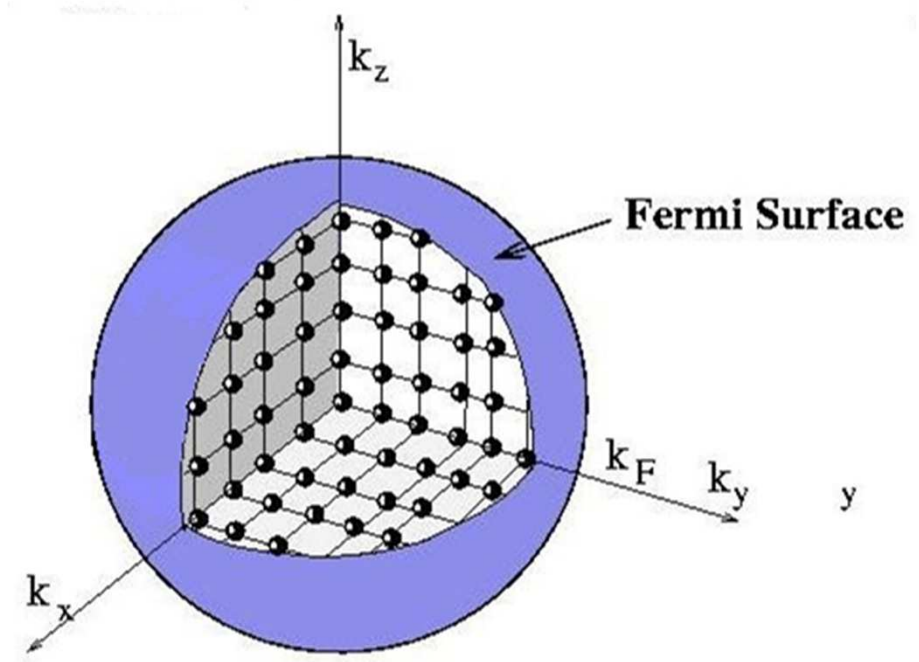
MŰEGYETEM 1782

Modern fizika vegyészmérnököknek

7. óra: Sávelmélet: Bloch-tétel, fémek - vezetők - félvezetők

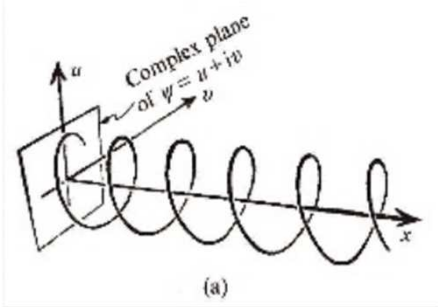
Budapest, 2023. november 8.

Sommerfeld-modell: fém = dobozba zárt sok elektron, Fermi-gömb



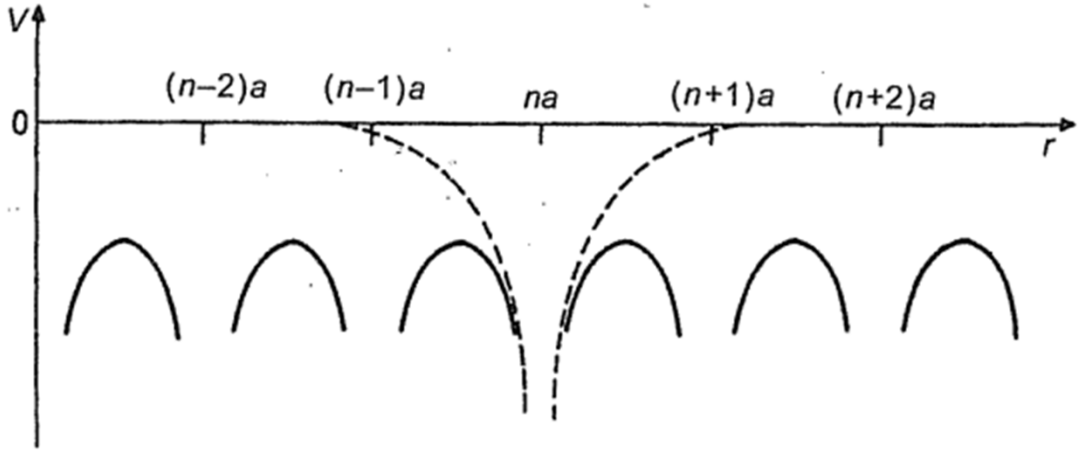
$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\sqrt[3]{\left(3\pi^2 n\right)^2}$$



A Sommerfeld-modell sok mindent megoldott, de nem magyarázta meg a pozitív töltéshordozókat. Meg azt sem, hogy lesz valami fém/szigetelő.

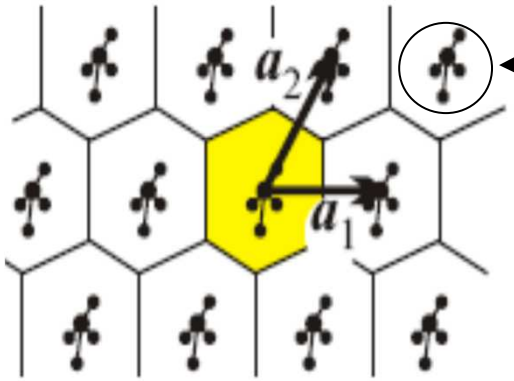
Sávelmélet
fém = sok elektron, amelyek az atomtörzsek között kvantumosan ugrálnak



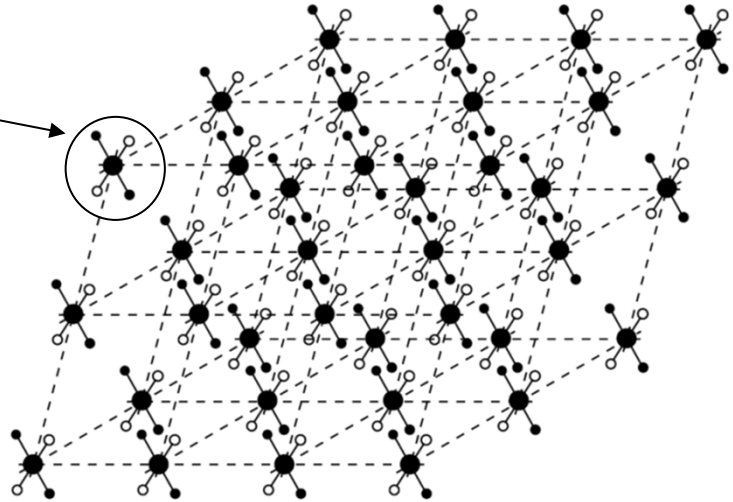
Kristályszerkezet

Eltolási szimmetria (invariancia) → hosszútávú rend

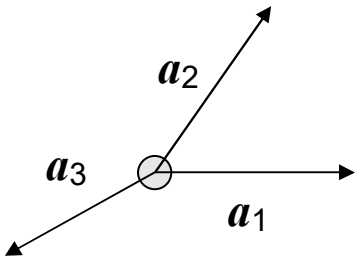
Kristályrács: Egy elemi geometriai objektum ismétlődő eltolásával megkapható



bázis (dekoráció)



Elemi (primitív) eltolásvektorok



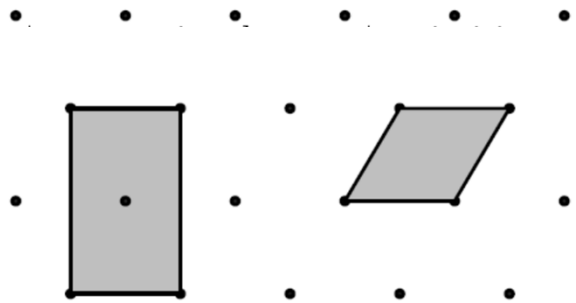
Pontrács (Bravais-rács)

$$\vec{R}_i = i_1 \vec{a}_1 + i_2 \vec{a}_2 + i_3 \vec{a}_3$$
$$(i_1, i_2, i_3 \in \mathbb{Z})$$

Auguste Bravais
(1811-1863)

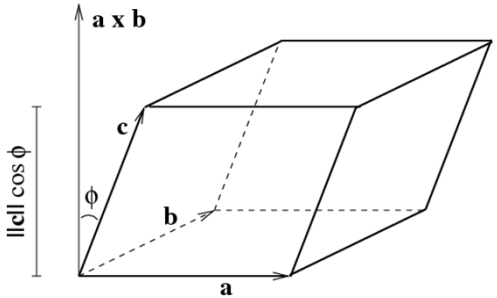
Elemi cella: Az a térfogatelem, amely periodikus eltolásával a teljes tér lefedhető

Az elemi cella megválasztása nem egyértelmű:



