

Temat 22. Gęstość stanów elektronowych.

Rozważmy próbkę w kształcie sześcianu o boku L i objętości V , która zawiera N elektronów. Wyznaczanie gęstości stanów elektronowych w sieci krystalicznej przebiega podobnie do omówionej wcześniej w rozdziale 11.3. gęstości stanów fononowych. Według twierdzenia Blocha (Temat 17) funkcje własne $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hamiltonianu w polu idealnie periodycznej sieci krystalicznej można przedstawić w postaci

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (22.1)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest funkcją o okresowości sieci. Wektor \mathbf{k} przyjmuje N wartości, które można określić przyjmując periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad (22.2)$$

skąd wynika, że składowe k_i wektora \mathbf{k} mogą przybierać tylko wartości

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi n_i}{L}. \quad (22.3)$$

W przestrzeni \mathbf{k} przypada więc jedna dozwolona wartość \mathbf{k} na objętość $(2\pi/L)^3$. Stąd ilość stanów na jednostkę objętości

$$W(k) = \frac{1}{\Delta k^3} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3. \quad (22.4)$$

Celem dalszych przekształceń będzie znalezienie funkcji gęstości stanów elektronowych $N(\mathcal{E})$, zdefiniowanej jako liczba stanów przypadających na jednostkowy przedział energii wokół wartości \mathcal{E} . Liczbę stanów w przedziale energii $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$ w kryształ trójwymiarowym możemy powiązać z gęstością stanów w przestrzeni \mathbf{k} równaniem

$$N(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 2 \int_{\text{warstwa}} W(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} = 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{warstwa}} d^3 \mathbf{k}, \quad (22.5)$$

gdzie „2” oznacza dwa możliwe spiny elektronu odpowiadające tej samej energii \mathcal{E} . Całkowanie we wzorze (22.5) przebiega po objętości warstwy w przestrzeni \mathbf{k} , dla której energia elektronów zawiera się w przedziale $(\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E})$. Element objętości warstwy $d^3 \mathbf{k}$ możemy przedstawić jako walec o podstawie $dS_{\mathcal{E}}$ i wysokości dk_{\perp} , która jest odległością pomiędzy powierzchniami o stałych energiach \mathcal{E} oraz $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$,

$$d^3 \mathbf{k} = dS_{\mathcal{E}} dk_{\perp}. \quad (22.6)$$

Odległość dk_{\perp} jest mierzona w kierunku prostopadłym do powierzchni stałej energii, czyli w kierunku gradientu energii. Stąd

$$d\mathcal{E}(\mathbf{k}) = |\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})| dk_{\perp}. \quad (22.7)$$

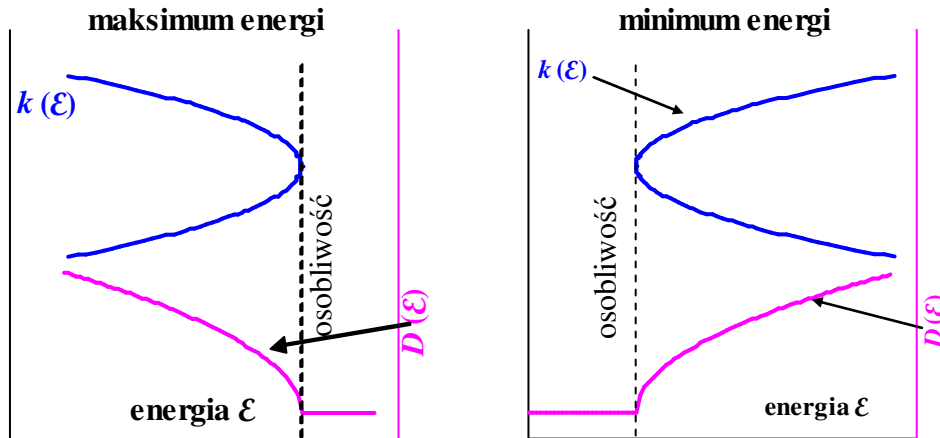
Po podstawieniu wzorów (22.6) i (22.7) do (22.5) i przeliczeniu $N(\mathcal{E})$ na gęstość $D(\mathcal{E})$ dla jednostkowej objętości otrzymujemy

$$D(\mathcal{E}) = \frac{N(\mathcal{E})}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\mathcal{E}(\mathbf{k})=\text{const.}} \frac{dS_{\mathcal{E}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})|}, \quad (22.8)$$

