Mezipásové přechody

1. Maticové elementy

všeob. formula:
$$\boxed{\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega}\cdot\frac{1}{\Omega}\sum_{m\neq n}|\vec{P}_{mn}|^2(\rho_n-\rho_m)\,\delta(E_m-E_n-\hbar\omega)} \qquad (1)$$

operátor
$$\vec{P} = \sum_\sigma\sum_{nk}\sum_{mk'}\langle m\vec{k}'|\vec{p}|n\vec{k}\rangle\, c^\dagger_{mk'\sigma}c_{nk\sigma}$$

jednočásticový operátor hybnosti

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{nk}(\vec{r})$$

$$\langle mk'|\vec{p}|nk\rangle = \frac{1}{N}\int d^3r\, e^{-ik'\cdot r}u^*_{mk'}(r)\,(-i\hbar\vec{\nabla})\left(e^{ik\cdot\vec{r}}u_{nk}(r)\right)$$

$$= \hbar\vec{k}\underbrace{\langle mk'|nk\rangle}_{\delta_{mn}\delta_{kk'}} + \frac{1}{N}\int d^3r\, e^{i(k-k')\cdot r}u^*_{mk'}(r)\,\vec{p}\,u_{nk}(\vec{r})$$

$$\int d^3r = \sum_R\int d^3\rho \qquad r = \vec{R}+\vec{\rho}$$

$\vec{R}$ – poloha bunky; $\vec{\rho}$ – poloha v rámci bunky (objem Ω_0)

$$= \hbar\vec{k}\,\delta_{mn}\delta_{kk'} + \underbrace{\frac{1}{N}\sum_R e^{i(k-k')\cdot R}}_{\delta_{kk'}}\int_{\Omega_0}d^3\rho\, e^{i(k-k')\cdot\rho}u^*_{mk'}(\rho)\,\vec{p}\,u_{nk}(\rho)$$

$$\boxed{\langle mk'|\vec{p}|nk\rangle = \delta_{kk'}\left[\hbar\vec{k}\,\delta_{mn} + \vec{p}(k)_{mn}\right]}$$

$$\vec{p}(\vec{k})_{mn} \equiv \int_{\Omega_0}d^3\rho\, u^*_{mk}(\rho)\,\vec{p}\,u_{nk}(\rho)$$

$$\boxed{\vec{P} = \sum_\sigma\sum_{nk}\hbar\vec{k}\,c^\dagger_{nk\sigma}c_{nk\sigma} + \sum_\sigma\sum_{mn}\sum_k\vec{p}(k)_{mn}\,c^\dagger_{mk\sigma}c_{nk\sigma}} \qquad (2)$$

2. Priblíženie voľných elektrónov

$|m\rangle, |n\rangle$ = Slaterove determinanty so stavmi $n\vec{k}$

kvôli maticovému elementu $\langle m|\vec{P}|n\rangle$ sa stavy $|m\rangle, |n\rangle$

môžu líšiť len v obsadení 2 jednočasticových stavov:

$|n\rangle$: stav $n\vec{k}\sigma$ obsadený, stav $m\vec{k}\sigma$ prázdny
$|m\rangle$: stav $n\vec{k}\sigma$ prázdny, stav $m\vec{k}\sigma$ obsadený
} ostatné stavy obsadené rovnako v $|n\rangle, |m\rangle$

$$\langle m|\vec{P}|n\rangle = \langle mk|\vec{p}|nk\rangle = \vec{p}(\vec{k})_{mn}$$

Potom
$$\rho_n = \Big(\prod_{obs} f_{obs}\Big) \prod_{prázd} (1-f_{prázd}) \cdot f_{nk}(1-f_{mk})$$

$$\rho_m = \underbrace{\Big(\prod_{obs} f_{obs}\Big) \prod_{prázd} (1-f_{prázd})} \cdot (1-f_{nk}) f_{mk}$$