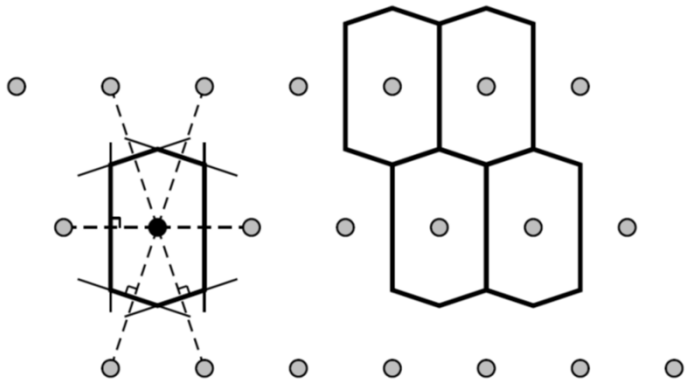
Primitív elemi cella: A legkisebb elemi cella ↔ egy rácspontot tartalmaz

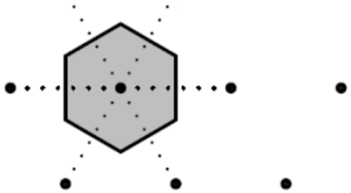
térfogata:



$$V_0 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)\,\vec{a}_3$$

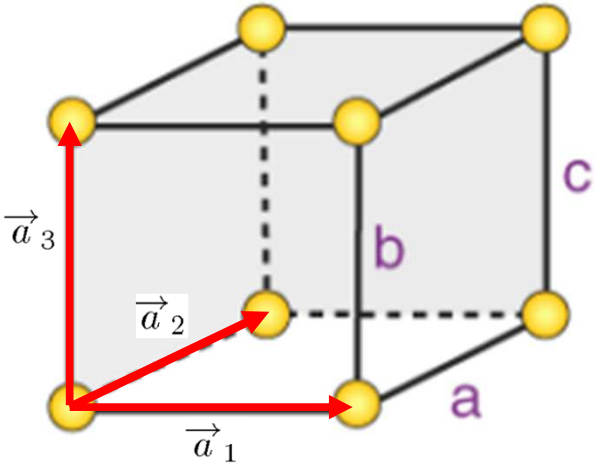
Wigner-Seitz cella (Voronoj-poliéder)





Egyszerű példák Bravais-rácsokra

Egyszerű köbös



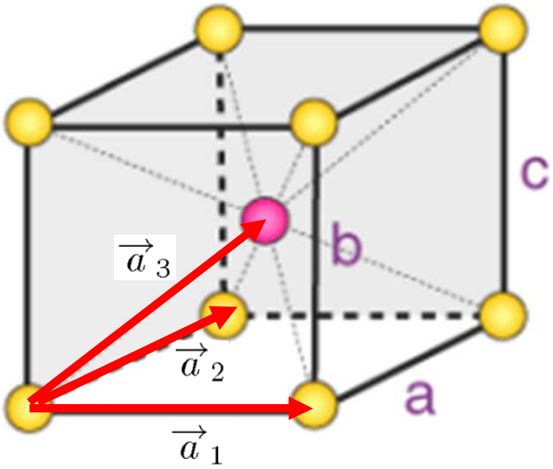
$$\vec{a}_1 = a(1,0,0)$$
$$\vec{a}_2 = a(0,1,0)$$
$$\vec{a}_3 = a(0,0,1)$$

$$V_0 = a^3$$

egy atom per kocka

Alig fordul elő: Po (Z=84)

Tércentrált köbös



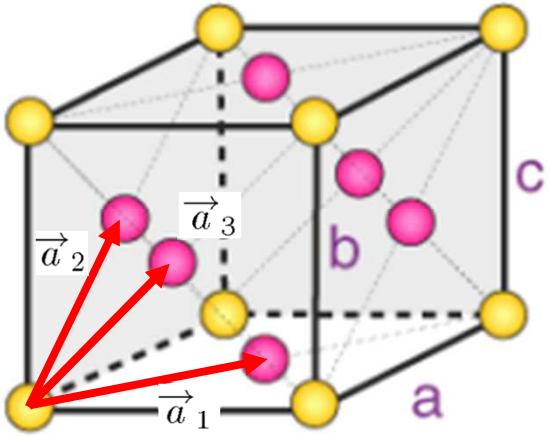
$$\vec{a}_1 = a(1,0,0)$$
$$\vec{a}_2 = a(0,1,0)$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,1)$$

$$V_0 = \frac{a^3}{2}$$

két atom per kocka

Alkálifémek, Cr, Fe,
Mo, Nb, Ta, V, W

Lapcentrált köbös



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1,1,0)$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(0,1,1)$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,0,1)$$

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \frac{a^2}{4}(1,-1,1)$$

$$V_0 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)\,\vec{a}_3 = \frac{a^3}{4}$$

négy atom per kocka

Cu, Ag, Au, Co, Sr, Al,
Ni, Ir, Pt, Rh, Pd

Reciprokrács (mindenfajta Bravais-rácsra)

primitív vektorok $\boxed{\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\,\delta_{ij}}$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_0}\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \qquad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_0}\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \qquad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_0}\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

reciprokrács vektorai $\boxed{\vec{G}_h = h_1\,\vec{b}_1 + h_2\,\vec{b}_2 + h_3\,\vec{b}_3}$ $\quad (h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z})$

$$\boxed{\vec{G}_h \cdot \vec{R}_i = 2\pi\, m \qquad (m \in \mathbb{Z})} \quad \Rightarrow \quad e^{i\,\vec{G}_h \cdot \vec{R}_i} = 1$$

reciprokrács elemi cellája, Wigner-Seitz cella → Brillouin-zóna térfogata $\boxed{V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_0}}$

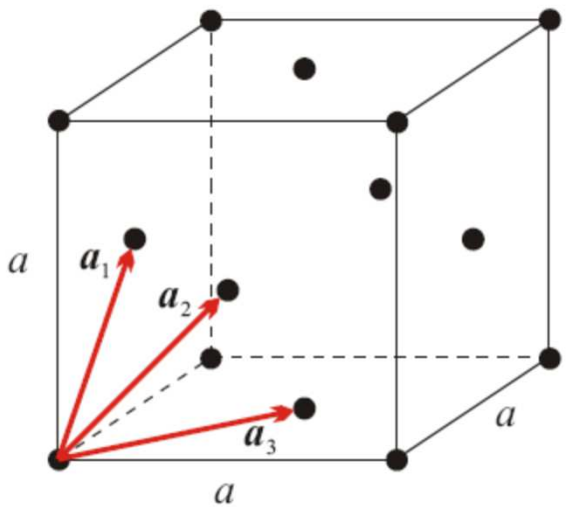
rácsperiódikus függvény $\boxed{F(\vec{r}) = F\left(\vec{r} + \vec{R}_i\right)}$ $\Rightarrow$ $\boxed{F(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_h} F_{\vec{G}_h}\, e^{i\,\vec{G}_h \cdot \vec{r}}}$

Példa: lapcentrált köbös kristály (face centered cubic, fcc)

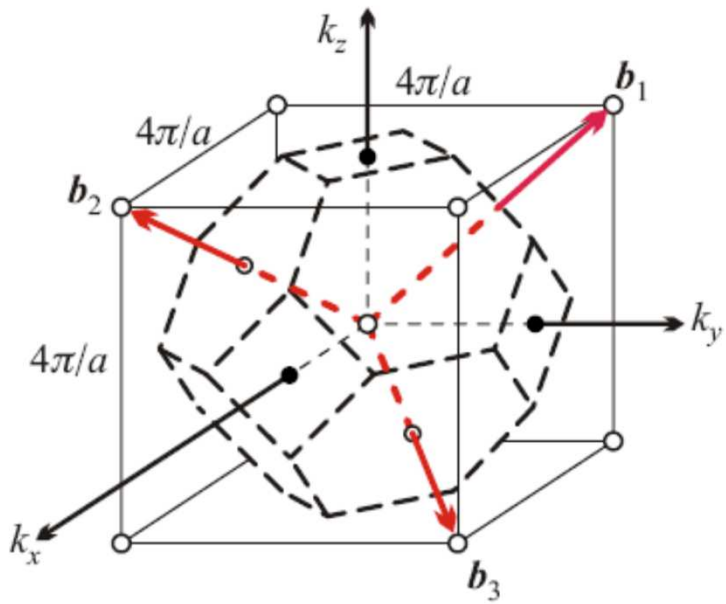
$$\vec{a}_1 = a(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \quad \vec{a}_2 = a(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad \vec{a}_3 = a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$$

valós rács



reciprokrács a Brillouin-zónával



tércentrált köbös rács (bcc)

Számolás

Egy kétdimenziós rácselemi rácsvektorai $\vec{a}_1 = a(1,0)$ és $\vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

Határozza meg az $\vec{R} = a\left(\frac{4+3\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}\right)$ rácsvektor $\vec{R} = i_1\vec{a}_1 + i_2\vec{a}_2$ felbontásában az i_1 és i_2 együtthatókat!

