← Velja za statično $\vec{E}$ polje: $\phi(\vec{r}(t))$

$$\underbrace{\frac{\partial \varepsilon_n(k(t))}{\partial k}}_{=\hbar \vec{v}_n(k)}\dot{k} - e\vec{\nabla}\phi\,\underbrace{\dot{\vec{r}}}_{=v_n(k)} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \vec{v}_n(k)\left(\hbar\dot{\vec{k}} - e\vec{\nabla}\phi\right) = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{\hbar\dot{k} = e\,\vec{\nabla}\phi(\vec{r}(t)) = -e\,\vec{E}(\vec{r},t)}$$

Toda to ni edina rešitev!

Členu na desni lahko dodamo še poljuben člen, ki je $\perp \vec{v}_{nk}$! Torej $\hbar\dot{k} = -e\left(\vec{E}(\vec{r},t) + \vec{v}_n(k)\times\vec{B}(\vec{r},t)\right)$

Velja tudi za čas. odv. $\vec{E}$ in $\vec{B}$!

Semiklasični model predpostavi, da je $\varepsilon_n(k)$ znana funkcija. Skuša določiti transportne lastnosti na podlagi znane $\varepsilon_n(k)$! ⇒ Odziv sistema na zun. polje oz. temperaturo!

$\hbar k$ ni elektronska gib. količina, temveč "kristalna" gib. količina! $\hbar\dot{k} = -e(\vec{E} + \vec{v}\times\vec{B})$ namreč pove le, kako se $\hbar k$ spreminja pod vplivom $\vec{E}$ in $\vec{B}$ polja in nič ne vključuje od periodičnega potenciala! Na el. gib. količino vpliva tudi polje periodičnega potenciala.

Blochove oscilacije (primer uporabe semiklasične enačbe gibanja)

$$\hbar \dot{k} = -e\vec{E} \quad ; \quad \vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k}$$

$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}$; vzemimo konstantno el. polje:

el. polje

$$k(t) - k(0) = -\frac{e\vec{E}t}{\hbar} \Rightarrow k(t) = k(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar}$$

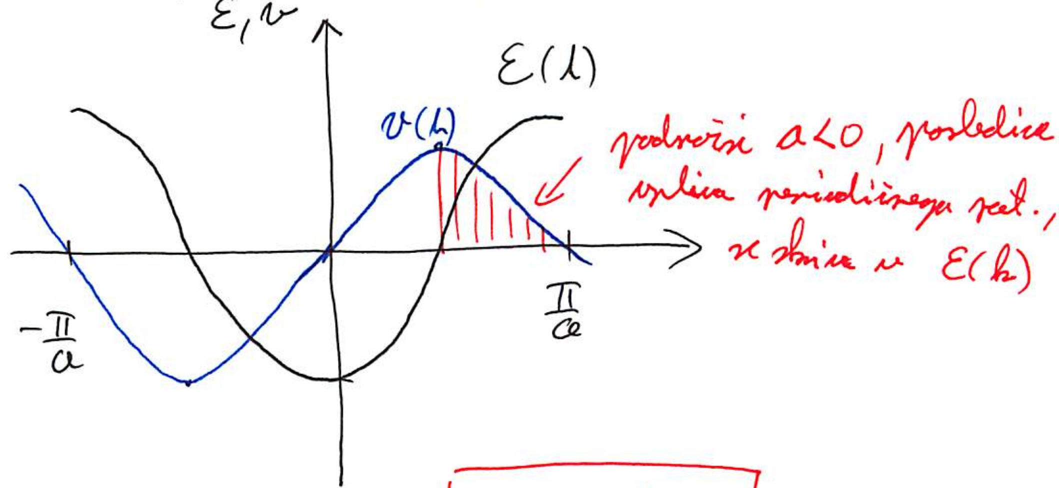
k linearno narašča v času. Tedaj:

$$\vec{v}(k(t)) = \vec{v}\left(k(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar}\right)$$

$$\varepsilon(k(t)) = \varepsilon\left(k(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar}\right)$$

Primer 1D.

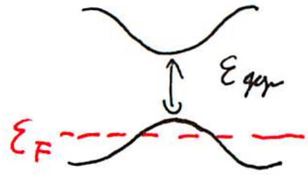
$$\varepsilon(k) = -\gamma \cos ka \quad ; \quad v(k) = \frac{\gamma a}{\hbar}\sin ka$$



Blochova perioda: $\frac{a e E t_B}{\hbar} = 2\pi \Rightarrow \boxed{t_B = \frac{h}{eEa}}$

Če ne bi bilo sipanja (trkov), bi konstantno $\vec{E}$ polje povzročilo izmenični tok, kot posledico Braggovega sipanja.

- Omejitve semiklasičnega modela
- ne predvideva prehodov med el. pasovi. Št. el. znotraj pasu se ohranja.



$$eEa \ll \frac{\mathcal{E}_{gap}^2(k)}{\mathcal{E}_F}$$

$E \sim 10^{-2}\,\frac{V}{cm}$; $a \sim 10^{-8}$ cm

$eEa \sim 10^{-10}$ eV ⇒

$\mathcal{E}_F \sim 1$ eV ⇒ $\mathcal{E}_{gap} > 10^{-5}$ eV

- Zapolnjen pas ne prispeva k el. toku:

$$\vec{j}_n = (-e)\int_{\text{po celi 1. B.C.}} \overbrace{\frac{dk}{4\pi^3}}^{\text{št. el. v vol. elementu } dk \text{ na volumsko enoto}} \overbrace{\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(k)}{\partial k}}^{v_n(k)}$$

$$\vec{j}_{\mathcal{E}n} = \int_{1.B.C.} \frac{dk}{4\pi^3}\,\mathcal{E}_n(k)\,\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(k)}{\partial k} = \frac{1}{2}\int \frac{dk}{4\pi^3}\frac{\partial \mathcal{E}_n^2(k)}{\partial k}$$

Ker sta $\mathcal{E}_n(k)$ ter $\mathcal{E}_n^2(k)$ periodični funkciji, sta integrala njunih odvodov po B.C. (po eni celi periodi) enaka 0!