Po sumovaní cez všetky možné obsadenia "iných" stavov máme

$$(3) \quad \boxed{\sigma'(\omega) = \frac{\overset{\text{spin}}{2}\pi e^2}{3m\omega^2}\frac{1}{\Omega}\sum_k \sum_{m\neq n} |\vec{p}(\vec{k})_{mn}|^2 (f_{nk} - f_{mk})\,\delta(E_{mk} - E_{nk} - \hbar\omega)}$$

kvôli $m \neq n$ prispieva len druhá časť operátora $\vec{P}$ – viď rovnica (2)

3. Dipólové maticové elementy

$$\vec{p}(\vec{k})_{mn} = \langle mk|\vec{p}|nk\rangle \qquad \psi_{nk}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_R e^{ik\cdot R} w_n(r-R)$$

Wannierove orbitály

$$\boxed{= \sum_R e^{ik\cdot R}\int d^3r\, w_m^*(r+R)\,\vec{p}\,w_n(r)} \quad (4)$$

Priblíženie tesnej väzby:

$$\vec{p}(\vec{k})_{mn} = \int d^3r\, w_m^*(r)\,\vec{p}\,w_n(r) + \sum_{\substack{najbl.\\ susedia}} e^{ik\cdot R}\int d^3r\, w_m^*(r+R)\,\vec{p}\,w_n(r)$$

- Dovolené prechody: ak $\int d^3r\, w_m^*(r)\,\vec{p}\, w_n(r) \neq 0$

(Možné napr. vtedy, keď n = pás typu s, m = pás typu p)

Vtedy $\vec{p}(\vec{k})_{mn} \approx \vec{p}(0)_{mn}$.

- Zakázané prechody: ak $\int d^3r\, w_m^*(r)\,\vec{p}\, w_n(r) = 0$

(Napr. ak oba pásy sú typu s.)

Nech pre jednoduchosť sú obe Wannierove funkcie párne, $w_n(r) = w_n(-r)$
$w_m(r) = w_m(-r)$

Potom $\int d^3r\, w_m^*(r-R)\,\vec{p}\, w_n(r) = -\int d^3r\, w_m^*(-r-R)\,\vec{p}\, w_n(-r) = (*)$

(zámena integračnej premennej $\vec{r} \to -\vec{r}$; vtedy $\vec{p} \to -\vec{p}$)

$$(*) = -\int d^3r\, w_m^*(r+R)\,\vec{p}\, w_n(r)$$

$$\text{Potom}\quad \vec{p}(\vec{k})_{mn} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{najbl.}\\ \text{susedia}}} \left(e^{ik\cdot R} - e^{-ik\cdot R}\right) \int d^3r\, w_m^*(r+R)\,\vec{p}\, w_n(r)$$

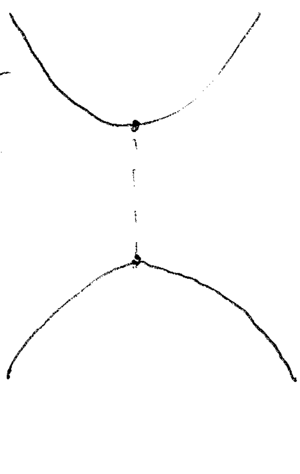
$$\boxed{\vec{p}(\vec{k})_{mn} = i \sum_{\substack{\text{najbl.}\\ \text{susedia}\\ (\vec{R})}} \sin(\vec{k}\cdot\vec{R})\, \vec{D}_{mn}(\vec{R})} \qquad \vec{D}_{mn}(\vec{R}) = \int d^3r\, w_m^*(r+R)\,\vec{p}\, w_n(r)$$

Teda vidno, že $\vec{p}(\vec{k}) \propto k$ pre malé k

4. Medzipásové prechody

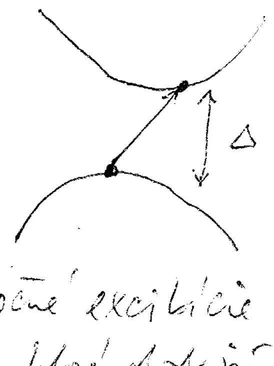
Priame:

$\varepsilon_c(k) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$



$\varepsilon_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}$

Nepriame:



Nutné dodatočné excitácie pri $\hbar\omega \approx \Delta$, ktoré dodajú hybnosť $\to$ napr. fonóny.

