4. Elektronrörelse i periodiska system

Den joniska bakgrundspotentialen i en oändlig kristall är periodisk:

$$U(\vec{r}+\vec{R}) = U(\vec{r}),\ \vec{r}\epsilon\mathcal{B}$$

Här betecknar $\vec{R}$ en vektor i Bravaisgittret $\mathcal{B}$.

Potentialen är djup nära atomerna och svag mitt imellan dem:

För en periodisk potential gäller Bloch's teorem:

Egentillståndena för en elektron som beskrivs med en Hamiltonoperator, vars form är

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(\vec{r}),$$

där $U(\vec{r}) = U(\vec{R}+\vec{r})$ för alla $\vec{R}\epsilon\mathcal{B}$ har formen

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

där $u_{n\vec{k}}$ är en funktion med potentialens periodicitet:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}).$$

Av teoremet följer att

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

där $\vec{R}$ är en vektor i Bravaisgittret.

För att bevisa Bloch's teorem är det behändigt att definiera en translationsoperator $T_{\vec{R}}$:

$$T_{\vec{R}} f(\vec{r}) \equiv f(\vec{r} + \vec{R}).$$

Då Hamiltonoperatorn är periodisk gäller

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}} H(\vec{r})\psi(\vec{r}) &= H(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= H(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}) T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}). \end{aligned}$$

Härav följer att $T_{\vec{R}}$ och H kommenterar för alla $\vec{R} \epsilon \mathcal{B}$:

$$T_{\vec{R}} H = H T_{\vec{R}}$$

Vidare gäller att

$$T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} \psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}'),$$

och därigenom att

$$T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} = T_{\vec{R} + \vec{R}'}$$

För ett energiegentillstånd gäller

$$H\psi = \varepsilon\psi,$$

och då $[T_{\vec{R}}, H] = 0$ att

$$T_{\vec{R}} H\psi = H T_{\vec{R}} \psi = \epsilon T_{\vec{R}} \psi$$

Härav följer att om ψ är en lösning med energin ε så är också $T_{\vec{R}}\psi$ en sådan lösning. Ifall energitillståndet inte är degenerat är då

$$T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi(\vec{r}),$$

där $C(\vec{R})$ är en konstant som enbart beror av Bravaisgittervektorn $\vec{R}$.

Vidare är

$$T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}\psi = C(\vec{R})T_{\vec{R}'}\psi = C(\vec{R})C(\vec{R}')\psi,$$

och

$$T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}\psi = T_{\vec{R}+\vec{R}'}\psi = C(\vec{R}+\vec{R}')\psi.$$

Detta innebär att translationsoperatorns egenvärden $C(\vec{R})$ måste satisfiera villkoret

$$C(\vec{R})C(\vec{R}') = C(\vec{R}+\vec{R}').$$

Logaritmering leder till

$$logC(\vec{R}) + logC(\vec{R}') = logC(\vec{R}+\vec{R}').$$

De enda lösningarna till denna funktionalekvation är

$$logC(\vec{R}) = i\vec{k}\cdot\vec{R},$$

där $\vec{k}$ är en konstant tredimensionell vektor.

Härav fås

$$C(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

och

$$T_{\vec{R}}\psi = \psi(\vec{r}+\vec{R}) = C(\vec{R})\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r})$$

Detta är Bloch's teorem!

Bloch's toerem innebär att de fria elektronvågfunktionerna i ett periodiskt system $exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ är modulerade med en funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ med gittrets periodicitet.

