

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

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

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

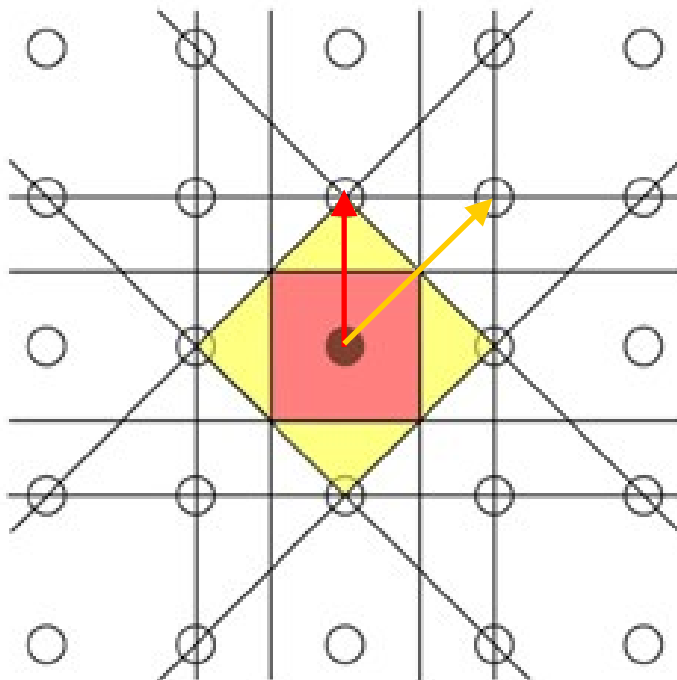
wystarczy więc, jeśli chodzi o zależność od wektora falowego \vec{k} ograniczyć się np. do obszaru najmniejszych co do długości wektorów \vec{k} , leżących wewnątrz komórki prymitywnej sieci odwrotnej. Taka komórka jest wystarczającym obszarem zmienności wektora falowego.

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:

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

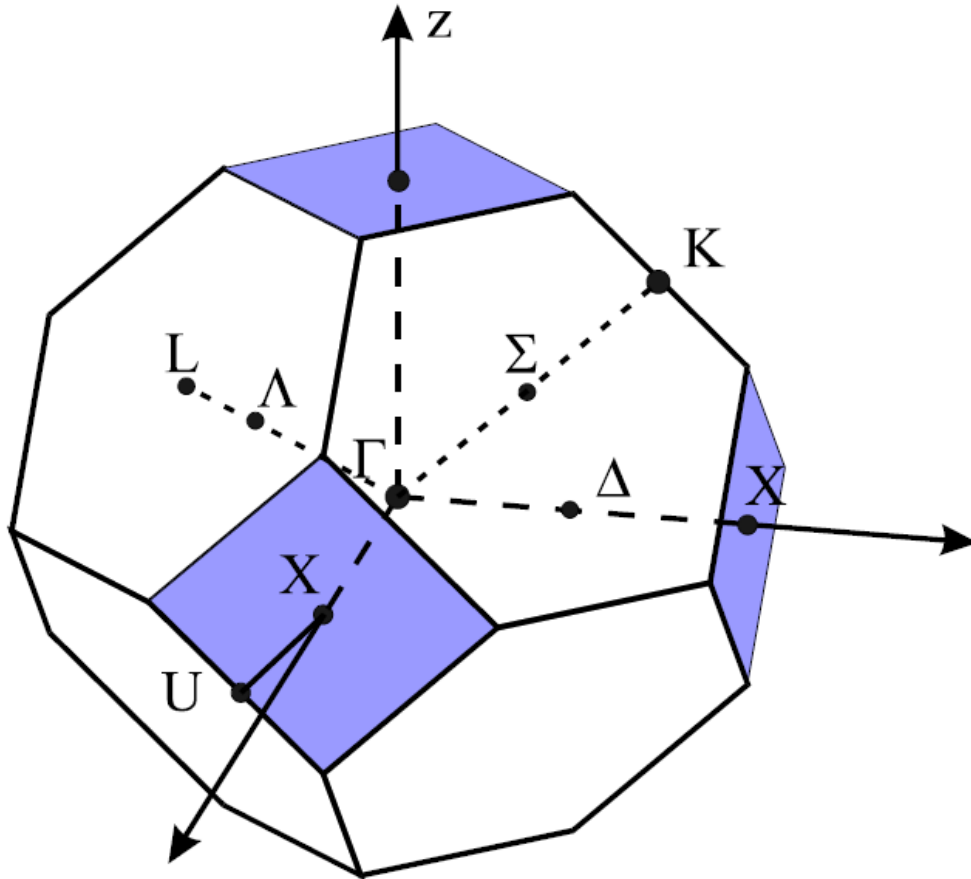
Wektor: $\vec{k}_g - \vec{G} = \vec{k}'$ leży po przeciwnej stronie I strefy Brillouina i jest równoważny wektorowi \vec{k}_g (w sensie własności funkcji Blocha). Dla wektorów tych *spełniony jest warunek Lauego*:

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

Stany z granicy I strefy Brillouina odpowiadają elektronowym falom stojącym

Strefy Brillouina

Pierwsza strefa Brillouina dla struktury fcc - czternastościan

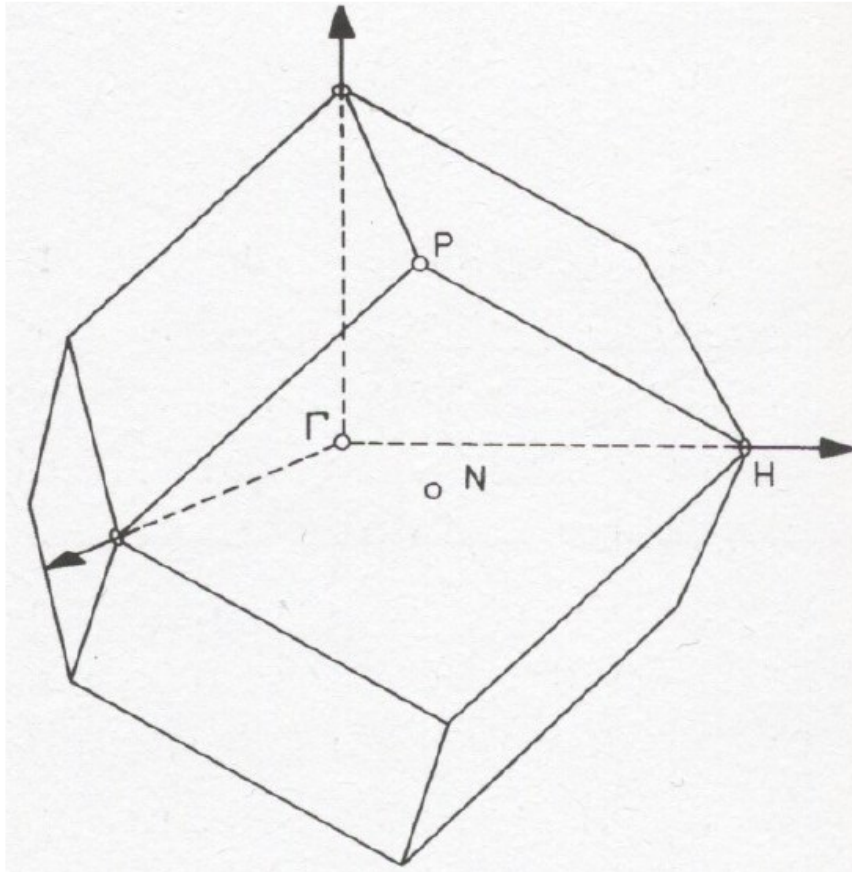


I strefa Brillouina dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Punkt Γ znajduje się w środku strefy. Punkty typu Δ na kierunkach typu $[100]$ z punktem X na granicy strefy; punkty typu Λ na kierunkach typu $[111]$ z punktem L na granicy strefy. Zauważmy że punkty K i U różnią się o d siebie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

Odległości:

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

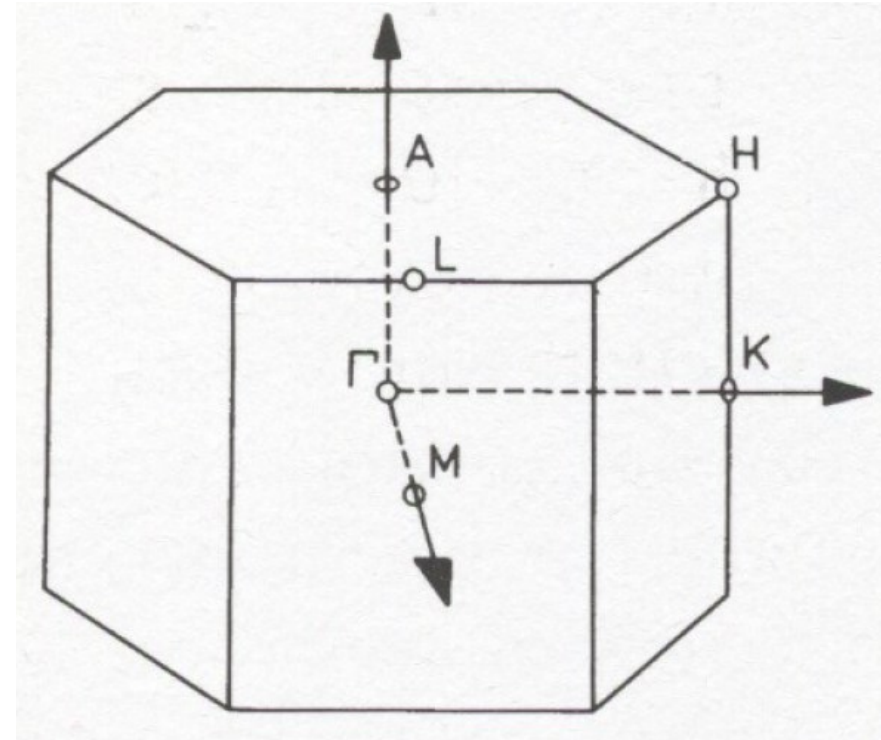
Strefy Brillouina



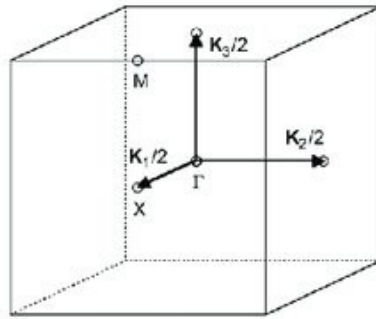
Struktura bcc

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

Struktura heksagonalna

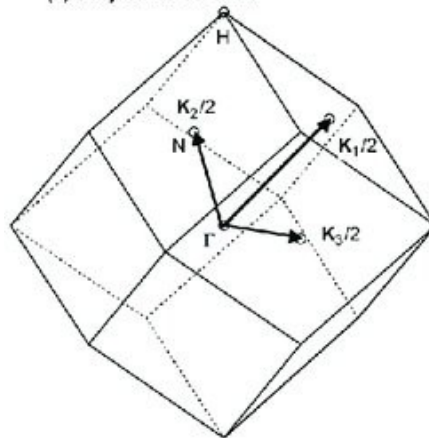


(a) Simple Cubic



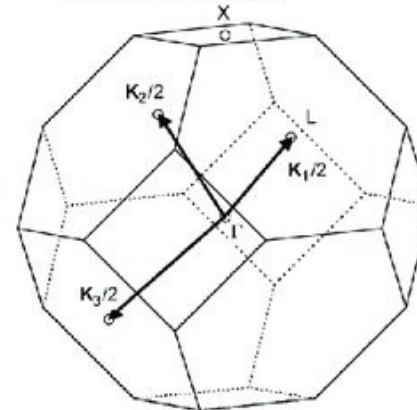
$$K_1 = (1,0,0), K_2 = (0,1,0), K_3 = (0,0,1)$$

(b) Body-Centered Cubic



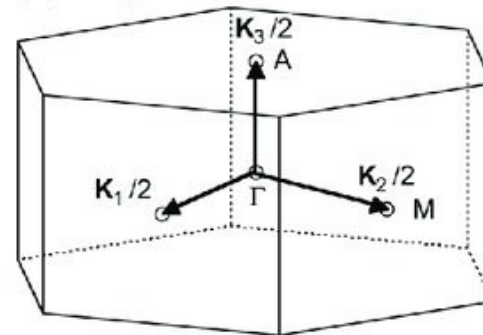
$$K_1 = (0,1,1), K_2 = (1,0,1), K_3 = (1,1,0)$$

(c) Face-Centered Cubic



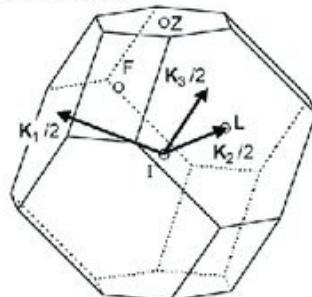
$$K_1 = (-1,1,1), K_2 = (1,-1,1), K_3 = (1,1,-1)$$

(d) Hexagonal Close Packed



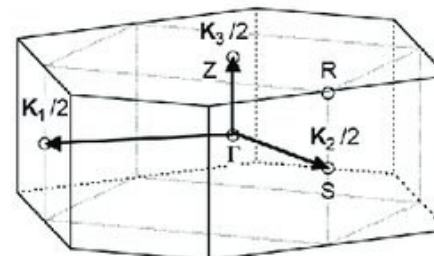
$$K_1 = (2/\sqrt{3},0,0), K_2 = (1/\sqrt{3},1,0), K_3 = (0,0,a/c)$$