- Zapolnjen pas e^- ne prispeva k el. toku oz. toplotnemu toku!

- Pogoj, da je pas zapolnjen: Št. stanj v enem pasu je natančno 2N stanj, kjer je N št. primitivnih celic. ⇒ Pasovi so lahko popolnoma zapolnjeni ali popolnoma prazni le v primerih, ko sta 2 elektrona na primitivno celico, oziroma sodo št. el. na osn. celico.

- npr. monoatomni: valenca = 2
- dva at. na osn. celico ⇒ valenca = 1

} pogoj za ~~polno zap.~~ sodo št. el. na osn. celico.

Obratno ne velja!

Dokaz $\int_C d\vec{r}\,\nabla f(\vec{r}) = 0$; če velja $f(\vec{r}+\vec{R}) = f(\vec{r})$

C po primitivni celici

$\rightarrow I(\vec{r}\,') = \int_C d\vec{r}\, f(\vec{r}+\vec{r}\,')$; $I(\vec{r}\,')$ ni funkcija od $\vec{r}\,'$ zaradi periodičnosti (primer za dim 1)

$I(a) = \int_0 \sin x\, dx = \int_0 \sin(x+a)\, dx$

$\rightarrow \underbrace{\nabla' I(\vec{r}\,')}_{0} = \int_C d\vec{r}\, \vec{\nabla}' f(\vec{r}+\vec{r}\,') =$

$= \int_C d\vec{r}\, \vec{\nabla} f(\vec{r}+\vec{r}\,') = 0 \quad \forall\, \vec{r}\,' \Rightarrow$

$\vec{r}\,' = 0 \quad \boxed{\int_C d\vec{r}\, \vec{\nabla} f(\vec{r}) = 0}$

Pojem vrzeli:

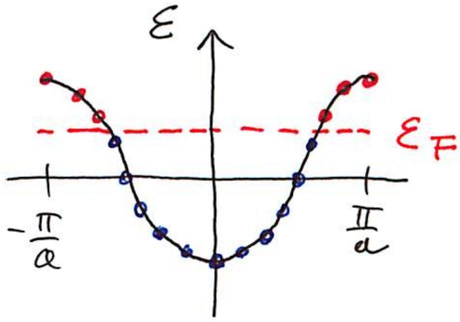
Za primer delno zapolnjenega el. pasu:

$$\vec{j} = (-e)\int_{\text{zasedenih}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\vec{v}(\vec{k})$$

Ker pa velja identiteta:

$$0 = \int_{\text{B.C.}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\vec{v}(\vec{k}) = \int_{\text{zased}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\vec{v}(\vec{k}) + \int_{\text{praznih}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\vec{v}(\vec{k})$$

$$\vec{j} = (+e)\int_{\text{praznih}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\vec{v}(\vec{k})$$ el. tok vrzeli



V primeru "skoraj" zapolnjenih el. pasov je bolj smiselno obravnavati el. tok "vrzeli" (delci z $+e$ nabojem).

Efektivna masa:

Razvoj okoli minimuma (maksimuma)
(elektroni — minimuma; vrzeli — maksimuma)

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \mathcal{E}(\vec{k}_0) \pm A\,(\vec{k}-\vec{k}_0)^2 \; ; \quad A = \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

m^*: efektivna masa!

Bolj splošno:

Razvoj okoli minimuma: 0

$$\mathcal{E}(\vec{k}^0+\delta\vec{k}) = \mathcal{E}(\vec{k}^0) + \sum_i \cancel{\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_i}}\,\delta k_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j}\,\delta k_j\,\delta k_i + \dots$$

$$\left[M^{-1}(k)\right]_{i,j} = \overset{\text{el.}}{\underset{\text{vrz.}}{\pm}} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k_i \partial k_j}$$

Efektivna masa (tenzor)

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k \partial k} \dot{k} = \hbar \, \underline{M}^{-1} \dot{k}$$

$$\hbar \dot{k} = \underline{M} \vec{a} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

<u>Semiklasično gibanje e^- v $\vec{B}$:</u>

$$\vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k}$$

$$\hbar \dot{k} = -e \, \vec{v}(k) \times \vec{B}$$

Vzemimo $\vec{B} = B_z \cdot \vec{e}_z$;

$\Rightarrow$ 1.) <u>k_z je konstanta gibanja</u>: $\dot{k}_z = 0$ saj je $\vec{v} \times \vec{B} \perp \vec{e}_z$!

2.) $\dot{\varepsilon}(k) = \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \cdot \dot{k} = \vec{v}(k) \hbar \cdot \dot{k} = 0$!

$\varepsilon(k)$ je <u>tudi</u> konstanta gibanja

$\Rightarrow$ e se gibljejo po trajektorijah, ki jih določajo presečišča ploskev $\varepsilon(k) =$ konstanta ter ravnin v k prostoru, ki so $\perp$ na smer $\vec{B}$! (V primeru prostih e^- so takšna presečišča krogi!

Torej: presečišča krogle z ravnino $k_z =$ konst!