

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Metoda *super-cell*

Rachunki energii tworzenia defektów w Al_2O_3

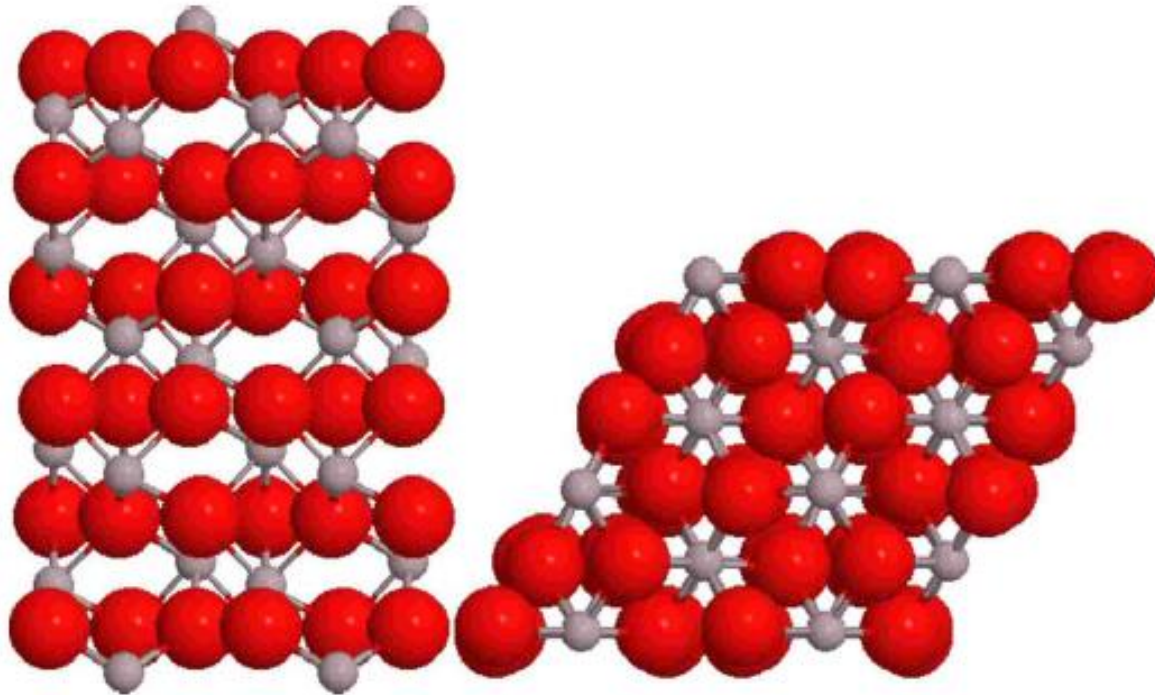


FIG. 1. (Color online) Supercell of Al_2O_3 containing $2 \times 2 \times 1$ copies of the hexagonal unit cell with 120 atoms. Left: side view along the a axis. Right: top view down the c axis.

N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, and M. W. Finnis PHYSICAL REVIEW B **79**, 024112 (2009)

Teoria funkcjonału gęstości

ELECTRONIC STRUCTURE OF MATTER – WAVE FUNCTIONS AND DENSITY FUNCTIONALS

Nobel Lecture, January 28, 1999

by

WALTER KOHN

Department of Physics, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9530, USA

wave-number-dependent susceptibility of the uniform gas. This suggested the hypothesis that *a knowledge of the groundstate density of $n(r)$ for any electronic system, (with or without interactions) uniquely determines the system.* This hypothesis became the starting point of modern DFT.

Hohenberg-Kohn

A. The Density $n(r)$ as the Basic Variable

The Basic Lemma of HK. The groundstate density $n(r)$ of a bound system of interacting electrons in some external potential $v(r)$ determines this potential uniquely^[1].



the *ground state* properties of a many-electron system are uniquely determined by an *electron density* that depends on only 3 spatial coordinates

Przybliżenie Hartree (podejście jednoelektronowe)

- Poszukujemy rozwiązania w postaci:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \varphi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\vec{r}_n)$$

- Zakładamy, że na każdy elektron działa średni potencjał pochodzący od jonów i pozostałych elektronów:

$$\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_i(\vec{r}_i) \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = E_{tot} \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$$

- Stąd mamy: $\left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\vec{r}_i) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \cdot \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \sum_i E_i = E_{tot}$

- Jeśli każdy z potencjałów jest w przybliżeniu taki sam

$$V_1(\vec{r}_1) \approx V_2(\vec{r}_2) \approx \dots \approx V_n(\vec{r}_n) = V(\vec{r})$$

- to ...

