

Szabad elektron Schrödinger-egyenlete → síkhullám **Emlékeztető**

ε_k

ε_F

k_F

k

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi$$

energia

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

impulzus

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla \rightarrow \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

3 dimenzióban Fermi-gömb

Definíció
a legmagasabb betöltött állapot energiája: a Fermi-energia
a Fermi-energiájú állapotok a **k**-térben: Fermi-felület

Fermi-Dirac eloszlás

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

T = 0

$\mu = \varepsilon_F$

f = 1
nincs üres végállapot

Jelentése: annak valószínűsége, hogy egy kiszemelt elektron az ε energiájú nívón lesz

T ≠ 0

$\mu \approx \varepsilon_F$

$k_B T$

f = 0
nincs betöltött kezdeti állapot

Kis energiával gerjeszthető állapotok csak a Fermi-energia $k_B T$ környezetében vannak: "a Fermi-tenger felülete párolog"

Elektronok periodikus potenciálban nem mozognak

Közelítés: periodikus potenciál → $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) =$ ionok + elektronok 1-elektron probléma kvantummechanikai leírás

Bloch-tétel

A megoldás felírható az alábbi alakban

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

↑
helyvektor

↑
rácsvektor

jelentése: az argumentum rácsvektorral történő eltolása a hullámfüggvényt csak egy fázisfaktorral változtatja meg

↑
a hullámfüggvények indexe (valós komponenseket tartalmazó vektor)

Bizonyítás:

A translációs operátor sajátértékegyenlete $\hat{\mathbf{T}}(\mathbf{R})\psi = c(\mathbf{R})\psi$

Born-Kármán határfeltétel (pl. x-irányban): $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N\mathbf{a}) = e^{ikN\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) \rightarrow kN\mathbf{a} = 2\pi m$

$\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{L} m$ (valós egész szám)

$[\hat{\mathbf{T}}(\mathbf{R}), \hat{\mathbf{H}}] = 0$ közös sajátfüggvény-rendszer

Bloch-tétel – ekvivalens megfogalmazás

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

ahol $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$

bizonyítás:

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

↑
 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ definíciója

↑
Bloch tétel

↑
 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ definíciója

Ez teljesül, ha az u függvény rácsperiódus

A Schrödinger egyenlet megoldása a Bloch-tétel alkalmazásával

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r})$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{\nabla} + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

u és U rácsperiodikus függvények, tehát Fourier-sorba fejthetők

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}}$$

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}''} U(\mathbf{G}'') e^{i\mathbf{G}''\mathbf{r}}$$

A megoldás lépései:

- 1., Fourier alakok behelyettesítése
- 2., az egyenlet mindkét oldalát $e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ -rel szorozzuk
- 3., az egyenlet mindkét oldalát a térfogatra integráljuk: $(\int d^3\mathbf{r})$,
- 4., és kihasználjuk a $\frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ azonosságot

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) \right] c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} U(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0$$

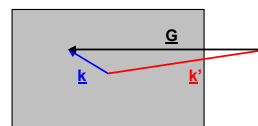
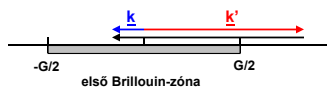
Egy lineáris egyenletrendszer a $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ értékekre vonatkozóan, ami az $U(\mathbf{G})$ -k ismeretében megoldható.

Hullámfüggvények: $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \longrightarrow u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

Diszperziós reláció: $\varepsilon(\mathbf{k})$

Redukált zóna kép

Ha \mathbf{k}' az első Brillouin-zónán kívülre mutató vektor, mindig található olyan reciprok rácsvektor, hogy $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ a zónán belülre essen

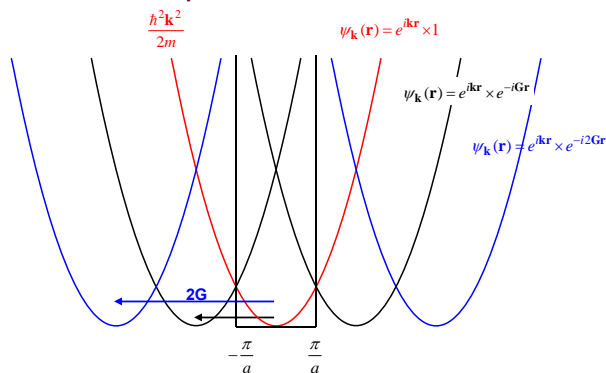


A megfelelő Bloch-függvény:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) \longrightarrow = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Szabad elektronok spektruma a redukált zóna kében

redukált-zóna ábrázolás



Közel-szabad elektron modell

$U(r)$ kicsi \rightarrow perturbációs számítás

$\hat{H} = \hat{H}^o + U$, ahol a \hat{H}^o szabad elektron probléma megoldása: $|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ sajátfüggvények
 $\varepsilon^o(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ sajátértékek

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^o + \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^o - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^o} \longrightarrow \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^o + \sum_{\mathbf{G}} \frac{|U(\mathbf{G})|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^o - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^o}$$

$\frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} U e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \text{const}$ $\frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} U e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}} U(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}';\mathbf{G}}$

A metszéspontok közelében a sávok „taszítják egymást”

