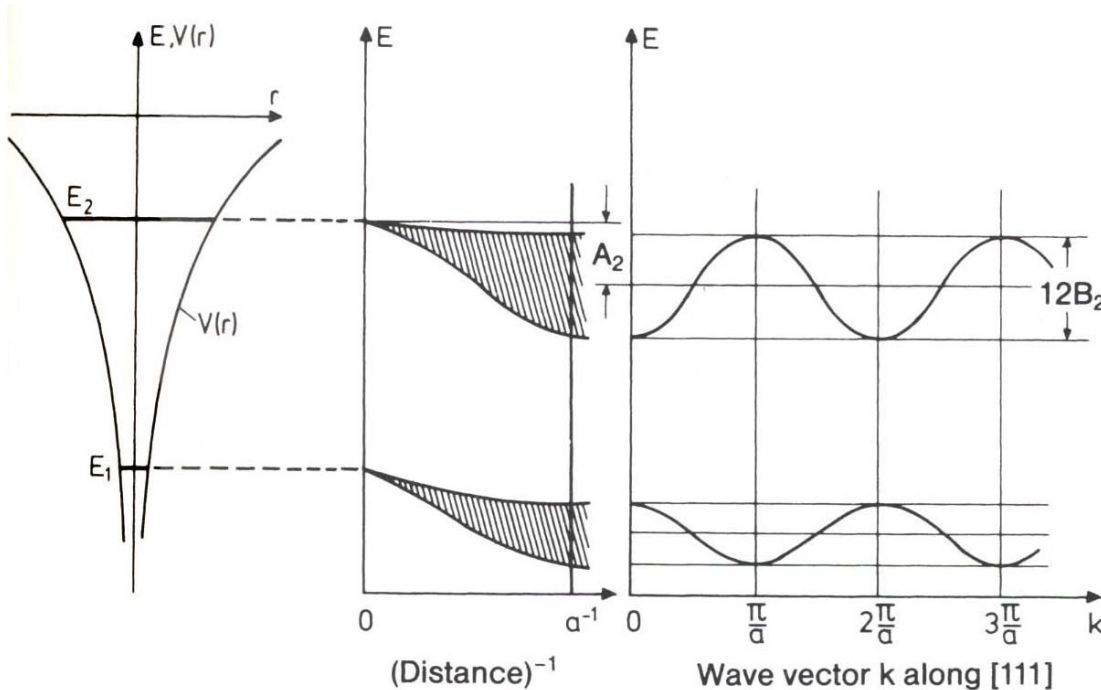


„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Metoda ciasnego wiązania (LCAO)



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

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

słabe 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:

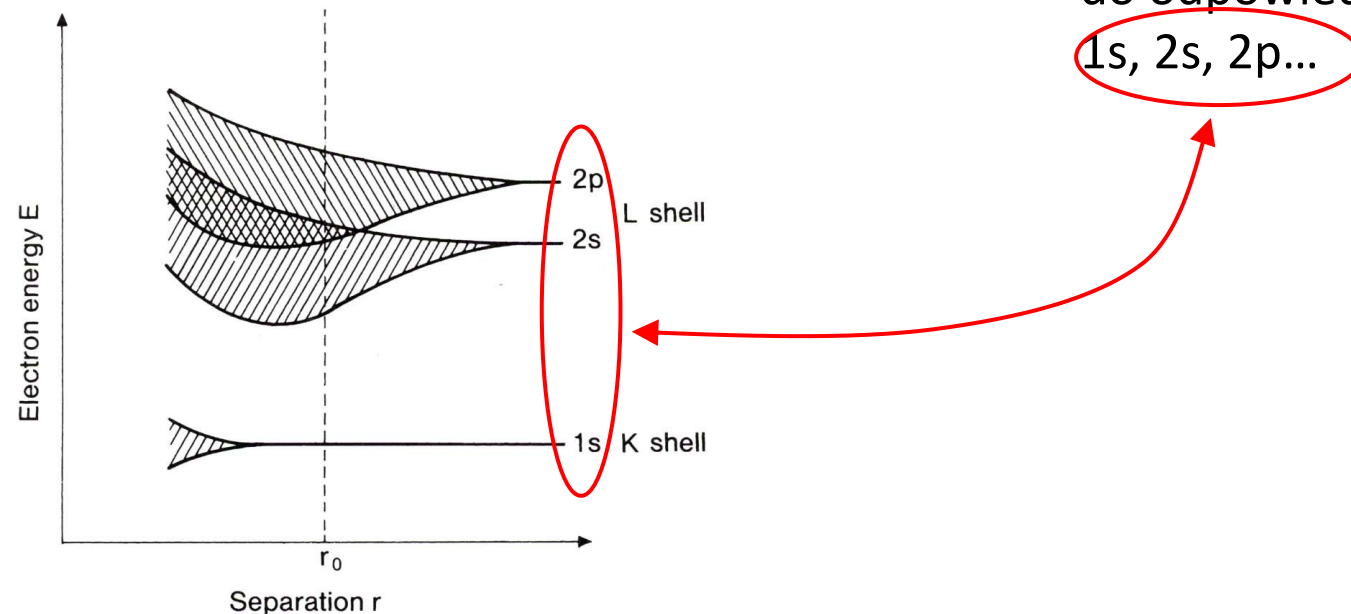


Fig. 1.1. Broadening of the energy levels as a large number of identical atoms from the first row of the periodic table approach one another (schematic). The separation r_0 corresponds to the approximate equilibrium separation of chemically bound atoms. Due to the overlap of the $2s$ and $2p$ bands,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