Jednoelektronowe równanie Schrödingera

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \varphi_n(\vec{r})$$

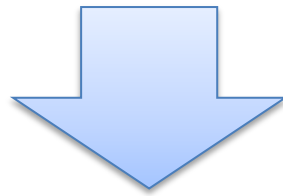
gdzie n – zbiór liczb kwantowych numerujących jednocząstkowe stany kwantowe $\varphi_n(\vec{r})$ o energiach E_n

- stany jednocząstkowe mogą być obsadzone przez kolejne elektrony zgodnie z zasadą Pauliego
- trzeba pamiętać, że jeśli np. zmienimy istotnie liczbę elektronów w danym paśmie, to możemy spodziewać się modyfikacji potencjału $V(\vec{r})$ i zmiany widma jednocząstkowego! (patrz np. renormalizacja przerwy energetycznej)

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

„Nieskończony problem”: funkcja falowa w całej nieskończonej przestrzeni

$$\Psi(\vec{r}) \quad \vec{r} \in R^3$$



„Ograniczony problem”: funkcja falowa gdzie r i k są **ograniczone do 1 komórki elementarnej** (odpowiednio w sieci prostej i odwrotnej)

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Zysk: k jest dobrą liczbą kwantową, a postać $u(r)$ nas zwykle nie interesuje

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- dla funkcji periodycznych z okresem sieci: $f(\vec{r} + \vec{R}_s) = f(\vec{r})$

gdzie:

$$\vec{R}_s = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

jest dowolnym wektorem sieci Bravais,

dobrą bazą rozwinięcia na szereg Fouriera są funkcje postaci:

$$g_{\vec{G}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

gdzie: $\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^* \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}$

– wektor sieci odwrotnej

rzeczywiście:

$$\exp[i\vec{G}(\vec{r} + \vec{R}_s)] = \exp(i\vec{G}\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{G}\vec{R}_s) = \exp(i\vec{G}\vec{r}) \cdot \exp[2\pi i \cdot (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)] = \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- (jednoelektronowe) równanie Schrödingera:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E \cdot \varphi(\vec{r})$$

- rozwinięcie potencjału: $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$
- rozwinięcie funkcji falowej: $\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$



$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) + \sum_{\vec{k}', \vec{G}} C_{\vec{k}'} V_{\vec{G}} \exp[i(\vec{k}' + \vec{G})\vec{r}] = E \cdot \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- po przemianowaniu wskaźników sumowania $\vec{k}' + \vec{G} \rightarrow \vec{k}$ otrzymujemy:

$$\sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cdot \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right] = 0$$

- skoro powyższe równanie ma być spełnione dla dowolnego \vec{r} , to:

$$\forall \vec{k} \quad \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

- A więc dla każdego \vec{k} z osobna** będą istniały rozwiązania

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

zawierające współczynniki $C_{\vec{k}}$ rozwinięcia różniące się od \vec{k} o dowolny wektor sieci odwrotnej. Oznacza to, że wektor \vec{k} jest **dobrą liczbą kwantową**, numerującą zarówno stany, jak ich energie.

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- rozwiązanie numerowane „liczba kwantowa” \vec{k} :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp[i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}]$$

odpowiadające energii własnej $E_{\vec{k}} = E(\vec{k})$

- każde $\vec{k} - \vec{G}$ jest równie dobre do numerowania stanów; wygodnie jest wybrać wektor najkrótszy (należący do **pierwszej strefy Brillouina**)

- inaczej:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Funkcja Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

*funkcja
Blocha*

Własności funkcji Blocha

1. wektor falowy \vec{k} należy do pierwszej strefy Brillouina i jest dobrą liczbą kwantową; n numeruje różne rozwiązania odpowiadające temu samemu \vec{k} (indeks pasm)
2. funkcja $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ (amplituda blochowska) jest funkcją periodyczną z okresem sieci:

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

Funkcja Blocha

3. $\varphi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned}\varphi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= \left[\sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}'} \exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] = \\ &= \left[\sum_{\vec{G}''} C_{\vec{k} - \vec{G}''} \exp(-i\vec{G}'' \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \varphi_{n, \vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

4. $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$ – wynika z punktu poprzedniego

Funkcja Blocha

5. Z niezmienniczości hamiltonianu względem inwersji czasu (bez pola magnetycznego):

$$E_n^{\uparrow}(\vec{k}) = E_n^{\downarrow}(-\vec{k})$$

6. Jeśli operacja inwersji (przestrzennej) należy do grupy punktowej kryształu, to niezależnie od spinu:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$$

Funkcja Blocha

Przypadek trywialny – stały potencjał (a więc także periodyczny!)