Studujme přímé přechody:

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\,|\bar{p}(\vec{k})_{vc}|^2 \underbrace{(f_{vk}-f_{ck})}_{\text{při teplotách } T\ll\Delta \text{ je tohle } \simeq 1}\,\delta\!\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}+\Delta-\hbar\omega\right)$$

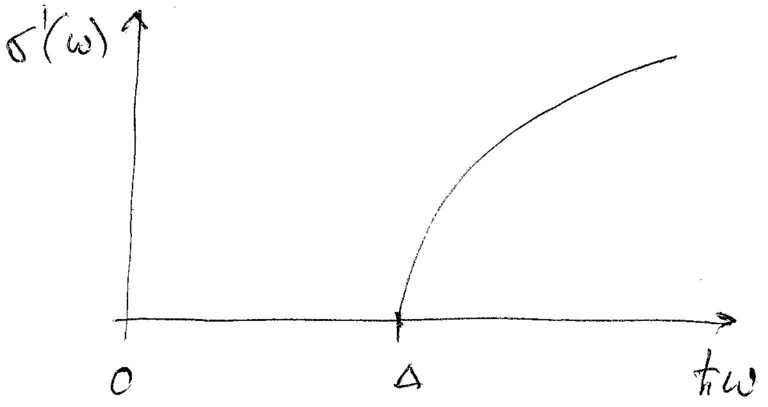
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c}+\frac{1}{m_v}$$

• <u>dovolené přechody</u>: $\bar{p}(\vec{k})_{vc} \approx \bar{p}(0)_{vc}$

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2k^2}{2m^*},\quad \int\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \int d\varepsilon\, N(\varepsilon),\quad N(\varepsilon) = \frac{m^*}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m^*\varepsilon}$$

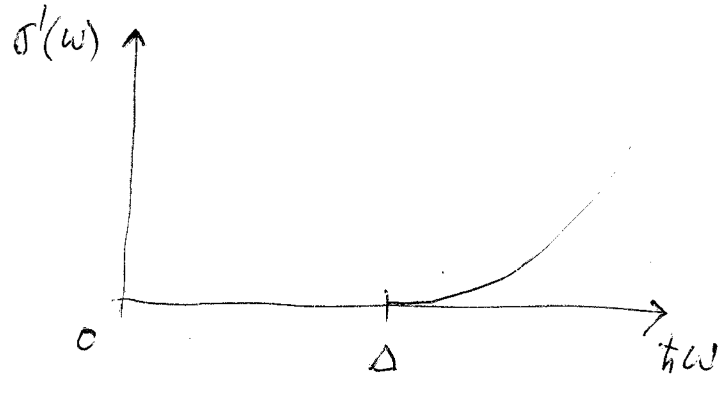
$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega}\,|\bar{p}(0)_{vc}|^2\, N(\hbar\omega-\Delta)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{3\pi}\,\frac{m^*}{m}\,\frac{|\bar{p}(0)_{vc}|^2}{\hbar^2}\,\frac{e^2}{m\omega}\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}}\sqrt{\hbar\omega-\Delta}$$



• <u>zakázané přechody</u>: $|\bar{p}(k)_{vc}|^2 \propto k^2 \propto \varepsilon$

$$\sigma'(\omega) \propto \int d\varepsilon\, N(\varepsilon)\,\varepsilon\,\delta(\varepsilon+\Delta-\hbar\omega) \propto (\hbar\omega-\Delta)^{3/2}$$



$\boxed{\text{Excitóny}}$ = viazané stavy elektrónov a dier

e^- $+$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_v}\vec{\nabla}_v^2 - \frac{\hbar^2}{2m_c}\vec{\nabla}_c^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_R r}\right]\psi(\vec{r}_v,\vec{r}_c) = E\psi$$