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

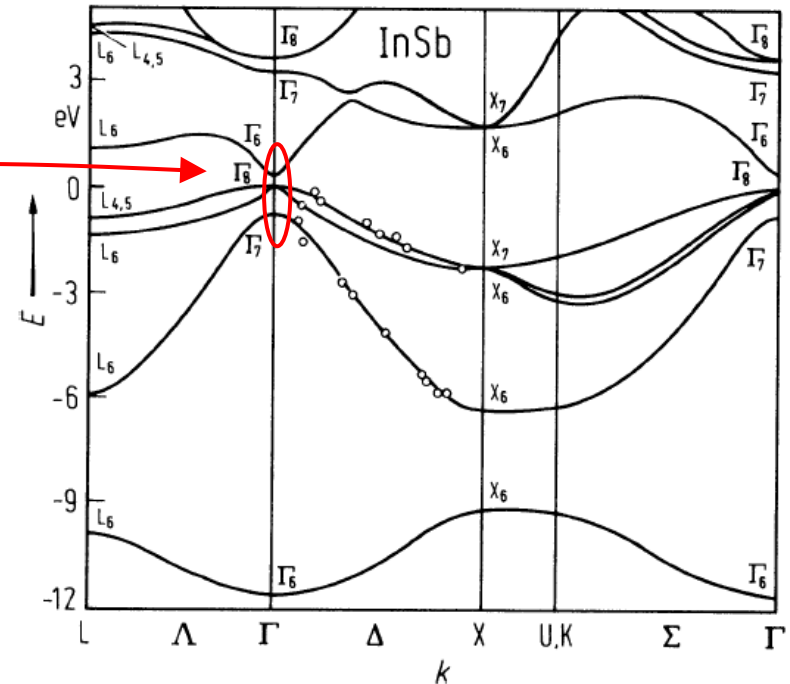
- Jest to tzw. równanie **$k \cdot p$** . Często wykorzystywane jest ono do obliczeń metodami rachunku zaburzeń energii i funkcji falowych stanów odpowiadających $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, jeśli znamy rozwiązania w $\vec{k} = \vec{k}_0$:

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

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 $\vec{k}$

$\Downarrow$

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

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:

$$\left(\frac{1}{m_{ij}^*} \right)_n = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\hbar^2 \int u_{n,0}^*(\vec{r}) \frac{\partial u_{l,0}(\vec{r})}{\partial x_i} d_3 r \cdot \int u_{l,0}^*(\vec{r}) \frac{\partial u_{n,0}(\vec{r})}{\partial x_j} d_3 r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

jest **tensorem 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:

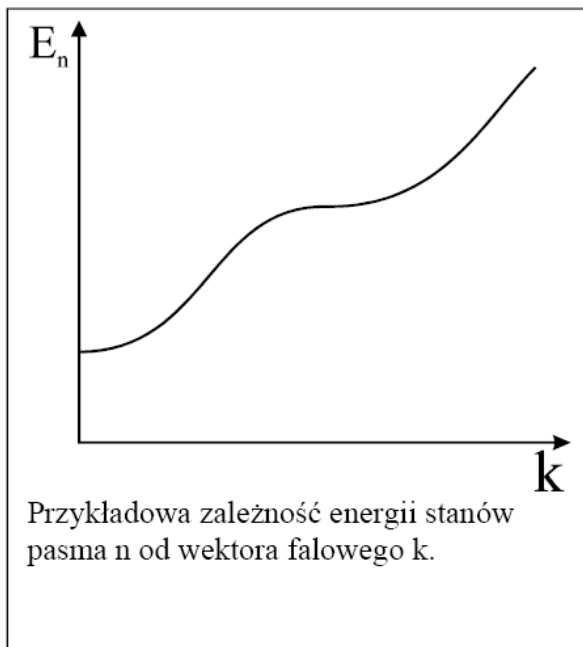
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

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

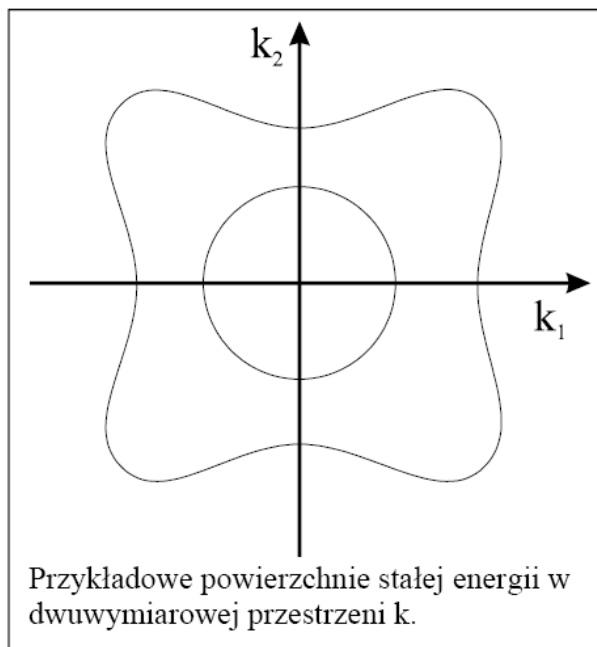
$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\parallel}^*} \right)$$

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:



*pasma
nieparaboliczne*



*pasma
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:

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

- 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

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 $\rho(E)$

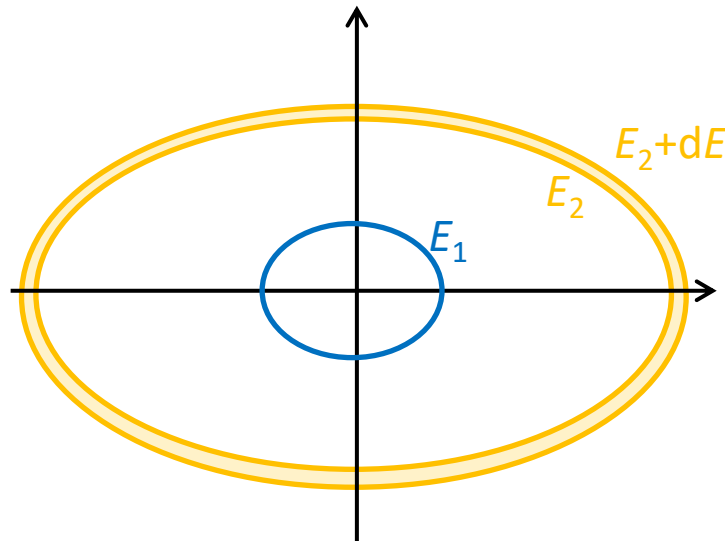
$\Rightarrow$ **osobliwości van Hove**

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

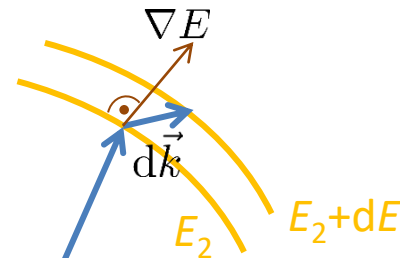
Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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

