

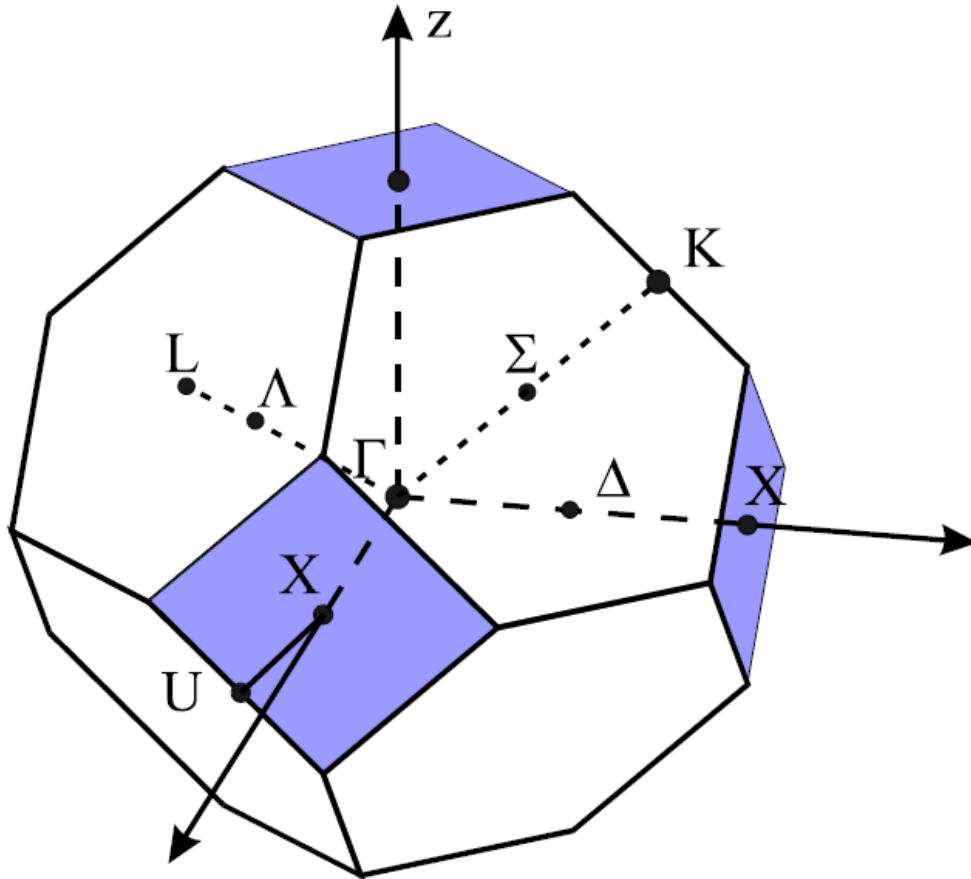
# „Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

# Strefy Brillouina

Pierwsza strefa Brillouina dla struktury fcc - czternastościan

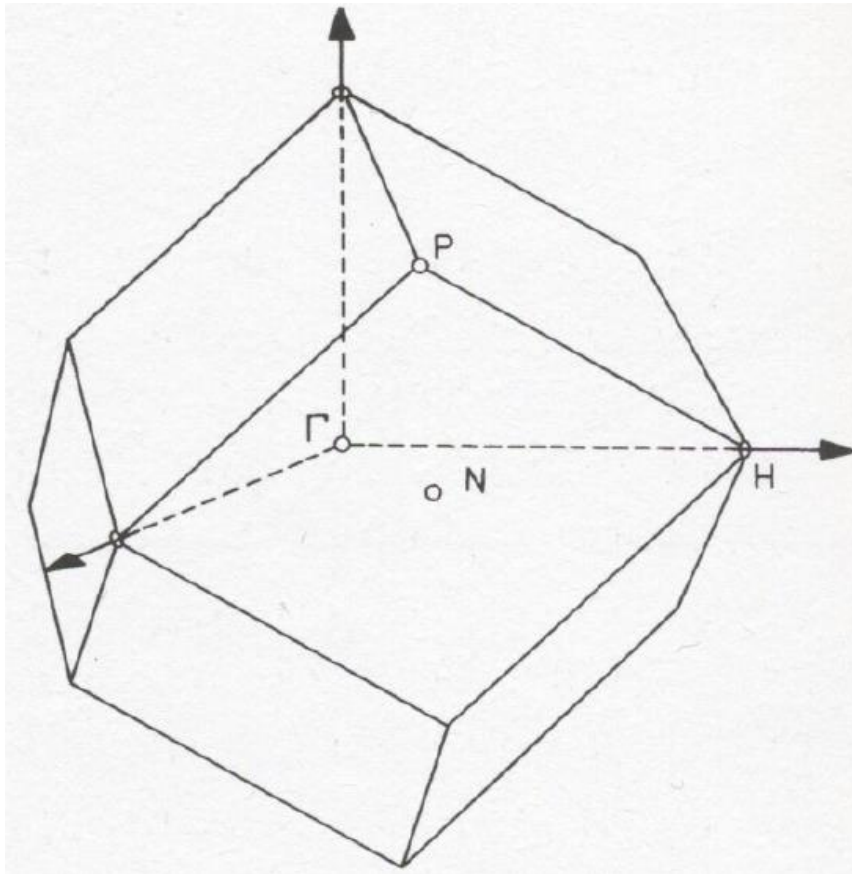


I strefa Brillouina dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Punkt  $\Gamma$  znajduje się w środku strefy. Punkty typu  $\Delta$  na kierunkach typu  $[100]$  z punktem  $X$  na granicy strefy; punkty typu  $\Lambda$  na kierunkach typu  $[111]$  z punktem  $L$  na granicy strefy. Zauważmy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

Odległości:

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

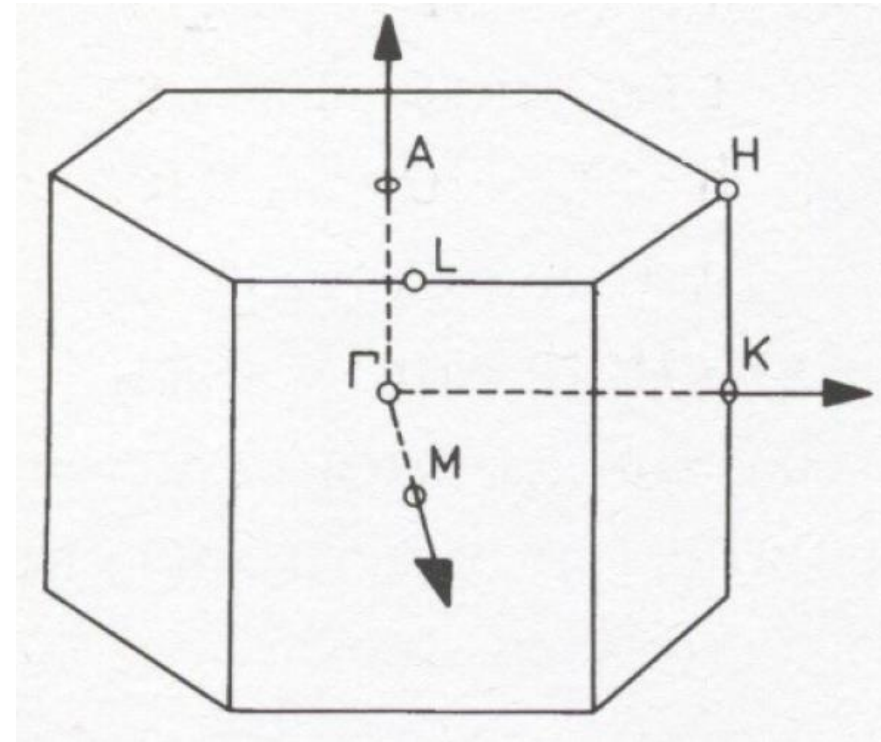
# Strefy Brillouina



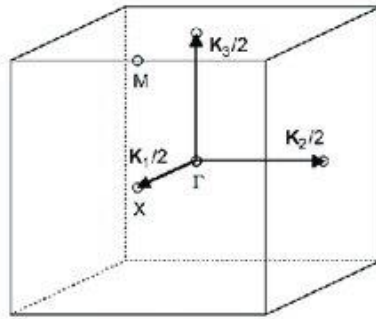
Struktura bcc

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

Struktura heksagonalna

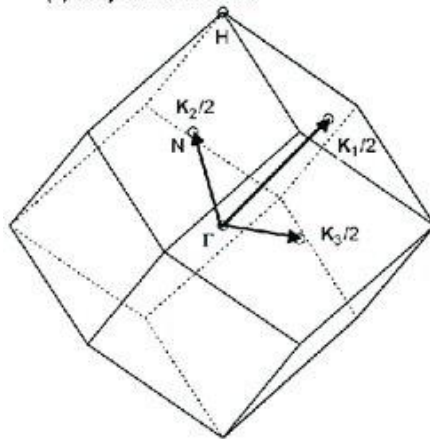


(a) Simple Cubic



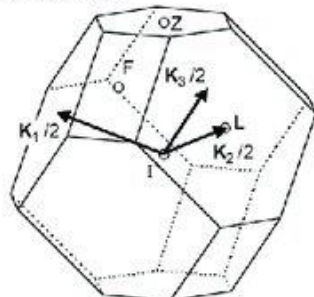
$$K_1=(1,0,0), K_2=(0,1,0), K_3=(0,0,1)$$