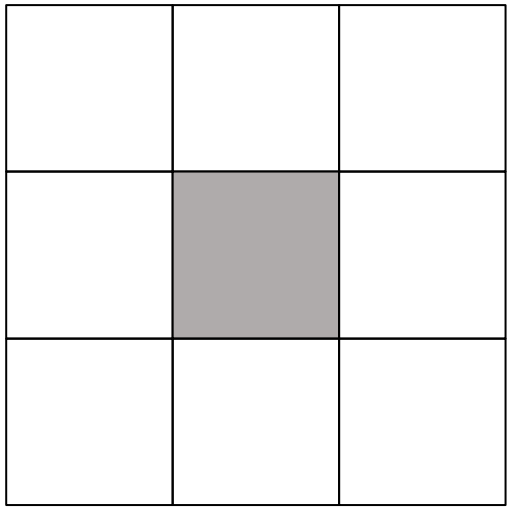
Mivel az $\vec{a}_1$ vektornak nincsen *y* komponense, $\vec{R}$ y komponense kizárólag $\vec{a}_2$-ből származik, ezért i_2=3.

Továbbá: $\vec{R} - i_2\vec{a}_2 = a(2,0) = 2\vec{a}_1$, tehát i_1=2.

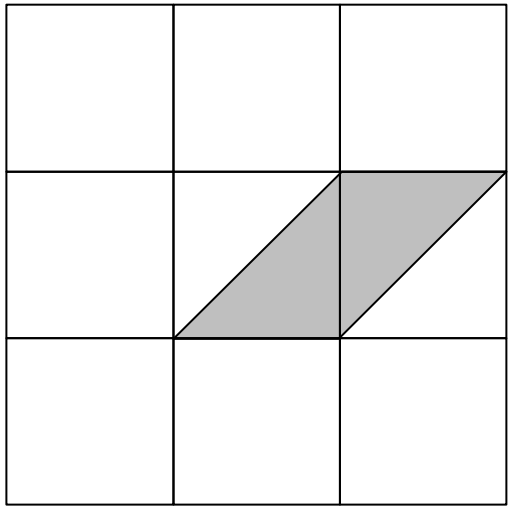
Tesztkérdés

Az alábbi kétdimenziós rácson melyik bejelölt tartomány nem primitív cella?

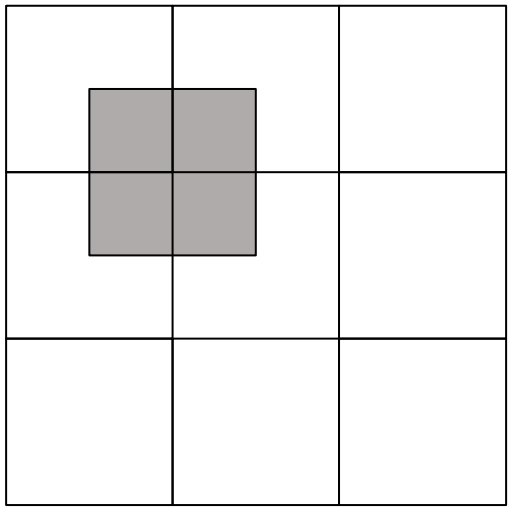
A)



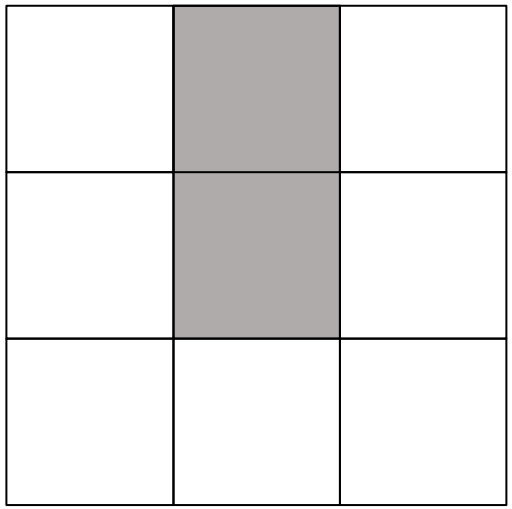
B)



C)



D)



Tesztkérdés

Egy kétdimenziós rács elemi eltolásvektorai $\vec{a}_1 = a(1,0) \quad \vec{a}_2 = b(0,1)$.
Adja meg a reciprokrács elemi eltolásvektorait?

A) $\vec{b}_1 = \frac{\pi}{a}(1,0) \quad \vec{b}_2 = \frac{\pi}{b}(0,1)$

B) $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}(1,-1)$

C) $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,1) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}(1,0)$

D) $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}(0,1)$

Számolás

Egy primitív téglatest rács rácsállandói a = 0.2 nm, b = 0.3 nm, c = 0.4 nm.
Mekkora a Brillouin-zóna térfogata?

A valós rács elemi cellája egy téglatest, melynek oldalhosszai 0.2, 0.3 és 0.4 nm.

A primitív elemi cella térfogata V_0=0.2∗0.3∗0.4 = 24 ∗ 10^{-3} nm^3.

A Brillouin-zóna térfogata $V_{BZ} = (2\pi)^3/V_0$ = 0.103 / nm^3

Elektronok állapotai periodikus potenciálban: Bloch tétel

Kristályrács

$$V(\vec{r}) = V\left(\vec{r} + \vec{R}_n\right) \quad \text{és} \quad \varrho(\vec{r}) = \varrho\left(\vec{r} + \vec{R}_n\right) \Rightarrow \boxed{\left|\psi_i(\vec{r})\right|^2 = \left|\psi_i\left(\vec{r} + \vec{R}_n\right)\right|^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi_i\left(\vec{r} + \vec{R}_n\right) = c_{\vec{R}_n}\, \psi_i(\vec{r})} \quad \text{ahol} \quad c_{\vec{R}_n} \in \mathbb{C} \quad \left|c_{\vec{R}_n}\right| = 1$$

Rácsvektor felbontása: $\vec{R}_n = \sum_{j=1}^{3} n_j \vec{a}_j \Rightarrow \boxed{c_{\vec{R}_n} = \left[c_{\vec{a}_1}\right]^{n_1} \left[c_{\vec{a}_2}\right]^{n_2} \left[c_{\vec{a}_3}\right]^{n_3}}$

Born-Kármán határfeltétel: $M = M_1 M_2 M_3 \Rightarrow \boxed{\psi_i\left(\vec{r} + M_j \vec{a}_j\right) = \psi_i(\vec{r}) \quad (j = 1, 2, 3)}$

(*M*: elemi cellák száma a kristályban)

$$\Rightarrow \left[c_{\vec{a}_j}\right]^{M_j} = 1 \Rightarrow c_{\vec{a}_j} = e^{i2\pi m_j / M_j} \quad (1 \le m_j \le M_j)$$

Brillouin-zóna: $\vec{k} \in \Omega_{BZ} \quad \vec{k} \equiv \sum_{j=1}^{3} \frac{m_j}{M_j} \vec{b}_j \Rightarrow c_{\vec{a}_j} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_j} \Rightarrow c_{\vec{R}_n} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$

Bloch-tétel $\boxed{\psi_{i,\vec{k}}\left(\vec{r} + \vec{R}_n\right) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\, \psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})}$

A Bloch-tétel szerint a periodikus potenciálban az elektronok energiasajátállapotai periodikusan modulált síkhullámok

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_i) = e^{i\vec{k}\vec{R}_i}\,\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

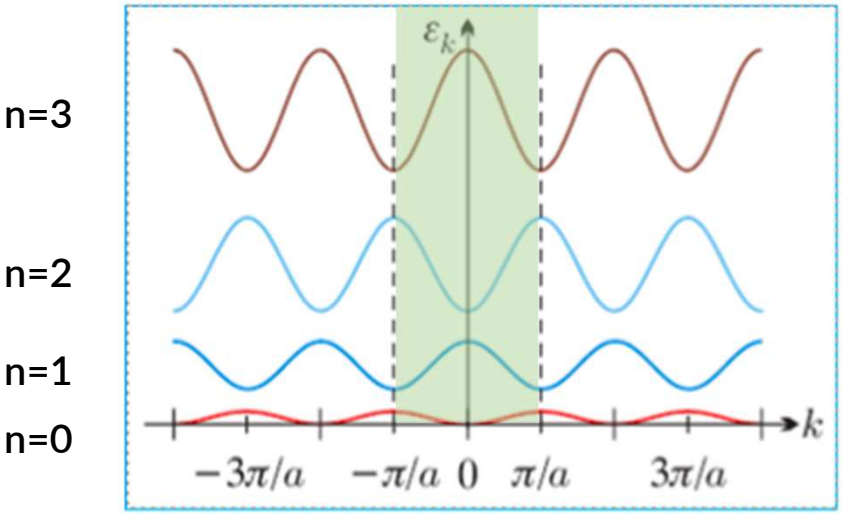
$$\boxed{\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\,u_{n,\vec{k}}(\vec{r})} \qquad \boxed{u_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_i) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})}$$

$$\left(\frac{(\vec{p}+\hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r})\right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\,u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Egy-egy sávban az energiasajátállapotok síkhullám-szerűek

