

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

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

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

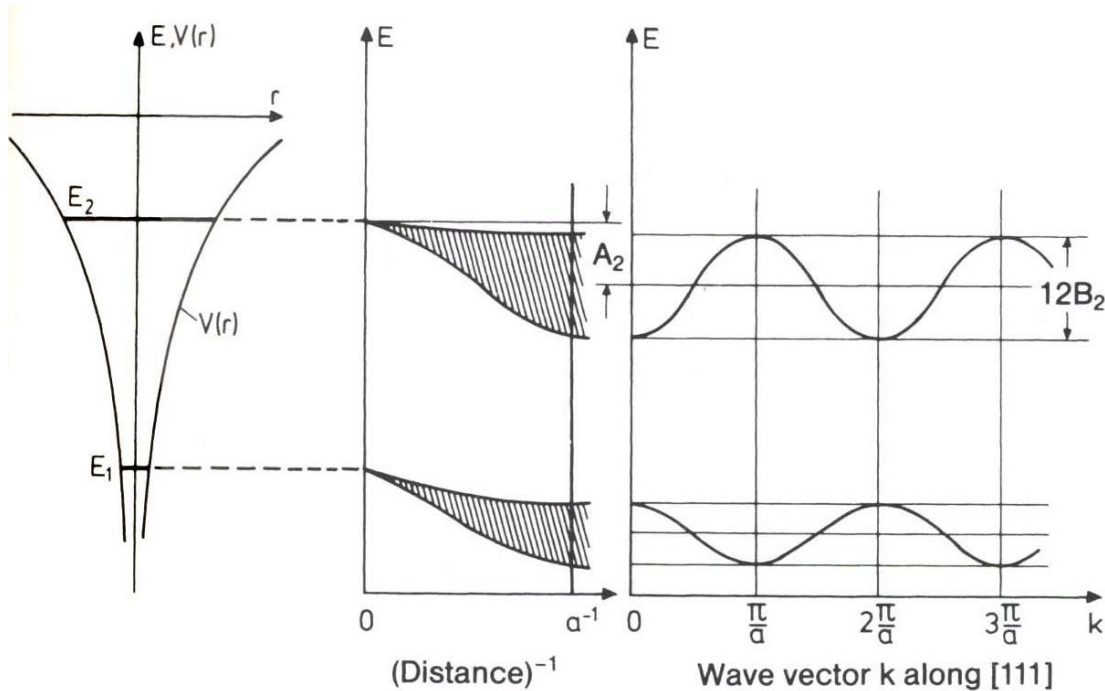
- dla bcc:

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

- 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

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

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:

1s, 2s, 2p...

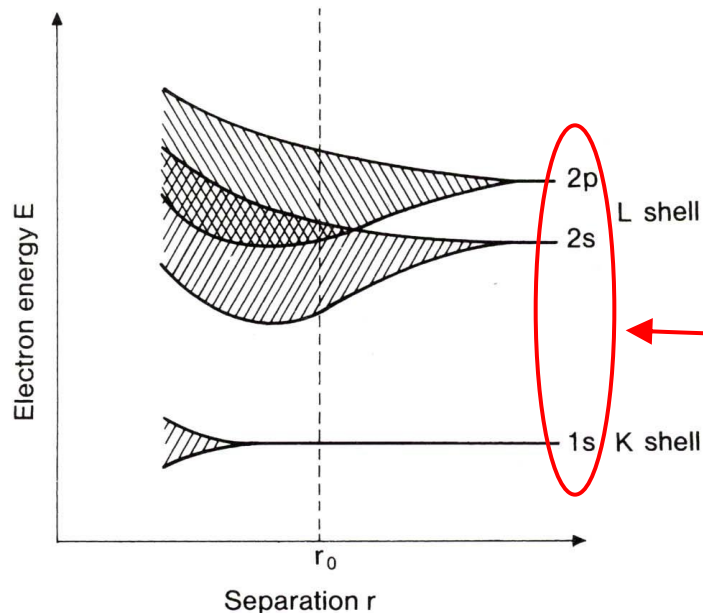


Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the $2s$ and $2p$ bands, 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:

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

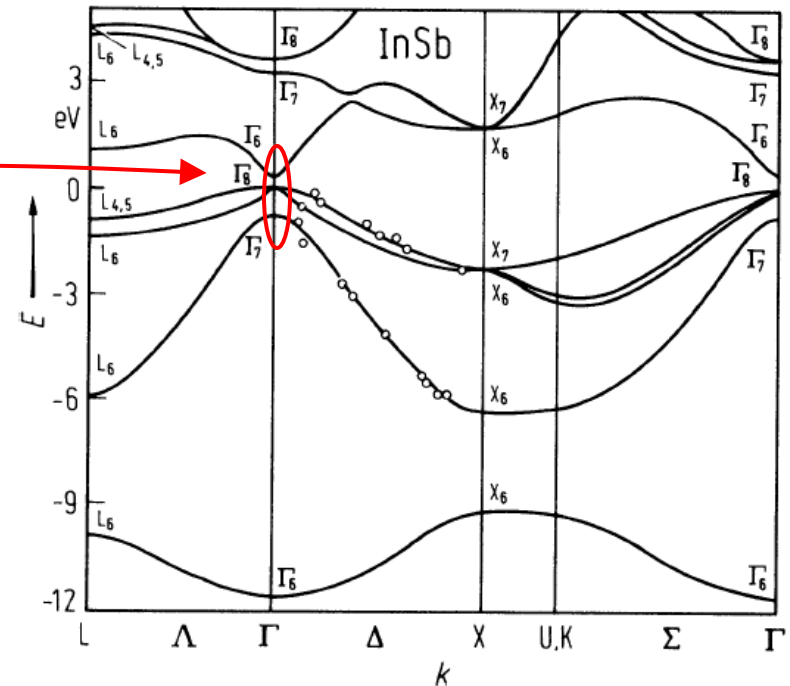
- Jest to tzw. równanie $k \cdot p$. Często wykorzystywane jest ono do obliczeń metodami rachunku zaburzeń energii i funkcji falowych stanów odpowiadających $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, jeśli znamy rozwiązania w $\vec{k} = \vec{k}_0$:

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

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 **tensorowem 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:

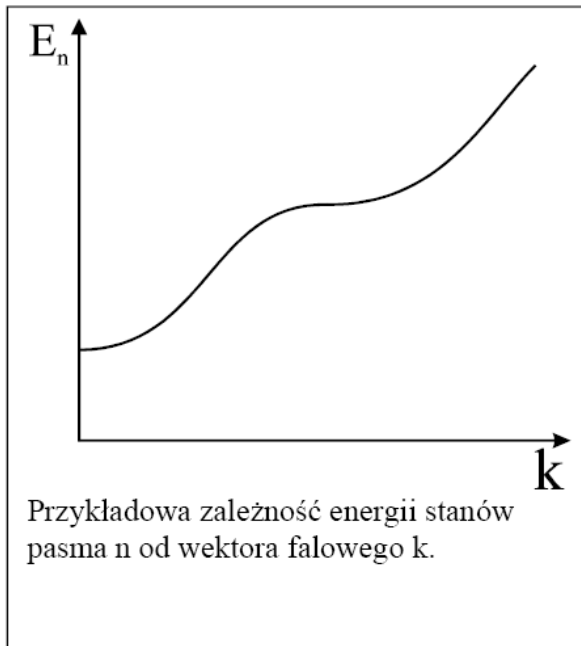
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

