

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Struktura pasmowa stanów elektronowych

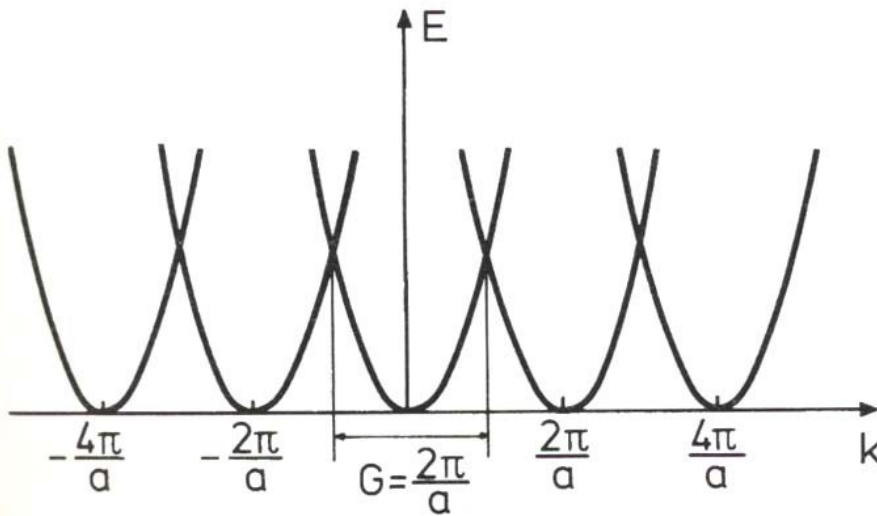
MODEL PUSTEJ SIECI

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

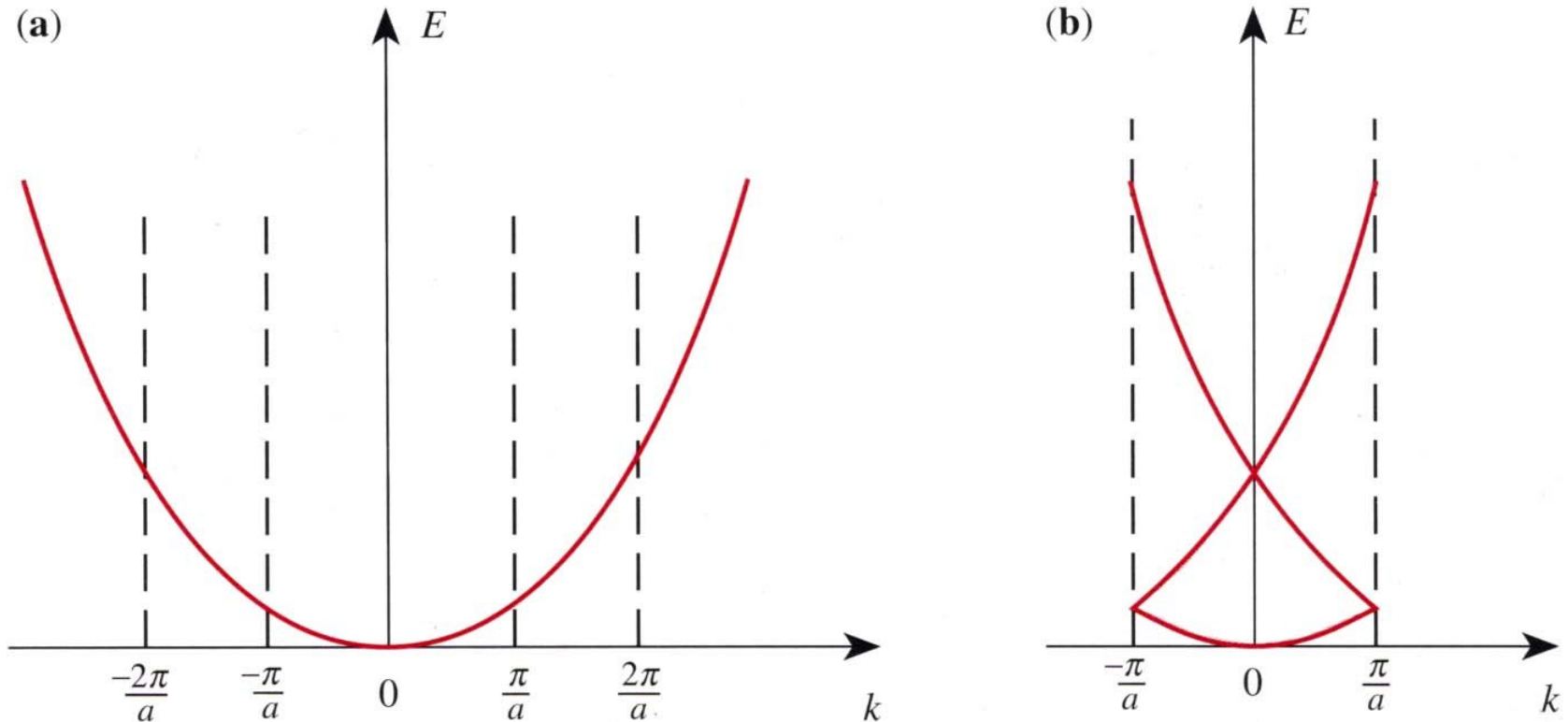
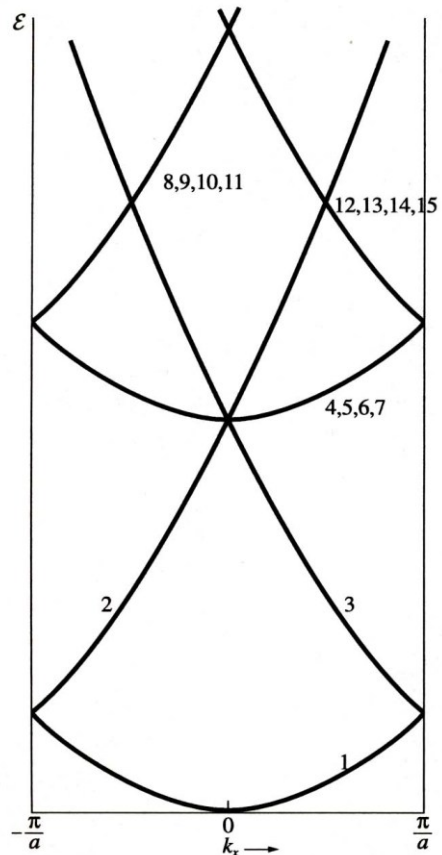


Fig. 2.1. The band structure of a free particle shown in (a) the extended zone scheme and (b) the reduced zone scheme

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, $1\bar{1}0$, $10\bar{1}$, $10\bar{1}$

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, $0\bar{1}1$, $01\bar{1}$, $0\bar{1}\bar{1}$