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad E_n(\vec{k})$$

n-edik sáv: $E_n(k)$ folytonos függvény



hullámszámvektor – folytonos lehetne,
de N atomból álló kristályban N megengedett érték
(egyenletesen mintavételezve).

minden sáv 2N állapotból áll, a 2-es a kétféle spin miatt van

Elektron sebessége = csoportsebesség: $v = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}$

sebesség hogyan függ az impulzustól? → effektív tömeg

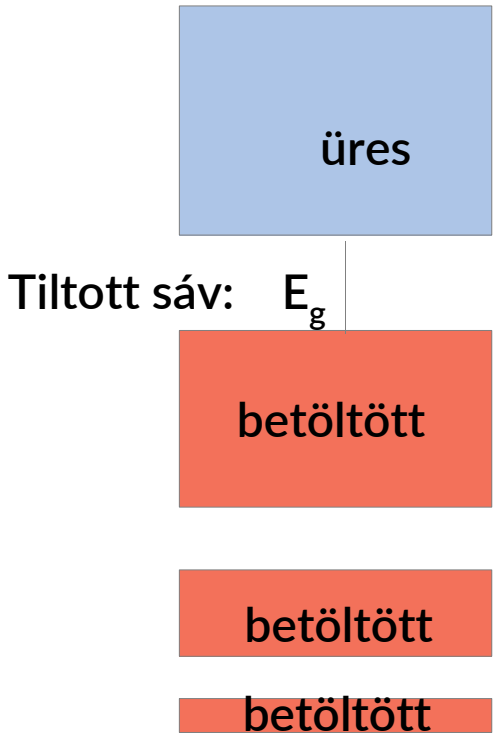
$$m^*_{n,\vec{k}} = \hbar^2 \left[\frac{d^2E}{dk^2}\right]^{-1}$$

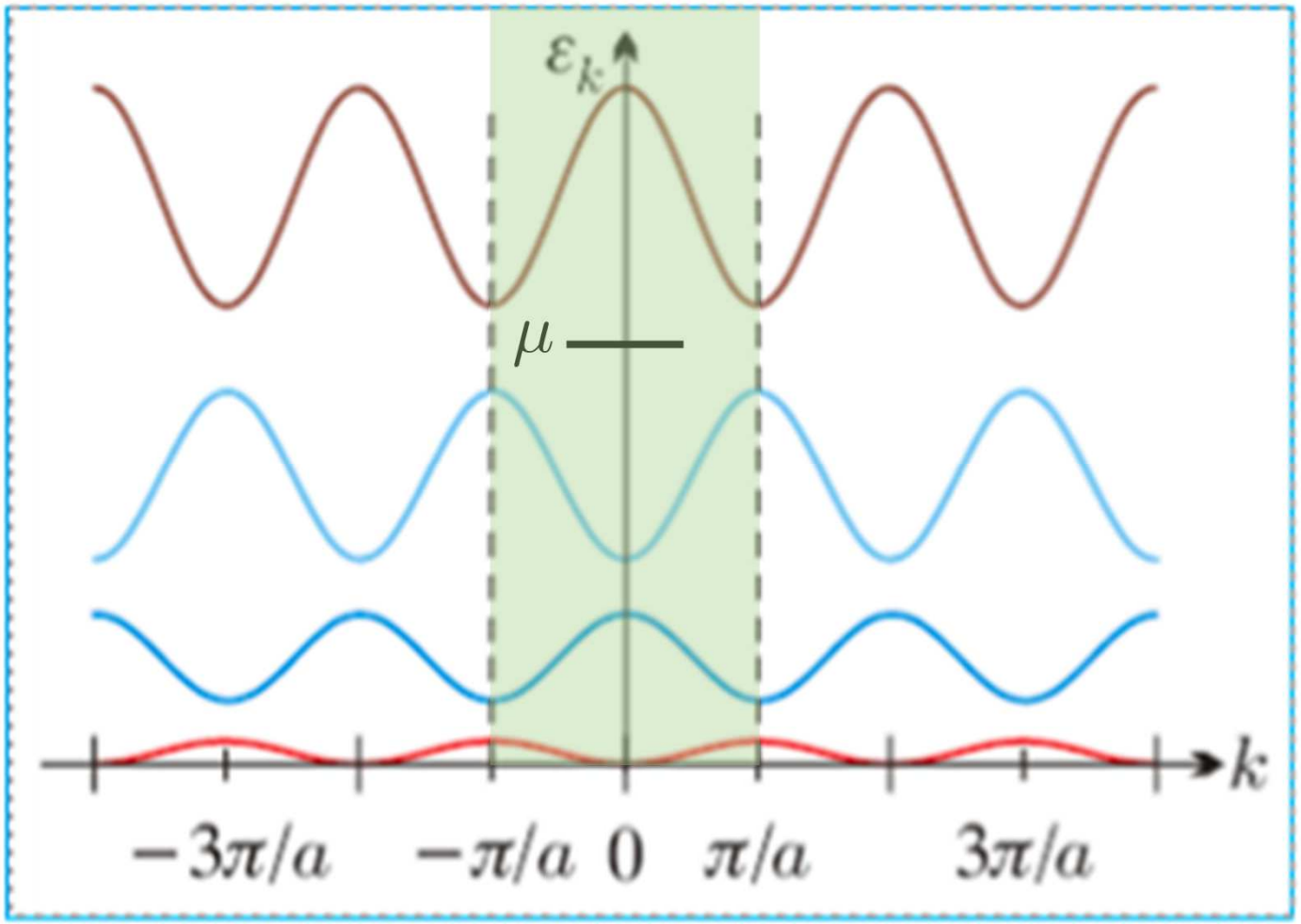
lapos sáv
→ nagy effektív tömeg,
nehezen mozgatható elektronok

sáv tetején tömeg negatívnak adódna
→ áttérünk lyukakra elektronok helyett

Szigetelőknél teljesen betöltött és teljesen üres sávok vannak csak, a kettő között tiltott sáv

6 elektron atomonként

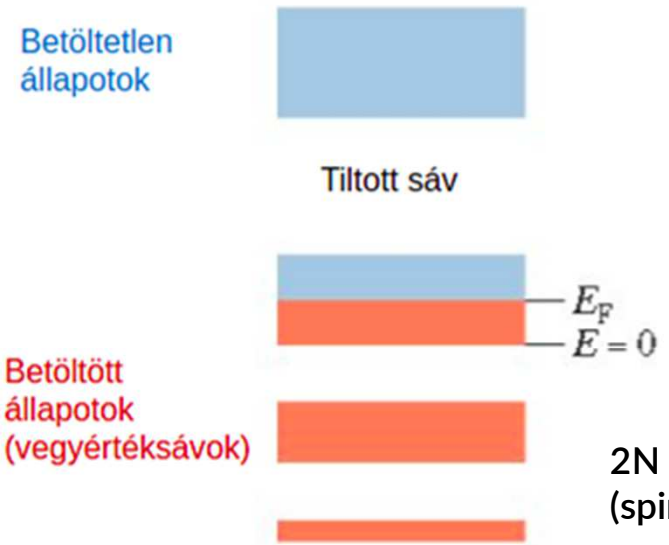




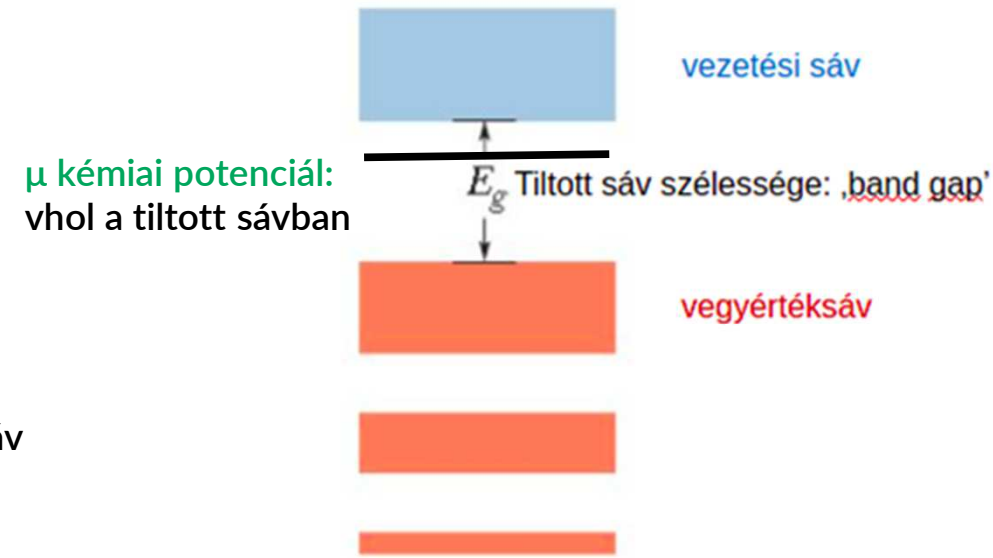
Na de hol van a kémiai potenciál? Ezt úgy kell meghatározni, hogy az összes elektron bekerüljön a rendszerbe

