

12. Elektrony w kryształach

Rzeszów University of Technology

29 stycznia 2026

- C. Kittel. Wstęp do fizyki ciała stałego.
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Fizyka ciała stałego.
- M.P. Marder. Condensed Matter Physics.
- C. Kittel. Kwantowa fizyka ciała stałego.
- L.D. Landau, J.M. Lifszyc. Fizyka statystyczna, Część 2.

Rozważmy równanie Schrödingera mechaniki kwantowej dla elektronu w polu periodycznego potencjału wszystkich jonów, które znajdują się w sieci krystalicznej

$$(\hat{H} - E) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

gdzie hamiltonian

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_0} + U(\vec{r}) \quad (2)$$

m_0 - masa swobodnego elektronu i $U(\vec{r})$ - periodyczny potencjał pola jonów, tzn.

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3)$$

gdzie przez \vec{R} oznaczyliśmy dowolny wektor translacji sieci krystalicznej, $\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$.

Energia potencjalna $U(\vec{r})$ składa się z oddziaływania z pojedynczymi jonami, które są ułożone w sieci krystalicznej

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_{i=1}^n U_i(\vec{r} - \vec{R} - \delta \vec{r}_i) \quad (4)$$

gdzie $\delta \vec{r}_i$ określa położenie i -atomu w komórce elementarnej, $U_i(\vec{r})$ - energia elektronu w polu jonizowanego i -atomu, n - liczba atomów w bazie

Wprowadzimy **operator translacji**¹ $\hat{T}_{\vec{R}}$, który działa na dowolną funkcję w ten sposób, że

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5)$$

Operator $\hat{T}_{\vec{R}}$ jest operatorem symetrii i dlatego komutuje z hamiltonianem, a funkcje własne operatora $\hat{T}_{\vec{R}}$ - to także funkcje własne operatora \hat{H} .

Równanie na funkcje własne operatora translacji: $\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}}\psi(\vec{r})$, gdzie $T_{\vec{R}}$ - wartość własna, razem z (5) daje nam

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = T\psi(\vec{r}) \quad (6)$$

Stąd wynika, że przy translacji funkcja falowa mnoży się tylko na czynnik fazowy proporcjonalny do \vec{R} . Funkcja, która temu odpowiada - **funkcja Blocha**

$$\psi_{s\vec{k}}(\vec{r}) = u_{s\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (7)$$

gdzie s numeruje wszystkie możliwe rozwiązania, $u_{s\vec{k}}(\vec{r})$ - funkcja okresowa, tzn.

$$u_{s\vec{k}}(\vec{r}) = u_{s\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}), \quad (8)$$

która powinna być znaleziona z równania Schrödingera (1); \vec{k} - wektor falowy, który jest zestawem trzech liczb kwantowych k_x, k_y, k_z .

Energii elektronu $E_s(\vec{k})$ oraz funkcji $u_{s\vec{k}}(\vec{r})$ w stanach z pewnym \vec{k} można znaleźć poprzez rozwiązanie równania Schrödingera (1). Funkcję $E_s(\vec{k})$ nazywamy **s-pasmem energetycznym**.

¹Operator translacji $\hat{T}_{\vec{R}} = e^{i\vec{R}\cdot\hat{p}/\hbar}$, gdzie $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ (operator pędu) - to wypływa z rozwinięcia Taylora po \vec{R} dla prawej części (5). Więc, operator \hat{p} jest *generatorem translacji*.

Transformacja Fouriera periodycznej funkcji $u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$u_{\vec{s}\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{s}\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (9)$$

gdzie wektory \vec{G} trzeba wybrać tak, żeby był spełniony warunek

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \quad (10)$$

m - dowolna liczba całkowita. Pod tym warunkiem funkcja (9) spełnia równanie (8). Ponieważ $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, z (10) my dostajemy 3 równania dla wyznaczenia wektorów \vec{G}

$$\vec{G} \cdot \vec{a} = 2\pi m_1, \quad \vec{G} \cdot \vec{b} = 2\pi m_2, \quad \vec{G} \cdot \vec{c} = 2\pi m_3 \quad (11)$$