$\mathcal{E}(000)$

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

0

k_x^2

$(2\pi/a)^2$

$(k_x \pm 2\pi/a)^2$

$(2\pi/a)^2$

$k_x^2 + (2\pi/a)^2$

$2(2\pi/a)^2$

$(k_x + 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$

$2(2\pi/a)^2$

$(k_x - 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$

$2(2\pi/a)^2$

$k_x^2 + 2(2\pi/a)^2$

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): $E_n(\vec{k})$

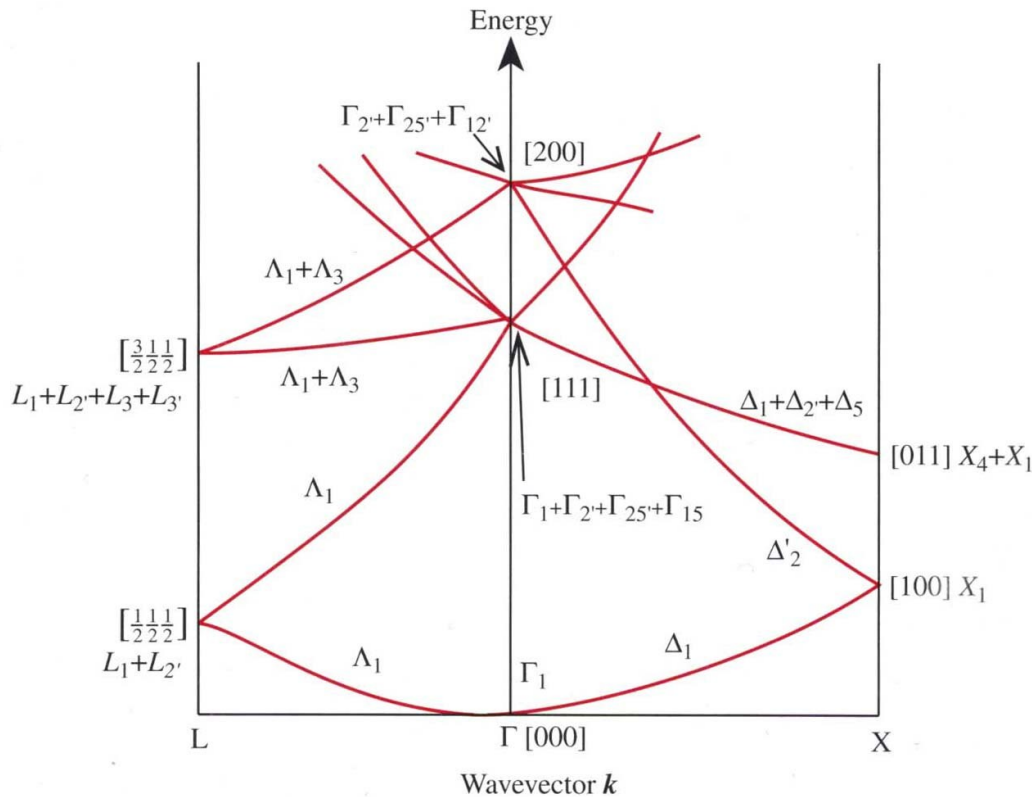
Funkcje Blocha (bez uwzględnienia spinu) są więc numerowane wektorem falowym $\vec{k}$ oraz indeksem pasma n :

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

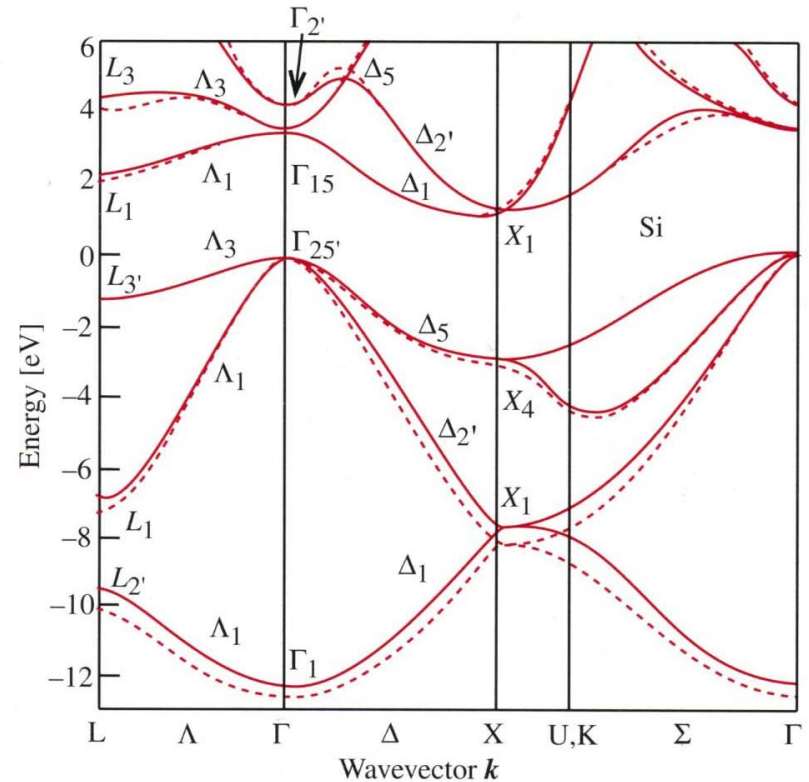
Model pustej sieci

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. 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