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

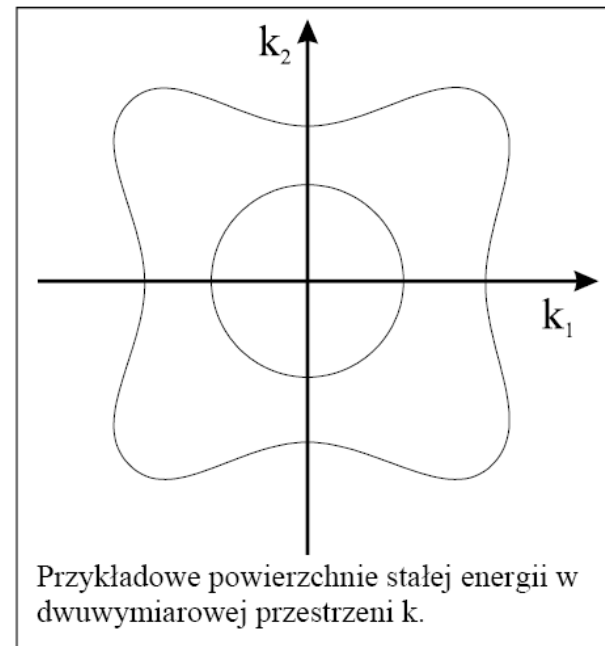
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

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:

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

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

prostopadły do powierzchni stałej energii

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

element powierzchni stałej energii

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

- obszary, w których:

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

dają istotny wkład do $\rho(E)$

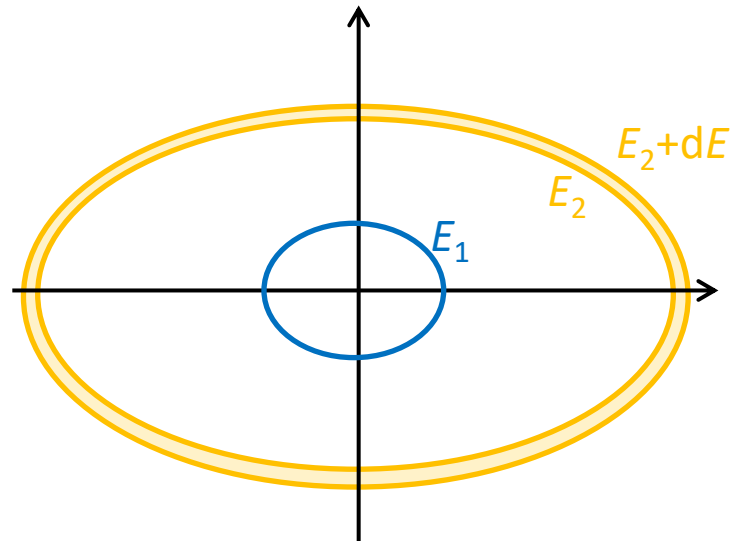
\Rightarrow **osobliwości van Hove**

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

Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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



Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

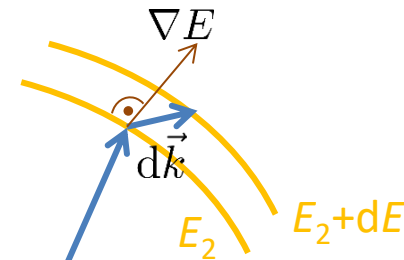
Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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

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

prostopadły do powierzchni stałej energii

$$\left(df = \frac{df}{dy} dy \right)$$



Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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

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

prostopadły do powierzchni stałej energii

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

element powierzchni stałej energii

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

- obszary, w których:

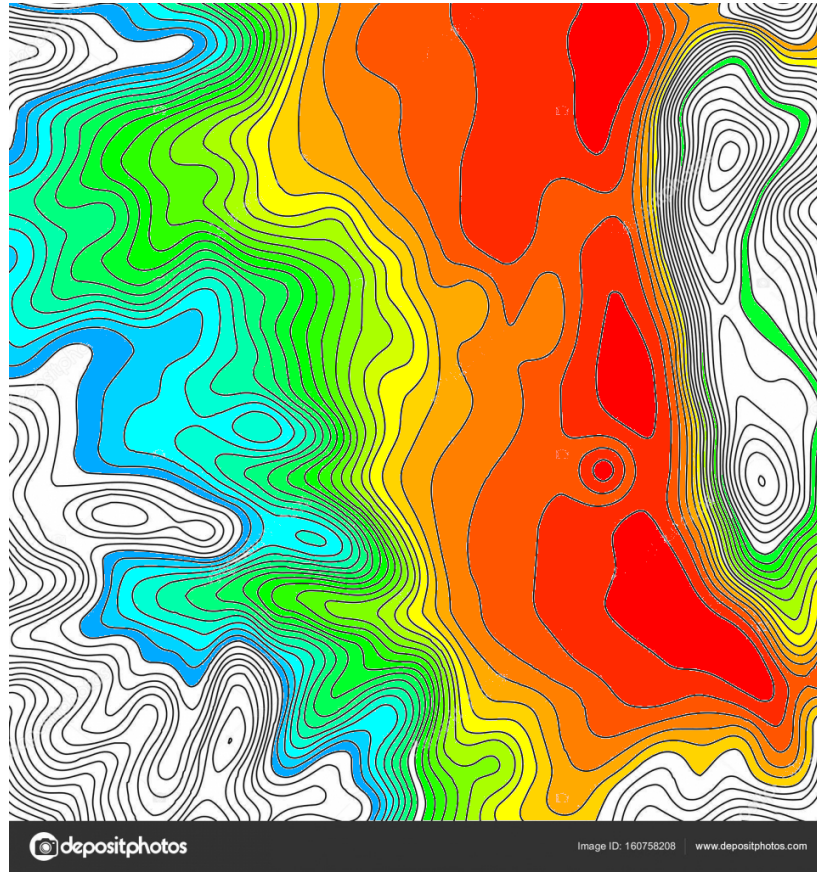
$$|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do $\rho(E)$