(b) Body-Centered Cubic



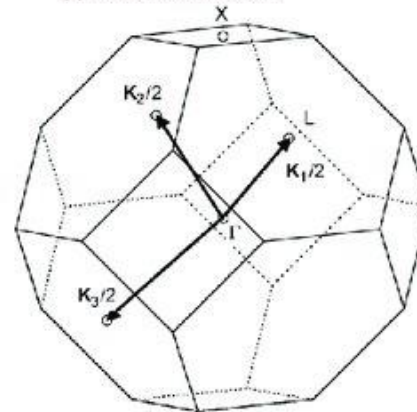
$$K_1=(0,1,1), K_2=(1,0,1), K_3=(1,1,0)$$

(e) Rhombohedral



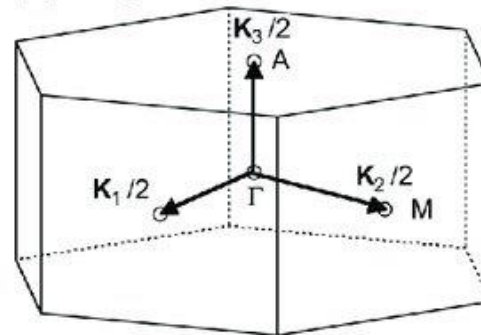
$$K_1=(1/\sqrt{3}, -1, a/c), K_2=(1/\sqrt{3}, 1, a/c), K_3=(-2/\sqrt{3}, 0, a/c)$$

(c) Face-Centered Cubic



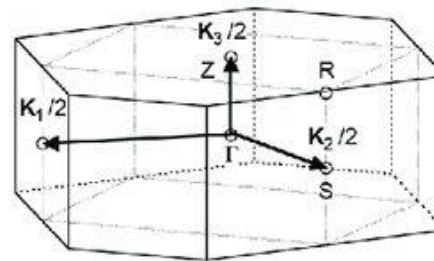
$$K_1=(-1,1,1), K_2=(1,-1,1), K_3=(1,1,-1)$$

(d) Hexagonal Close Packed



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

(f) Base-centered orthorhombic



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

# **WARUNKI PERIODYCZNOŚCI BORNA-KARMANA**

# Warunki periodyczności Borna-Karmana

- kryształy są skończonych rozmiarów – można wprowadzić warunki brzegowe znikania funkcji falowej na brzegach kryształu
- prowadzi to jednak do tego, że wszystkie fale (elektronowe, sieciowe etc.) będą stojące, co w wielu wypadkach utrudnia opis
- ponieważ w kryształach makroskopowych drogi swobodne elektronów są dużo mniejsze niż rozmiary kryształów, najwygodniejszym rozwiązaniem jest przyjęcie tzw. warunków periodyczności Borna-Karmana:

$$\Psi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \Psi(\vec{r}); \quad j = 1, 2, 3$$

gdzie  $\vec{a}_j$  są wektorami sieci Bravais, a  $N_j$  dużymi liczbami całkowitymi, takimi że  $N_j a_j = L_j$  jest rzędu rozmiaru całego kryształu

# Warunki periodyczności Borna-Karmana

- w przypadku funkcji Blocha mamy:

$$\begin{aligned}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) \cdot \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + N_j \vec{a}_j)\} = \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \exp(iN_j \vec{k} \cdot \vec{a}_j)\end{aligned}$$

- żądanie, aby  $\exp(iN_j \vec{k} \cdot \vec{a}_j) = 1$   
prowadzi do:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

- dozwolone wektory falowe  $\vec{k}$  stanowią dyskretną sieć punktów równomiernie rozłożoną w przestrzeni wektora falowego; komórkę elementarną sieci odwrotnej (strefę Brillouina) wypełnia

$$N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

takich punktów. ***Tyle też będzie stanów w każdym paśmie.***

$N_1, N_2, N_3$  mogą być różne, ale najczęściej przyjmujemy takie same

Struktura pasmowa stanów elektronowych

# **MODEL PUSTEJ SIECI**

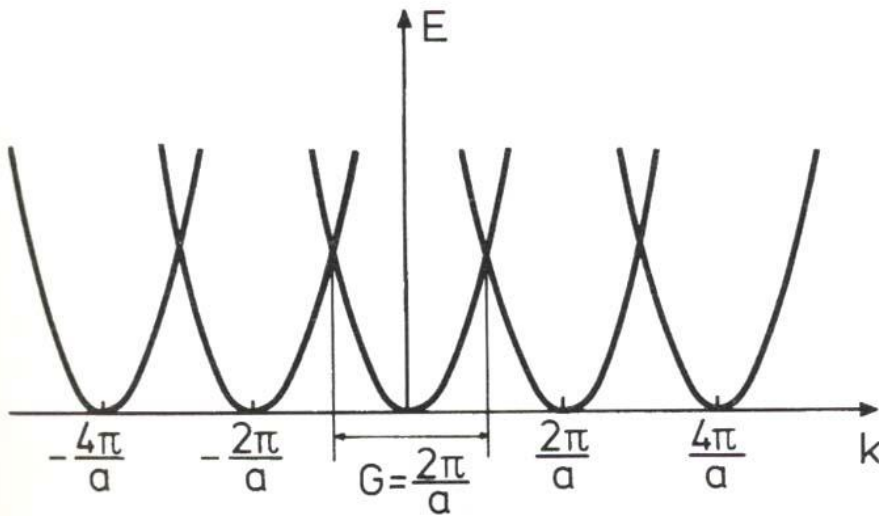


# Model pustej sieci

Zależność  $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$ , dla potencjału periodycznego, ale dążącego do zera daje:

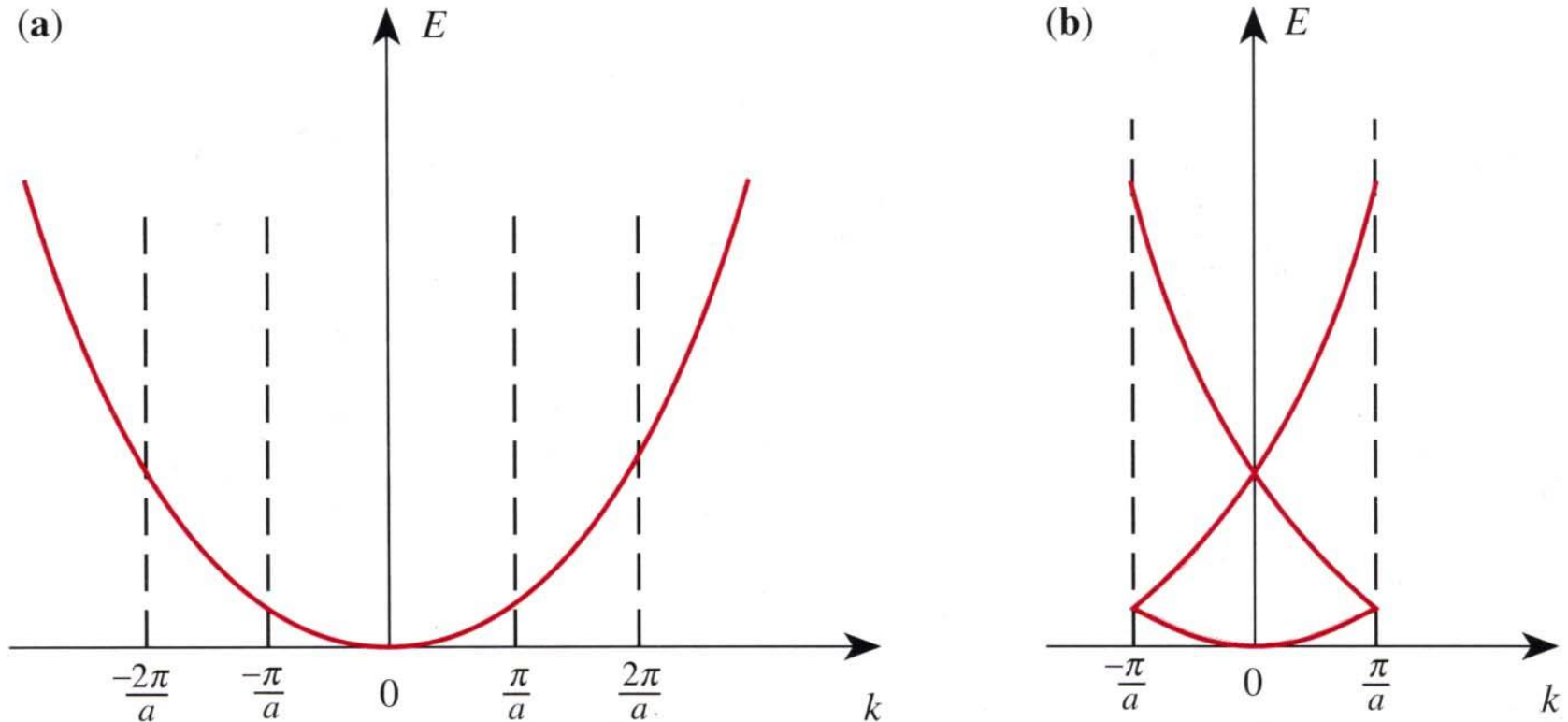
$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$$

- w przypadku jednowymiarowym:



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

# Model pustej sieci

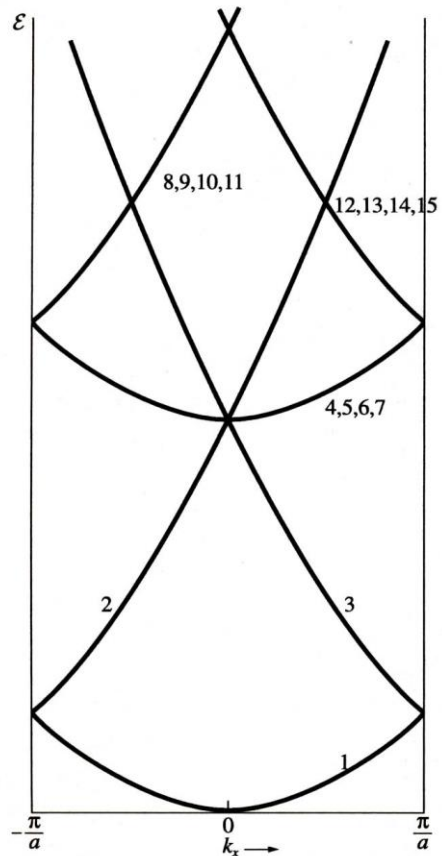


**Fig. 2.1.** The band structure of a free particle shown in (a) the extended zone scheme and (b) the reduced zone scheme

P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

# Model pustej sieci

- w przypadku trójwymiarowym (struktura sc):



Pasmo	$Ga/2\pi$
1	000
2,3	100, $\bar{1}00$
4,5,6,7	010, $0\bar{1}0$ , 001, $00\bar{1}$
8,9,10,11	110, 101, $1\bar{1}0$ , $10\bar{1}$
12,13,14,15	$\bar{1}10$ , $\bar{1}01$ , $\bar{1}\bar{1}0$ , $\bar{1}0\bar{1}$
16,17,18,19	011, $0\bar{1}1$ , $01\bar{1}$ , $0\bar{1}\bar{1}$

$\mathcal{E}(000)$

$$\begin{aligned}
 &0 \\
 &(2\pi/a)^2 \\
 &(2\pi/a)^2 \\
 &2(2\pi/a)^2 \\
 &2(2\pi/a)^2 \\
 &2(2\pi/a)^2
 \end{aligned}$$

$\mathcal{E}(k_x, 00)$

$$\begin{aligned}
 &k_x^2 \\
 &(k_x \pm 2\pi/a)^2 \\
 &k_x^2 + (2\pi/a)^2 \\
 &(k_x + 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2 \\
 &(k_x - 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2 \\
 &k_x^2 + 2(2\pi/a)^2
 \end{aligned}$$

Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego.

# Model pustej sieci

W obrazie zredukowanym do I strefy Brillouina występuje wiele różnych zależności  $E(\vec{k})$  i konieczne jest ich numerowanie (numer pasma):  $E_n(\vec{k})$

Funkcje Blocha (bez uwzględnienia spinu) są więc numerowane wektorem falowym  $\vec{k}$  oraz indeksem pasma  $n$ :

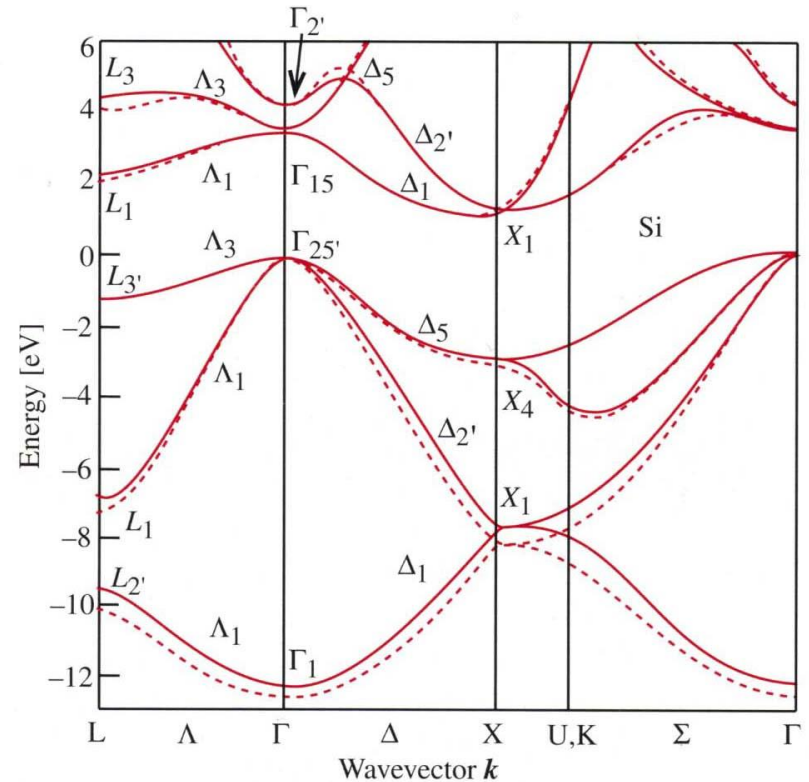
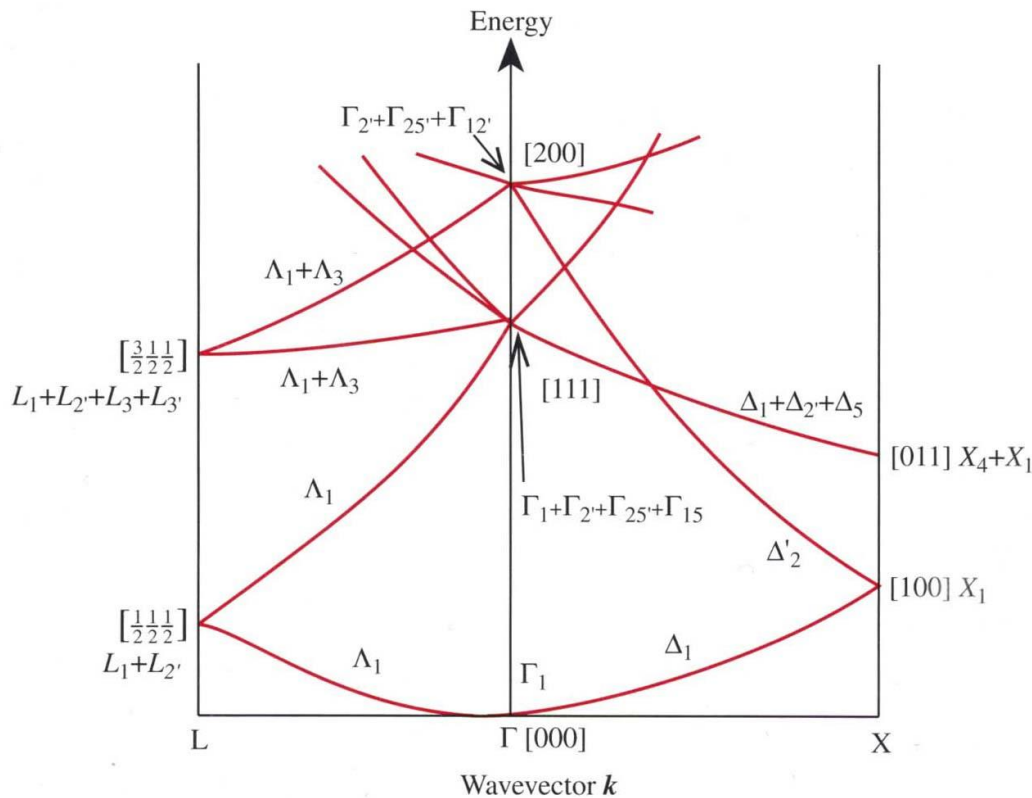
$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

# Model pustej sieci

## Struktura diamentu

pusta sieć

rachunki metodą pseudopotencjału



P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

# Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Wektor  $\vec{k}$  jest dobrą „liczbą” kwantową; dla każdego równoważnego  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  funkcja Blocha jest taka sama
- Co robią operacje symetrii z wektorem falowym  $\vec{k}$  (a więc i z funkcjami falowymi)? Czy transformują go w równoważny mu  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  czy też nie?
- Zbiór tych operacji symetrii pełnej grupy punktowej kryształu, które transformują dany wektor falowy  $\vec{k}$  w równoważny mu  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  stanowi **grupę wektora falowego**  $\vec{k}$  (i jest podgrupą pełnej grupy punktowej kryształu)
- W zależności od tego, czy  $\vec{k}$  jest jakimś symetrycznym punktem 1BZ (np.  $\Gamma, X, L$ ), czy leży na jakimś symetrycznym kierunku (np.  $\Lambda, \Delta$ ) czy też nie – grupa wektora falowego  $\vec{k}$  jest inna
- Dla  $\vec{k} = 0$  (punkt  $\Gamma$  strefy Brillouina) każda operacja grupy punktowej kryształu przeprowadza go w wektor mu równoważny, a więc grupa wektora falowego z punktu  $\Gamma$  równa się pełnej grupie punktowej kryształu

# Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Stany klasyfikujemy (nazywamy) nieprzywiedlnymi reprezentacjami odpowiednich grup wektora falowego. Przyjęto się w tym wypadku używać w nazwach reprezentacji nazw punktów (kierunków) w strefie Brillouina
- Przykład: *struktura blendy cynkowej*, grupa punktowa  $T_d$ . Reprezentacje nieprzywiedlne:  $A_1$  (1-wym.),  $A_2$  (1-wym.),  $E$  (2-wym.),  $T_1$  (3-wym.),  $T_2$  (3-wym.). Grupa wektora falowego z punktu  $\Gamma$  – też  $T_d$ . Teraz jednak nazewnictwo inne:

**Table 2.4.** Commonly used notations for the irreducible representations of the  $T_d$  point group

Koster notation <sup>a</sup>	BSW notation	Molecular notation
$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$A_1$
$\Gamma_2$	$\Gamma_2$	$A_2$
$\Gamma_3$	$\Gamma_{12}$	$E$
$\Gamma_4$	$\Gamma_{15}$	$T_2$
$\Gamma_5$	$\Gamma_{25}$	$T_1$

„BSW” ⇔ Bouckaert, Smoluchowski, Wigner

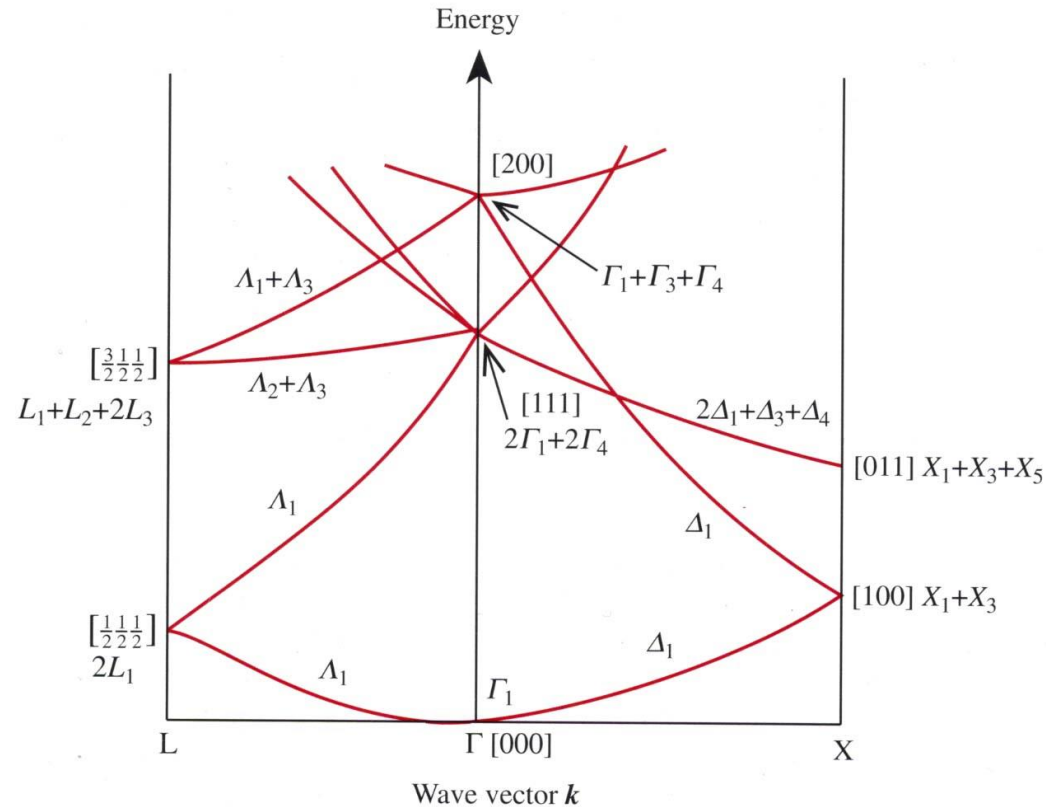
P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

<sup>a</sup> Note that  $\Gamma_4$  and  $\Gamma_5$  are sometimes reversed in the literature.



# Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Wektor falowy z punktu  $L$  lub na kierunku  $\Lambda$ : operacje, które przeprowadzają taki wektor w równoważny mu tworzą grupę  $C_{3v}$ . Trzy nieprzywiedlne reprezentacje:  $A_1$  (1-wym.),  $A_2$  (1-wym.),  $E$  (2-wym.)  $\Rightarrow A_1, A_2, A_3$
- Podobnie z punktem  $X$  (grupa  $D_{2d}$ ) czy z kierunkiem  $\Delta$  (grupa  $C_{2v}$ ). Reprezentacje:  $X_1, X_2, X_3, X_4$  (wszystkie 1-wym.),  $X_5$  (2-wym.) oraz  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$  (wszystkie 1-wym.).



P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors



# Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

## Uwzględnienie spinu

- Mechanika kwantowa uczy, że obrót funkcji spinowej  $|\alpha\rangle = c_1|\uparrow\rangle + c_2|\downarrow\rangle$  wokół wybranej osi (tutaj  $z$ ) o kąt  $\phi$  daje wynik:

$$|\alpha\rangle_R = U(R)|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{iS_z\phi}{\hbar}\right)|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i\phi}{2}\right)c_1|\uparrow\rangle + \exp\left(\frac{i\phi}{2}\right)c_2|\downarrow\rangle$$

- Dla kąta  $\phi = 2\pi$  otrzymujemy:

$$|\alpha\rangle_R = -c_1|\uparrow\rangle - c_2|\downarrow\rangle = -|\alpha\rangle \quad (!!!)$$

- a więc obrót funkcji spinowej o kąt  $2\pi$  nie jest operacją tożsamościową. Dodanie takiej operacji do grupy podwaja liczbę elementów grupy

$\Rightarrow$  *grupy podwójne*

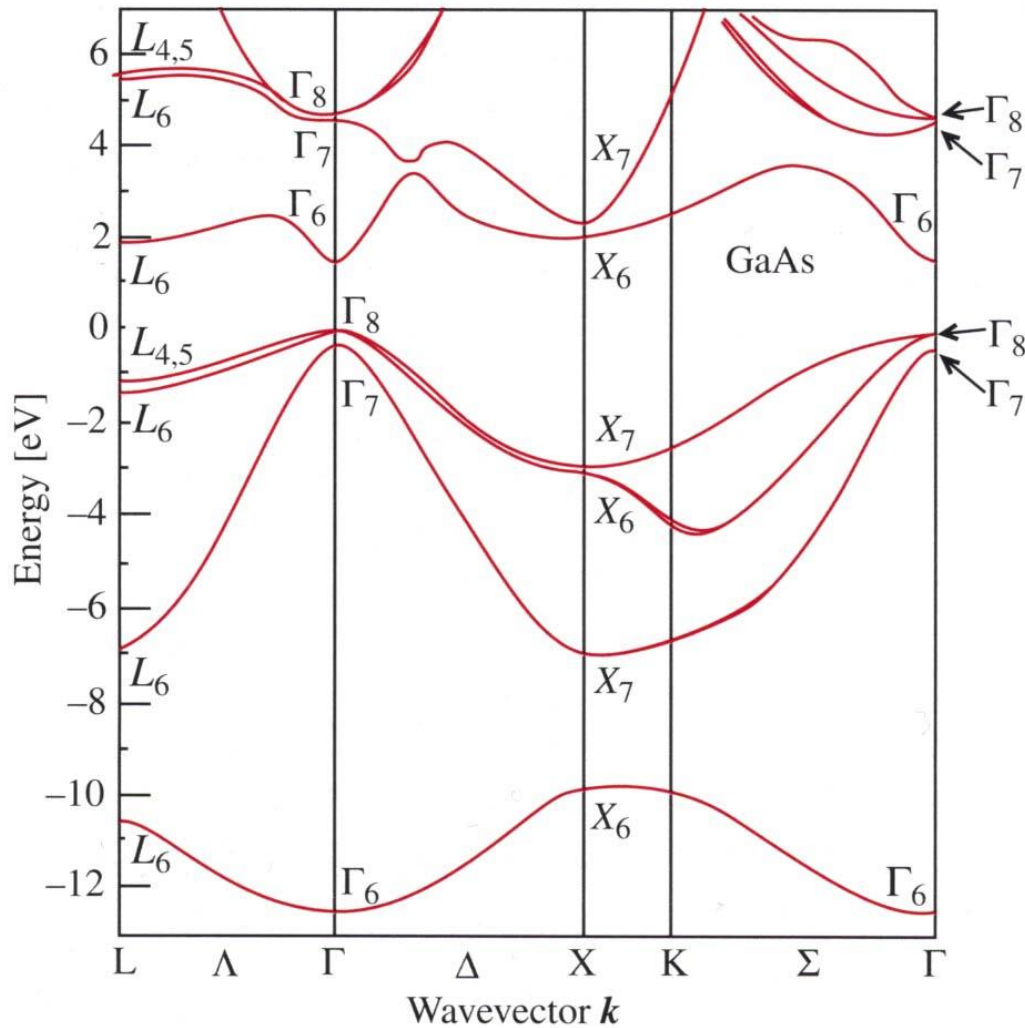
# Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

**Table 2.23.** Character table of the double group of the point  $\Gamma$  in zinc-blende-type semiconductors

	$\{E\}$	$\{3C_2/3\hat{E}C_2\}$	$\{6S_4\}$	$\{6\sigma/6\hat{E}\sigma\}$	$\{8C_3\}$	$\{\hat{E}\}$	$\{6\hat{E}S_4\}$	$\{8\hat{E}C_3\}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1
$\Gamma_3$	2	2	0	0	-1	2	0	-1
$\Gamma_4$	3	-1	-1	1	0	3	-1	0
$\Gamma_5$	3	-1	1	-1	0	3	1	0
$\Gamma_6$	2	0	$\sqrt{2}$	0	1	-2	$-\sqrt{2}$	-1
$\Gamma_7$	2	0	$-\sqrt{2}$	0	1	-2	$\sqrt{2}$	-1
$\Gamma_8$	4	0	0	0	-1	-4	0	1