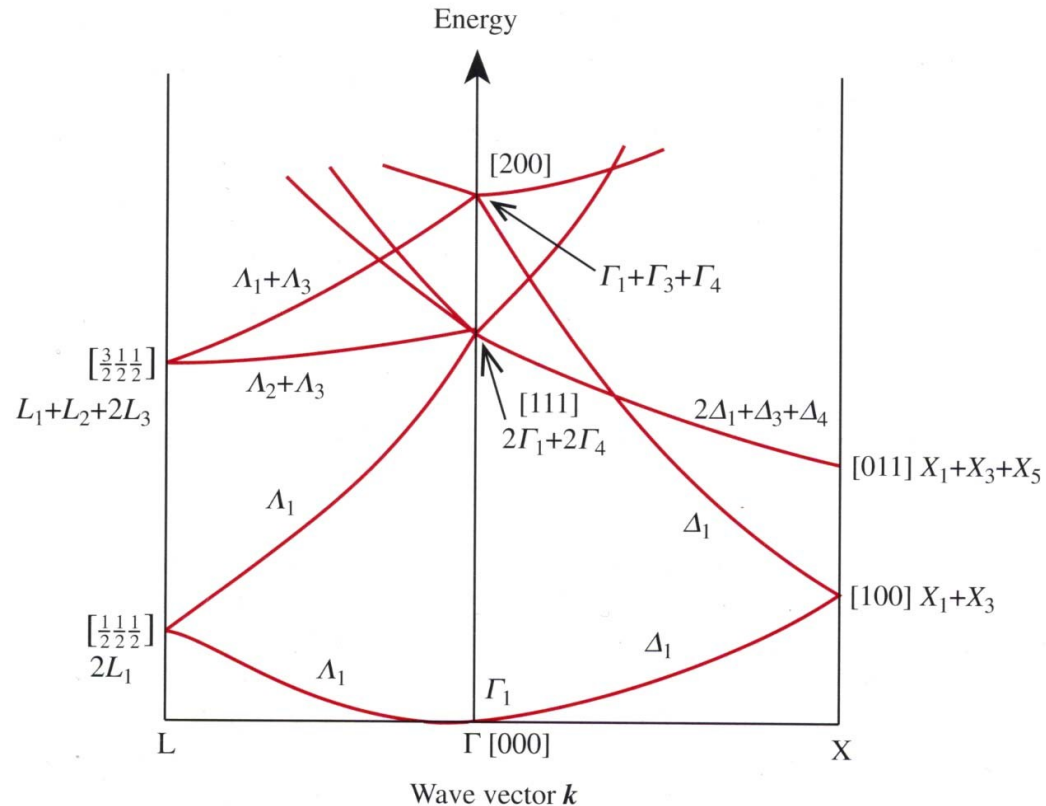
„BSW” ⇔ Bouckaert, Smoluchowski, Wigner

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