(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



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

WARUNKI PERIODYCZNOŚCI BORNA-KARMANA

Struktura pasmowa stanów elektronowych

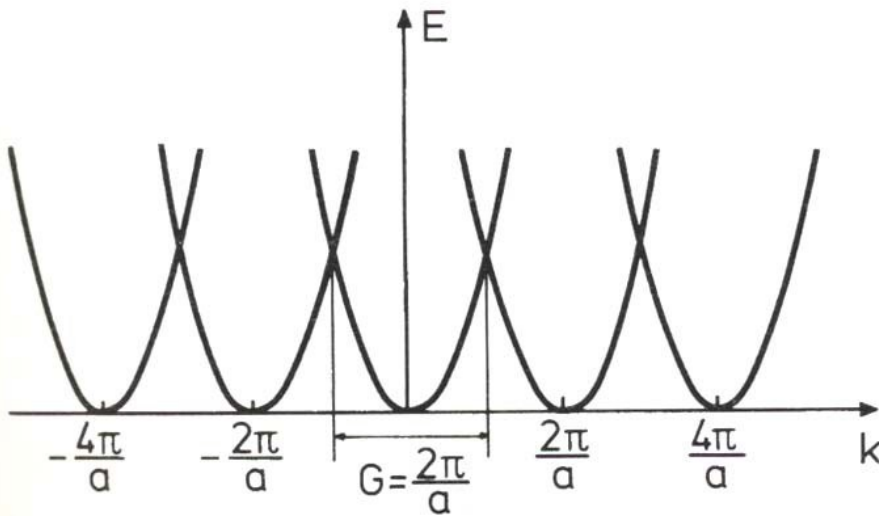
MODEL PUSTEJ SIECI

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

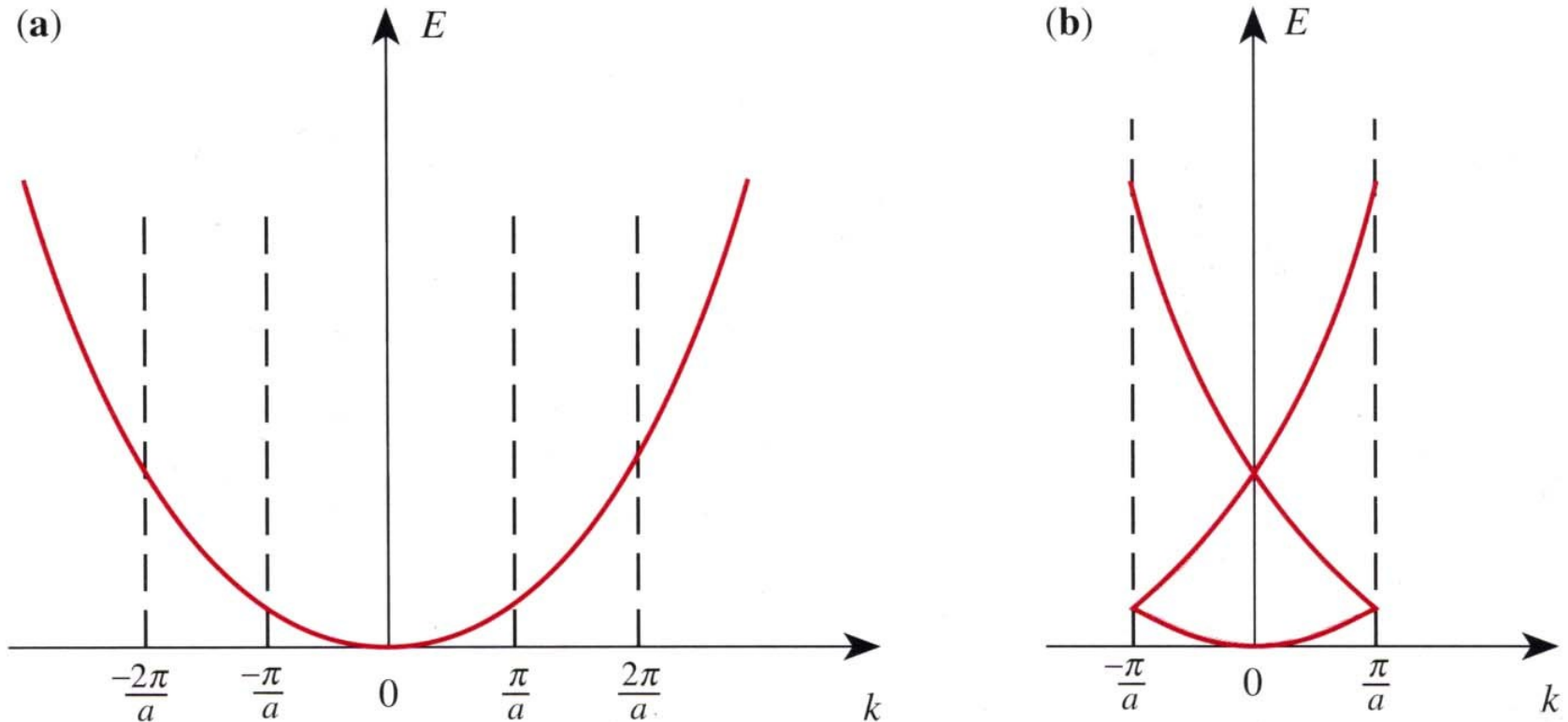
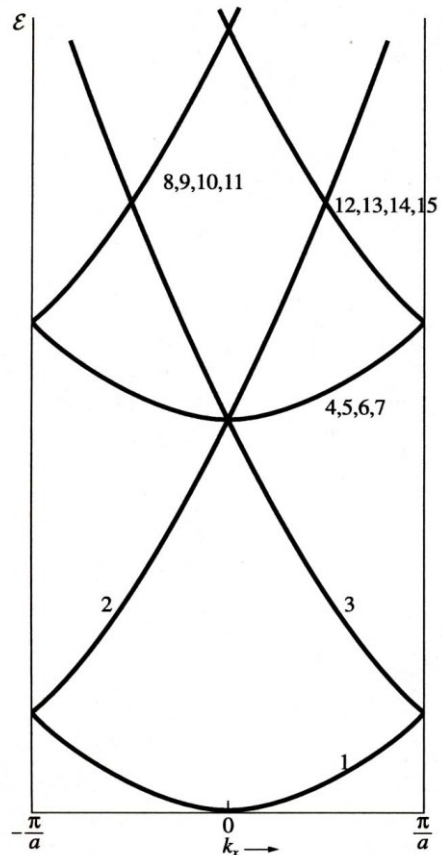


Fig. 2.1. The band structure of a free particle shown in (a) the extended zone scheme and (b) the reduced zone scheme

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

Model pustej sieci

- w przypadku trójwymiarowym (struktura sc):



Pasma	$Ga/2\pi$
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 :

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

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. Γ , X , L), czy leży na jakimś symetrycznym kierunku (np. Λ , Δ) czy też nie – grupa wektora falowego \vec{k} jest inna
- Dla $\vec{k} = 0$ (punkt Γ strefy Brillouina) każda operacja grupy punktowej kryształu przeprowadza go w wektor mu równoważny, a więc grupa wektora falowego z punktu Γ równa się pełnej grupie punktowej kryształu

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Stany klasyfikujemy (nazywamy) nieprzywiedlnymi reprezentacjami odpowiednich grup wektora falowego. Przyjęło 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 Γ – 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 ^a	BSW notation	Molecular notation
Γ_1	Γ_1	A_1
Γ_2	Γ_2	A_2
Γ_3	Γ_{12}	E
Γ_4	Γ_{15}	T_2
Γ_5	Γ_{25}	T_1

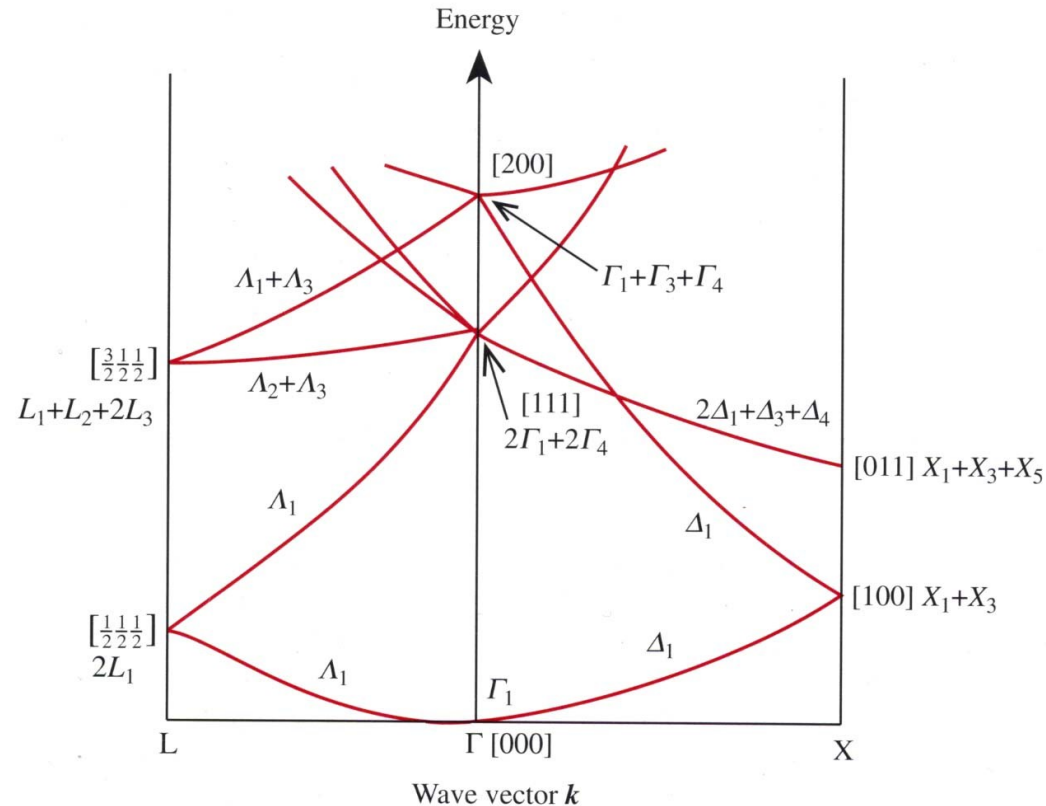
„BSW” ⇔ Bouckaert, Smoluchowski, Wigner

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

^a Note that Γ_4 and Γ_5 are sometimes reversed in the literature.