$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_0 \right) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \cdot \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

rozwiązaniem są fale płaskie – też funkcje Blocha z $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \text{const}$:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = A \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

z widmem energii: $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$

W tym przypadku $\hbar\vec{k}$ jest wartością własną operatora pędu

Pęd krystaliczny (kwazipęd)

Czy zawsze funkcja Blocha opisuje elektron o dobrze określonym pędzie?

$$\begin{aligned}\hat{p}\left[u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\right] &= -i\hbar\nabla\left[u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\right] = \\ &= \left[\hbar\vec{k}u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - i\hbar\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r})\right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \neq \vec{p}\left[u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\right]\end{aligned}$$

- funkcja Blocha w ogólności **nie opisuje elektronu o dobrze określonym pędzie** – $\hbar\vec{k}$ **nie jest w ogólności wartością własną operatora pędu**
- wyjątkiem jest przypadek, kiedy $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ jest funkcją stałą (a więc funkcją okresową, dla której każdy okres jest dobry)
- $\hbar\vec{k}$ nazywa się **kwazipędem** lub **pędem krystalicznym**

Prawa zachowania

- przy oddziaływaniu z innymi kwazicząstkami (elektrony, fonony, magnony etc.) uwięzionymi w kryształach i prawdziwymi cząstkami przenikającymi przez kryształ (np. fotony, neutrony) prawo zachowania pędu należy zastąpić ***prawem zachowania kwazipędu***:

$$\sum \hbar \vec{k}_i + \sum \vec{p}_i = \sum \hbar \vec{k}_i' + \sum \vec{p}_i' + \hbar \vec{G}$$

- prawo zachowania energii nie ulega w kryształach zmianie:

$$\sum E_i = \sum E_i'$$

Strefy Brillouina

Przypomnienie – 2 ważne własności funkcji Blocha:

1. $\varphi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$

2. $E_n(\vec{k} + \vec{G}) = E_n(\vec{k})$

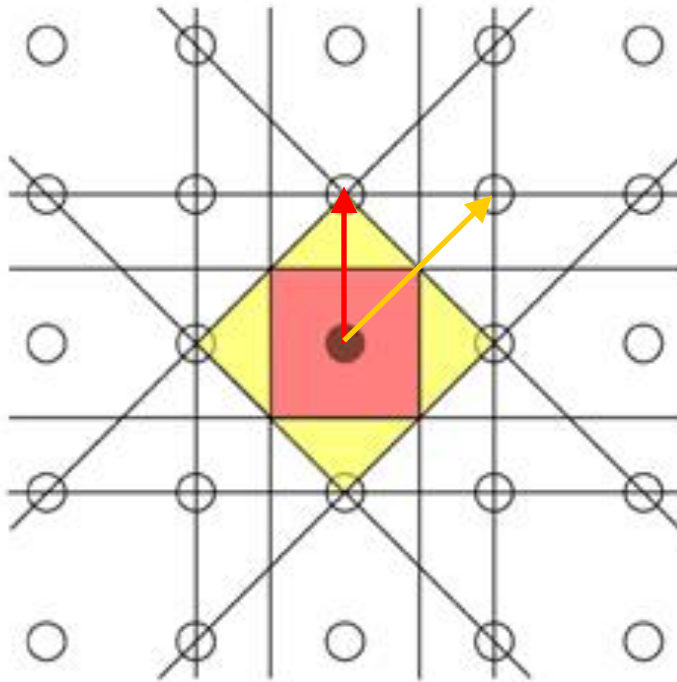
wystarczy więc, jeśli chodzi o zależność od wektora falowego \vec{k} ograniczyć się np. do obszaru najmniejszych co do długości wektorów \vec{k} , leżących wewnątrz komórki prymitywnej sieci odwrotnej. Taka komórka jest wystarczającym obszarem zmienności wektora falowego.