*

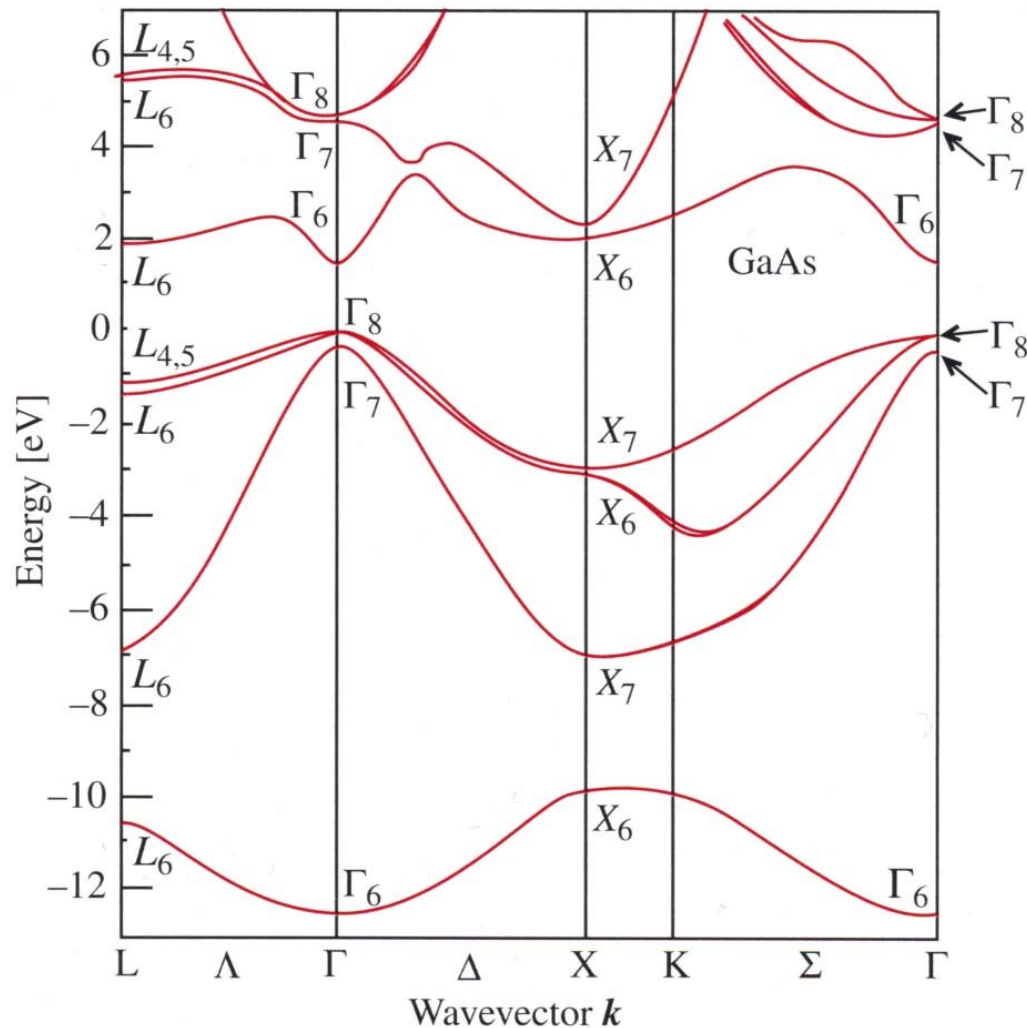
Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