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Wektor falowy z punktu L lub na kierunku Λ : 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 Δ (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 ϕ 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 2π nie jest operacją tożsamościową. Dodanie takiej operacji do grupy podwaja liczbę elementów grupy

\Rightarrow *grupy podwójne*

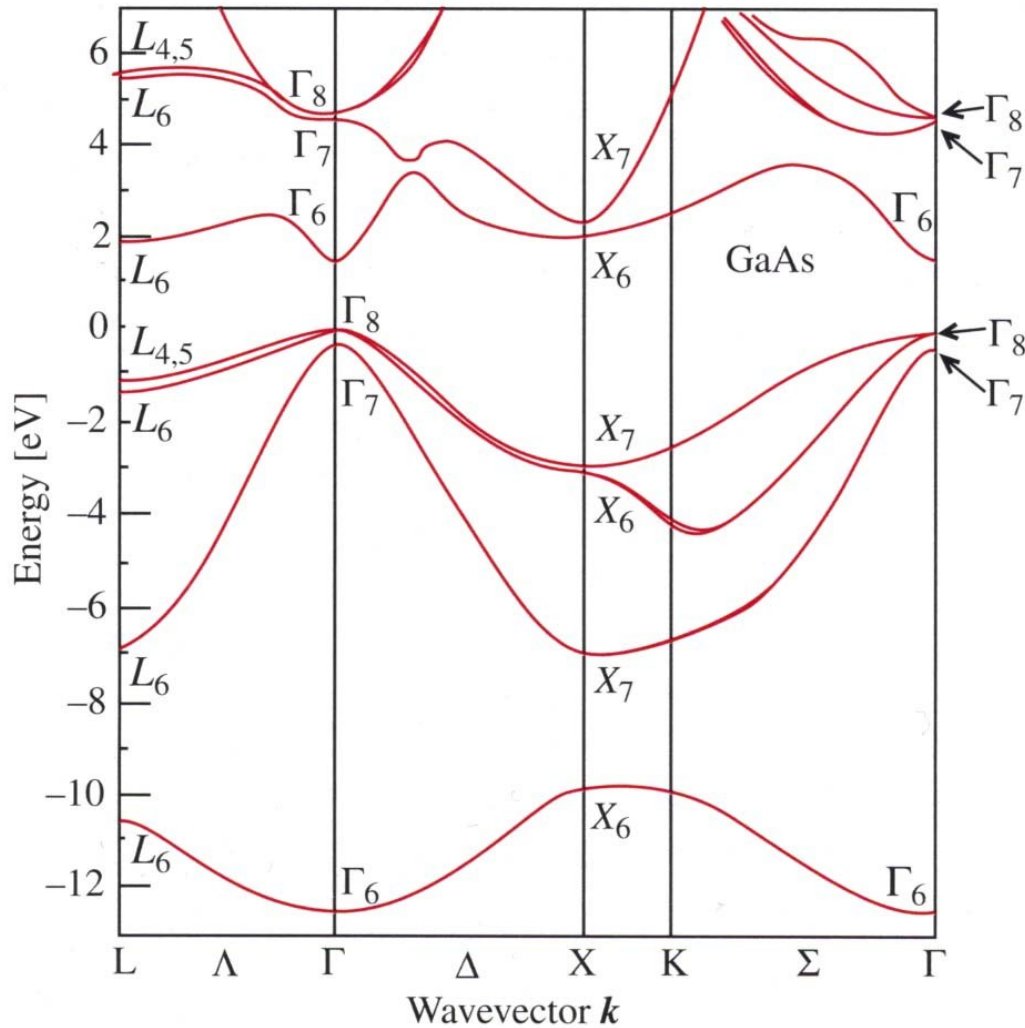
Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

Table 2.23. Character table of the double group of the point Γ in zinc-blende-type semiconductors

	$\{E\}$	$\{3C_2/3\hat{E}C_2\}$	$\{6S_4\}$	$\{6\sigma/6\hat{E}\sigma\}$	$\{8C_3\}$	$\{\hat{E}\}$	$\{6\hat{E}S_4\}$	$\{8\hat{E}C_3\}$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	1
Γ_3	2	2	0	0	-1	2	0	-1
Γ_4	3	-1	-1	1	0	3	-1	0
Γ_5	3	-1	1	-1	0	3	1	0
Γ_6	2	0	$\sqrt{2}$	0	1	-2	$-\sqrt{2}$	-1
Γ_7	2	0	$-\sqrt{2}$	0	1	-2	$\sqrt{2}$	-1
Γ_8	4	0	0	0	-1	-4	0	1

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

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

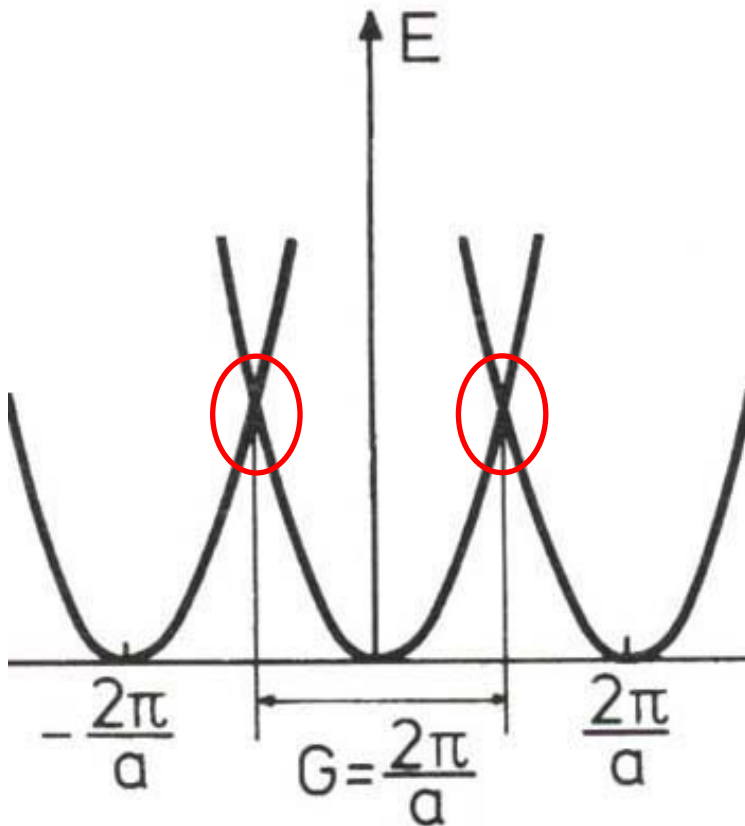


GaAs

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

- 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

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

⋮

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

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

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

⋮

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:

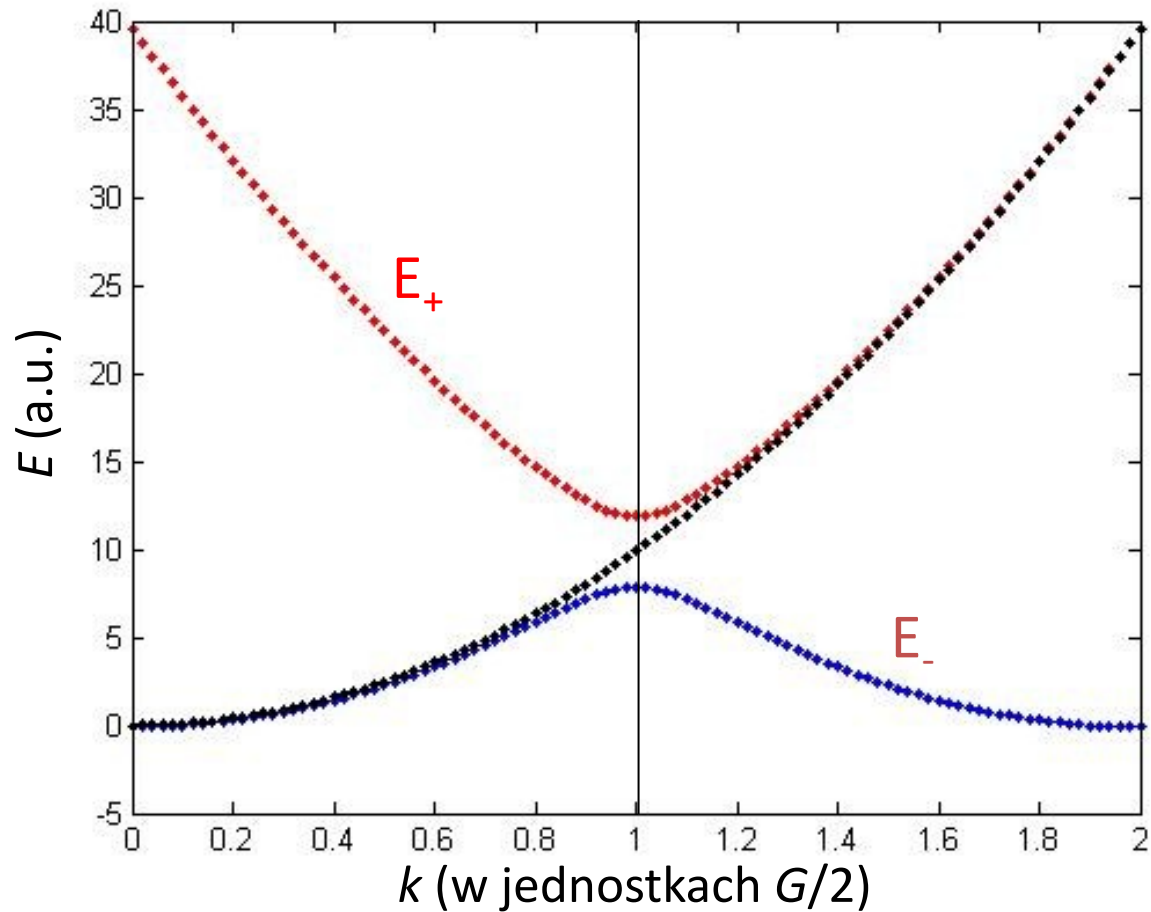
$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} + \eta \right)^2 - E & -V \\ -V & \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} - \eta \right)^2 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