P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

# Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

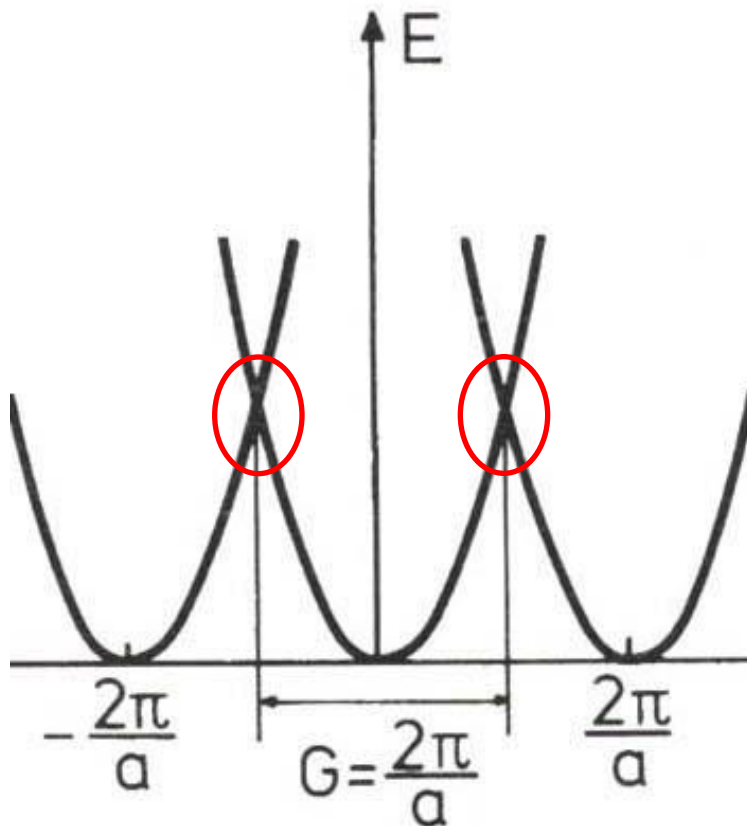


GaAs

Struktura pasmowa stanów elektronowych

# **MODEL PRAWIE SWOBODNYCH ELEKTRONÓW**

# Model prawie swobodnych elektronów



- Bez potencjału: stany na granicy strefy – zdegenerowane
- Fale elektronowe z granicy strefy spełniają warunek Bragga  
⇓
- Dla  $k = G/2 = \pi/a$  mamy kombinację liniową fali padającej:  
$$\psi_{\rightarrow} = \exp\left(\frac{iGx}{2}\right)$$
i odbitej:  
$$\psi_{\leftarrow} = \exp\left(\frac{-iGx}{2}\right)$$
Ich interferencja prowadzi do powstania fal stojących

# Model prawie swobodnych elektronów

- Weźmy rzeczywisty potencjał przyciągający, w którym tylko 2 fourierowskie składowe są różne od zera:

$$V(x) = V_G \cdot \exp(iGx) + V_{-G} \cdot \exp(-iGx) = -2V \cos(Gx)$$

- W okolicy  $k = G/2$  ( $k = G/2 + \eta$ ) możemy poszukiwać rozwiązania w postaci kombinacji liniowej rozwiązań dla elektronu swobodnego:

$$\psi(x) = C_1 \cdot \exp\left[i\left(\frac{G}{2} + \eta\right)x\right] + C_2 \cdot \exp\left[i\left(-\frac{G}{2} + \eta\right)x\right]$$

# Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

(Slajd z wykładu 6)

- 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

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



2 niezerowe składowe fourierowskie

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



# Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

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

⋮

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

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

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

⋮

# Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

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

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & & & & & & & & \\ & V_{\vec{G}} & & & & & & & & & \\ & & \left(\frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{G})^2}{2m} - E\right) & & & & & & & & \\ & & & V_{-\vec{G}} & & & & & & & \\ & & & & \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) & & & & & & \\ & & & & & V_{-\vec{G}} & & & & & \\ & & & & & & \left(\frac{\hbar^2(\vec{k}+\vec{G})^2}{2m} - E\right) & & & & \\ & & & & & & & V_{-\vec{G}} & & & \\ & & & & & & & & \ddots & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ C_{\vec{k}-\vec{G}} \\ C_{\vec{k}} \\ C_{\vec{k}+\vec{G}} \\ \vdots \end{bmatrix} = 0$$

Człony pozadiagonalne ignorowane w I rzędzie rachunku zaburzeń...

... chyba, że są w obrębie podprzestrzeni zdegenerowanej

# Model prawie swobodnych elektronów

- Weźmy rzeczywisty potencjał przyciągający, w którym tylko 2 fourierowskie składowe są różne od zera:

$$V(x) = V_G \cdot \exp(iGx) + V_{-G} \cdot \exp(-iGx) = -2V \cos(Gx)$$

- W okolicy  $k = G/2$  ( $k = G/2 + \eta$ ) możemy poszukiwać rozwiązania w postaci kombinacji liniowej rozwiązań dla elektronu swobodnego:

$$\psi(x) = C_1 \cdot \exp\left[i\left(\frac{G}{2} + \eta\right)x\right] + C_2 \cdot \exp\left[i\left(-\frac{G}{2} + \eta\right)x\right]$$

# Model prawie swobodnych elektronów

- Podstawienie do równania Schrödingera daje:

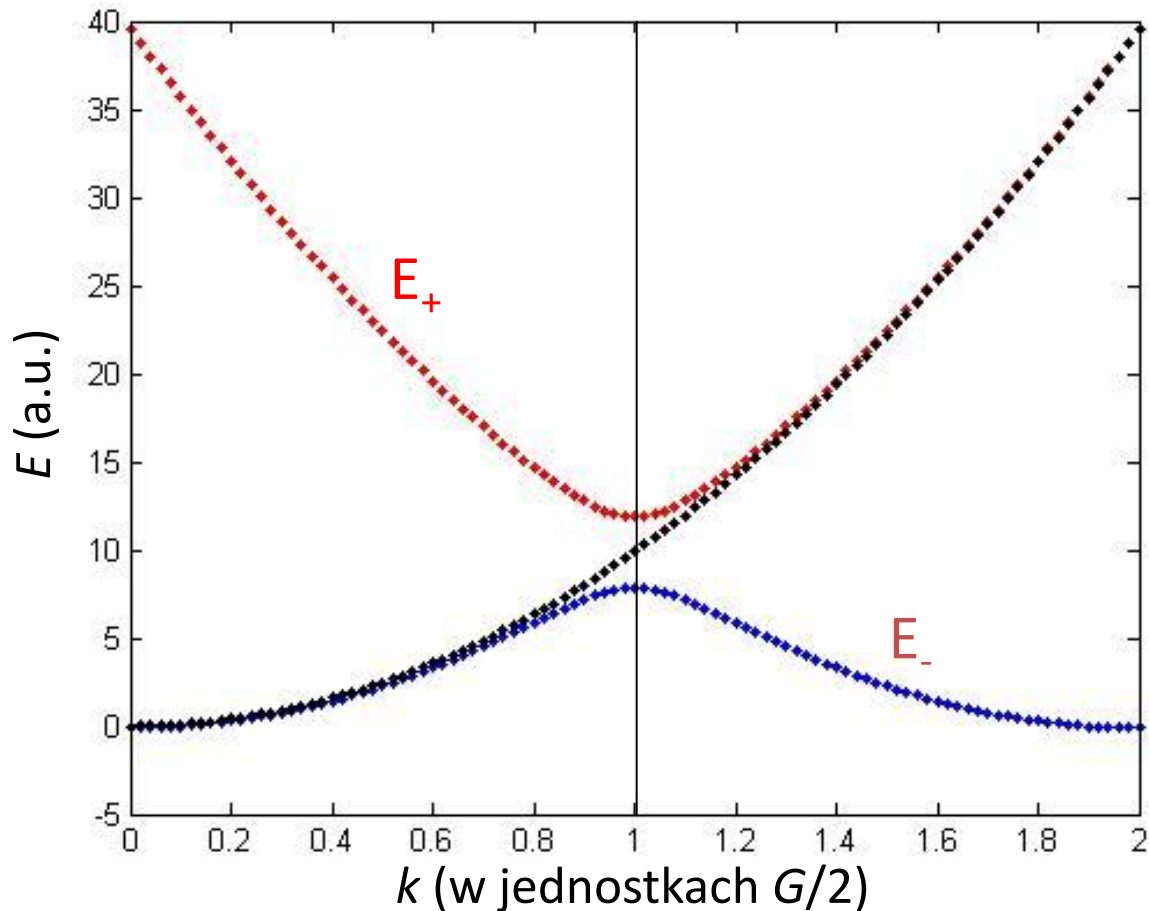
$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} + \eta \right)^2 - E & -V \\ -V & \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} - \eta \right)^2 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

- Rozwiązanie:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} + \eta \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} - \eta \right)^2 \pm \sqrt{\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} + \eta \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} - \eta \right)^2 \right]^2 + 4V^2} \right\} =$$
$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{G}{2} \right)^2 + \eta^2 \right] \pm \sqrt{4 \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{G}{2} \right)^2 \right] \cdot \left( \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \right) + V^2}$$