Periodiska gränsvillkor

Gränsvillkoren för en elektron i ett kubiskt utrymme är att vågfunktionen är periodisk:

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

Den naturliga generaliseringen av dessa gränsvillkor till ett allmänt Bravaisgitter är

$$\psi(\vec{r} + N_i \cdot \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}), \quad i = 1,2,3.$$

Det totala antalet elementarceller antas vara

$$N = N_1 N_2 N_3.$$

Enligt Bloch's teorem är

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

varav följer att

$$\psi_{n\vec{k}}(r + N_i \vec{a}_i) = e^{i N_i \vec{k}\cdot\vec{a}_i} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}),$$
$$i = 1,2,3.$$

Detta implicerar att

$$e^{i N_i \vec{k}\cdot\vec{a}_i} = 1$$

Om $\vec{k}$ är en vektor

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$$

gäller att

$$b_i \vec{a}_i = 2\pi$$

så att

$$e^{i 2\pi N_i x_i} = 1.$$

Lösningen till denna ekvation är

$$x_i = \frac{m_i}{N_i},$$

där m_i är ett heltal.

De vektorer i det reciproka gittret som satisfierar de periodiska gränsvillkoren har då formen

$$\vec{k} = \sum_i \frac{m_i}{N_i}\vec{b}_i, \quad m_i \quad \text{heltal.}$$

Varje volym med storleken

$$\Delta k = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot (\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3}) = \frac{1}{N}(\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

innehåller ett tillåtet $\vec{k}$-värde i det reciproka gittret.

$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3$ är volymen av en elementarcell i det reciproka gittret. Det totala antalet tillåtna vågvektorer i denna är då lika med det totala antalet elementarceller i kristallen N.

Vidare gäller att $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = (2\pi)^3/v$ där v är en elementarcells volym i det ursprungliga gittret. Då $v = V/N$ gäller

$$\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

vilket är samma resultat som gäller för en fri elektrongas i en kubisk volym.

Fourierserier för periodiska funktioner

Låt $f(\vec{r})$ vara en periodisk funktion i Bravaisgittret så att

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}).$$

Då kan $f(\vec{r})$ utvecklas som en Fourierserie:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} f_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}},$$

där summan över $\vec{K}$ löper over hela det reciproka gittret.

För att bestämma Fourierkomponenterna $f_{\vec{K}}$ kan man multiplicera med $e^{-i\vec{K}'\cdot\vec{r}}$ och integrera $\vec{r}$ över en elementarcell:

$$\int_C d^3r e^{-i\vec{K}'\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} f_{\vec{K}} \int_C d^3r e^{i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}}$$

Ifall $\vec{K} = \vec{K}'$ blir

$$\int_C d^3r = v,$$

där v är elementarcellens volym. Vidare gäller att

$$\int_C d^3r e^{i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}} = 0$$

ifall $\vec{K} \neq \vec{K}'$. Detta följer av att

$$\int_C d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 0,\ \vec{K} \neq 0,$$

ifall $\vec{K}$ är en vektor i det reciproka gittret. Notera att

$$\begin{aligned} \int_C d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} &= \int_C d^3r e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{d})} \\ &= \int_{C'} d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = \int_C d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}, \end{aligned}$$

då integralen är oberoende av hur elementarcellen väljs. Härav följer att

$$(e^{i\vec{K}\cdot\vec{d}} - 1) \int d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 0.$$

Då $e^{i\vec{K}\cdot\vec{d}} - 1 = 0$ för godtyckliga värden på $\vec{d}$ bara om $\vec{K} = 0$ följer att

$$\int d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 0,\ \vec{K} \neq 0.$$

Därigenom gäller att om

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} f_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}},$$

så är

$$\vec{f}_K = \frac{1}{v}\int_C d^3 r e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} f(\vec{r})$$

Alternativ härledning av Bloch's teorem

Låt $\psi(\vec{r})$ vara en elektronvågfunktion, som satisfierar det periodiska gränsvillkoret

$$\psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3$$

Då kan $\psi(\vec{r})$ utvecklas som en Fourierserie:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}},$$

förutsatt att $\vec{q}$ är en vektor av typen

$$\vec{q} = \sum_{i=1}^{3} \frac{m_i}{N_i}\vec{b}_i, \quad m_i \quad \text{heltal}$$

Potentialfunktionen $u(\vec{r})$ är periodisk inom Bravaisgittret, och kan därför skrivas som en Fourierserie:

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}.$$

Här löper $\vec{K}$ över vektorerna i det reciproka gittret.

