

Materiały i przyrządy półprzewodnikowe



Wykład 2: Wstęp o obliczania struktury pasmowej (cz. 1)

Paweł Wójcik

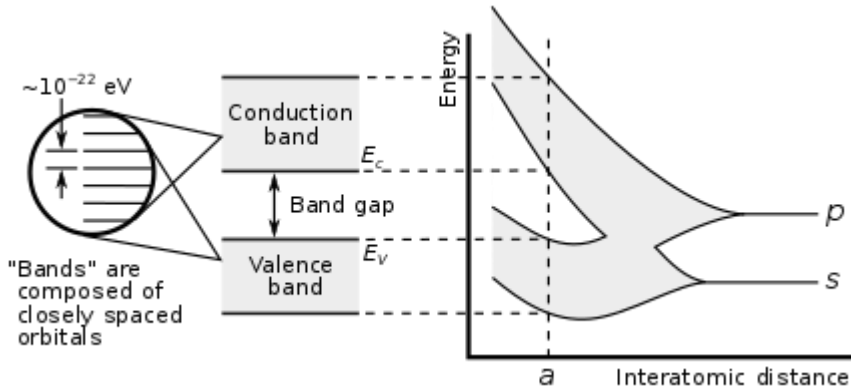


Plan wykładu:

1. Wstęp do teorii pasmowej
2. Powtórka z mechaniki kwantowej
3. Elektron w potencjale periodycznym – twierdzenie Blocha
4. Model Königa-Penneya
5. Model ciasnego wiązania – TBA (LCAO)

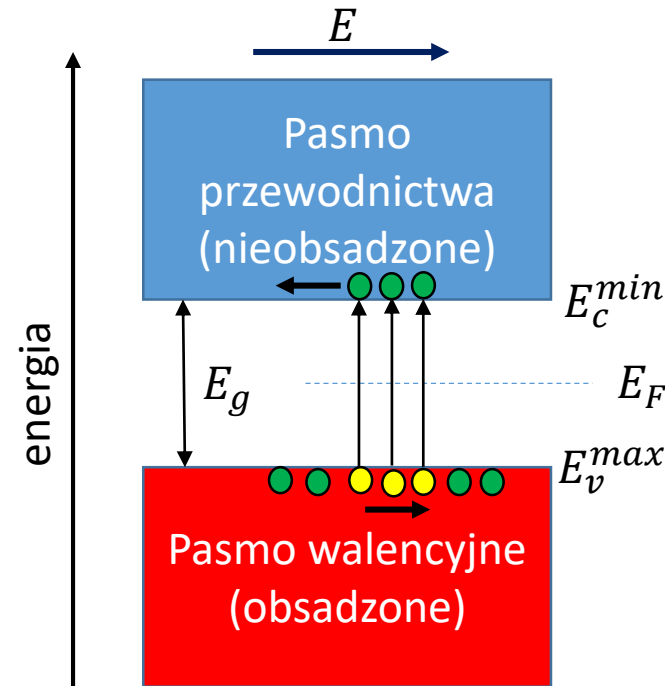
Struktura pasmowa – ilustracja pogładowa (z poprzedniego wykładu)

Co się dzieje jak zbliżamy atomy ?



Schematyczna struktura pasmowa w półprzewodniku

Stany elektronów walencyjnych w atomach tworzą w kryształach elektrony **pasmo walencyjne**. Kolejne wzbudzone stany atomowe (nieobsadzone w stanie podstawowym) tworzą **pasmo przewodnictwa**

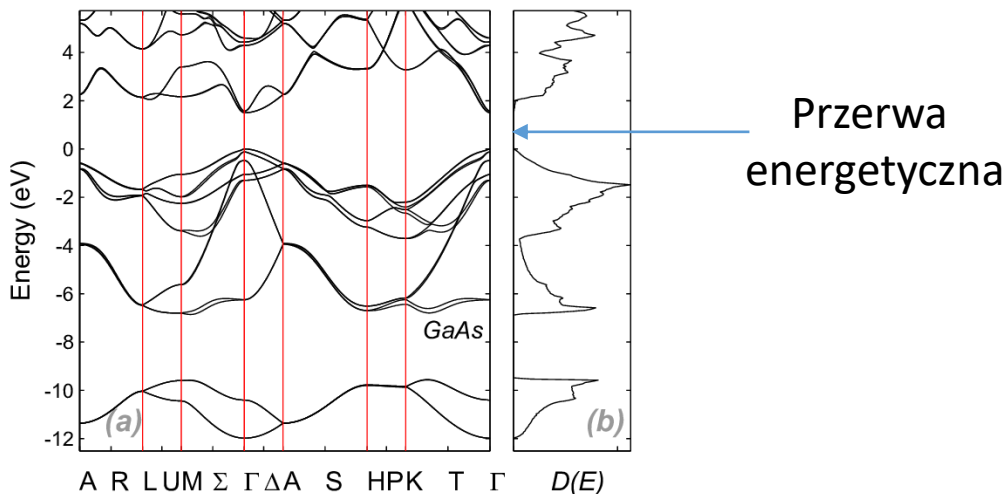


Półprzewodnik samoistny

Co to tłumaczy:

1. Wykładniczy wzrost oporu od temperatury. Gdy $E_g \approx k_B T$ następują przeskoki
2. Nośnikami prądu są zarówno ładunki dodatnie, jak i ujemne.