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

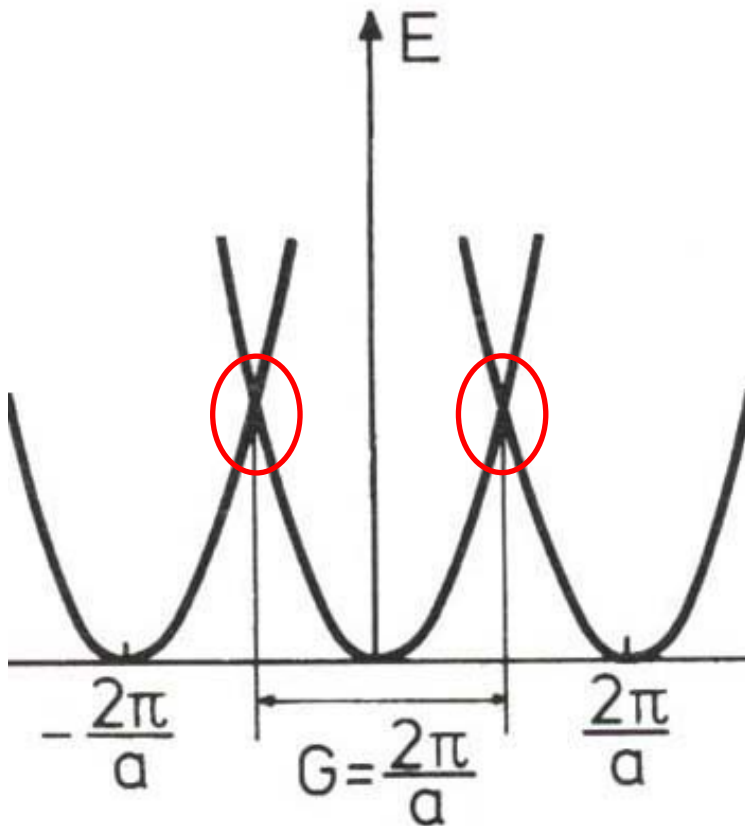


GaAs

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

- Podstawienie do równania Schrödingera daje:

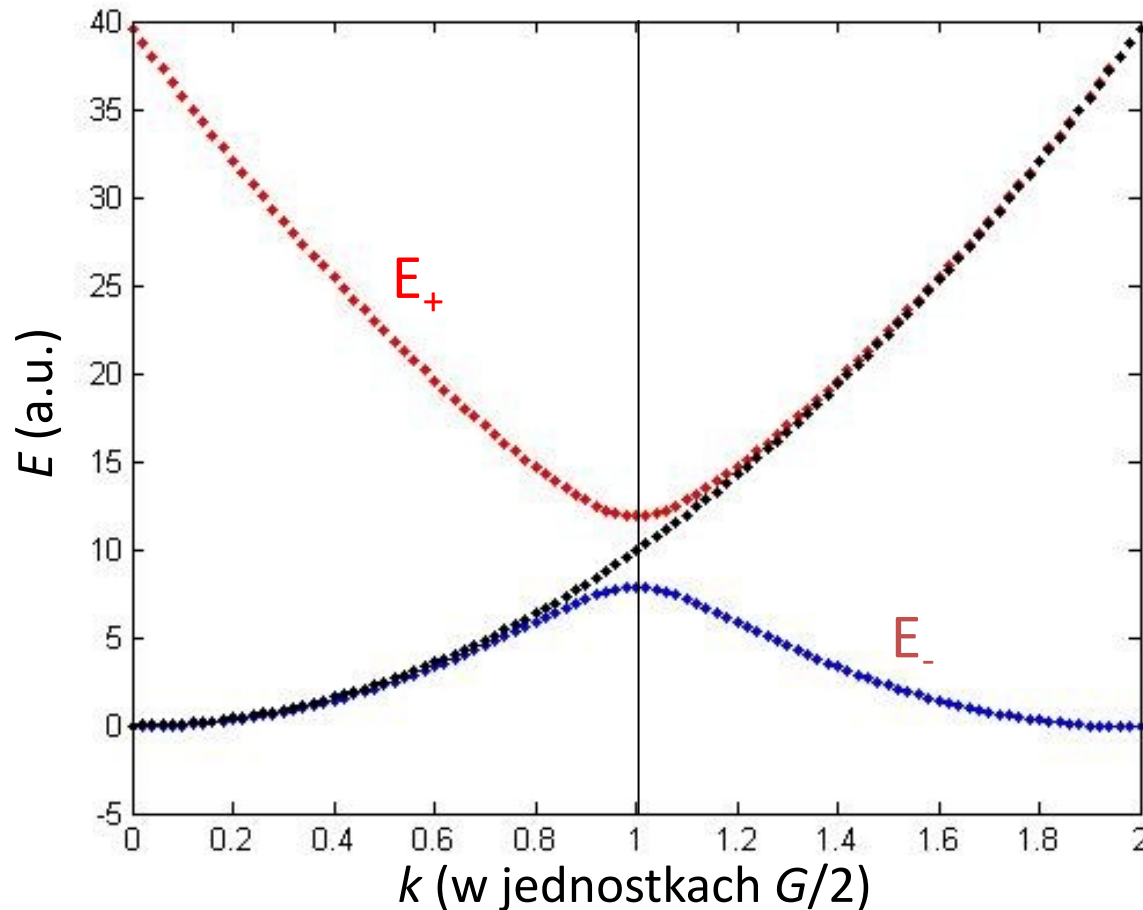
$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} + \eta \right)^2 - E & -V \\ -V & \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} - \eta \right)^2 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