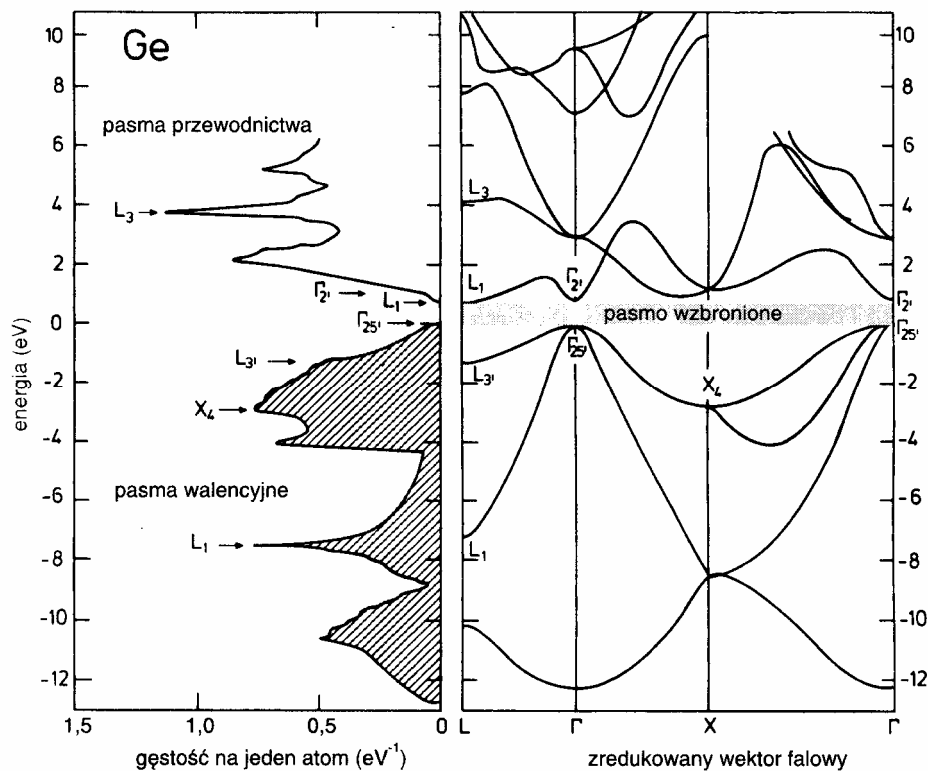
gdzie całkowanie odbywa się po powierzchni stałej energii w przestrzeni \mathbf{k} .

Ponieważ funkcja $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ jest funkcją okresową z okresem sieci odwrotnej, zatem w każdej komórce elementarnej muszą istnieć takie wartości \mathbf{k} , dla których $|\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})| = 0$. Funkcja podcałkowa we wzorze (22.8) ma w takich punktach osobliwości zwane *osobliwościami van Hove'a*. Można jednak udowodnić, że w przypadku trójwymiarowym osobliwości te są całkowalne i funkcja $D(\mathcal{E})$ przyjmuje skończone wartości.

Wartościom \mathbf{k} , dla których $|\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})| = 0$ odpowiadają nieciągłości pochodnej $dD(\mathcal{E})/d\mathcal{E}$ (rys. 22.1). Takie punkty osobliwe występujące na otrzymanych eksperymentalnie widmach gęstości elektronowej $D(\mathcal{E})$ (np. metodą spektroskopii fotoelektronowej) można powiązać z ekstremami i punktami siodłowymi na wykresie struktury pasmowej $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. Przykładowe wyniki dla germanu przedstawiono na rys. 22.2.



Rys. 22.1. Kształty krzywej gęstości stanów $D(\mathcal{E})$ w sąsiedztwie minimum i maksimum energii \mathcal{E} w paśmie w przypadku kryształu trójwymiarowego.



Rys. 22.2. Doświadczalna gęstość stanów elektronowych w germanie (po lewej) i odpowiadająca jej teoretyczna struktura pasmowa $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ wzdłuż kierunków wysokiej symetrii. Widać, że można powiązać punkty osobliwe oznaczone na obu wykresach. Symbole: Γ – środek 1-jej strefy Brillouina, L i X – punkty na granicy strefy w różnych kierunkach wysokiej symetrii [4].

Dla niezbyt dużych wartości $|\mathbf{k}|$ i masy efektywnej elektronu niezależnej od kierunku w przestrzeni \mathbf{k} możemy zastosować przybliżenie paraboliczne (19.10). Jeżeli ekstremum pasma przypada dla $\mathbf{k} = 0$, to energia elektronu

$$\mathcal{E}_e(k) = \mathcal{E}_{0e} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (22.9)$$

gdzie w przypadku elektronów w paśmie przewodnictwa \mathcal{E}_{0e} oznacza energię na dnie pasma. Stąd i ze wzoru (22.8) otrzymujemy

$$D_e(\mathcal{E}) = \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{\frac{d\mathcal{E}}{dk}} \int_{\mathbf{k}=\text{const.}} dS_{\mathcal{E}} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k}{m_e^*}} 4\pi k^2 = \frac{m_e^*}{\pi^2 \hbar^2} k, \quad (22.10)$$

gdzie k przedstawimy jako funkcję \mathcal{E} wykorzystując wzór (22.9)

$$k = \frac{\sqrt{2m_e^*(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e})}}{\hbar}. \quad (22.11)$$

Po podstawieniu wzoru (22.11) do (22.10) otrzymujemy gęstość stanów w paśmie przewodnictwa

$$D_e(\mathcal{E}) = \frac{m_e^*}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^*(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{0e})}. \quad (22.12)$$

Analogicznie, w przypadku dziur w paśmie walencyjnym ich energię w przybliżeniu parabolicznym możemy zapisać

$$\mathcal{E}_h(k) = \mathcal{E}_{0h} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \quad (22.13)$$

gdzie \mathcal{E}_{0h} oznacza energię na wierzchołku pasma walencyjnego.

Postępując podobnie jak w przypadku elektronów możemy znaleźć gęstość stanów dziurowych w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego

$$D_h(\mathcal{E}) = \frac{N_h(\mathcal{E})}{V} = \frac{m_h^*}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_h^*(\mathcal{E}_{0h} - \mathcal{E})}. \quad (22.14)$$