Komórka prymitywna w sieci odwrotnej skonstruowana w taki sam sposób, jak komórka Wignera-Seitza w sieci Bravais nazywa się

pierwszą strefą Brillouina

Strefy Brillouina

Pierwsza i druga strefa Brillouina w dwuwymiarowej, kwadratowej sieci odwrotnej



Płaszczyzny (tutaj – linie) dzielące na pół odpowiednie wektory sieci odwrotnej wyznaczają obszary należące do kolejnych stref Brillouina. Każda strefa ma taką samą objętość (tutaj – powierzchnię).

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

Strefy Brillouina

Wektor \vec{k}_g z granicy I strefy Brillouina:

$$\frac{\vec{k}_g \cdot \vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{|\vec{G}|}{2} \quad - \text{z definicji strefy Brillouina}$$

i dalej:

$$2\vec{k}_g \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2 \quad \Rightarrow \quad |\vec{k}_g - \vec{G}|^2 = |\vec{k}_g|^2$$

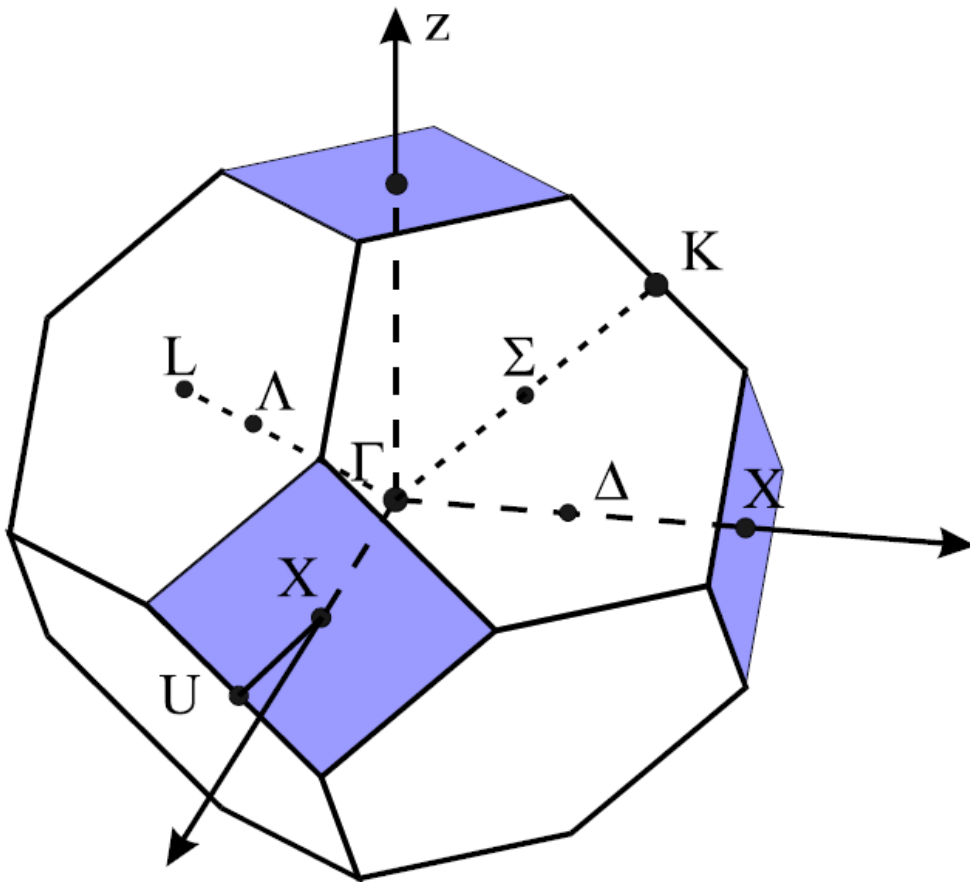
Wektor: $\vec{k}_g - \vec{G} = \vec{k}'$ leży po przeciwnej stronie I strefy Brillouina i jest równoważny wektorowi \vec{k}_g (w sensie własności funkcji Blocha). Dla wektorów tych *spełniony jest warunek Lauego*:

$$\vec{k}_g - \vec{k}' = \Delta\vec{k} = \vec{G}$$

Stany z granicy I strefy Brillouina odpowiadają elektronowym falom stojącym

Strefy Brillouina

Pierwsza strefa Brillouina dla struktury fcc - czternastościan

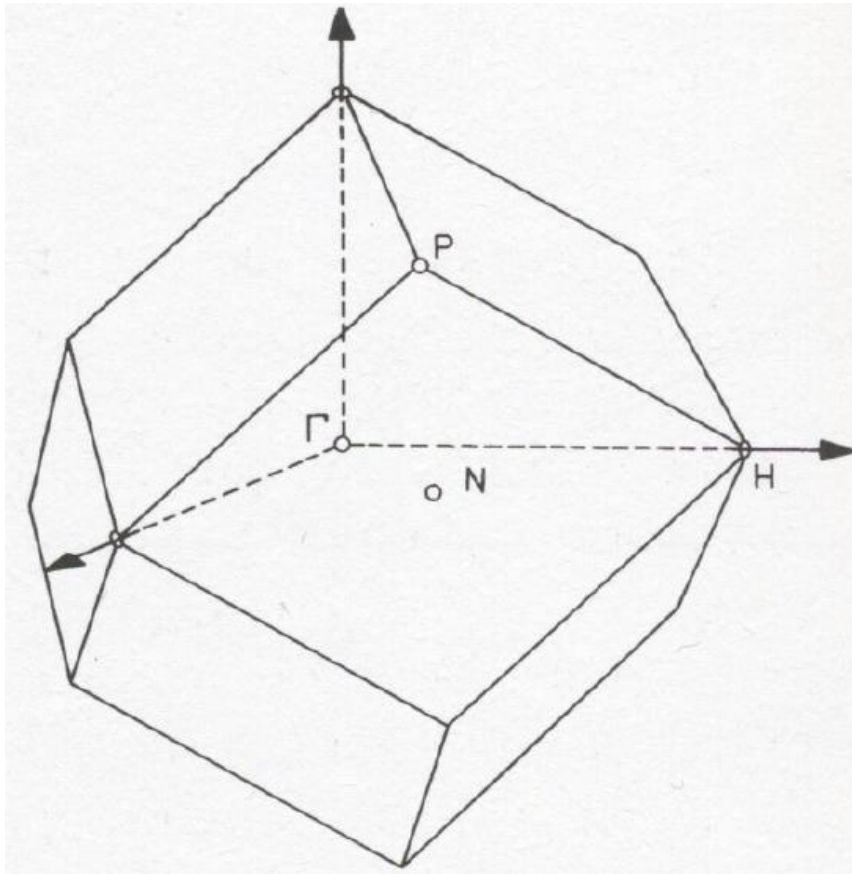


I strefa Brillouina dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Punkt Γ znajduje się w środku strefy. Punkty typu Δ na kierunkach typu $[100]$ z punktem X na granicy strefy; punkty typu Λ na kierunkach typu $[111]$ z punktem L na granicy strefy. Zauważmy że punkty K i U różnią się o sieciowy wektor falowy (w kierunku $[111]$) są zatem równoważne. Linia UX równoważna jest przedłużeniu linii ΓK poza I strefę Brillouina.

Odległości:

$$d_{\Gamma L} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \quad d_{\Gamma X} = \frac{2\pi}{a}$$