Zónahatár: $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \rightarrow$ degenerált perturbációs számítás

$$\begin{vmatrix} H_{ij} - \varepsilon \delta_{ij} & 0 \\ U^*(\mathbf{G}) & \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^o - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$H_{11} = \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}^o + \text{const}$
 $H_{22} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^o + \text{const}$
 $H_{12} = H_{21}^* = \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\hat{H}^o + U) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = U(\mathbf{G})$

$$\varepsilon^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\varepsilon_{\mathbf{k}}^o + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^o \right) \pm \sqrt{\left(\varepsilon_{\mathbf{k}}^o - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^o \right)^2 + 4U^2(\mathbf{G})} \right\}$$

Közel-szabad elektron modell

$U(r)$ kicsi \rightarrow perturbációs számítás

$\hat{H} = \hat{H}^o + U$, ahol a \hat{H}^o szabad elektron probléma megoldása: $|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ sajátfüggvények
 $\varepsilon^o(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ sajátértékek

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^o + \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^o - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^o} \longrightarrow \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^o + \sum_{\mathbf{G}} \frac{|U(\mathbf{G})|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^o - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^o}$$

$\frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} U e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \text{const}$ $\frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} U e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}} U(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}';\mathbf{G}}$

A metszéspontok közelében a sávok „taszítják egymást”

A diszperziós reláció módosulása:
 1. tiltott sávok megjelenése (gap)
 2. görbülettől függő effektív tömeg

effektív tömeg tenzor

$$\underline{\underline{\mathbf{m}^{-1}}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{dk^2}$$

$$\underline{\underline{\mathbf{m}^{-1}}} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

lyuk elektron

Sávok betöltése 1 dimenzióban

Born-Kármán periódikus határfeltétel 1-dimenzióban

$$\psi(x+L) = \psi(x) \quad k = \frac{2\pi}{L}n$$

$L = Na$ (atomok száma)

$N(k) = \frac{L}{2\pi} = \frac{a}{2\pi}N$ (állapotsűrűség)

$\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

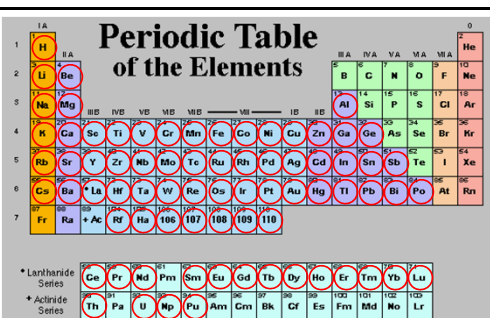
A Brillouin-zóna „térfogata” $\frac{2\pi}{a}$, azaz a Brillouin-zónában N db. k-állapot van, és 2N db. elektron számára van hely (spin ↑ és ↓).

1 dimenzió: atomonként páros számú elektron éppen betölt egy sávot, ezek félvezetők/szigetelők lesznek.

A valóságban sokkal több fém van, az egy-dimenziós modell túlságosan egyszerűsít.

3 dimenzió:
a Fermi felület és a Brillouin zóna eltérő geometria alakzat!

(1d.-ben mindkét “felület” csak 2 pontból áll)



Periodic Table of the Elements

* Lanthanide Series
* Actinide Series

Fémek – szigetelők (2-dimenziós modell)

A Brillouin zóna területe $\frac{4\pi^2}{a^2}$

azaz az állapotsűrűség (a spin szabadsági fokokat figyelembe véve) $\frac{a^2}{4\pi^2} 2N$

Egy-vegyértékű elemek: $k_{F1} = \frac{\sqrt{2\pi}}{a}$

$\pi k_{F1}^2 \times \frac{a^2}{2\pi^2} N = N$

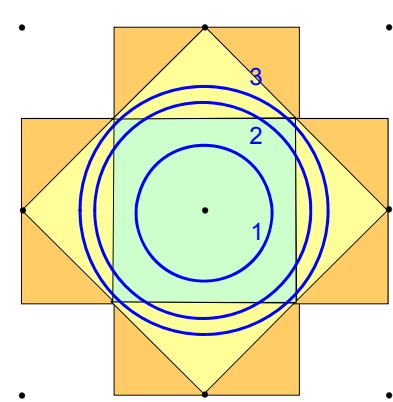
Két-vegyértékű elemek: $k_{F2} = \frac{\sqrt{4\pi}}{a}$

$\pi k_{F2}^2 \times \frac{a^2}{2\pi^2} N = 2N$

Három-vegyértékű elemek: $k_{F3} = \frac{\sqrt{6\pi}}{a}$

$\pi k_{F3}^2 \times \frac{a^2}{2\pi^2} N = 3N$

A 2-dimenziós négyzettrács Brillouin-zónája:



A 2 és 3 vegyértékű elemek Fermi-energiával rendelkező elektronjai több Brillouin-zónában oszlanak el, a Fermi-felület metszi a zónahatárokat → figyelembe kell venni a kristály periódikus potenciáljának hatását

A Fermi felület torzulása a zónahatáron (közel szabad elektron modell)

A Brillouin-zóna határához közel (tükörsík)

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \cong \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

A degenerált perturbációszámítás eredménye:

$$\varepsilon^\pm = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_k^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0 \pm \sqrt{(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0)^2 + 4U^2(\mathbf{G})} \right\}$$

ahol $\varepsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$. Ennek deriválásával:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \left(\mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{G} \right)$$

A zónahatáron $\mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{G}$ párhuzamos a zónahatár síkjával
tehát az állandó energiájú felületek merőlegesek a zónahatárra!

A réz Fermi-felülete

Fermi-felületek

K **Li** **Ag** **Cu**

A réz sávszerkezete

s - kvadratikusan diszperzió
d – keskeny nívók

D(ε)