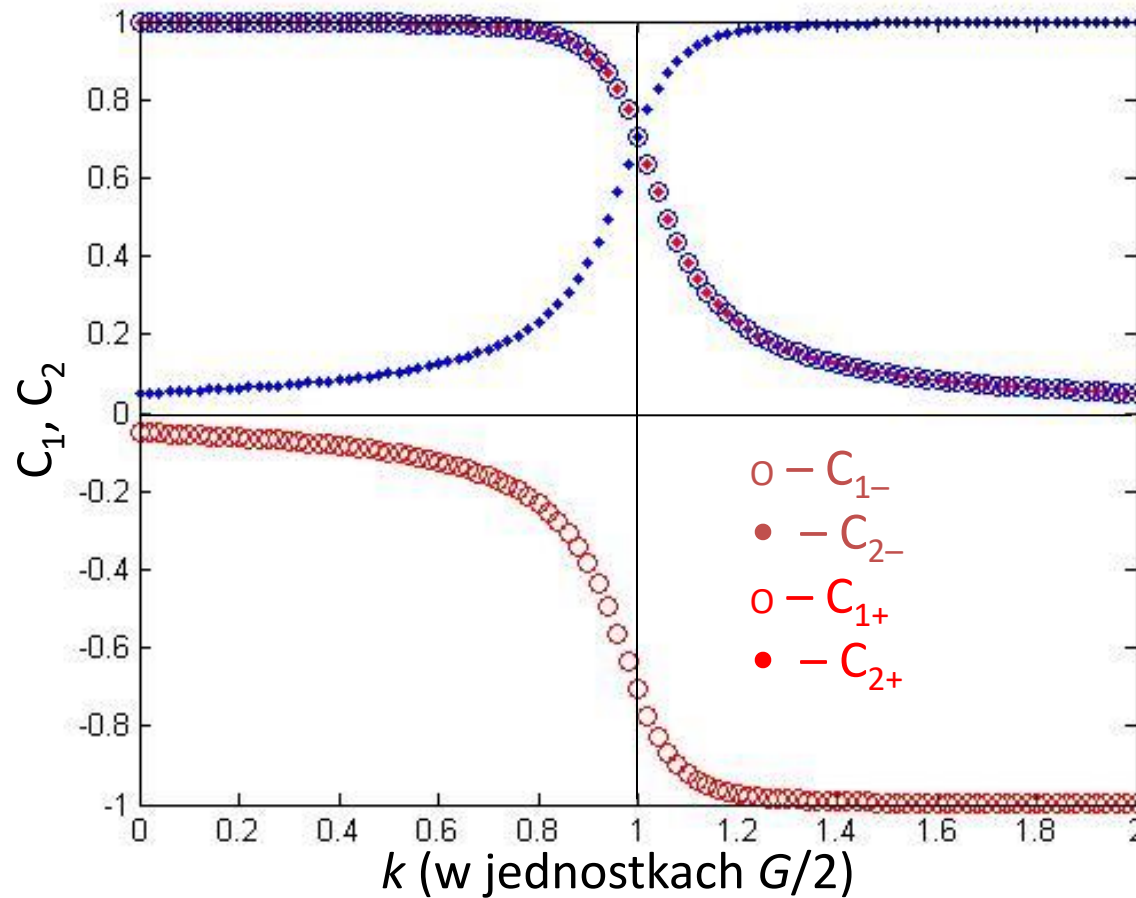
# Model prawie swobodnych elektronów

Energie obu stanów:

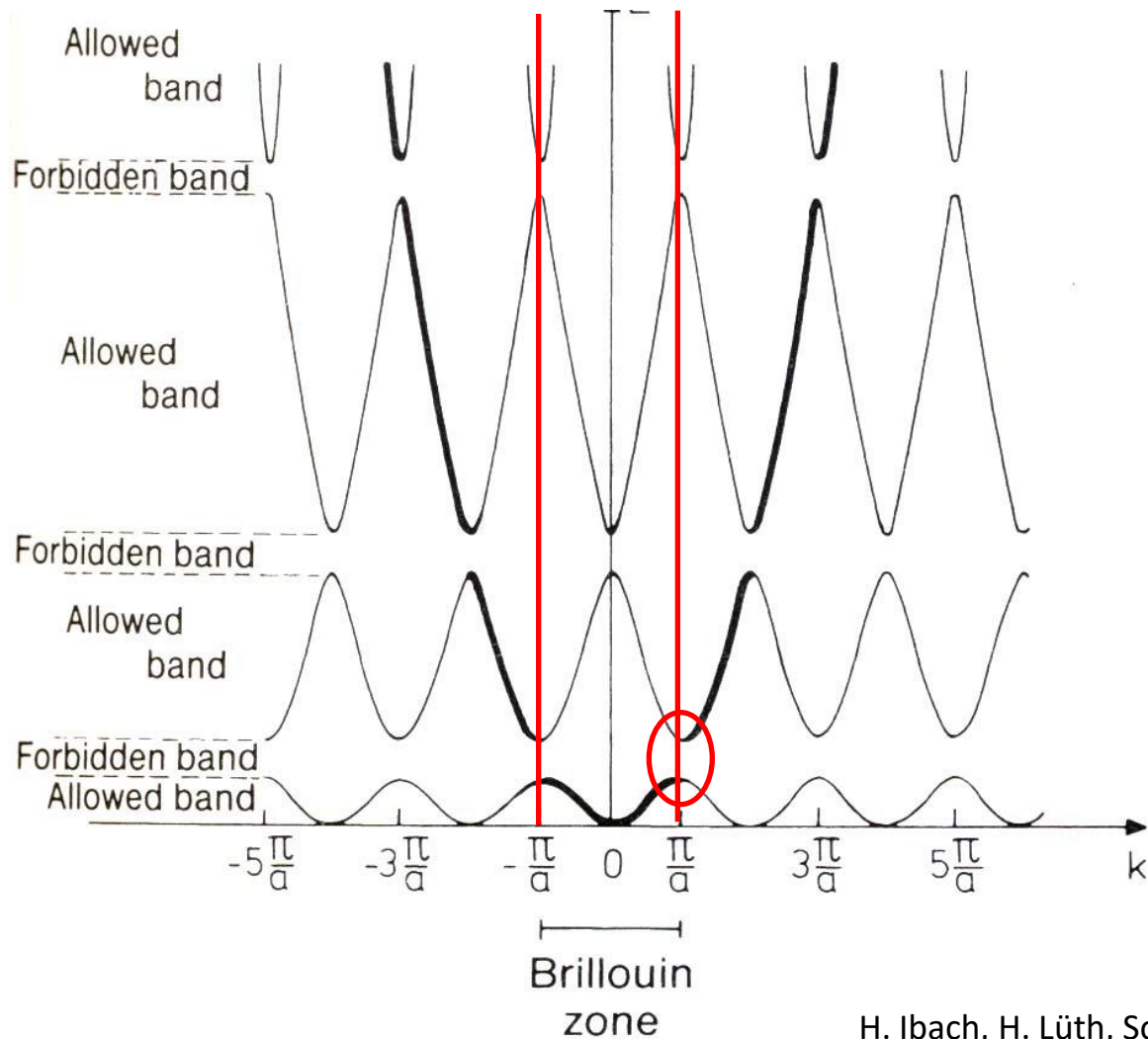


# Model prawie swobodnych elektronów

Współczynniki  $C_1$  i  $C_2$ :



# Model prawie swobodnych elektronów



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

Struktura pasmowa stanów elektronowych

# **METODA CIASNEGO WIĄZANIA (LCAO)**



# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

- dość dobrze opisuje pasma elektronowe powstałe na bazie wewnętrznych powłok elektronowych atomu; słabo działa dla elektronów przewodnictwa
- OK np. do opisu pasm **d** metali przejściowych czy pasm walencyjnych kryształów kowalencyjnych

1. Bazą do poszukiwania rozwiązania problemu będą funkcje falowe (jednoelektronowe) elektronów znajdujących się na poziomach  $E_i$  swobodnych atomów  $A$  rozmieszczonych w węzłach sieci

krystalicznej:

$$H_A(\vec{r} - \vec{R}_n) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_i \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

gdzie  $H_A$  jest hamiltonianem elektronu związanego przez swobodny atom  $A$  umieszczony w punkcie  $\vec{R}_n$

# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

2. Hamiltonian elektronu (*przybliżenie jednoelektronowe!*), w potencjale pochodzącym od wszystkich atomów:

$$H = H_A + v = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_A(\vec{r} - \vec{R}_n) + v(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

3. Jeśli  $n$ -ty atom umieszczony jest w kryształ, na elektron początkowo na nim związany działa także potencjał pochodzący od wszystkich pozostałych atomów:

$$v(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

4. Elektron jest jednak relatywnie silnie związany przez „swoj” atom, potencjał  $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$  jest słaby i może być traktowany jako zaburzenie

# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

5. Przybliżonego rozwiązania szukamy w postaci:

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n \exp(i\vec{k}\vec{R}_n) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

która ma wszelkie własności funkcji Blocha, np.:

$$\Phi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \sum_n \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{R}_n] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n \exp(i\vec{k}\vec{R}_n) \exp(i\vec{G}\vec{R}_n) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= \sum_n \exp(i\vec{k}\vec{R}_n) \varphi_i(\vec{r} + \vec{T} - \vec{R}_n) = \\ &= \exp(i\vec{k}\vec{T}) \sum_n \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{T})] \varphi_i[\vec{r} - (\vec{R}_n - \vec{T})] = \exp(i\vec{k}\vec{T}) \cdot \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