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

prostopadły do powierzchni stałej energii

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



Gęstość stanów w przestrzeni odwrotnej

Gęstość stanów w przestrzeni energii:

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

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

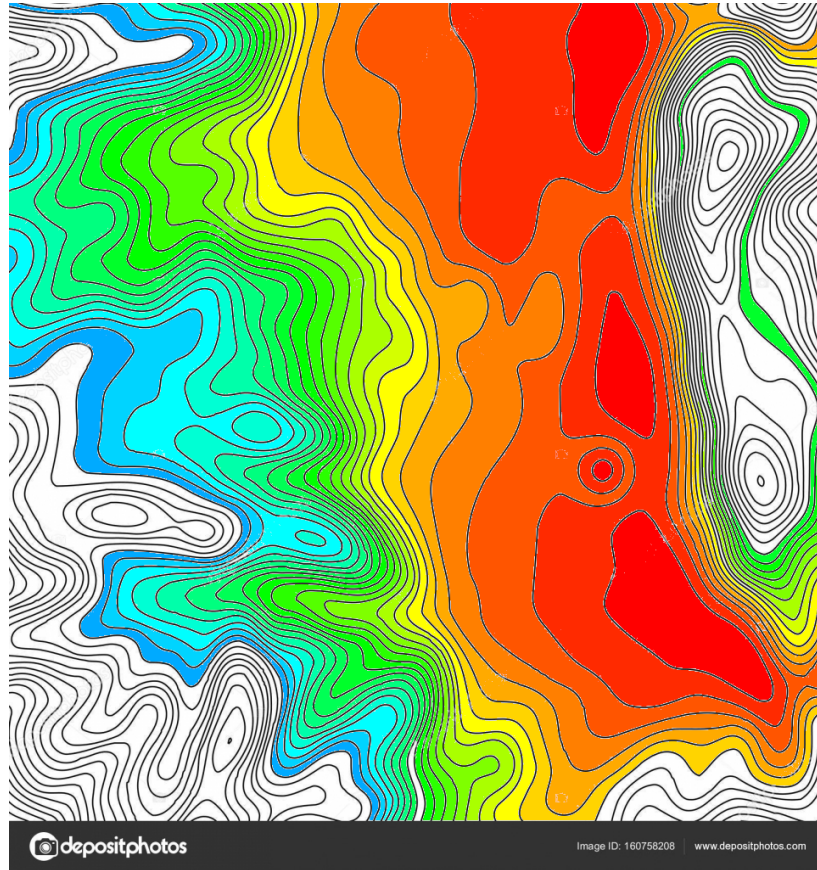
$$|\nabla_k E(\vec{k})| \approx 0$$

dają istotny wkład do $\rho(E)$

$\Rightarrow$ **osobliwości van Hove**

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

Osobliwości van Hove

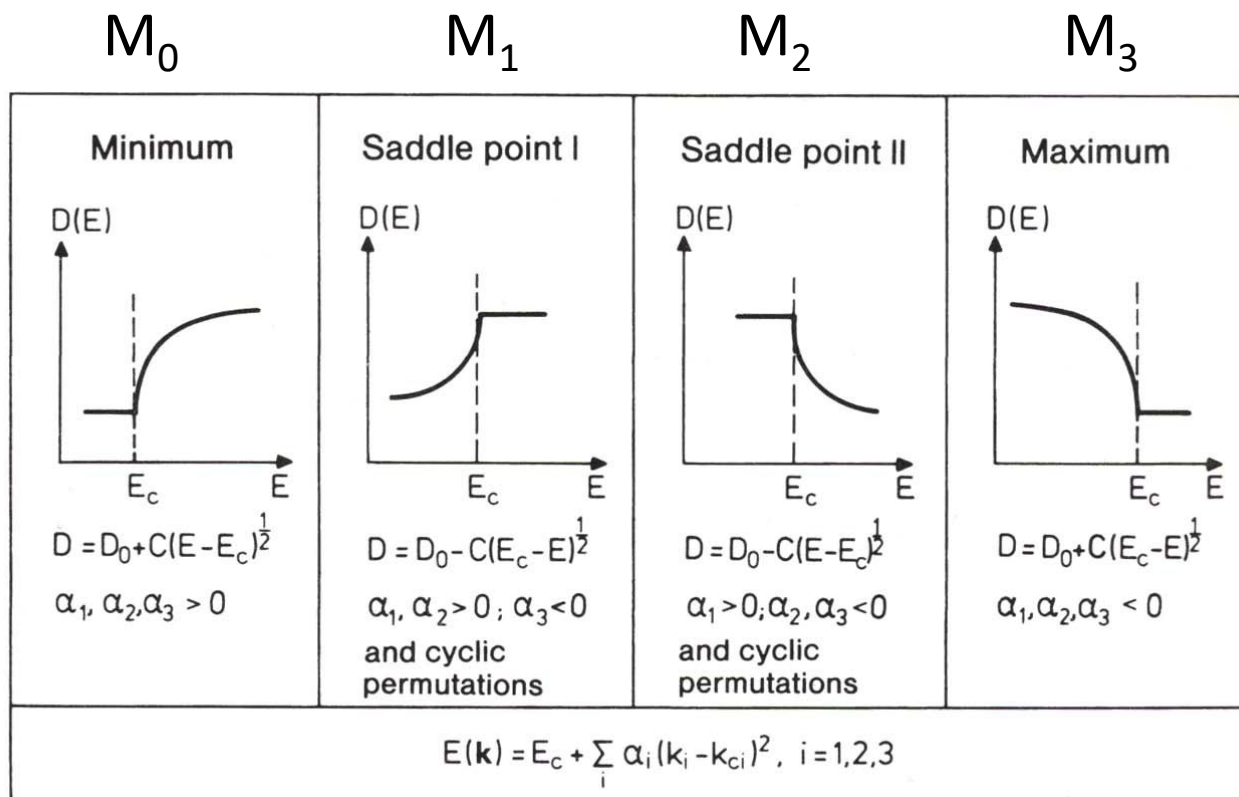


Analogia trochę kulawa – dlaczego?