- Rozwiązanie:

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

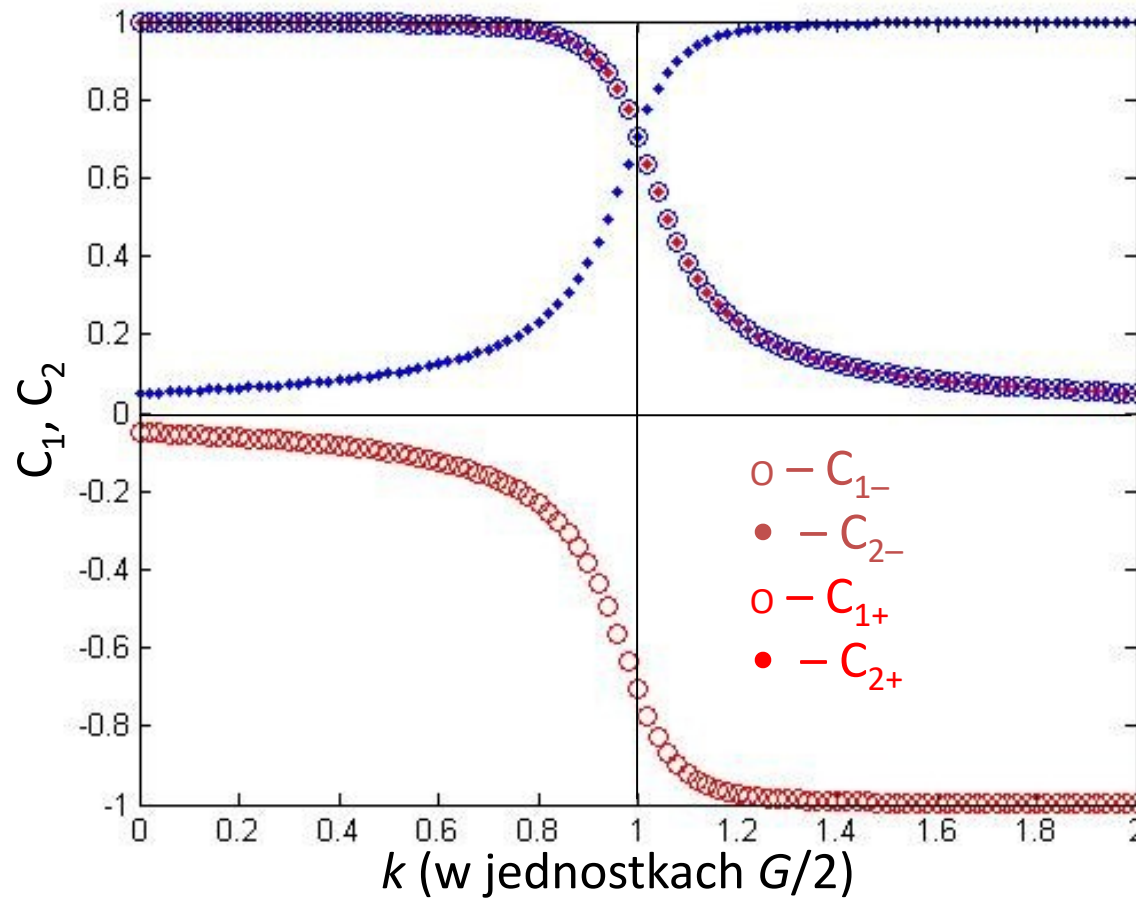
Model prawie swobodnych elektronów

Energie obu stanów:

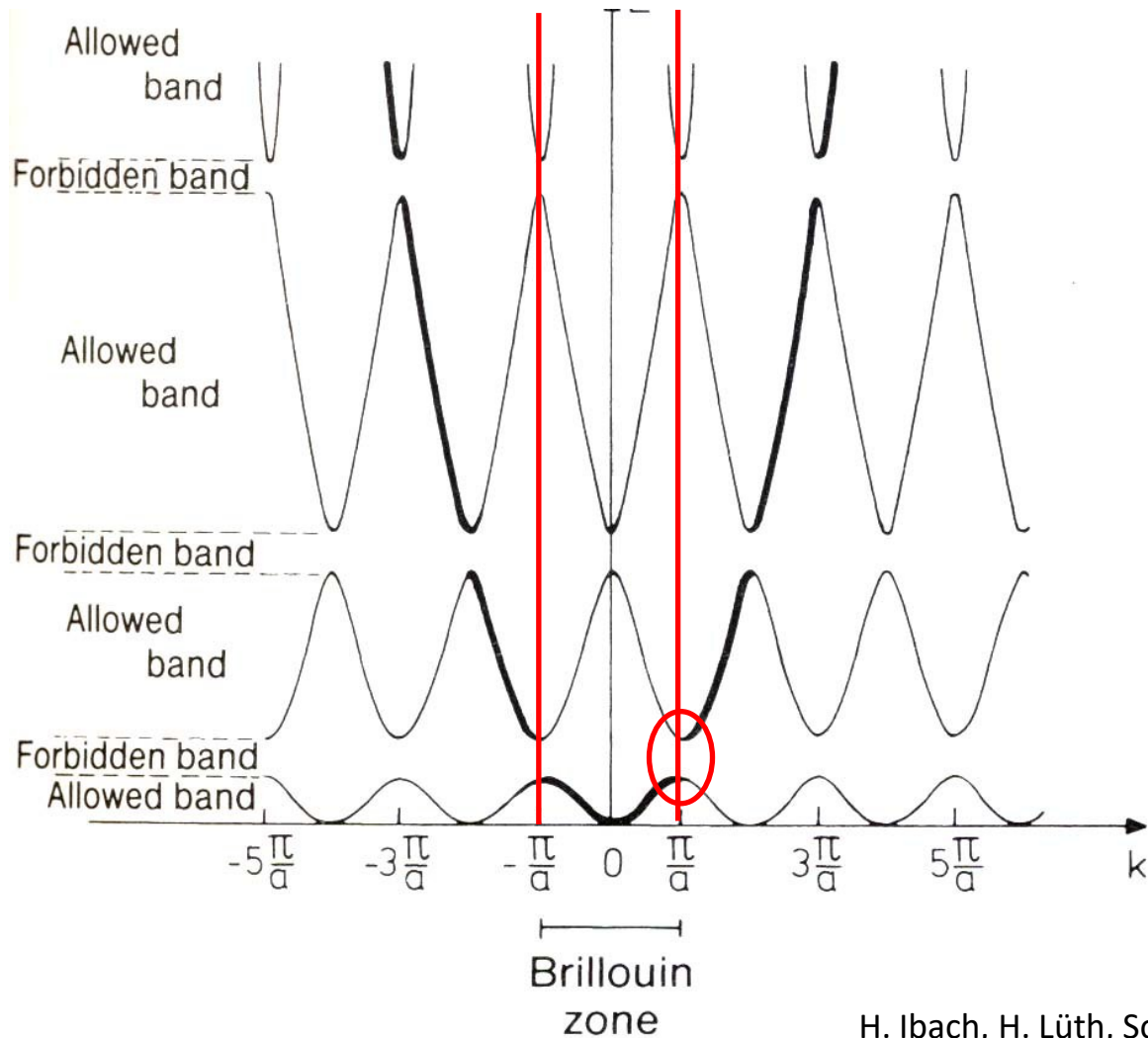


Model prawie swobodnych elektronów

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 „swoją” 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