5 vegyértékű atomokból kristály: 3. sáv félig töltött → fém

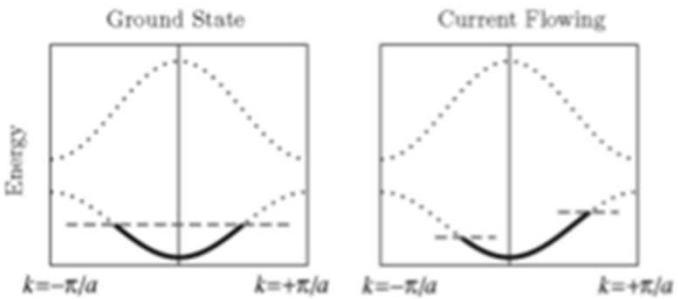
6 vegyértékű atomokból kristály: teljesen töltött és üres sávok között tiltott sáv → szigetelő



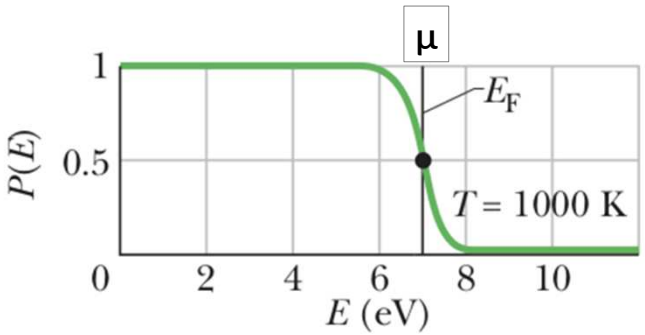
2N állapot / sáv
(spin miatt 2)



Jó elektromos vezetők!



Nem vezetik az áramot!



A Bloch-tétel szerint a periodikus potenciálban az elektronok energiasajátállapotai periodikusan modulált síkhullámok

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_i) = e^{i\vec{k}\vec{R}_i}\,\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\,u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad u_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_i) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

ekvivalens azzal, hogy az atomrácsra lokalizált hullámfüggvényekből “rakjuk ki” a síkhullámot:

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

A fémek sávjai sokszor könnyen követhetően következnek az atomi energiaszintekből...

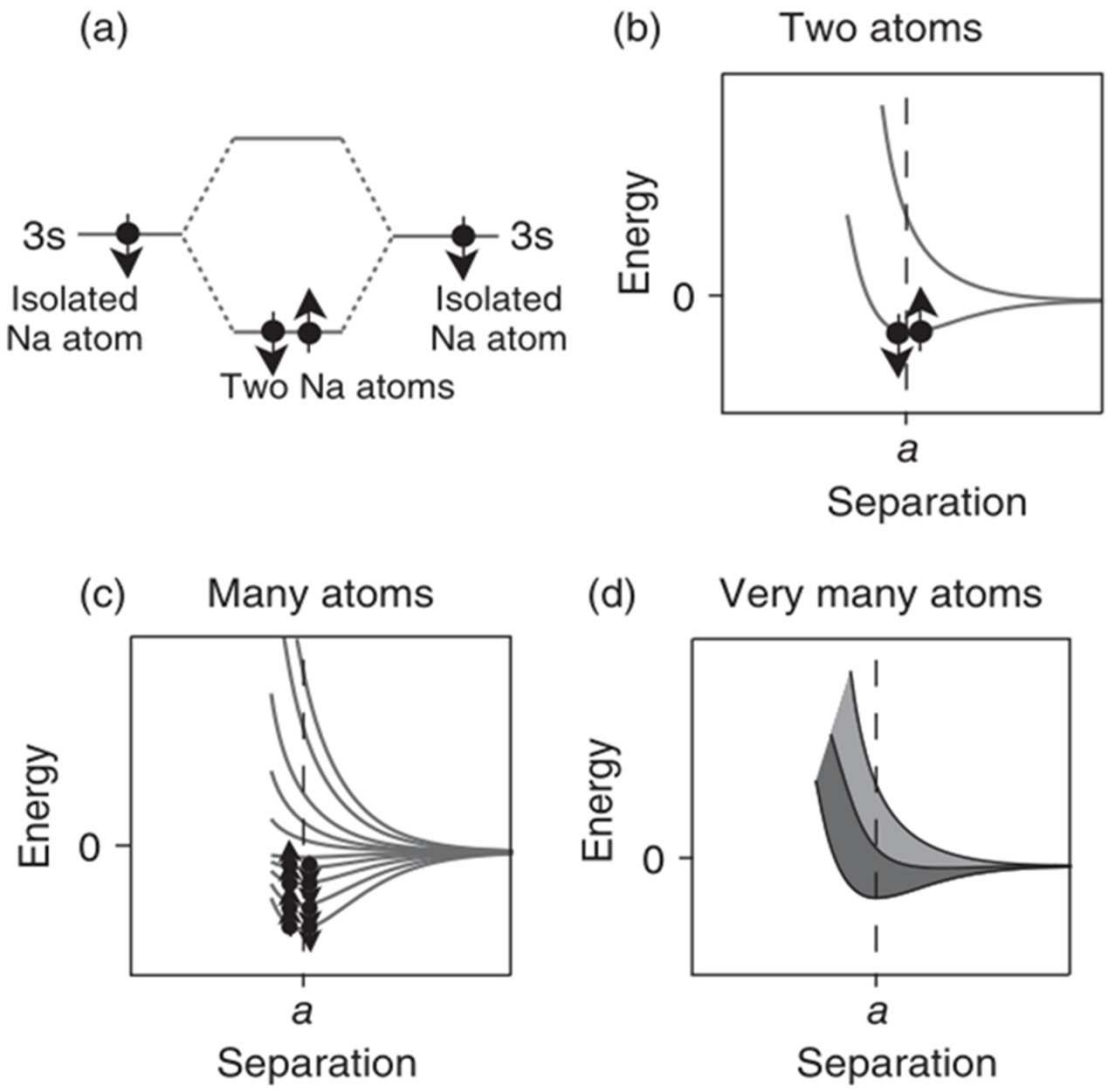
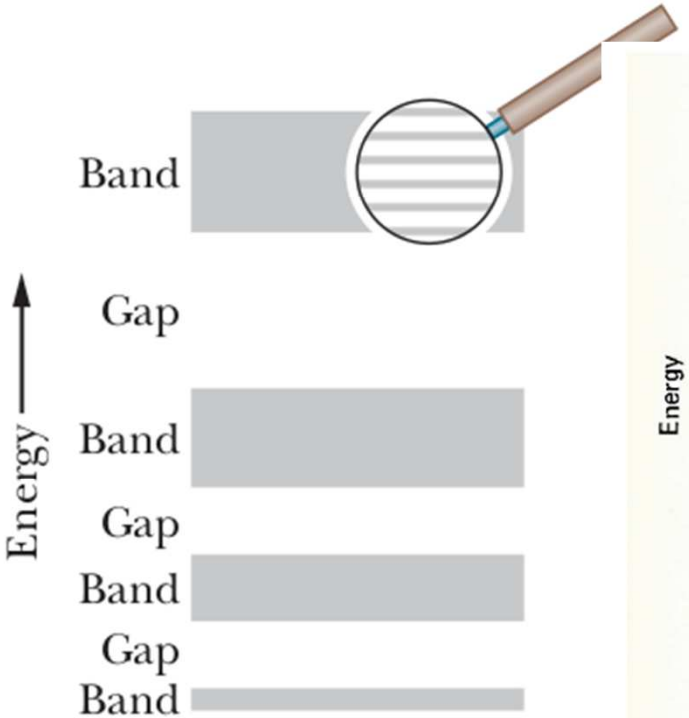
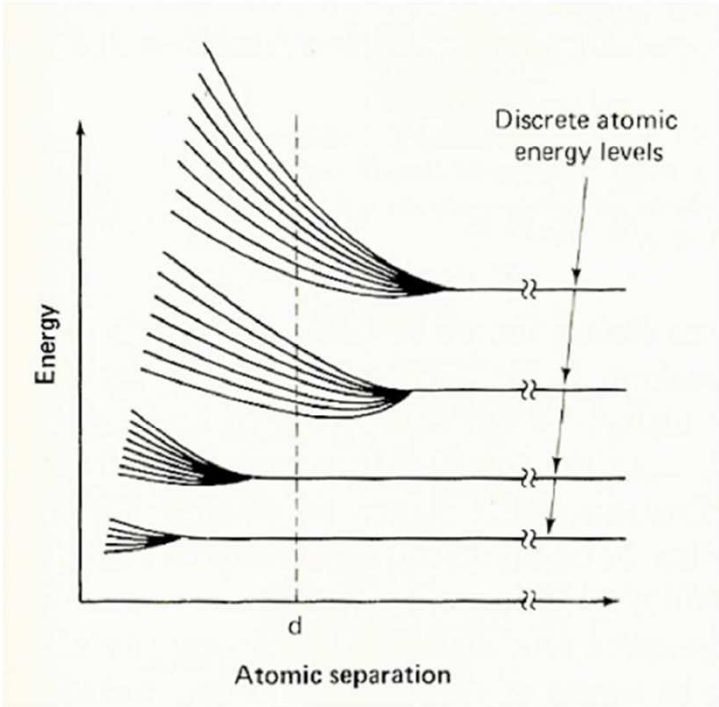
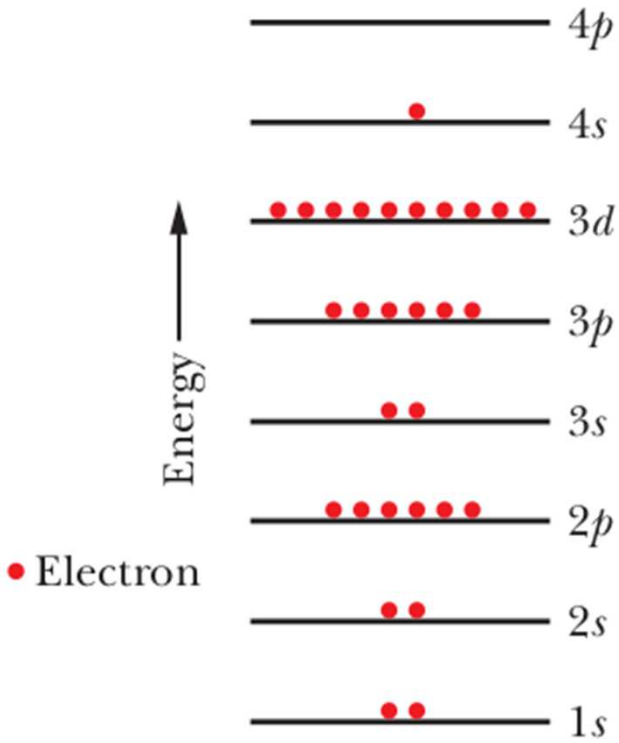