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:

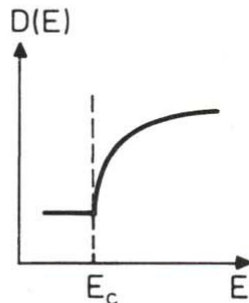
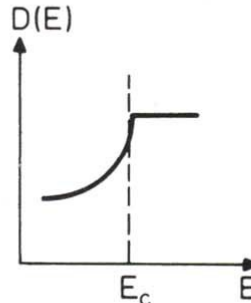


H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

3D:

M_0	M_1	M_2	M_3
Minimum  $D(E)$ E_c E $D = D_0 + C(E - E_c)^{1/2}$ $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 > 0$	Saddle point I  $D(E)$ E_c E $D = D_0 - C(E_c - E)^{1/2}$ $\alpha_1, \alpha_2 > 0; \alpha_3 < 0$ and cyclic permutations	$\rho_E \propto \int \frac{dS}{ \nabla E }$ $S \propto (k_i - k_{ci})^2 \propto E - E_c$ $ \nabla E = \left \sum_i 2\alpha_i (k_i - k_{ci}) \vec{e}_i \right \propto \sqrt{E - E_c}$ and cyclic permutations	
$E(\mathbf{k}) = E_c + \sum_i \alpha_i (k_i - k_{ci})^2, \quad i = 1, 2, 3$			

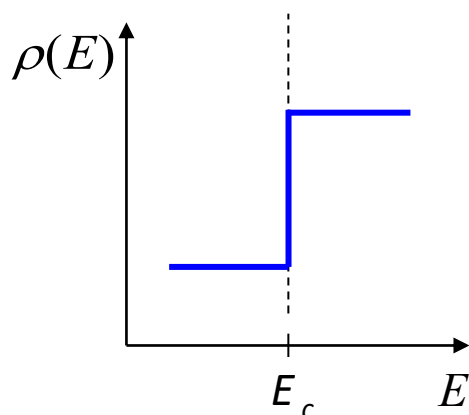
H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Osobliwości van Hove

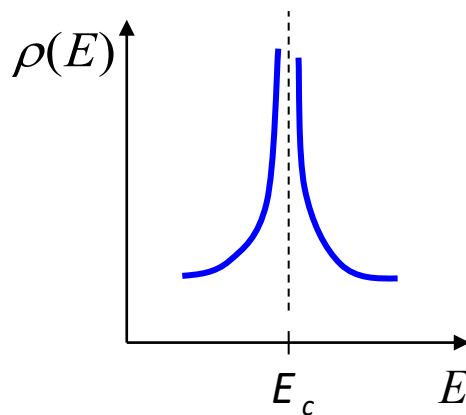
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

2D:

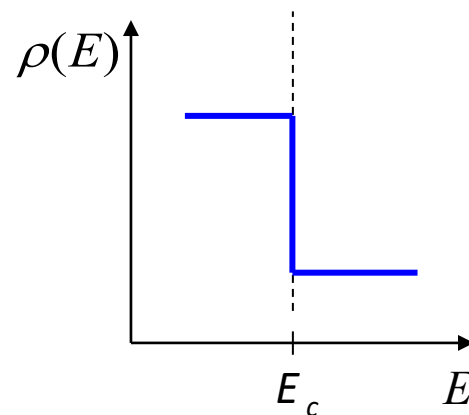
minimum



punkt siodłowy



maksimum



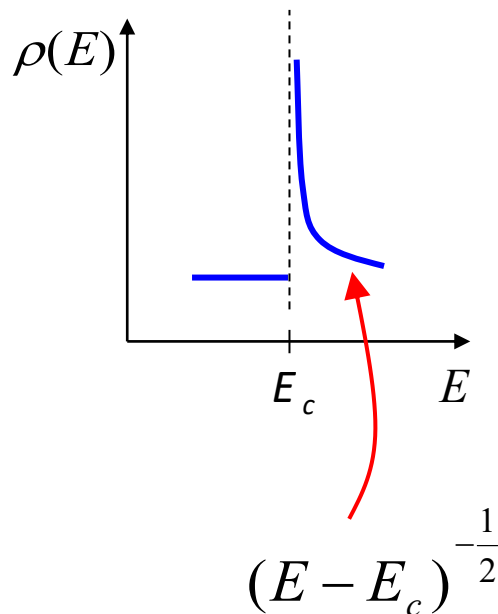
$$\rho(E) = C - A \cdot \ln \left| 1 - \frac{E}{E_c} \right|$$

Osobliwości van Hove

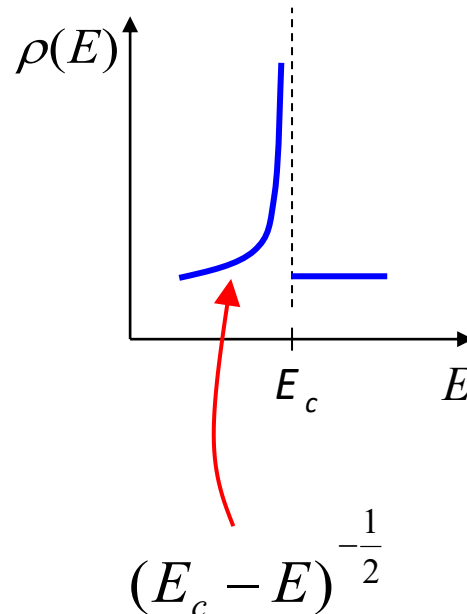
Wkład do gęstości stanów okolic punktów osobliwych:

1D:

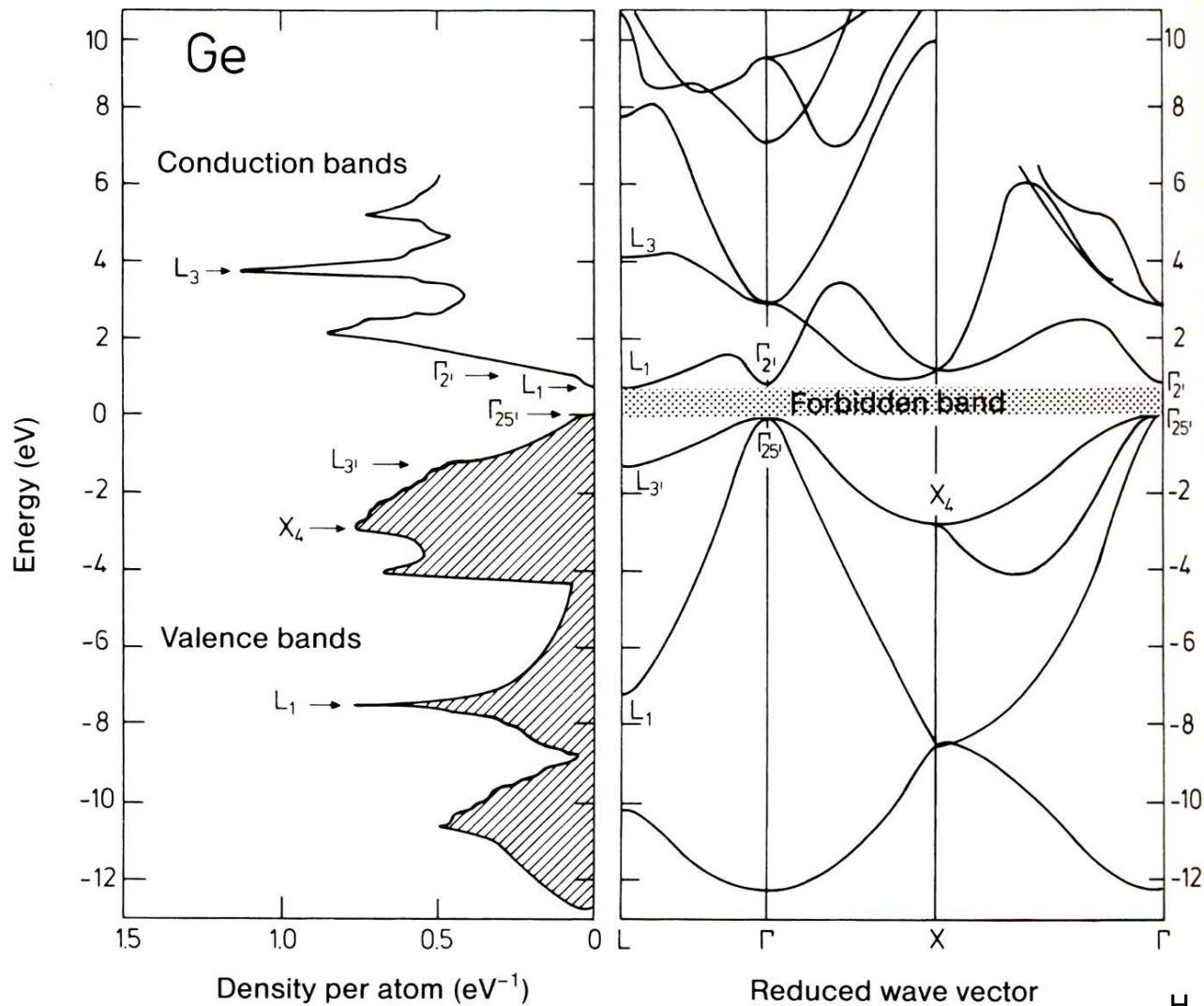
minimum



maksimum



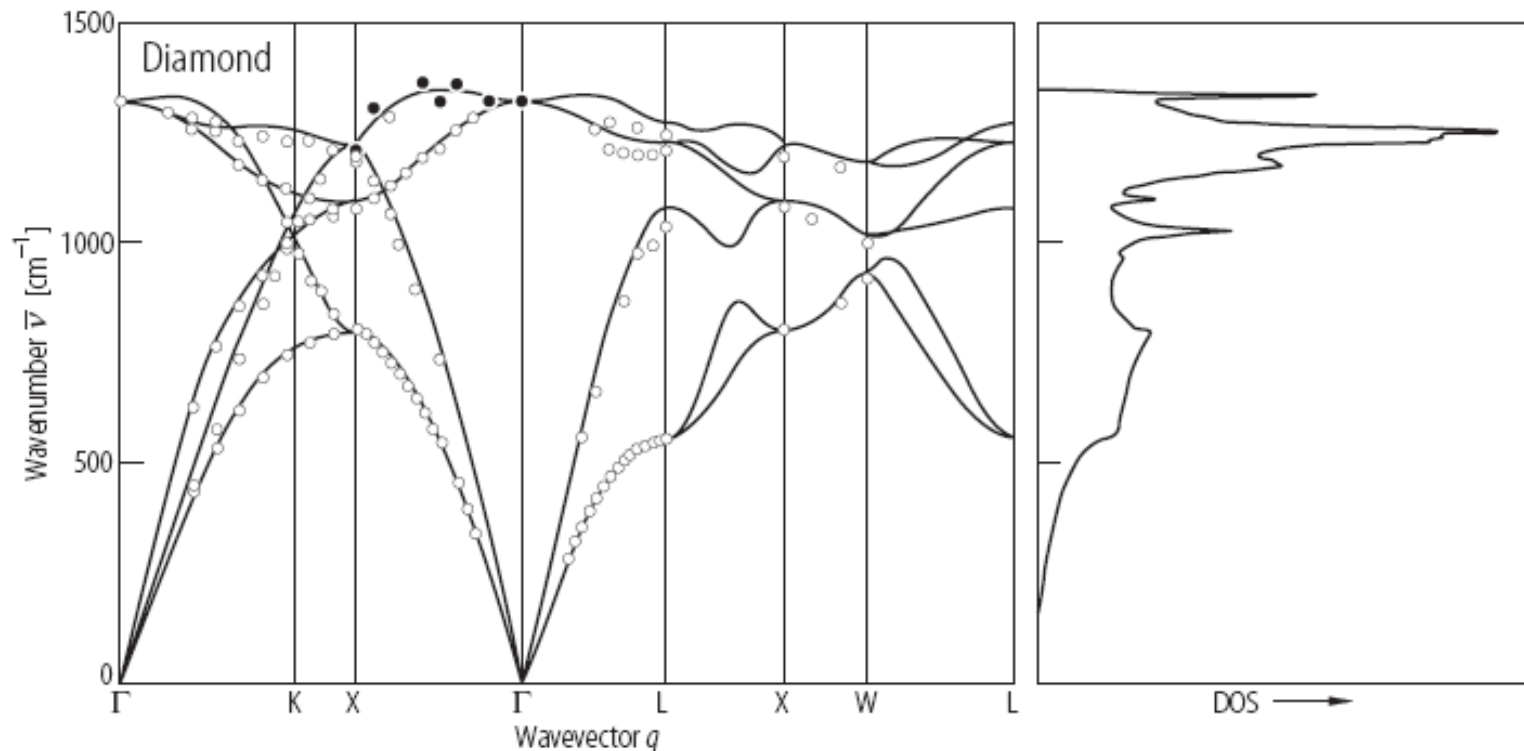
Przykłady gęstości stanów



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

Przykłady gęstości stanów

Widmo fononów oraz gęstość stanów fononowych w diamencie

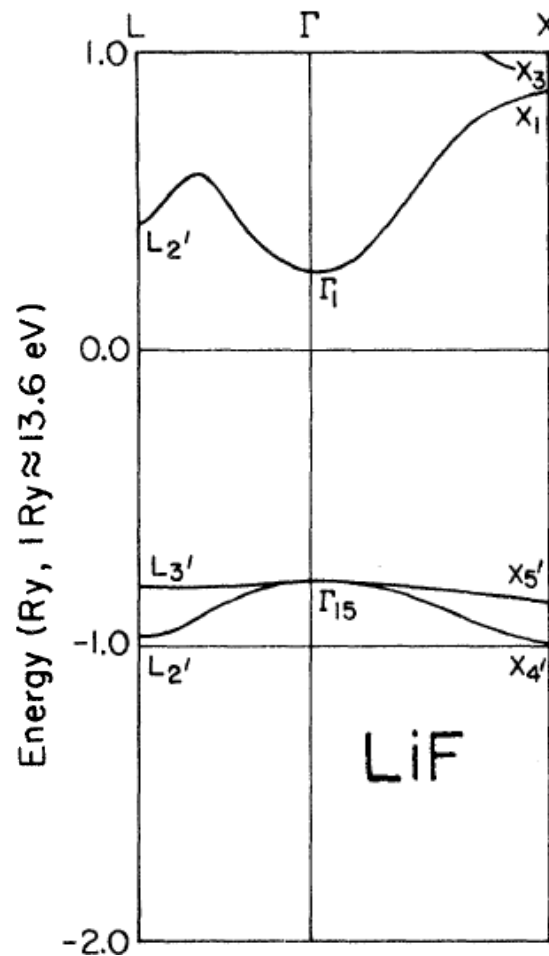