Rozwiązaniem zestawu równań (11) jest

$$\vec{G} = m_1\vec{A} + m_2\vec{B} + m_3\vec{C} \quad (12)$$

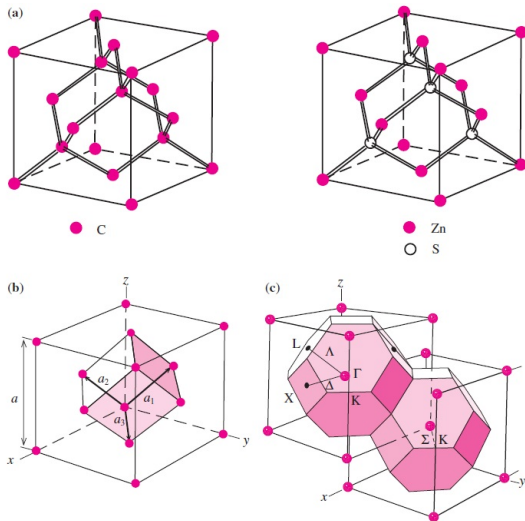
gdzie $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ - **podstawowe wektory sieci odwrotnej**

$$\vec{A} = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\Omega_0}, \quad \vec{B} = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\Omega_0}, \quad \vec{C} = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\Omega_0} \quad (13)$$

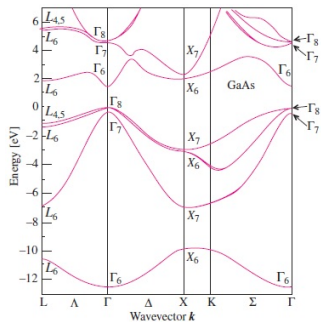
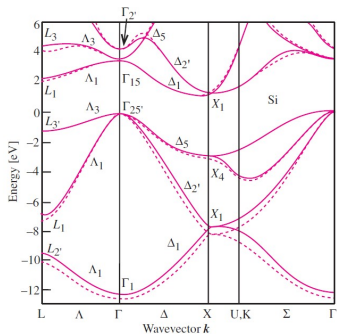
$\Omega_0 = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})|$ - objętość komórki elementarnej.

- 1 Sieć odwrotna, zbudowana na wektorach \vec{G} , odpowiada odwrotnej przestrzeni (nazywanej k - przestrzenią na odmianę od rzeczywistej r - przestrzeni).
- 2 Komórka elementarna sieci odwrotnej - komórka Wignera-Seitza - nazywa się **strefą Brillouina**
- 3 Punkt $\vec{k} = 0$ jest oznaczony jak punkt Γ , inne punkty wysokiej symetrii w strefie Brillouina oznaczamy jak Δ , Λ , K , itd.
- 4 W próbce, która ma wymiary $L \times L \times L$ wartości k_x, k_y, k_z są skwantyzowane: $k_x = \frac{n\pi}{L}$, gdzie $n = \pm 1, \pm 2, \dots$
- 5 Funkcje $\psi_{s\vec{k}}(\vec{r})$ i $\psi_{s,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$ przy translacji na wektor \vec{R} dostają taki sam mnożnik fazowy $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$. Dlatego te funkcje są ekwiwalentne - wartości własne operatora $T_{\vec{R}}$ dla nich są takie same.
- 6 Odpowiednio, $E_s(\vec{k}) = E_s(\vec{k} + \vec{G})$ - jak wartości własne operatora \hat{H} , który komutuje z $T_{\vec{R}}$. Dlatego zależności $E_s(\vec{k})$ można przedstawić tylko w granicach pierwszej strefy Brillouina.
- 7 Przeniesienie zależności $E_s(\vec{k})$ z całej k -przestrzeni do pierwszej strefy Brillouina nazywamy redukcją pasm.