Figure 6.1 The formation of energy bands in solids. (a) Bonding and antibonding energy levels and their occupation for a molecule constructed from two Na atoms. The black dots and arrows symbolize the electrons with their spin. (b) The molecule's energy levels as a function of interatomic separation. (c) The energy levels for a cluster of many Na atoms as a function of their separation. (d) For very many atoms, there is a quasi-continuum between the lowest and highest energy levels. This energy band is half-filled with electrons (dark area) and half-empty (bright area).

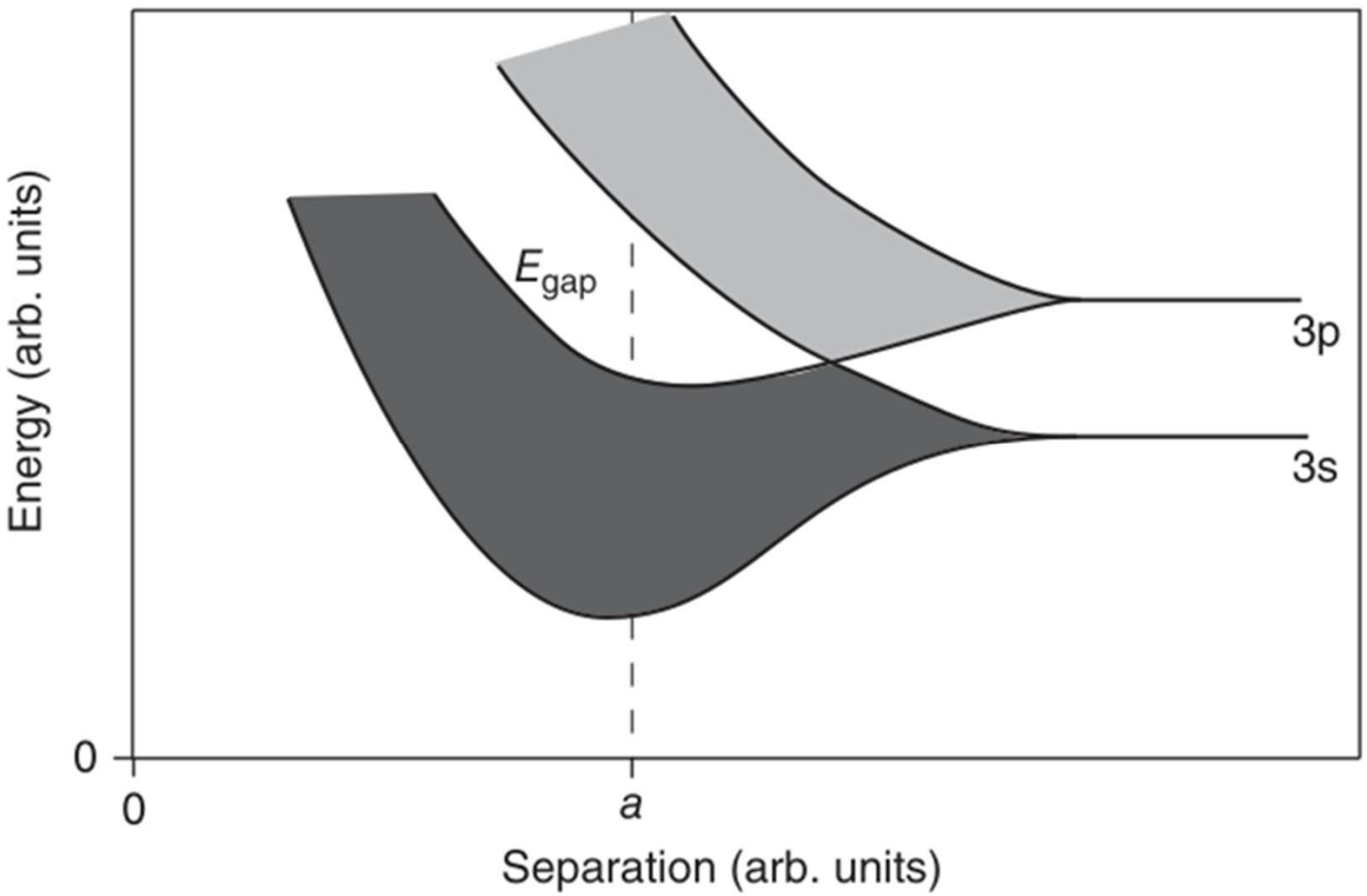
Szilárdtestben az elektronok energiaszintjei az állapotok térbeli átfedése miatt sávokká szélesednek