Fourierkomponenterna $U_{\vec{K}}$ är

$$U_{\vec{K}} = \frac{1}{v}\int_{cell} d^3 r e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} U(\vec{r})$$

Då potentialfunktionen är reell är

$$U_{\vec{K}}^* = \frac{1}{v}\int d^3r e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) = U_{-\vec{K}}$$

Om kristallen är symmetrisk vid reflexion av koordinataxlarna är

$$U(\vec{r}) = U(-\vec{r})$$

så att

$$U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*.$$

Schrödingerekvationen är

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\vec{r})\psi = \varepsilon\psi$$

Fourierserierna ger följande resultat:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \sum_q \frac{\hbar^2}{2m}\vec{q}^2 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}},$$

$$\begin{aligned} U\psi &= \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \sum_q c_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{K}\vec{q}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{K}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{K}\vec{q}'} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}'-\vec{K}} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}} \end{aligned}$$

Insättning i Schrödingerekvationen leder till

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \{(\frac{\hbar^2}{2m}\vec{q}^2 - \varepsilon)c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'}\} = 0$$

Denna ekvation bör gälla för alla värden på $\vec{r}$, vilket bara är möjligt ifall koefficienterna för faktorerna $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ är 0:

$$(\frac{\hbar^2}{2m}\vec{q}^2 - \varepsilon)c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} = 0.$$

Vektorn $\vec{q}$ kan skrivas som summan av en vektor $\vec{k}$ inom Wigner-Seitz elementarcellen av det reciproka gittret och en vektor $\vec{K}$ utom denna. Wigner-Seitz elementarcellen i det reciproka gittret kallas den första Brillouin-zonen:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}.$$

Schrödingerekvationen blir då

$$(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon)c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}-\vec{K}'} = 0$$

eller med $\vec{K}' \to \vec{K}' - \vec{K}$

$$(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon)c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0.$$

Detta är ett kopplat homogent algebraiskt ekvationssystem för koefficienterna $c_{\vec{k}n}$ för varje $\vec{k}$-vektor inom den första Brillouin-zonen. Det finns N st. sådana - dvs. lika många som antalet elementarceller i Bravaisgittret.

Då $\vec{q} = \vec{k}, \vec{k} - \vec{K}', \vec{k} - \vec{K}''$ gäller att

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}.$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

$$\equiv e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$$

Detta är Bloch's teorem då $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$.

Energitillstånden är fullständigt beskrivna då $\vec{k}$ tar alla tillåtna värden i en elementarcell i det reciproka gittret. Tillstånd med samma vågfunktion och energi fås om till $\vec{k}$ adderas en vektor $\vec{K}$ i det reciproka gittret:

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}),$$

$$\varepsilon_{n,\vec{k}+\vec{K}} = \varepsilon_{n\vec{k}}$$

Energinivåerna kan då betraktas som periodiska funktioner:

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{K}).$$

Energitillstånden för givet n kallas ett "energiband". Notera att $\epsilon_n(\vec{k})$ är en kontinuerlig funktion av $\vec{k}$. Varje energiband har en övre och en nedre gräns.

Grundtillståndet för N fria elektroner är det tillstånd i vilket alla nivåer med energi mindre än ε_F är ockuperade:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < \varepsilon_F.$$

För Bloch-elektroner är energin en mer komplicerad funktion av k.

Ifall ett visst antal band är fullt upptagna och de andra är tomma är systemet en isolator. Ifall avståndet mellan det översta upptagna och det lägsta tomma bandet är av storleksordningen $k_B T$ är systemet en halvledare.

Ifall ett antal band är ofullständigt ockuperade är fermi-nivån $\varepsilon(\vec{k})$ en komplicerad yta. Sådana system är elektriskt ledande.