\Rightarrow **osobliwości van Hove**

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

Osobliwości van Hove

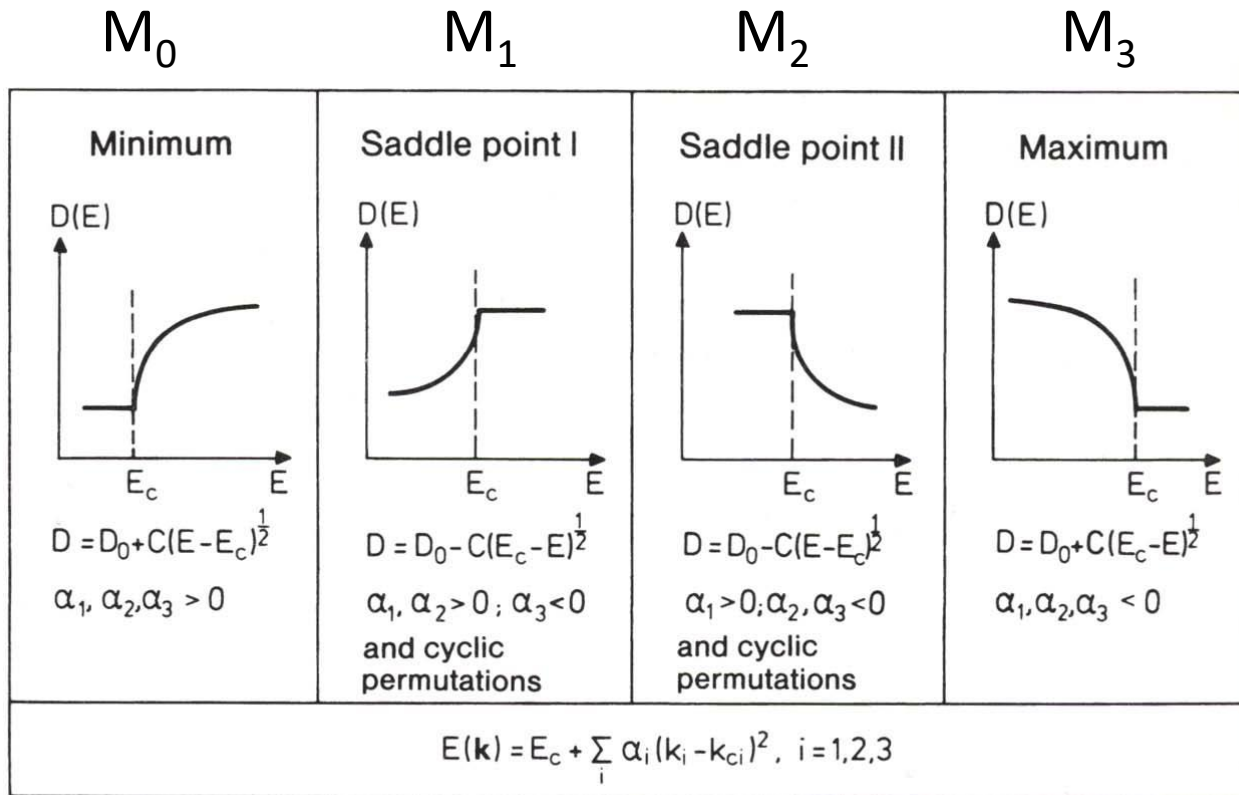


Analogia trochę kulawa – dlaczego?

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:

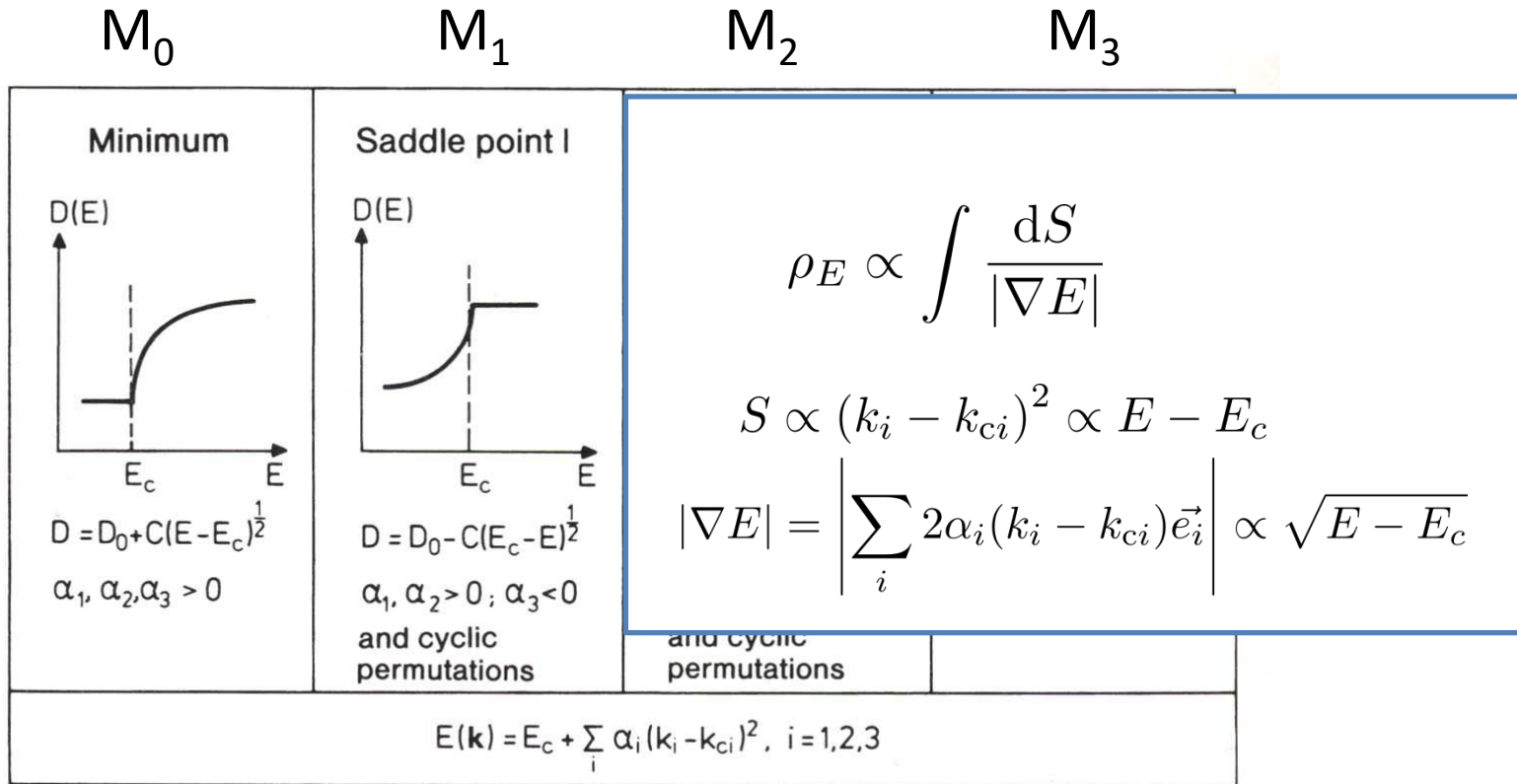


H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:



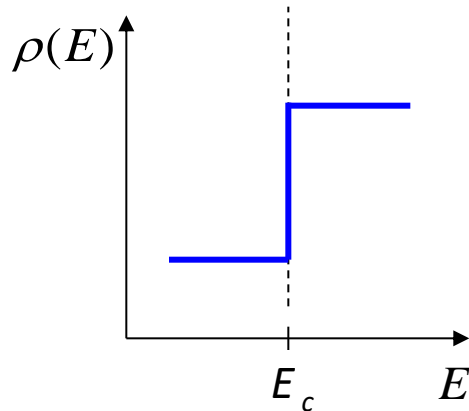
H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

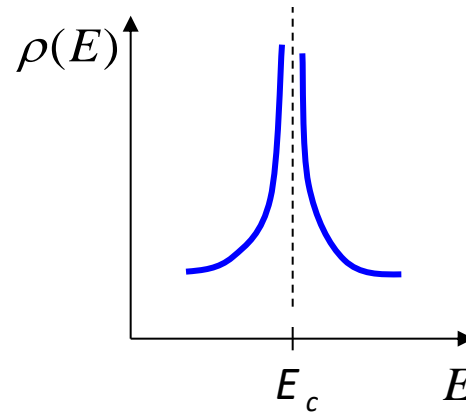
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

2D:

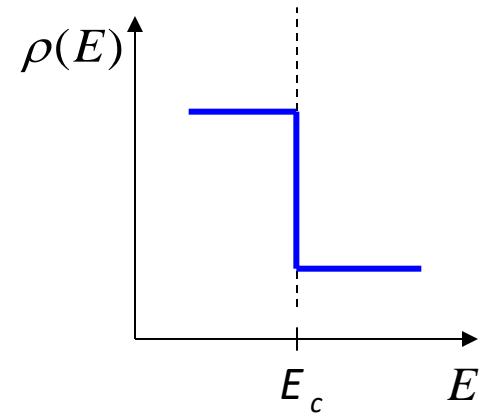
minimum



punkt siodłowy



maksimum



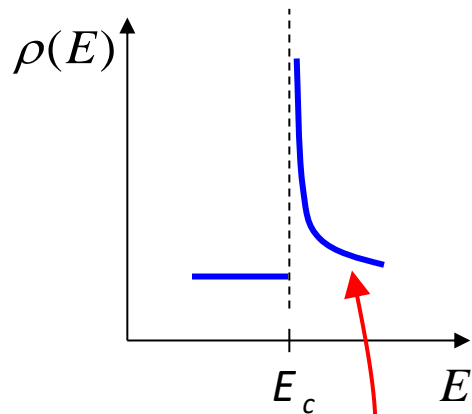
$$\rho(E) = C - A \cdot \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right|$$

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

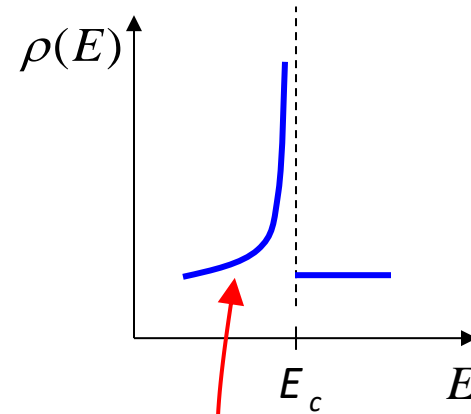
1D:

minimum



$$(E - E_c)^{-\frac{1}{2}}$$

maksimum



$$(E_c - E)^{-\frac{1}{2}}$$