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

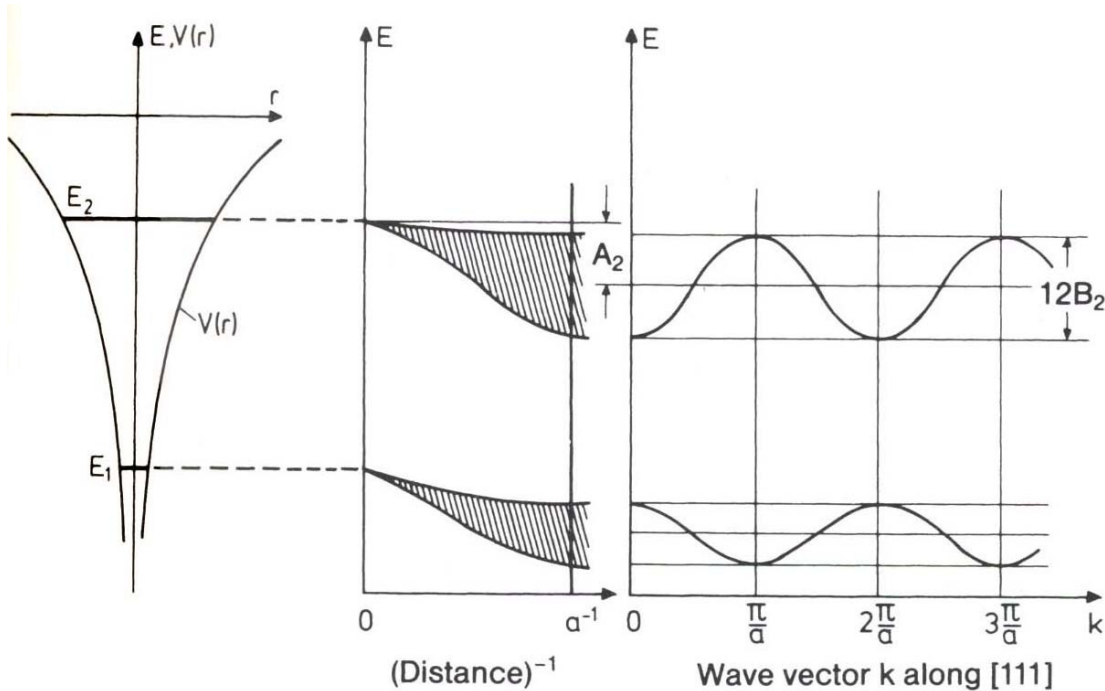
- dla bcc:

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

- 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

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

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...

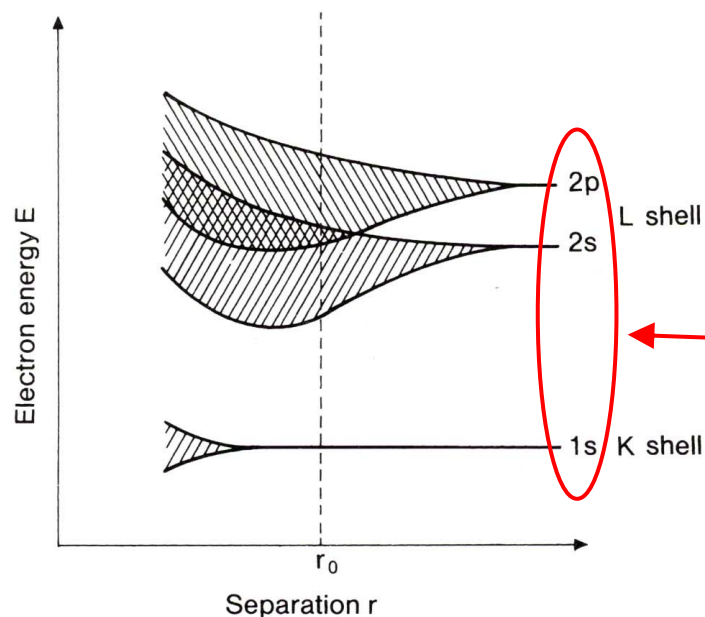


Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the $2s$ and $2p$ bands,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

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

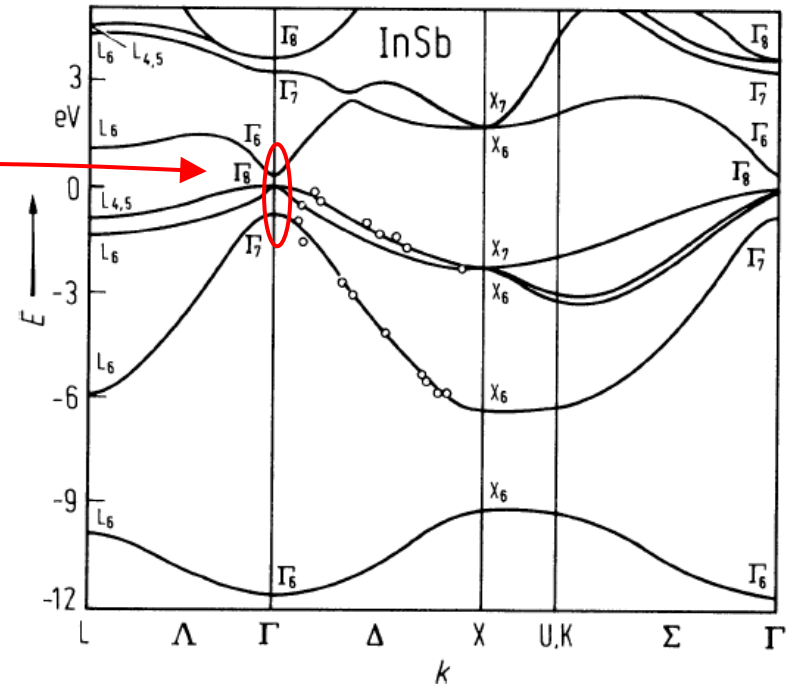
- Jest to tzw. równanie $k \cdot p$. Często wykorzystywane jest ono do obliczeń metodami rachunku zaburzeń energii i funkcji falowych stanów odpowiadających $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, jeśli znamy rozwiązania w $\vec{k} = \vec{k}_0$:

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

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 **tensor** 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:

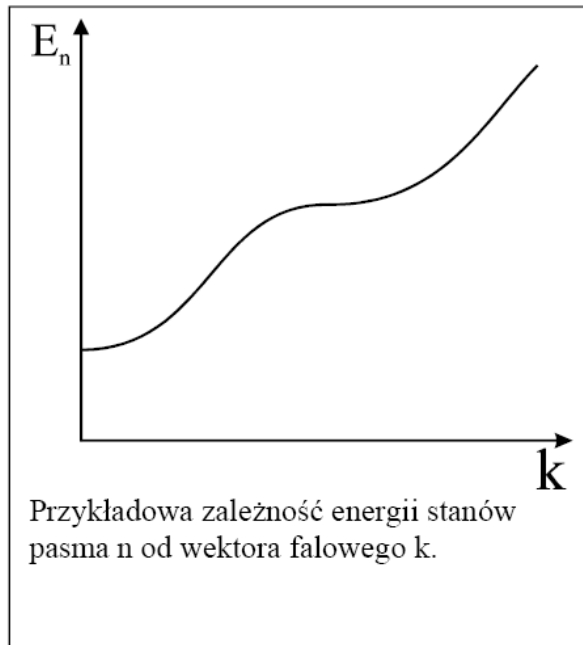
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