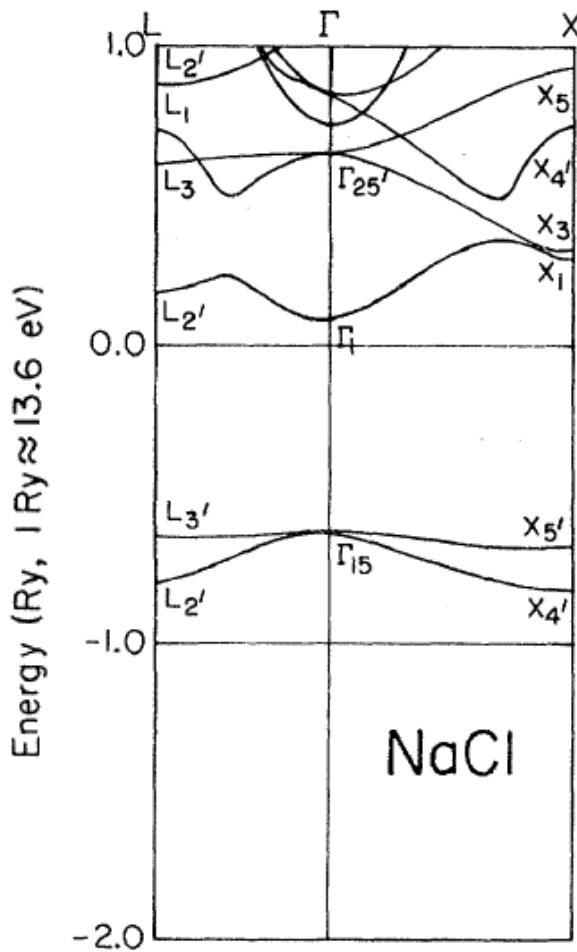


Warren, J. L., Yarnell, J. L., Dolling, G., Cowley, R. A.: Phys. Rev. 158 (1967) 805.

Burkel, E.: *"Inelastic Scattering of X-Rays with Very High Energy Resolution"*, Springer, Berlin, etc. (1991).

Pavone, P., Karch, K., Schütt, O., Windl, W., Strauch, D., Giannozzi, P., Baroni, S.: Phys. Rev. B 48 (1993) 3156.