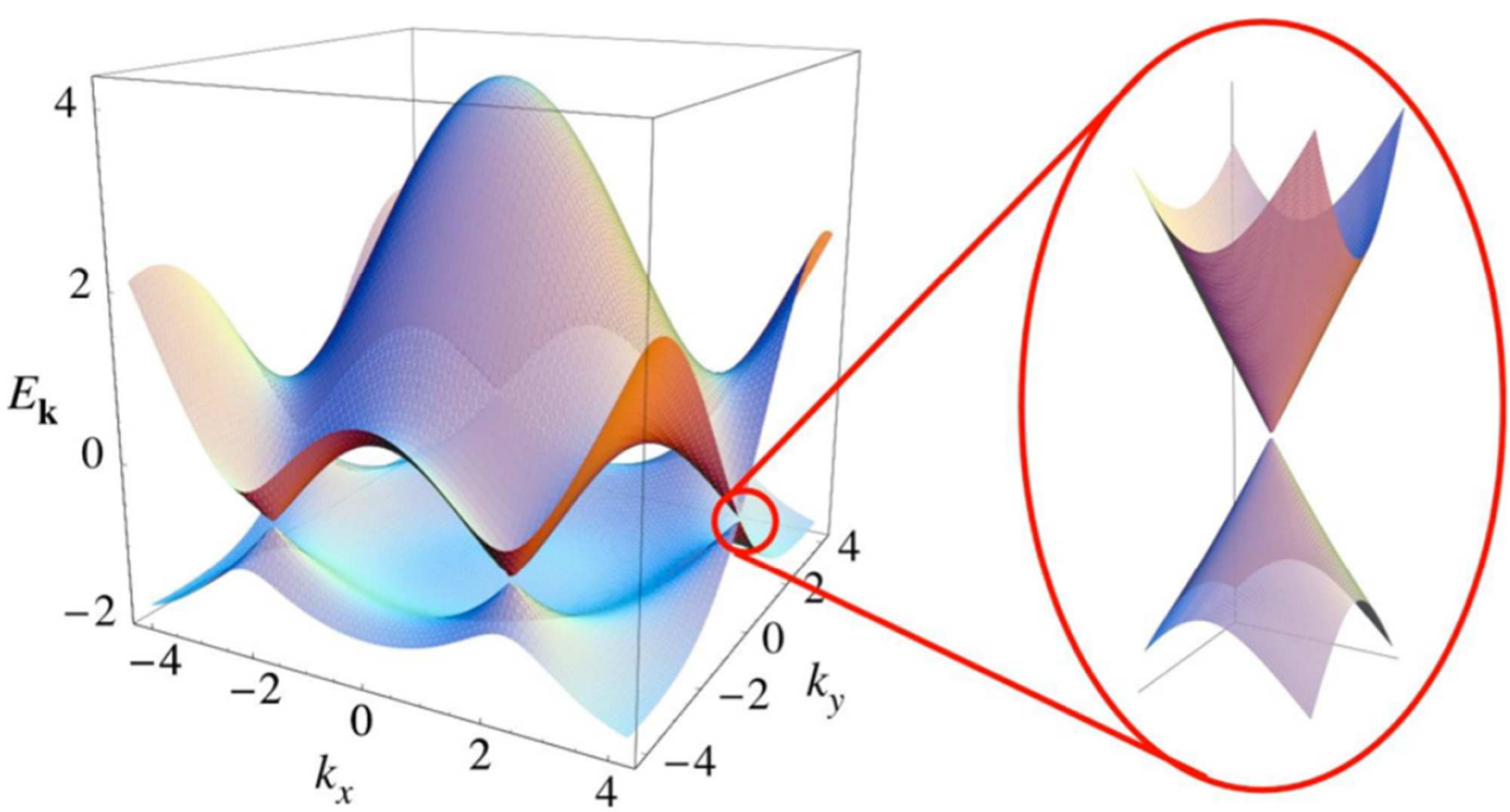




De az atomi állapotok átfedéséből létrejött sávok között tiltott sávok is megjelenhetnek



Kétdimenziós kristályra a diszperziós reláció ágai, a sávok, energiafelületek (pl. grafén)



Credit: A. H. Castro Neto *et al.* [2]

Háromdimenziós kristályra metszeteket szokás ábrázolni a diszperziós relációból

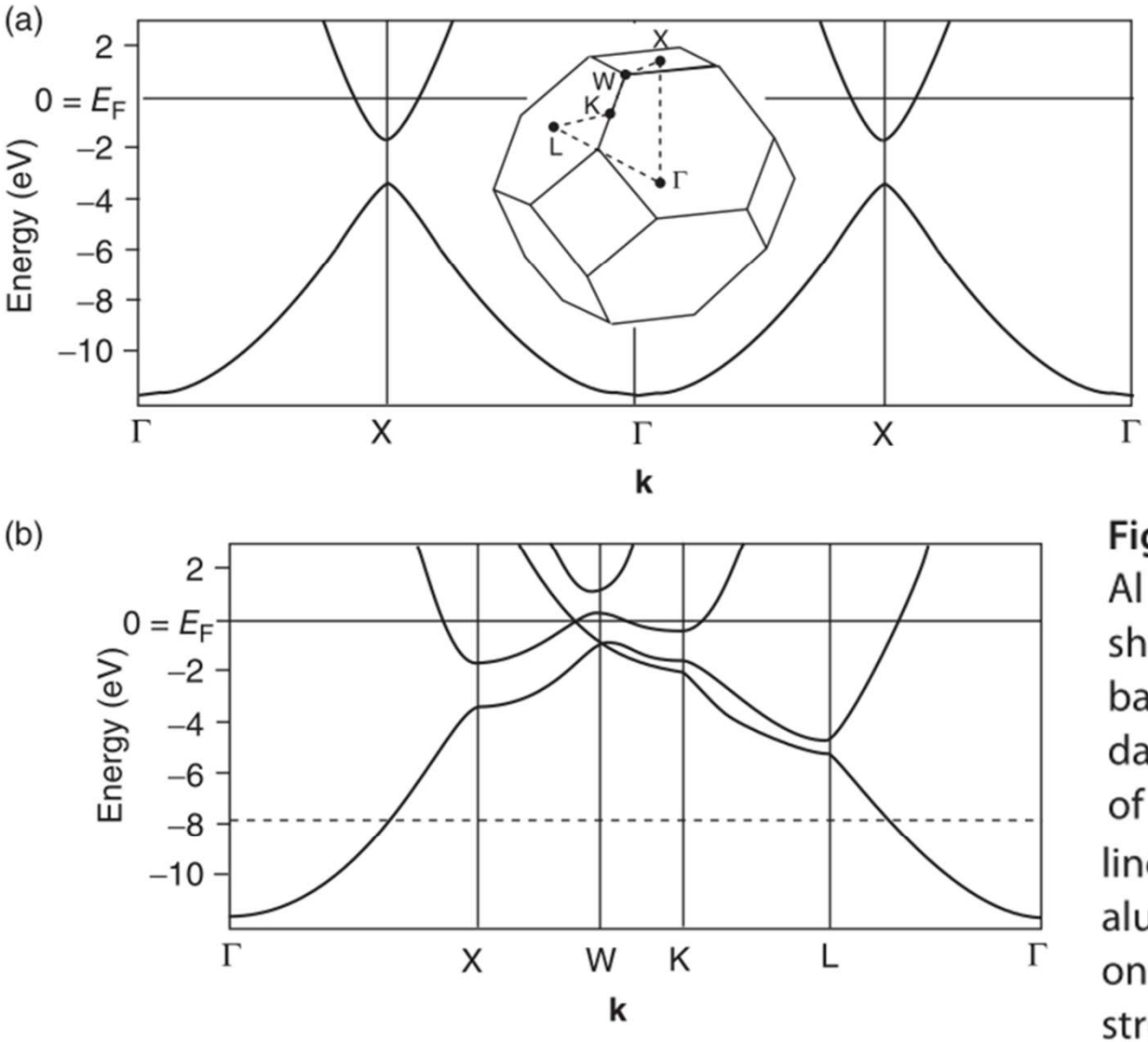


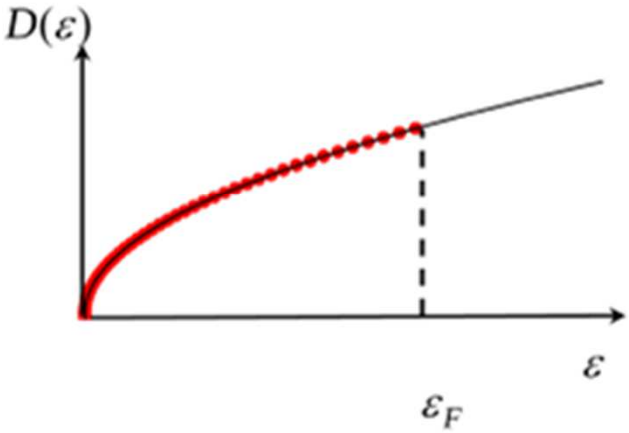
Figure 6.12 (a) Electronic energy bands in Al along the $\Gamma - X$ direction only. The inset shows the first Brillouin zone. (b) Energy bands in different directions given by the dashed path between high-symmetry points of the Brillouin zone. The horizontal dashed line represents the fictitious Fermi energy for aluminum with the same structure but only one valence electron instead of three. Band structure taken from Levinson, Greuter, and Plummer (1983).

Ismétlés: Sávok alján/tetején, ha jó közelítéssel parabolikus a diszperziós reláció, az állapotsűrűség három dimenzióban az energiával gyökösen nő

Állapotsűrűség

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = N(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = N(k)\cdot 4\pi k^2 dk$$

izotróp rendszer



$$D(\varepsilon) = 2\frac{V}{8\pi^3}4\pi k^2\left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)^{-1} =$$

$$= \frac{V}{\pi^2}\frac{m}{\hbar^2}k = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{\frac{2}{3}}\sqrt{\varepsilon}$$

$$D(\varepsilon_F) = 2\times 10^{23}\,\frac{\text{nívó}}{eV\text{mól}}$$

nívótávolság:

$$\approx 5\times 10^{-24}eV \approx 5\times 10^{-20}K$$

folytonos spektrum!