6. Energia:

$$E(\vec{k}) \leq \frac{\langle \Phi_{\vec{k}} | H | \Phi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle}$$

# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

7. Liczymy normę przy założeniu małego nakrywania się funkcji falowych dla  $n \neq m$  (nie jest to konieczne, ale upraszcza rachunki):

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle &= \sum_{n,m} \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \cdot \int \varphi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) dV \approx \\ &\approx \sum_n \int \varphi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) dV = N \end{aligned}$$

8. Stąd wartość oczekiwana energii:

$$E(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \cdot \int \varphi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) [E_i + v(\vec{r} - \vec{R}_n)] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

9. Dalsze postępowanie w najprostszej wersji polega na:
- ograniczeniu się do wyrazów diagonalnych ( $\vec{R}_n = \vec{R}_m$ ) w członie zawierającym  $E_i$
  - uwzględnieniu nakrywania się funkcji falowych co najwyżej najbliższych sąsiadów w członie zawierającym zaburzenie  $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$
10. Jeśli jeszcze funkcje  $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$  są sferycznie symetryczne (stany s), to całki nakrywania zależą wyłącznie od odległości pomiędzy poszczególnymi węzłami i otrzymujemy:

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - B_i \sum_m \exp[i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)]$$

gdzie sumowanie odbywa się wyłącznie po węzłach  $\vec{R}_m$  odpowiadających najbliższym sąsiadom  $\vec{R}_n$ :

$$A_i = -\int \varphi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \cdot v(\vec{r} - \vec{R}_n) \cdot \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

$$B_i = -\int \varphi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot v(\vec{r} - \vec{R}_n) \cdot \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)

11. Wynik sumowania z punktu (10) zależy od struktury dla której wykonujemy rachunki (!!!):

- np. dla sc mamy:  $\vec{R}_n - \vec{R}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$  i

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 2B_i (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

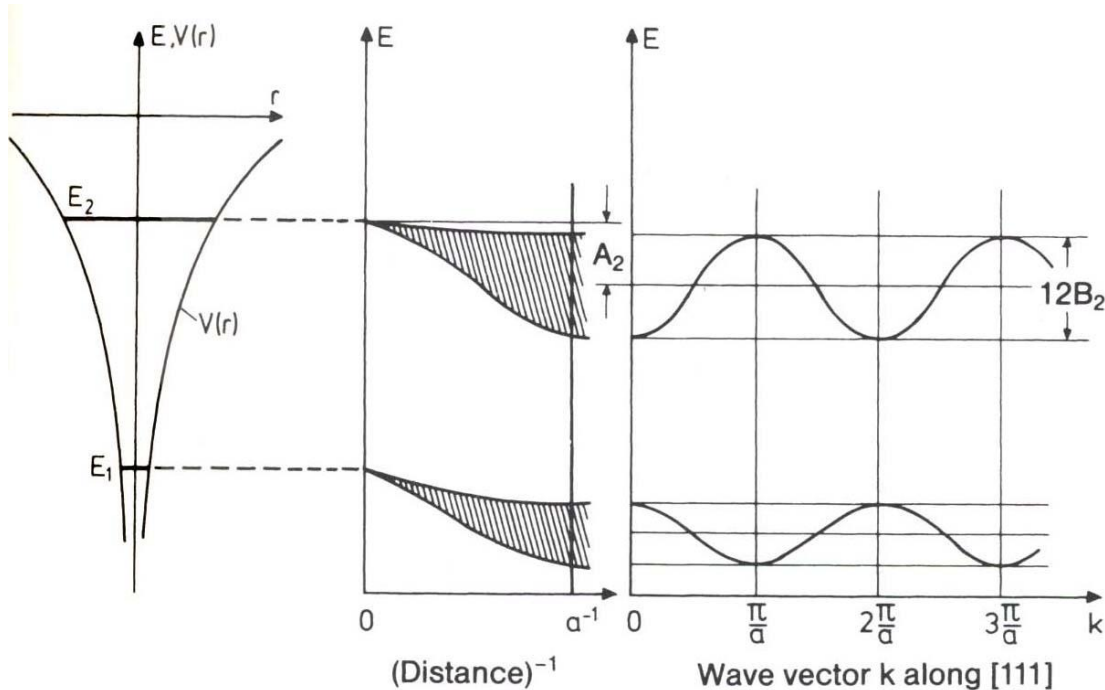
- dla bcc:

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 8B_i \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)$$

- dla fcc:

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 4B_i \left\{ \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + c. p. \right\}$$

# Metoda ciasnego wiązania (LCAO)



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

$$B_i = -\int \varphi_i^* (\vec{r} - \vec{R}_m) \cdot v(\vec{r} - \vec{R}_n) \cdot \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_n) dV$$

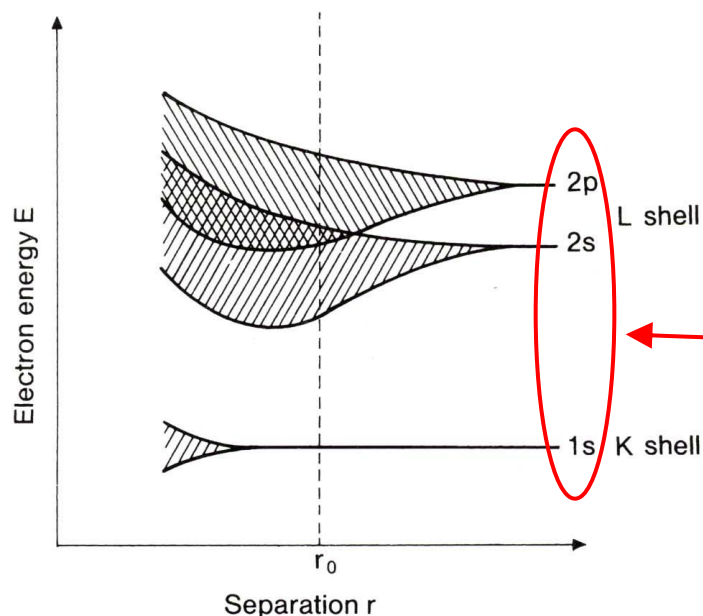
***ślabe nakrywanie funkcji falowych  $\Rightarrow$  małe  $B_i$   $\Rightarrow$  wąskie pasma***

# Metoda ciasnego wiązania – uwagi

- W ramach metody ciasnego wiązania powstawanie pasm wyjaśniamy jako efekt wzajemnego oddziaływania stanów atomowych poszczególnych atomów tworzących ciało stałe. Stany atomowe klasyfikujemy jako należące do odpowiednich powłok:

do odpowiednich powłok:

1s, 2s, 2p...



**Fig. 1.1.** Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation  $r_0$  corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the  $2s$  and  $2p$  bands, elements such as Be with two outer electrons also become metallic. Deep-lying atomic levels are only slightly broadened and thus, to a large extent, they retain their atomic character

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



# Metoda ciasnego wiązania – uwagi

Ale w ciałach stałych taka „atomowa” klasyfikacja nie powinna być traktowana dosłownie, gdyż:

- stany się mieszają – przykładem może być np. hybrydyzacja  $sp^3$  stanów tworzących wiązania w kryształach kowalencyjnych, domieszki stanów  $d$  do pasm  $p$  itp.
- mówiąc o stanach (pasmach) o symetrii  $s$ ,  $p$ ,  $d$  etc. mamy na myśli własności transformacyjne pod działaniem operacji grupy symetrii punktowej kryształu – stany te transformują się ***tak jak odpowiednie stany atomowe***
- degeneracje stanów określone są przez wymiar nieprzywiedlnych reprezentacji odpowiedniej grupy wektora falowego i są niższe niż stanów atomowych (rozszczenia stanów atomowych z powodu obniżenia symetrii)
- stany mają oczywiście inne energie niż odpowiednie stany atomowe, z których się wywodzą i ich kolejność w skali energii może być inna

# Model ciasnego wiązania – zadania

- Różne sieci krystaliczne
- Uwzględnienie II, III, itp. sąsiadów w energii
- Uwzględnienie sąsiadów w całości przekrycia
- Niesferyczne orbitale atomowe

Struktura pasmowa stanów elektronowych

# **RÓWNANIE $K \cdot P$ , TENSOR MASY EFEKTYWNEJ**

# Równanie $k \cdot p$

- Funkcja Blocha  $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  jest dobrym rozwiązaniem jednoelektronowego równania Schrödingera z periodycznym potencjałem: 
$$\left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \cdot \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$
- Po podstawieniu postaci funkcji Blocha i skróceniu przez czynnik  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  otrzymujemy:

$$\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left( E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E'_n(\vec{k}) \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