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

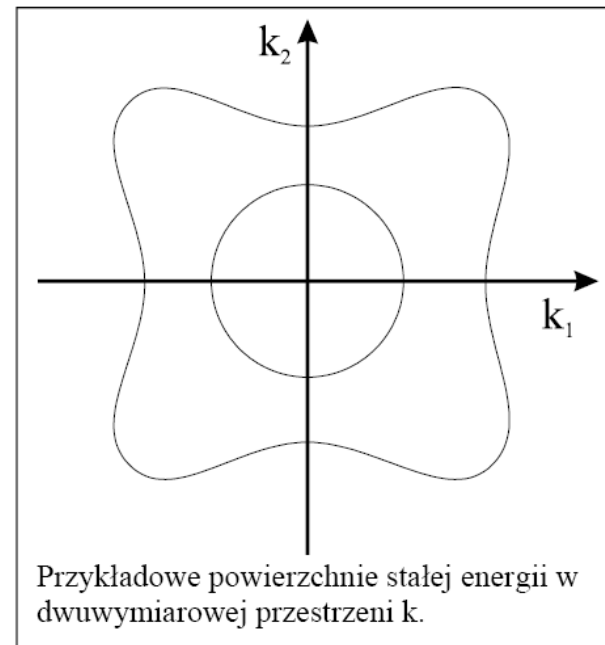
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

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*

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:

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

- 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

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 $\rho(E)$

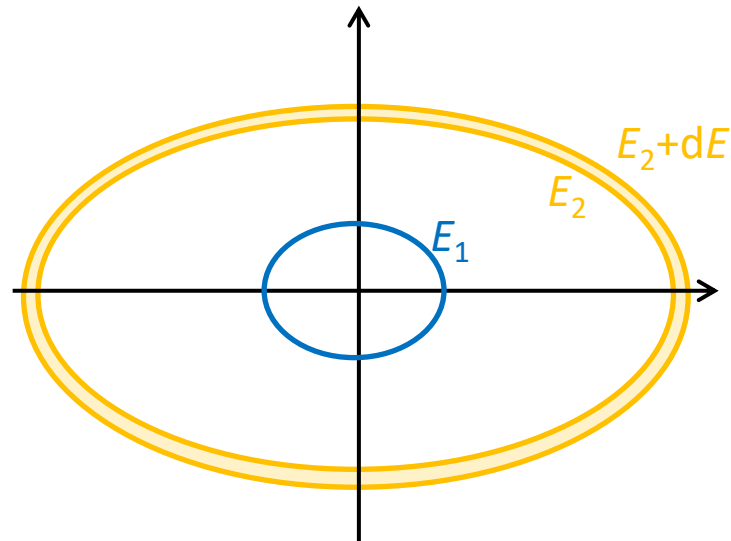
\Rightarrow **osobliwości van Hove**

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

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

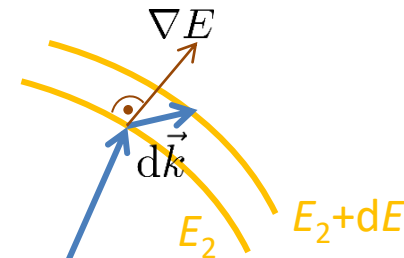
Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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

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

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:

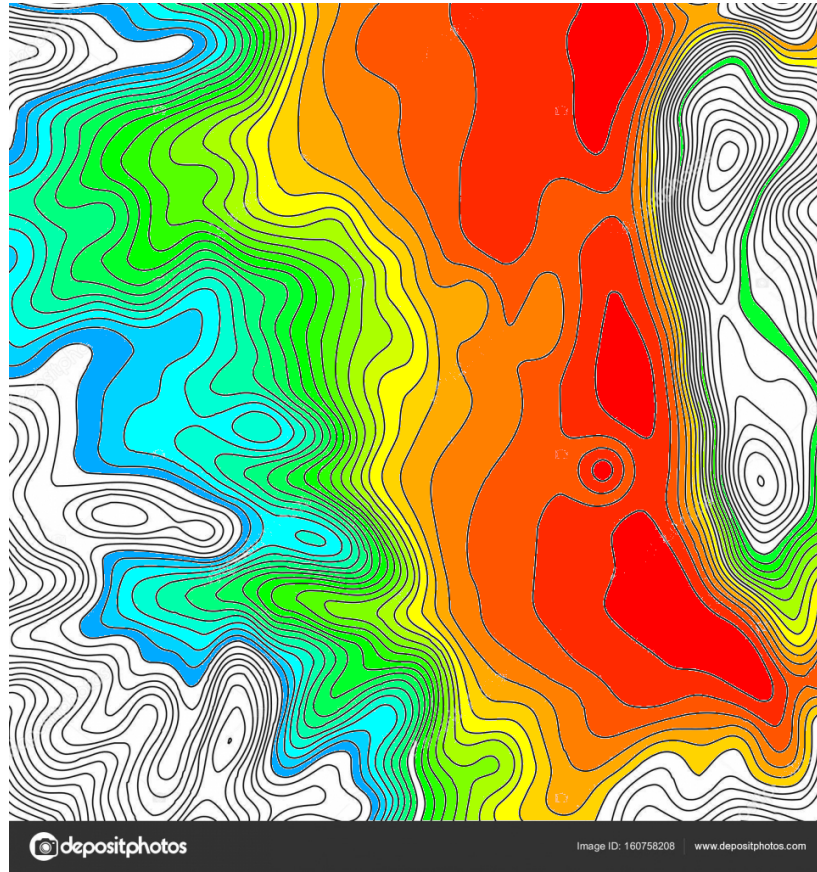
$$|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do $\rho(E)$

\Rightarrow **osobliwości van Hove**

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

Osobliwości van Hove

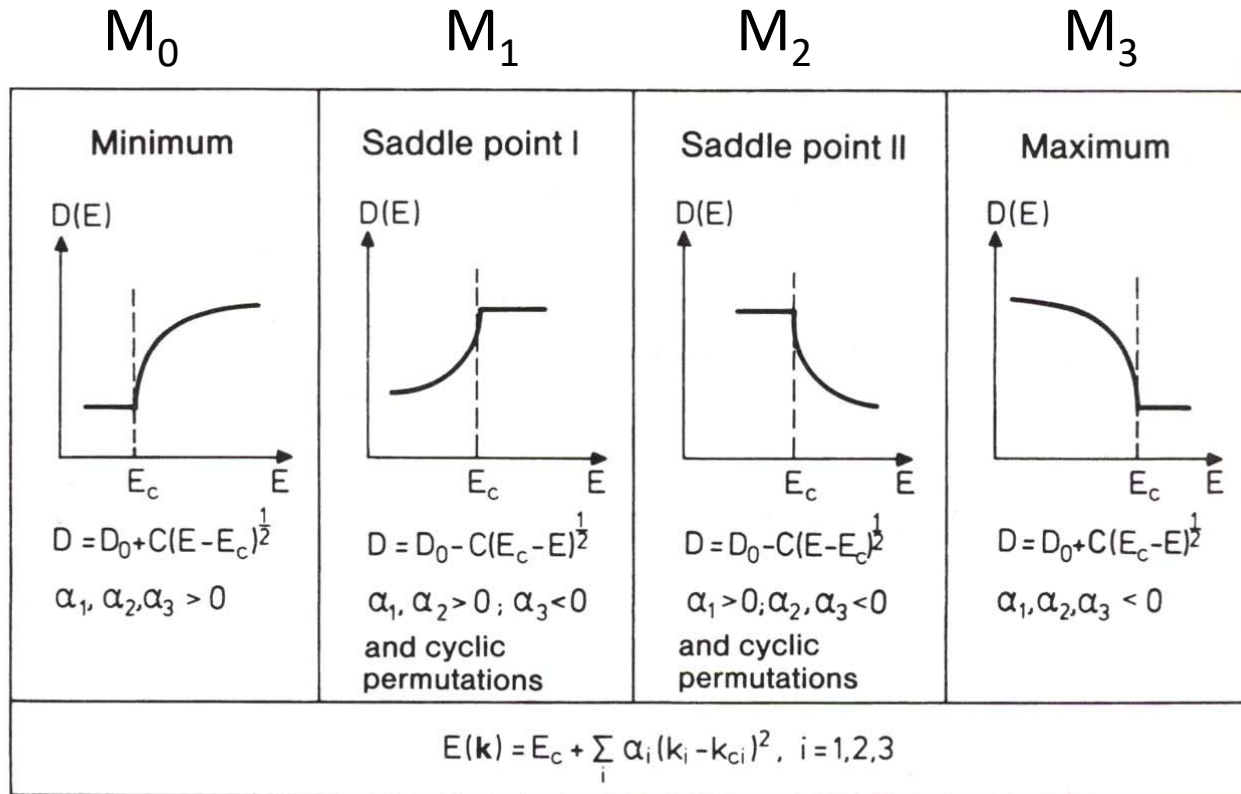


Analogia trochę kulawa – dlaczego?