Nové súradnice : $\vec{R} = \dfrac{m_v\vec{r}_v + m_c\vec{r}_c}{m_v+m_c}$: ťažisko

$\vec{r} = \vec{r}_v - \vec{r}_c$: rel. súradnica

$\vec{P} = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\vec{R}}$ ťažisková hybnosť, $M = m_v + m_c$

$\vec{p} = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\vec{r}}$ rel. hybnosť, $\dfrac{1}{m^*} = \dfrac{1}{m_v} + \dfrac{1}{m_c}$ red. hmotnosť

$$\boxed{H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_R r} + \Delta}$$

Δ → posun energie vo vodivostnom páse

využili sme
$$\frac{\partial}{\partial\vec{r}_v} = \frac{\partial\vec{R}}{\partial\vec{r}_v}\frac{\partial}{\partial\vec{R}} + \frac{\partial\vec{r}}{\partial\vec{r}_v}\frac{\partial}{\partial\vec{r}} = \frac{m_v}{M}\frac{\partial}{\partial\vec{R}} + \frac{\partial}{\partial\vec{r}}$$
$$\frac{\partial}{\partial\vec{r}_c} = \frac{m_c}{M}\frac{\partial}{\partial\vec{R}} - \frac{\partial}{\partial\vec{r}}$$

Ansatz: $\psi(r,R) = e^{iK\cdot R}\varphi(r)$ $\hbar K$ = hybnosť excitónu ako celku

$$\left[\frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_R r}\right]\varphi_n(r) = \varepsilon_n\varphi_n(r)$$

$$E = \Delta + \frac{\hbar^2K^2}{2M} + \varepsilon_n$$

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m^*e^4}{2\hbar^2\varepsilon_R^2(4\pi\varepsilon_0)^2} = -\frac{13.6\,\text{eV}}{n^2}\frac{m^*/m}{\varepsilon_R^2}$$

$\varepsilon_n = -\dfrac{E_0}{n^2}$

$\varepsilon_R \sim 10$

$m^*/m \lesssim 1/2$

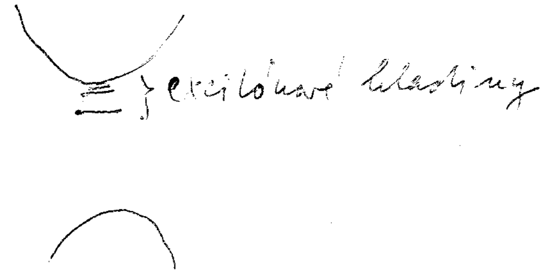
Bohrov polomer

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2\varepsilon_R}{m^*e^2} = \frac{\varepsilon_R}{m^*/m}\cdot 0{,}53\cdot10^{-10}\,\text{m}$$

$a \sim 10\,\text{Å}$

$E_0 \sim 0{,}05\,\text{eV}$

Wannierov excitón: veľký polomer, malá väzbová energia



oprávnené použitie priblíženia efektívnej hmotnosti

Excitónová absorpcia – mnohočasticová formulácia

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega} \cdot \frac{1}{\Omega} \sum_{m \neq n} |\vec{P}_{mn}|^2 (\rho_n - \rho_m)\, \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$$

uvažujme $T = 0 \longrightarrow \rho_n = \begin{cases} 0 & \text{inak} \\ 1 & \text{pre základný stav} \end{cases}$

$E_m = E_n + \hbar\omega > E_n \rightarrow |m\rangle$ nie je zákl. stav

$\rho_m = 0$

Označme $|GS\rangle$ zákl. stav systému = plne obsadený val. pás, prázdny vodivostný pás