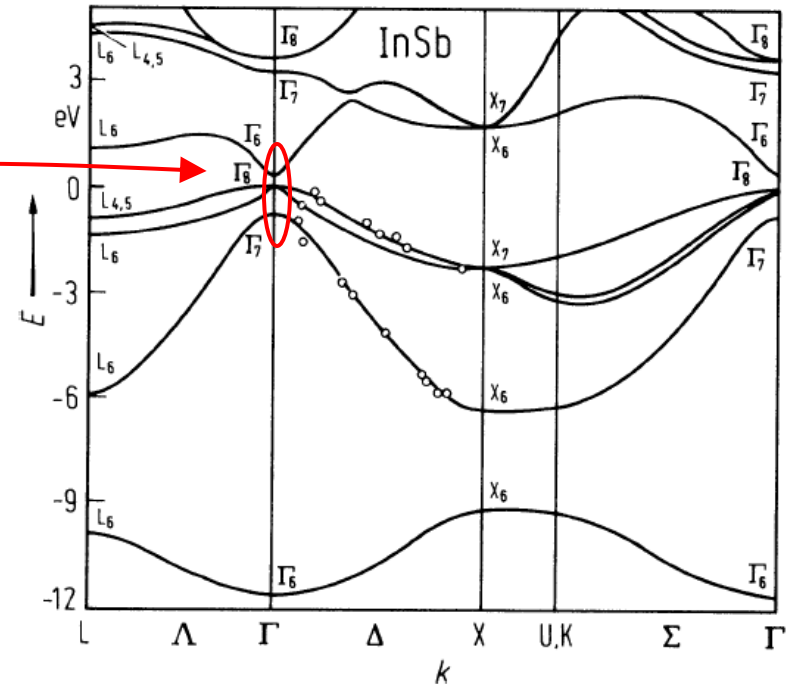
- Jest to tzw. równanie  $k \cdot p$ . Często wykorzystywane jest ono do obliczeń metodami rachunku zaburzeń energii i funkcji falowych stanów odpowiadających  $\vec{k} \neq \vec{k}_0$ , jeśli znamy rozwiązania w  $\vec{k} = \vec{k}_0$ :

$$\hat{H}_{\vec{k}_0} u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \hat{\vec{p}} + V(\vec{r}) \right) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = E'_n(\vec{k}_0) \cdot u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$$

# Równanie $k \cdot p$

- Pełny hamiltonian:  $\hat{H}_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = (\hat{H}_{\vec{k}_0} + \hat{H}') u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E'_n(\vec{k}) \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
- Zaburzenie:  $\hat{H}' = \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{\vec{p}}$
- Funkcji  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  i energii  $E'_n(\vec{k})$  poszukujemy w ramach rachunku zaburzeń (odpowiednio – dla stanów niezdegenerowanych lub zdegenerowanych)

blisko leżące pasma



# Równanie $k \cdot p$

- Jeśli  $\vec{k}_0 = 0$  i  $E_n(\vec{k} = 0)$  - *niezdegenerowany, to*:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + H'_{nn} + \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{E_n(0) - E_l(0)} + \dots$$

gdzie:

$$H'_{nl} = \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \hat{H}' u_{l,0}(\vec{r}) d_3r = -\frac{i\hbar^2}{m} \vec{k} \cdot \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \nabla u_{l,0}(\vec{r}) d_3r$$

- $H'_{nl}$  jest liniową funkcją  $\vec{k}$

⇓

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{i=1}^3 a_i k_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} k_i k_j + \dots$$

# Tensor masy efektywnej

- jeśli w  $\vec{k} = 0$  jest ekstremum  $E_n(\vec{k})$ , to człony liniowe znikają i:

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(0) + \sum_{i,j} \left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right)_n \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2}$$

gdzie:

$$\left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right)_n = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\hbar^2 \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \frac{\partial u_{l,0}(\vec{r})}{\partial x_i} d_3r \cdot \int u_{l,0}^*(\vec{r}) \frac{\partial u_{n,0}(\vec{r})}{\partial x_j} d_3r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

jest **tensorow** odwrotności masy efektywnej.

- Jest to **tensor symetryczny**. Po sprowadzeniu do osi głównych:

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_1^*} + \frac{k_2^2}{m_2^*} + \frac{k_3^2}{m_3^*} \right)$$

- $m_1^*, m_2^*, m_3^*$  – masy efektywne dla kierunków osi głównych

# Tensor masy efektywnej

- elipsoida stałej energii:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_1^*} + \frac{k_2^2}{m_2^*} + \frac{k_3^2}{m_3^*} \right) = \text{const}$$

- w kryształe kubicznym, izotropowym w punkcie  $G$  masa efektywna jest skalarem:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

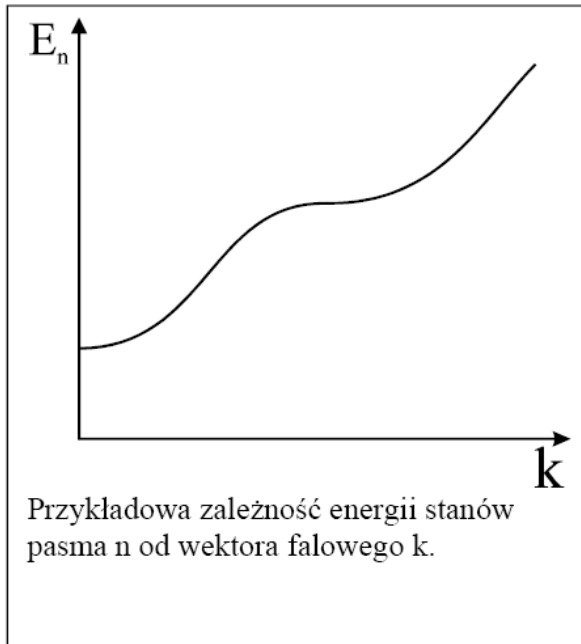
- w kryształe osiowym (np. GaN) w punkcie  $G$  masa efektywna nie jest skalarem:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

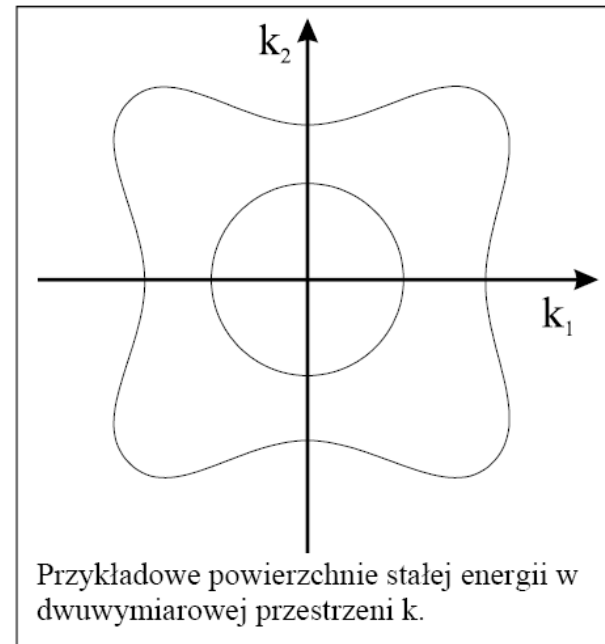


# Tensor masy efektywnej

- W ogólności energia elektronu jest funkcją składowych wektora falowego  $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$
- W zależności  $E_n(\vec{k})$  występują człony wyższych rzędów w  $k_i$ , (wyższe rzędy rachunku zaburzeń), poza tym powierzchnie stałej energii mogą być bardzo skomplikowane:



*pasmo  
nieparaboliczne*



*pasmo  
niesferyczne*

Struktura pasmowa stanów elektronowych

# **GĘSTOŚĆ STANÓW ELEKTRONOWYCH**

# Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

- Warunki periodyczności Borna-Karmana prowadzą do:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

- dozwolone wektory falowe  $\vec{k}$  stanowią **dyskretną sieć punktów równomiernie rozłożoną w przestrzeni wektora falowego**; komórkę elementarną sieci odwrotnej (strefę Brillouina) wypełnia

$$N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

takich punktów. **Tyle też będzie stanów w każdym paśmie.**

$N_1, N_2, N_3$  mogą być różne, ale najczęściej przyjmujemy takie same

- **Gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego będzie stała:**

$$\rho_V(\vec{k}) = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3}{V_{el}^*}$$

gdzie  $V_{el}^*$  – objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej

# Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

$$V_{el}^* = \vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \times \vec{a}_3^*) = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] =$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \left\{ \vec{a}_1 [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2] - \vec{a}_2 [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_1] \right\} =$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{V_{el}^3} V_{el}^2 = \frac{(2\pi)^3}{V_{el}}$$

przy wykorzystaniu wzoru:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

Gęstość stanów:  $\rho_V(\vec{k}) = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3}{(2\pi)^3} V_{el} = \frac{1}{(2\pi)^3} V_{crystal}$

Gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego liczona na jednostkę objętości kryształu (**bez uwzględnienia możliwości obsadzenia każdego stanu przez 2 elektrony o przeciwnych spinach**), dla n-wymiarowej przestrzeni wektora falowego (n=1, 2, 3):

$$\rho_n(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^n}$$

×2 w przypadku uwzględnienia degeneracji spinowej

# Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}}$$

- $dE = (\nabla_k E(\vec{k})) \cdot d\vec{k} = |\nabla_k E(\vec{k})| dk_{\perp}$

prostopadły do powierzchni stałej energii

- $dV_{\vec{k}} = dS_E dk_{\perp}$

element powierzchni stałej energii

- $\rho(E)dE = \int_E^{E+dE} \rho(\vec{k})dV_{\vec{k}} = \frac{1}{(2\pi)^n} \left( \int_{E(\vec{k})=const} \frac{dS_E}{|\nabla_k E(\vec{k})|} \right) dE$

- obszary, w których:

$$|\nabla_k E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do  $\rho(E)$

$\Rightarrow$  **osobliwości van Hove**

L. van Hove, *Physical Review* **89**, 1189 (1953)