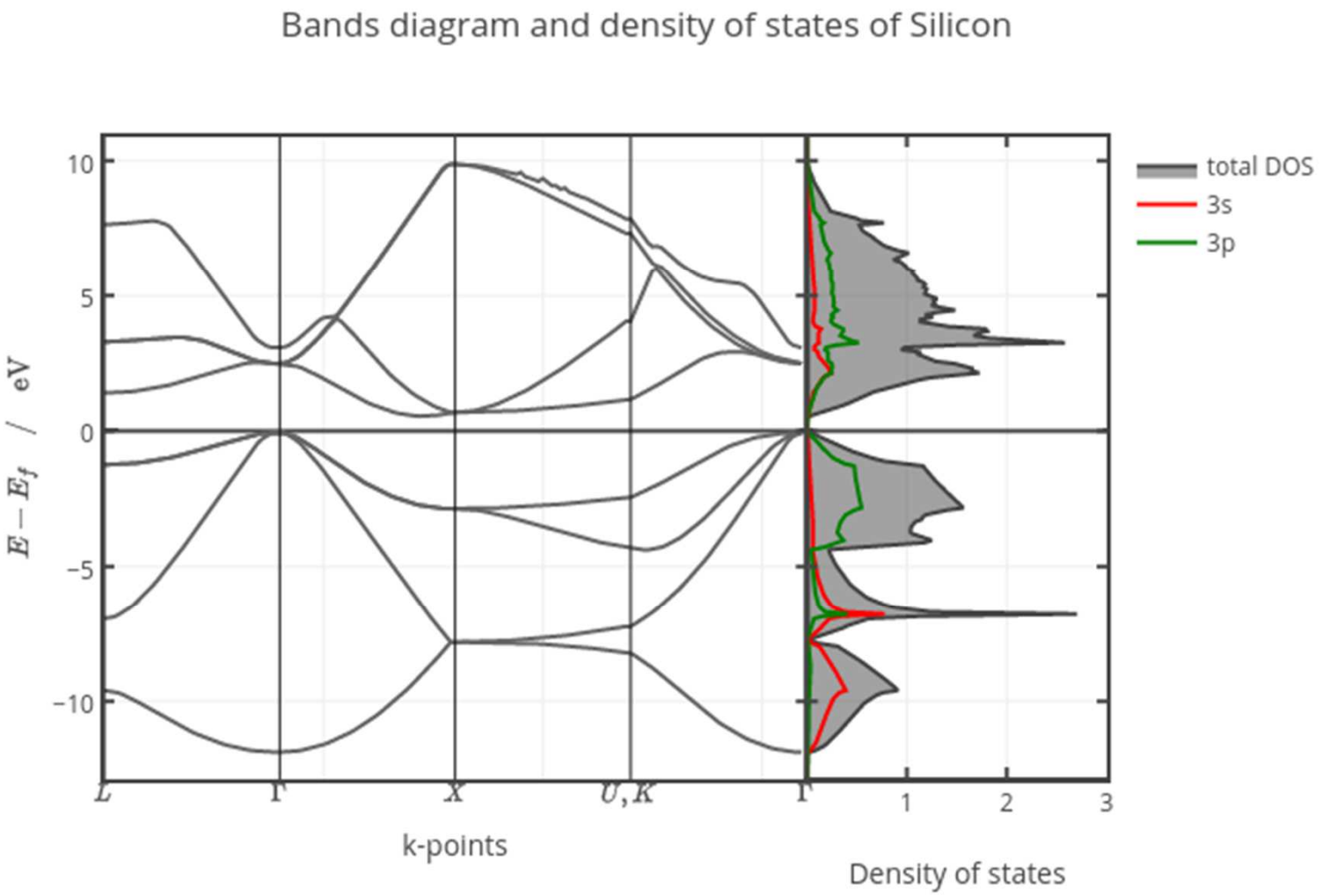
Állapotsűrűség általánosan

Egy sáv ekvienergiás felülete

$$S_n(\varepsilon) = \left\{\vec{k}\in \mathrm{BZ} : E_n(\vec{k}) = \varepsilon\right\}$$

$$\boxed{D_n(\varepsilon) = \frac{V_0}{4\pi^3}\int_{S_n(\varepsilon)}\frac{d^2k}{\left|\frac{dE_n(\vec{k})}{dk_\perp}\right|}}$$

Sávokban az állapotsűrűség mondja meg, hogy dE energiaablakba hány energiasajátállapot esik



Hőmérsékleti gerjesztések

Ha a hőmérsékletet növelem, egy szilárdtestbeli energiaszint betöltési valószínűsége hogyan változik?

A) nő

B) csökken

C) nő, vagy csökken, kb. attól függően, hogy a kémiai potenciál felett vagy alatt van

D) nem változik

Egy sávban lévő állapotok száma…

Egy kristályból veszek egy kockát. Ha a kocka élhosszát megkétszerezem, az egy-egy sávban lévő állapotok száma…

A) 8x nő

B) 8-adára csökken

C) Nem változik (a kocka “elég nagy”)

D) 8x, vagy 16x nő, attól függ, a sáv spindegenerált vagy sem.

Energiaszintek távolsága a sávban

Egy sávban a szomszédos energiaszintek energiakülönbsége mitől nem függ?

A) Milyen anyagot tekintünk

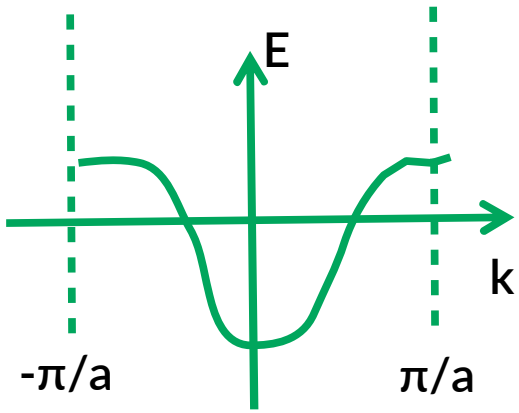
B) Mekkora a minta mérete

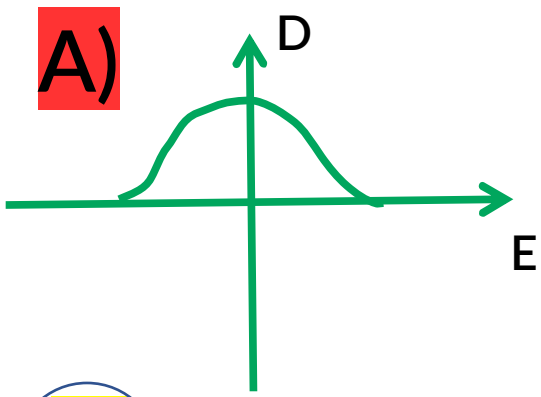
C) Mi a hőmérséklet

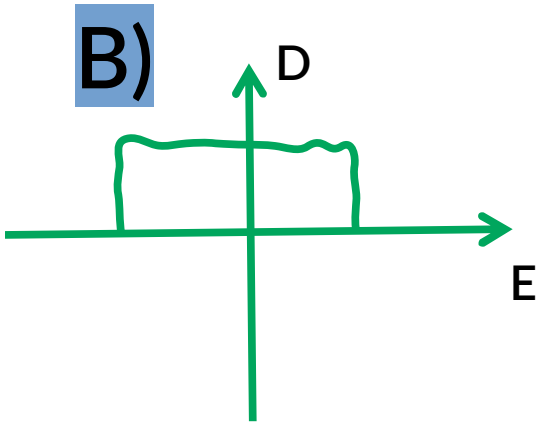
D) A sávon belül milyen energián nézzük

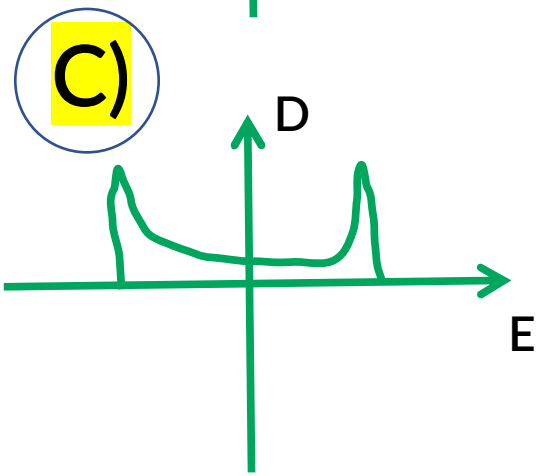
Melyik állapotsűrűség?

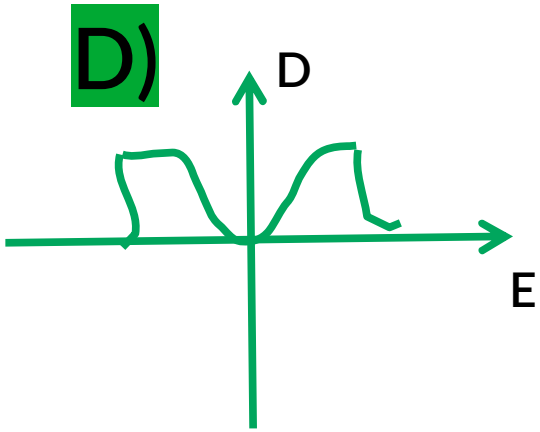
Az ábrázolt egydimenziós diszperziós relációhoz melyik állapotsűrűség-görbe tartozhat?











Állapotsűrűség

Minél nagyobb egy sáv szélessége, a sáv átlagos állapotsűrűsége $D(E)$ ...

A) Annál nagyobb

B) Annál kisebb

C) Független a sávszélességtől

D) Nem megválaszolható, mert a dE energiaablak nagyságától függ.

Sávszélesség és tipikus elektronsebesség

Minél nagyobb egy sáv szélessége, a sávot alkotó elektronállapotok tipikus sebessége...

A) Annál nagyobb

B) Annál kisebb

C) Független a sávszélességtől

D) A sávban lévő elektronok síkhullám állapotban vannak, ezért “sebességükről” nincs értelme beszélni