- Rozwiązanie:

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

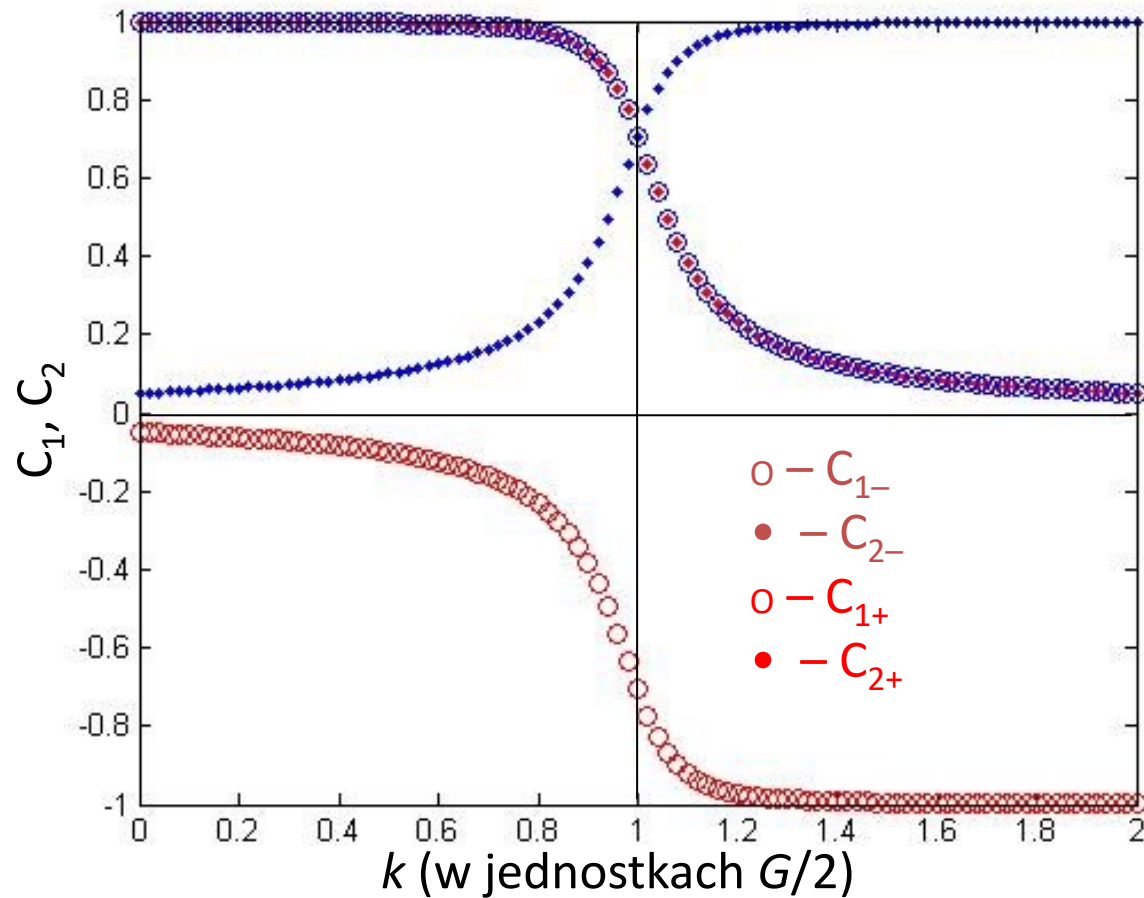
Model prawie swobodnych elektronów

Energie obu stanów:

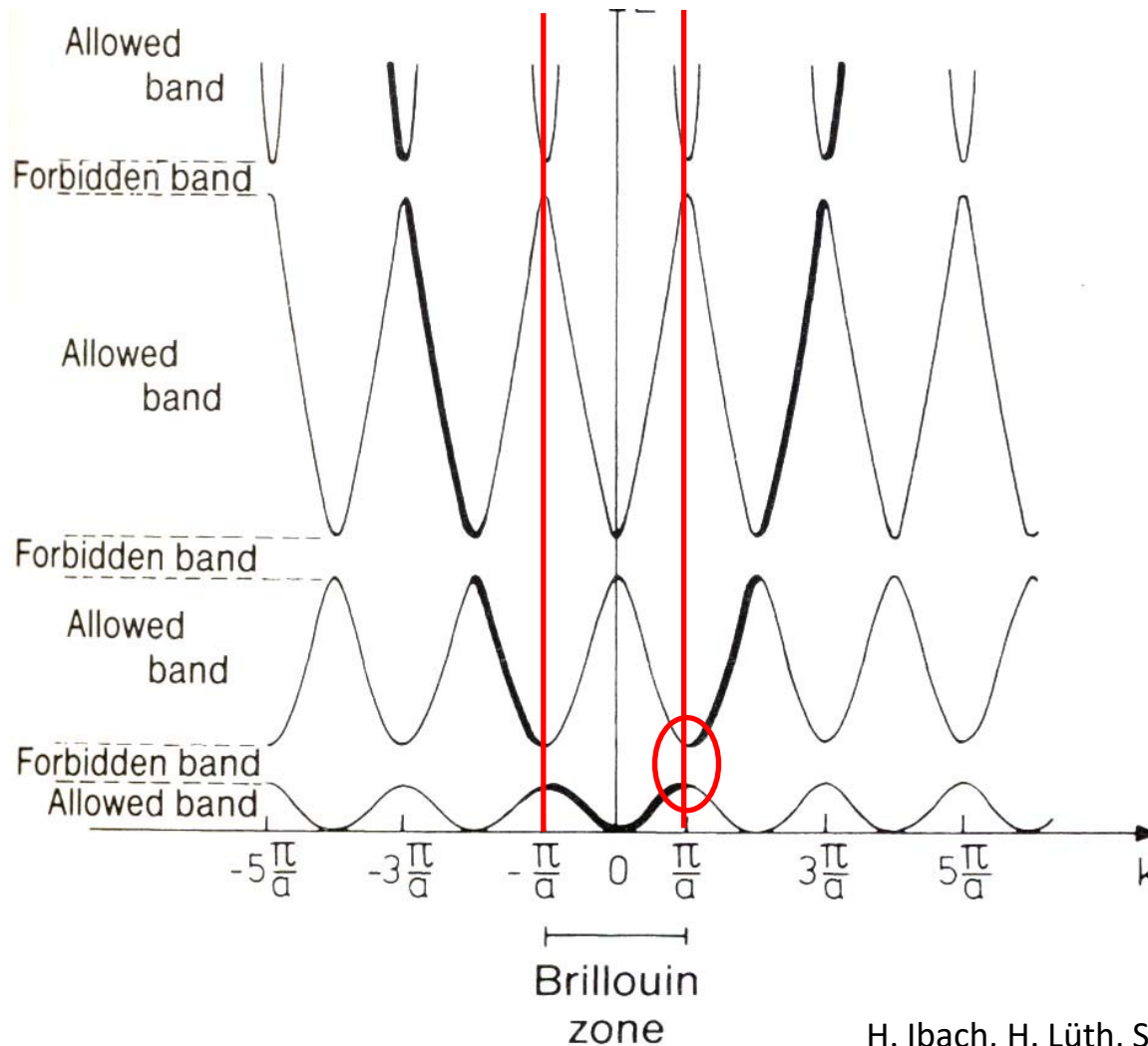


Model prawie swobodnych elektronów

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 krystalów 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:

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