E_{GS} = energia zákl. stavu

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega} \cdot \frac{1}{\Omega} \sum_{n \neq GS} |\langle n|\vec{P}|GS\rangle|^2\, \delta(E_n - E_{GS} - \hbar\omega)$$

uvažujme najprv diskrétnu časť spektra → excitóny s $\vec{K} = 0$

(lebo pre $\vec{K} \neq 0$ maticový element $\langle n|\vec{P}|GS\rangle = 0$)

$$\sigma'(\omega) = \frac{\overset{\text{spin}}{2}\pi e^2}{3m^2\omega} \cdot \frac{1}{\Omega} \sum_{n} |\langle \psi_n|\vec{P}|GS\rangle|^2\, \delta(\Delta + \varepsilon_n - \hbar\omega)$$

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \varphi_k\, c^{\dagger}_{ck} c_{vk} |GS\rangle$$ .. vlnová funkcia excitónu

nepíšme index n:

$$\langle \psi|\psi\rangle = 1 \longrightarrow \frac{1}{N}\sum_k |\varphi_k|^2 = 1$$ normalizácia

$$c^+_{ck} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_R e^{ik\cdot R}\, c^+_{cR}$$ kde c^+_{cR} kreuje elektrón vo Wannierovom orbitáli $\underline{c}$ v bode $\underline{R}$

dosadíme do výrazu pre $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{RR'}\underbrace{\left[\frac{1}{N}\sum_k \varphi_k e^{ik(R'-R)}\right]} c^+_{cR'}\, c_{vR}\,|GS\rangle$$

toto je vlnová funkcia $\psi(R,R')$ excitónu
závisí iba od relatívnej súradnice $\rightarrow \equiv \varphi(R'-R)$

Norma: $$\sum_R |\varphi(R)|^2 = \frac{1}{N^2}\sum_{kq}\varphi_k^*\varphi_q \sum_R e^{i(q-k)\cdot R} = \frac{1}{N}\sum |\varphi_k|^2 = 1$$

Počítajme: $$\langle\psi|\vec{P}|GS\rangle \approx \vec{P}(0)_{cv}\sum_k \underbrace{\langle\psi|c^+_{ck}\, c_{vk}|GS\rangle}_{=\frac{\varphi_k^*}{\sqrt{N}}}$$ (pre dovolené prechody)

Potom

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega}\frac{1}{\Omega}\sum_n |\vec{P}(0)_{cv}|^2 \frac{1}{N}\Big|\underbrace{\sum_k \varphi_k}\Big|^2 \delta(\Delta+\varepsilon_n-\hbar\omega)$$

$$N^2|\varphi_n(0)|^2$$

$$\boxed{\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega}\underbrace{\frac{N}{\Omega}}_{=\frac{1}{\Omega_0}}\cancel{\sum_n}|\vec{P}(0)_{cv}|^2\sum_n |\varphi_n(0)|^2\,\delta(\Delta+\varepsilon_n-\hbar\omega)} \quad (1)$$

$|\varphi_n(0)|^2$ … pravdepodobnosť, že v stave $|\psi_n\rangle$ je elektrón a diera v tom istom bode

Táto formula platí pre stavy diskrétneho aj spojitého spektra.

- Diskrétne spektrum (z teórie atómu vodíka) → pre stavy typu 1s, 2s, … iné stavy ako $l=0$ neprispievajú!

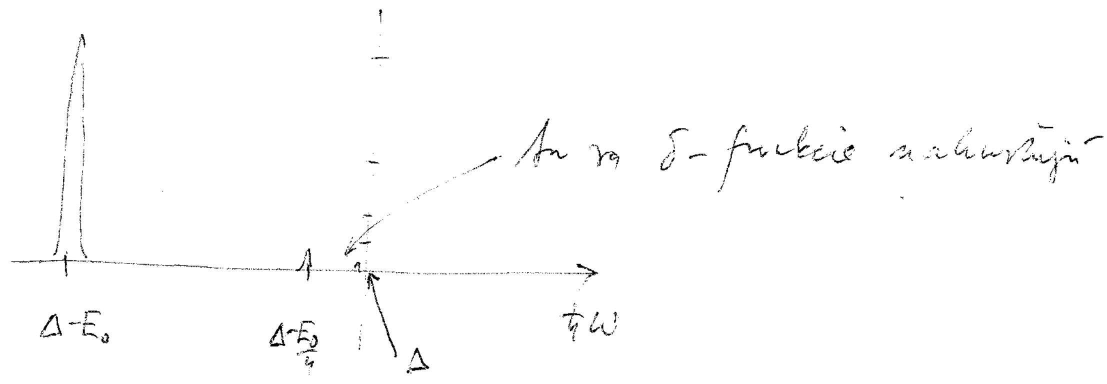
$$\boxed{|\varphi_n(0)|^2 = \frac{\Omega_0}{\pi a^3 n^3}}$$