Przykłady gęstości stanów



Kunz, A.B.: Phys. Rev. **B26**, 2056 (1982)

Przykłady gęstości stanów

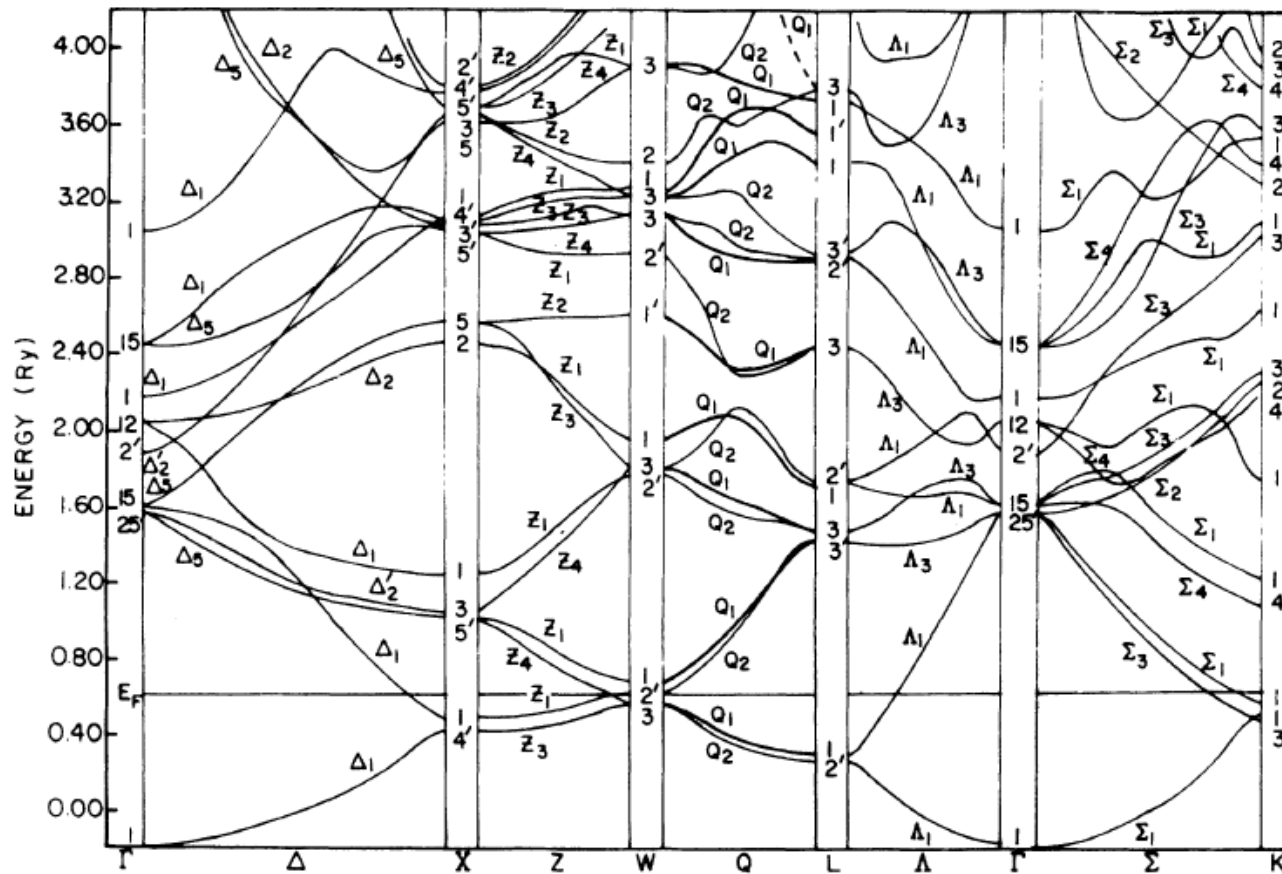


FIG. 1. Electronic structure of Al along symmetry directions.

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B **21**, 5628 (1980).

Al:

$[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^1$

$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$

elektrony s i p

Przykłady gęstości stanów

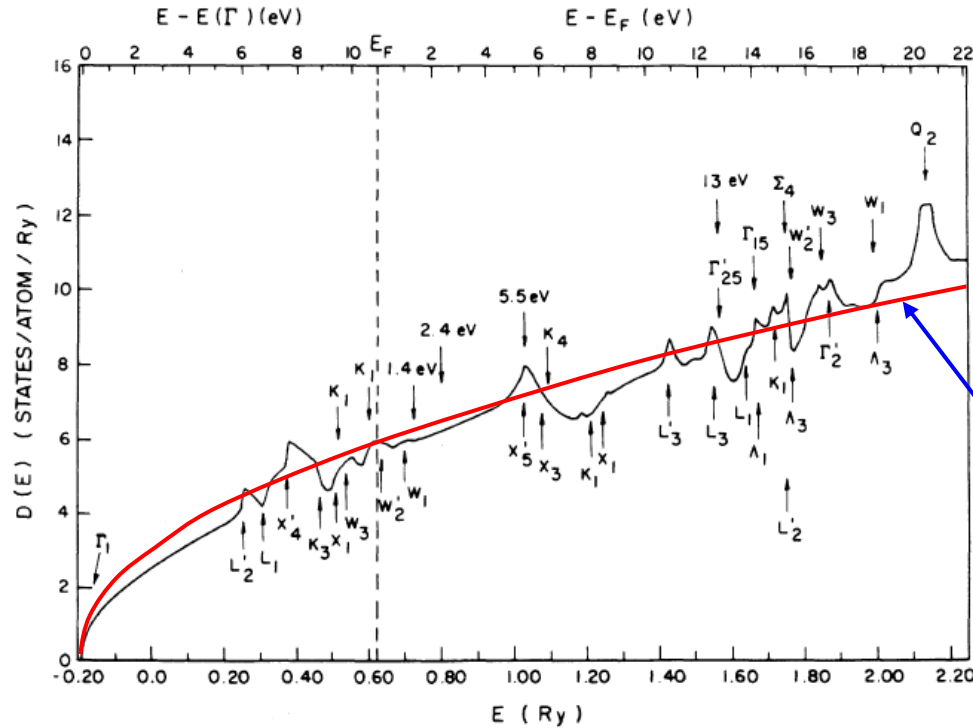
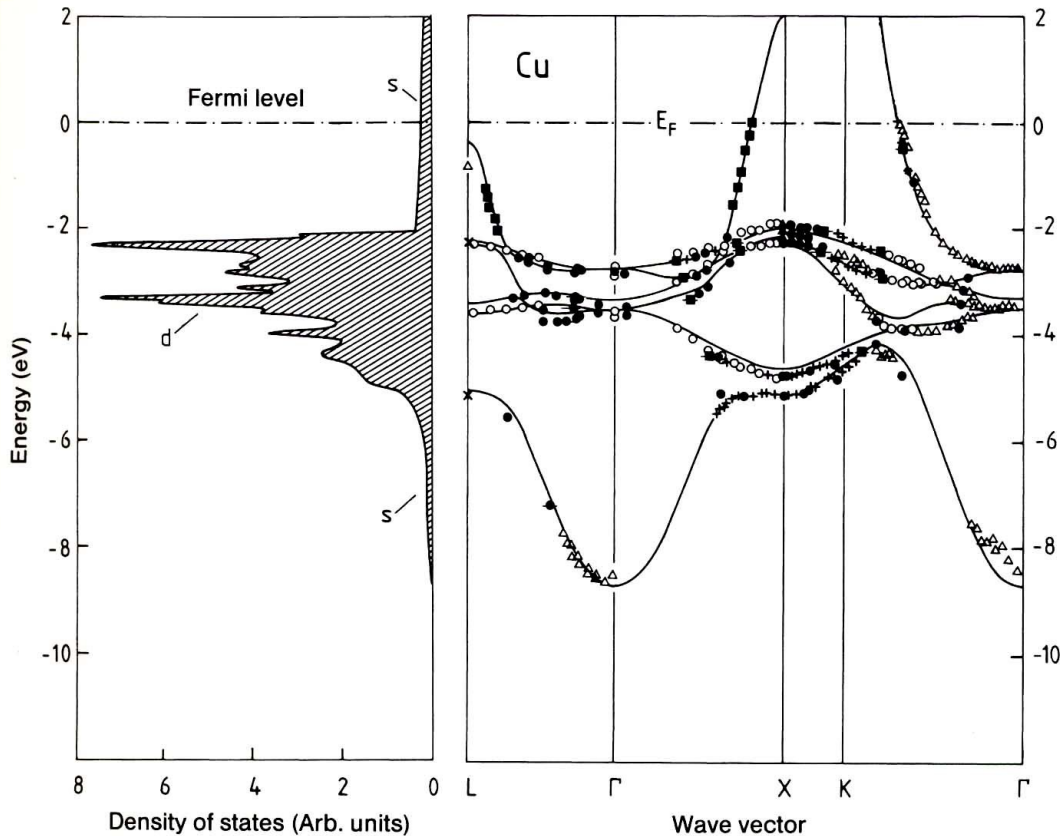


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

gęstość stanów prawie jak dla elektronów swobodnych!

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B **21**, 5628 (1980).

Przykłady gęstości stanów



Cu:

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$

$[Ar] 3d^{10} 4s^1$

elektrony d !

*bardzo słabo dyspersyjne
pasma d*

Fig. 7.12. Bandstructure $E(\mathbf{k})$ for copper along directions of high crystal symmetry (right). The experimental data were measured by various authors and were presented collectively by Courths and Hüfner [7.4]. The full lines showing the calculated energy bands and the density of states (left) are from [7.5]. The experimental data agree very well, not only among themselves, but also with the calculation

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics –
za H. Eckhardt, L. Fritsche, J. Noffke: *J.*
Phys. F, 14, 97 (1984)

Gęstość stanów w ciałach amorficznych

Gęstość stanów $\rho(E)$ ma sens niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z kryształem, czy np. z ciałem amorficznym. Opis stanów za pomocą wektora falowego $\vec{k}$ (a więc także $\rho(\vec{k})$) ma jednak sens *wyłącznie* w przypadku istnienia symetrii translacyjnej hamiltonianu (kryształ).

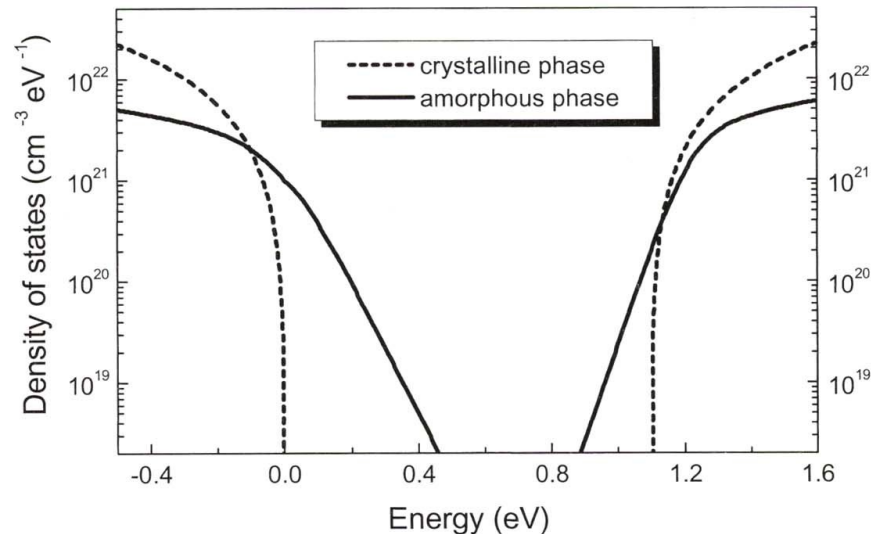


Fig. 7.15. Schematic density of states of an ideal amorphous material with saturated tetrahedral bonds to the nearest-neighbors (*full line*). The numbers for the density of states correspond to amorphous silicon. Compared to crystalline silicon (*dashed line*) the density of states possesses exponential tails into the band gap. Non-saturated bonds in the amorphous network lead to additional states in the forbidden zone. For practical applications of amorphous silicon (e.g. in solar cells) one attempts to reduce the number of unsaturated bonds by adding hydrogen