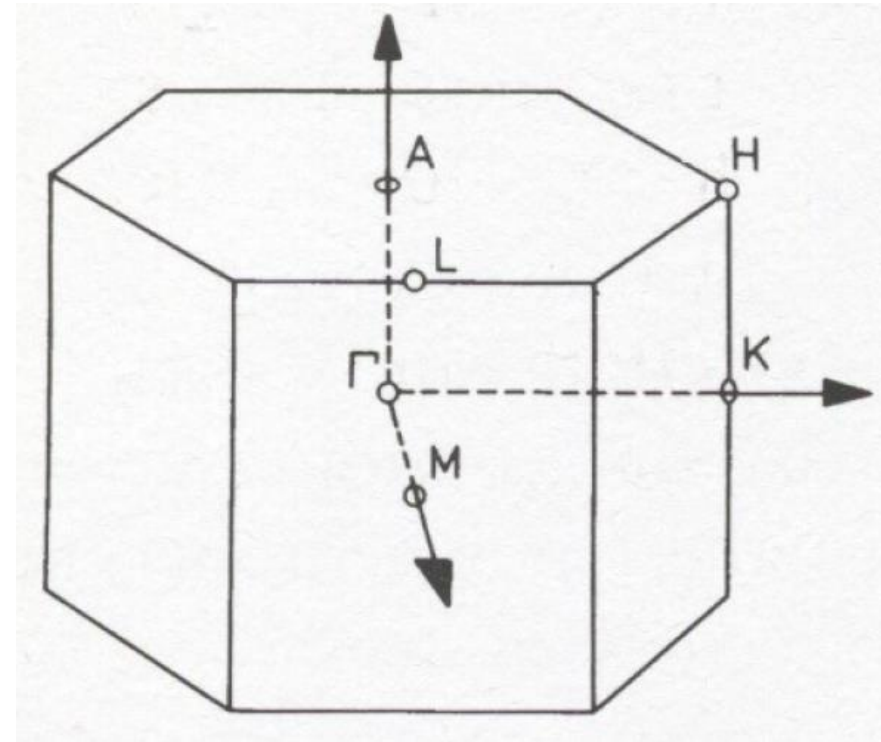
Strefy Brillouina



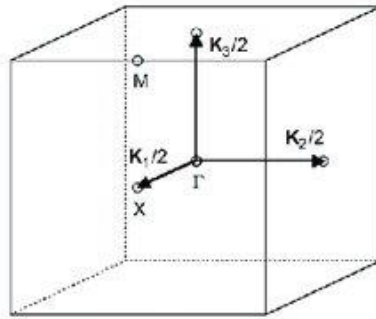
Struktura bcc

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Struktura heksagonalna

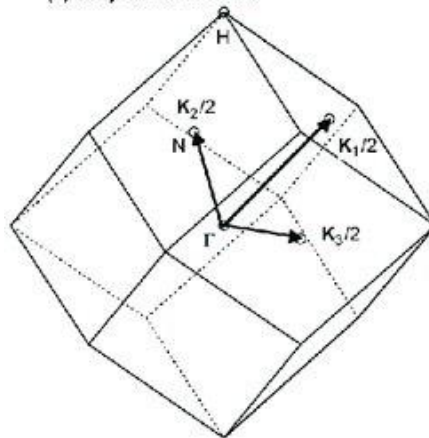


(a) Simple Cubic



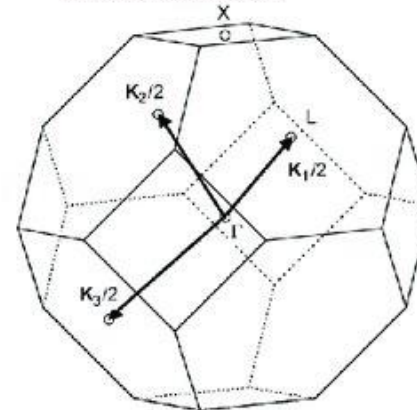
$$K_1 = (1,0,0), K_2 = (0,1,0), K_3 = (0,0,1)$$

(b) Body-Centered Cubic



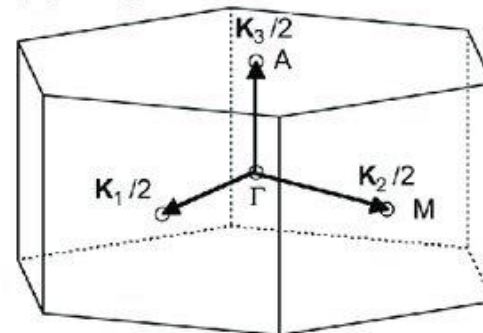
$$K_1 = (0,1,1), K_2 = (1,0,1), K_3 = (1,1,0)$$

(c) Face-Centered Cubic



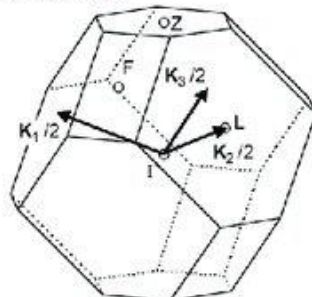
$$K_1 = (-1,1,1), K_2 = (1,-1,1), K_3 = (1,1,-1)$$

(d) Hexagonal Close Packed



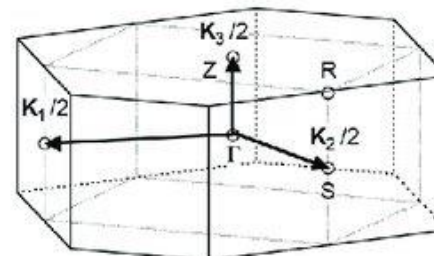
$$K_1 = (2/\sqrt{3},0,0), K_2 = (1/\sqrt{3},1,0), K_3 = (0,0,a/c)$$

(e) Rhombohedral



$$K_1 = (1/\sqrt{3},-1,a/c), K_2 = (1/\sqrt{3},1,a/c), K_3 = (-2/\sqrt{3},0,a/c)$$

(f) Base-centered orthorhombic



$$K_1 = (1,-a/b,0), K_2 = (1,+a/b,0), K_3 = (0,0,a/c)$$