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:

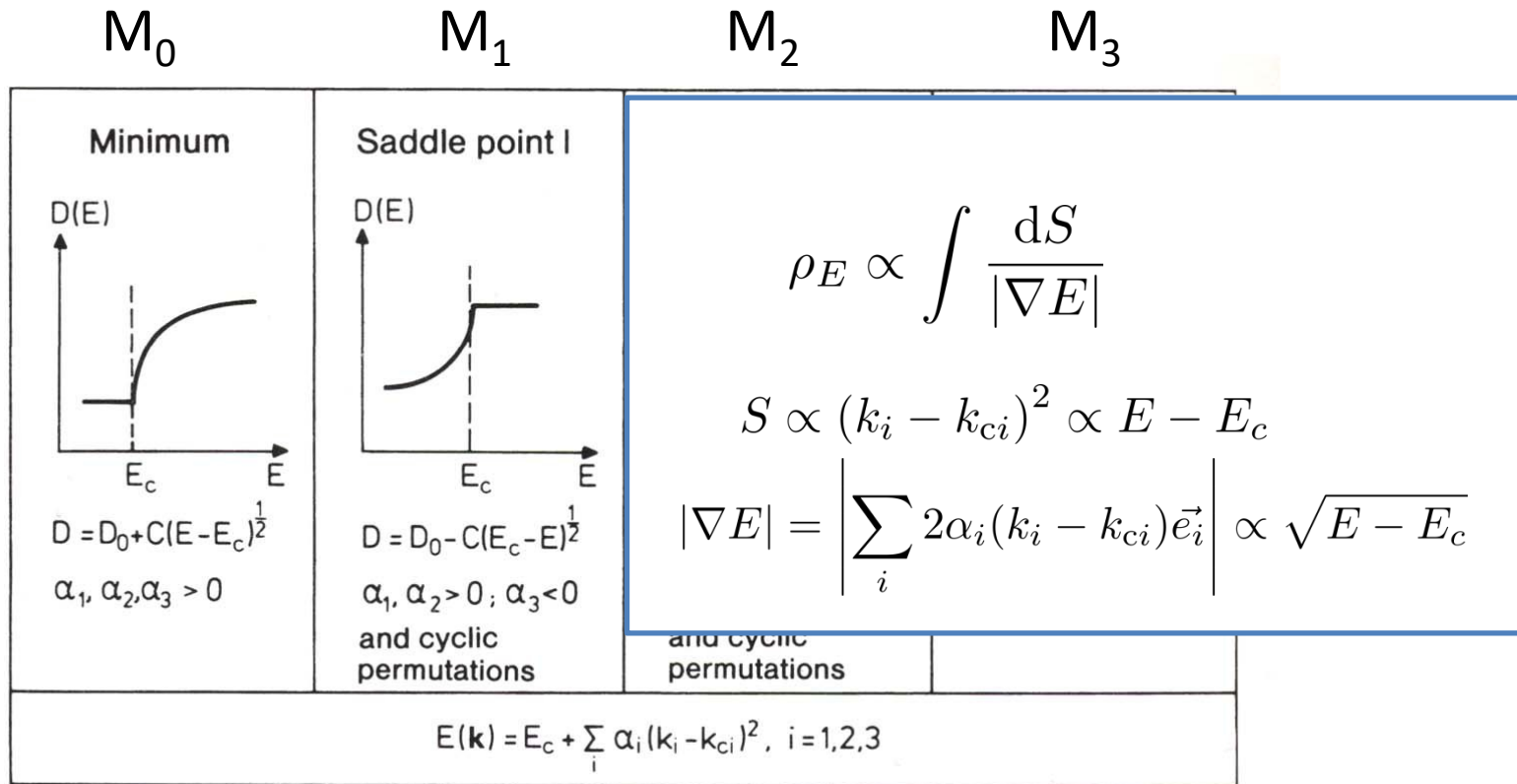


H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:



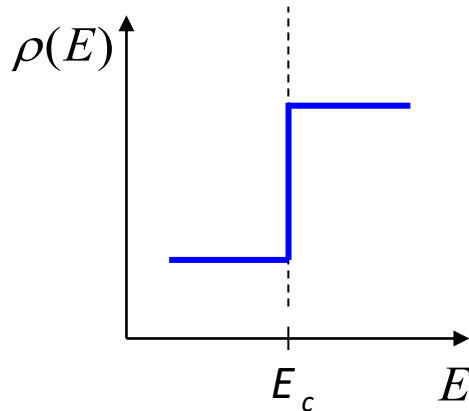
H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

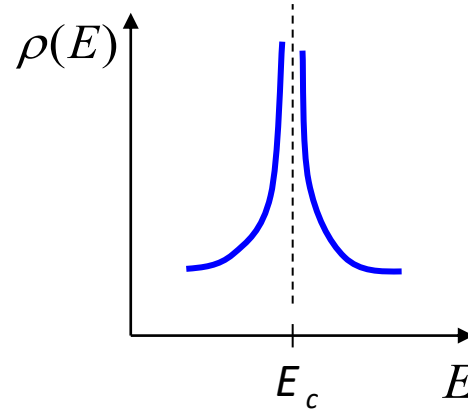
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

2D:

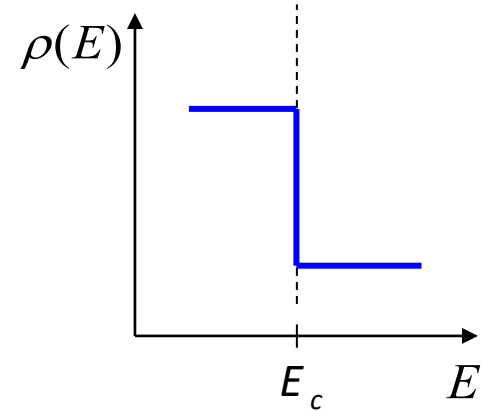
minimum



punkt siodłowy



maksimum



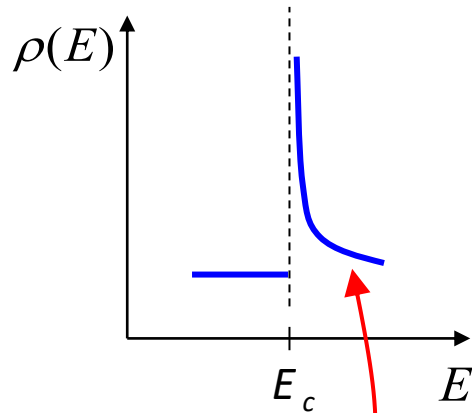
$$\rho(E) = C - A \cdot \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right|$$

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

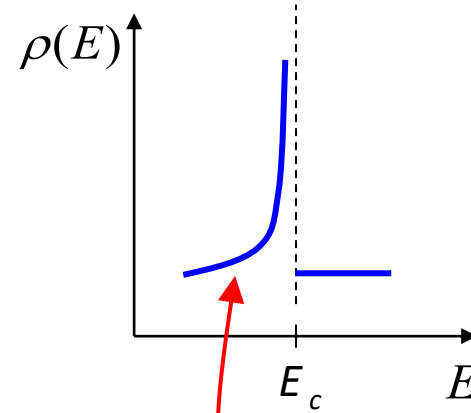
1D:

minimum



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

maksimum



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