Ω_0 = objem element. bunky
a = Bohrov polomer

$$\varepsilon_n = -\frac{E_0}{n^2} \qquad E_0 = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2\varepsilon_R^2(4\pi\varepsilon_0)^2}$$

Diskrétne spektrum (t.j. $\hbar\omega < \Delta$):

$$\boxed{\sigma'(\omega) = \frac{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_R}{3\omega}\frac{|\bar{p}(0)_{vc}|^2}{(ma)^2}E_0\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^3}\,\delta\left(\Delta-\frac{E_0}{n^2}-\hbar\omega\right)} \qquad (2)$$



Označme $\varepsilon = \Delta - \hbar\omega$. Pre $\varepsilon \to 0^+$

$$\sum_{n=1}\frac{1}{n^3}\,\delta\left(\varepsilon-\frac{E_0}{n^2}\right) \approx \int\frac{dx}{x^3}\,\delta\left(\varepsilon-\frac{E_0}{x^2}\right) = \frac{1}{x_0^3}\,\frac{1}{\left|\frac{2E_0}{x_0^3}\right|} = \frac{1}{2E_0}$$

$$x_0 = \sqrt{\frac{E_0}{\varepsilon}}$$

Teda pre $\varepsilon \to 0^+$ máme konečnú hodnotu $\sigma'(\omega)$!

$\to$ Treba korigovať výpočet pre spojité spektrum!

Rovnica (1) pre spojité spektrum:

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega}|\bar{p}(0)_{cv}|^2\frac{N}{\Omega}\sum_k|\varphi_k(0)|^2\,\delta(\Delta+\varepsilon_k-\hbar\omega)$$

neinteragujúce elektróny: $|\varphi_k(0)|^2 = \frac{1}{N}$ $\leftarrow$ dobré priblíženie pre veľké k

presná teória: $|\varphi_k(0)|^2 = \frac{1}{N}\frac{\pi\alpha\, e^{\pi\alpha}}{sh(\pi\alpha)}$ $\qquad \alpha = \sqrt{\frac{E_0}{\varepsilon}}$

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2|\bar{p}(0)_{vc}|^2}{3m^2\omega}\int_0^{\infty}d\varepsilon\, N(\varepsilon)\,\frac{\pi\alpha\, e^{\pi\alpha}}{sh(\pi\alpha)}\,\delta[\varepsilon-(\hbar\omega-\Delta)]$$

$$\boxed{\sigma'(\omega) = \frac{4\varepsilon_0\varepsilon_R}{3\omega}\frac{|\bar{p}(0)_{vc}|^2}{(ma)^2}\sqrt{\frac{\hbar\omega-\Delta}{E_0}}\,\frac{\pi\alpha\, e^{\pi\alpha}}{sh(\pi\alpha)}} \qquad (3)$$

$\alpha \to 0$ (vysoké energie) $\quad \sigma'(\omega) = \frac{4\varepsilon_0\varepsilon_R}{3\omega}\frac{|\bar{p}_{vc}(0)|^2}{(ma)^2}\sqrt{\frac{\hbar\omega-\Delta}{E_0}} \longleftrightarrow$ neint. elektróny

$\alpha \to \infty$ (malé energie) $\quad \sigma'(\omega) = \frac{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_R}{3\omega}\frac{|\bar{p}_{vc}(0)|^2}{(ma)^2} \to$ súhlasí s (2)