Komórka elementarna i strefy Brillouina dla struktur diamentu i siarczku cynku



Półprzewodniki



Zero energii odpowiada położeniu energii Fermiego E_F . Przy temperaturze $T = 0$ wszystkie stany z energią $E < E_F$ są wypełnione elektronami, natomiast stany z $E > E_F$ są puste. Przedział energii, w którym nie ma stanów – **przerwa energetyczna**. Stany $E > E_F$ w pobliżu minimum energii należą do **pasma przewodnictwa**. Stany $E < E_F$ w pobliżu maksimum energii należą do **pasma walencyjnego**.

W półprzewodniku tylko stany w pobliżu dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego są odpowiedzialne za właściwości fizyczne (przewodnictwo, opór w polu magnetycznym itd.)

W pobliżu minimum energii pasma przewodnictwa zależność energii **elektronów przewodnictwa** E od wektora falowego \vec{k} można przedstawić rozwinięciem w szereg do drugiego rzędu po $|\vec{k} - \vec{k}_0|$

$$E(\vec{k}) \simeq E_c + \frac{\hbar^2}{2} (m^{-1})_{ij} (k_i - k_{0i}) (k_j - k_{0j}) \quad (14)$$

gdzie E_c - energia graniczna pasma przewodnictwa, \vec{k}_0 określa położenie minimum w strefie Brillouina, $(m^{-1})_{ij}$ - **tensor odwrotnej efektywnej masy** elektronów w pasmie przewodnictwa.

Układ współrzędnych x, y, z można wybrać tak (zgodnie z symetrią kryształu), że tensor odwrotnej efektywnej masy będzie miał tylko trzy składowe

$$(m^{-1})_{ij} = \text{diag} \left(\frac{1}{m_x}, \frac{1}{m_y}, \frac{1}{m_z} \right) \quad (15)$$

Odpowiednio zamiast (14) dostajemy

$$E(\vec{k}) \simeq E_c + \frac{\hbar^2 (k_x - k_{0x})^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{0y})^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 (k_z - k_{0z})^2}{2m_z} \quad (16)$$

Efektywny hamiltonian elektronów swobodnych w półprzewodniku

Po przeniesieniu układu współrzędnych (k_x, k_y, k_z) w punkt \vec{k}_0 możemy zamiast (16) wykorzystać wzór ($\vec{k}_0 = 0$)

$$E(\vec{k}) \simeq E_c + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \quad (17)$$

Energii elektronu ze wzoru (17) odpowiada hamiltonian

$$\hat{H}_{eff} = E_c - \frac{\hbar^2 \nabla_x^2}{2m_x} - \frac{\hbar^2 \nabla_y^2}{2m_y} - \frac{\hbar^2 \nabla_z^2}{2m_z} \quad (18)$$

Energia własna hamiltonianu (18) jest $E(\vec{k})$ z równania (17). Funkcje własne (18) - funkcji elektronu swobodnego $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, gdzie Ω - objętość kryształu (próbki).

Istnieje "ściśle" rozwiązanie zadania znalezienia stanów w pobliżu punktu $\vec{k} = 0$:

Przybliżenie k-p

Jeżeli stan w punkcie $\vec{k} = 0$ jest $\psi_0(\vec{r})$ i energia tego stanu jest E_c , to przy małym odchyleniu od $\vec{k} = 0$ funkcja falowa może być przedstawiona wzorem

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \psi_0(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (19)$$

Hamiltonian efektywny (18) daje możliwość znalezienia funkcji falowej elektronu w kryształ (19) bez współczynnika $\psi_0(\vec{r})$. Energii stanów są opisane wzorem (17)

- Dla opisu stanów elektronowych w półprzewodniku można wykorzystać przybliżenie k-p - rozwinięcie w szereg po k w pobliżu dna pasma przewodnictwa albo wierzchołka pasma walencyjnego – w wyniku dostajemy hamiltonian efektywny
- Hamiltonian efektywny powinien być przedstawiony w reprezentacji funkcji falowych stanów, które znajdują się w punkcie minimum albo maksimum pasma energetycznego
- W ogólnym przypadku ilość wybranych stanów w pewnym punkcie \vec{k}_0 może być większa niż jeden - odpowiednio efektywny hamiltonian przyjmuje postać macierzy (na przykład, dla dwóch wybranych stanów efektywny hamiltonian - macierz 2×2)