Obliczona struktura pasmowa GaAs



Energie Fermiego E_F definiuje się jako maksymalną energię stanu jednoelektronowego obsadzonego w temperaturze $T=0$

Powtórka z mechaniki kwantowej

Równanie Schrödingera

$$H\psi_n(\mathbf{r}) = E\psi_n(\mathbf{r})$$

energia własna

hamiltonian

funkcja falowa

Hamiltonian – operator hermitowski, który dla cząstki

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

energia kinetyczna

jakiegokolwiek oddziaływanie

Rozwiązanie analityczne równania Schrödingera umiemy znaleźć jedynie dla kilku postaci potencjału $V(\mathbf{r})$ m.in. nieskończona studnia potencjału, oscylator harmoniczny, itd. Dla większości problemów musimy użyć komputerów.

$\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ - zbiór funkcji ortogonalnych, który stanowi bazę zupełną

Powtórka z mechaniki kwantowej

Funkcje ortogonalne

$$\int d^3r \psi_{n'}^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \psi_{n'} | \psi_n \rangle = \delta_{n'n}$$

Baza zupełna tzn. że dowolną inną funkcję można zapisać w postaci kombinacji liniowej funkcji bazowych

$$f(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r})$$

Postać macierzowa równania Schrödingera – zapis w bazie funkcji ortogonalnych - przykład

Dany jest Hamiltonian

$$H = H_0 + V$$

To co znamy, to rozwiązania dla H_0

$$H_0 |\varphi_n^0\rangle = \varepsilon_n |\varphi_n^0\rangle$$

Rozwiązania równania Schrödingera

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

Szukamy w postaci

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n^0\rangle$$

Powtórka z mechaniki kwantowej

Wstawiamy do równania Schrödingera

$$H \sum_n c_n |\varphi_n^0\rangle = E \sum_n c_n |\varphi_n^0\rangle$$

Mnożymy obustronnie przez φ_m^0 i całkujemy

$$\sum_n c_n \langle \varphi_m^0 | H | \varphi_n^0 \rangle = E \sum_n c_n \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^0 \rangle$$

$$\sum_n c_n \langle \varphi_m^0 | H_0 + V | \varphi_n^0 \rangle = E \sum_n c_n \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^0 \rangle$$

$$\sum_n c_n (\varepsilon_n \delta_{nm} + \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^0 \rangle) = E \sum_n c_n \delta_{nm}$$

$$c_m \varepsilon_m + \sum_n c_n \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^0 \rangle = E c_m$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 + \langle \varphi_1^0 | V | \varphi_1^0 \rangle & \langle \varphi_1^0 | V | \varphi_2^0 \rangle & \cdots \\ \langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle & \varepsilon_2 + \langle \varphi_2^0 | V | \varphi_2^0 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Problem własny z nieskończoną macierzą
- Ograniczamy się do skończonej liczby stanów bazowych
- Im więcej stanów tym lepiej policzona energia

Problem własny macierzy

Elektrony w ciele stałym – przybliżenie adiabatyczne.

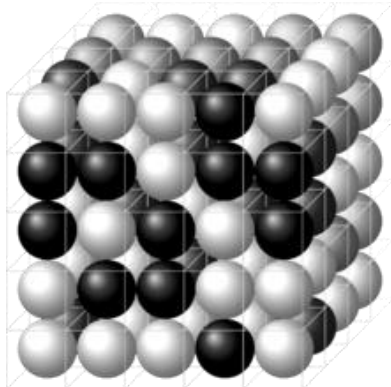
Wszystkie własności ciał stałych wynikają z ich struktury atomowej oraz z oddziaływań między atomami. Atomy podlegają prawom mechaniki kwantowej, stąd konieczność stosowania **teorii kwantowej** do opisu ciał stałych. A zatem naszym polem pracy będzie mechanika kwantowa i równanie Schrödingera

Dla pojedynczej cząstki w potencjale $V(\mathbf{r})$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Równanie to potrafimy rozwiązać analitycznie jedynie dla niewielkiego zbioru potencjałów $V(\mathbf{r})$, tj. nieskończona studnia potencjału, bariera potencjału, oscylator harmoniczny itd.

Ciało stałe



W jednym molu kryształu znajduje się $\sim 10^{23}$ atomów, każdy składa się z jądra atomowego oraz kilkudziesięciu elektronów.

Problem nie do rozwiązania nawet dla najszybszych komputerów

Metody przybliżone.

Elektrony w ciele stałym – przybliżenie adiabatyczne.

Możemy założyć, że ważne są tylko elektrony walencyjne, zaś elektrony rdzenia pozostają niemal niezmiennie w stosunku do modelu atomowego. Wtedy interesuje nas jedynie równanie opisujące zbiór n elektronów oraz N jonów.

Równanie Schrödingera dla układu n elektronów oraz N jonów

$$\left[- \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{ii}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + V_{ei}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$$

energia kinetyczna elektronów energia kinetyczna jonów potencjał oddziaływania między elektronami potencjał oddziaływania pomiędzy jonami
 potencjał oddziaływania elektron-jon funkcja falowa $n + N$ zmiennych energia własna

Bardzo skomplikowany problem wielociałowy – kwantowa teoria wielu ciał

Elektrony w ciele stałym – przybliżenie adiabatyczne.

Fakt: masa elektronu jest mniejsza od masy jonu co najmniej **1800 razy**, a to oznacza, że ruch elektronów jest znacznie szybszy niż ruchu jonów. A zatem możemy próbować rozwiązać problem elektronowy w polu oddziaływania z jonami atomowymi zakładając, że z punktu widzenia elektronu, jony pozostają w spoczynku. Jest to tzn. przybliżenie adiabatyczne (Born and Oppenheimer, 1927 rok)

Zakładamy

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\varphi(\mathbf{R})$$

Co prowadzi do dwóch równań dla elektronów i jonów

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{ei}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$$

ELEKTRONY !!!!

$$\left[-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 + E_e(\mathbf{R}) + V_{ii}(\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{R}) = E\varphi(\mathbf{R})$$

JONY

$$-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} [\varphi(\mathbf{R}) \nabla_k^2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \nabla_k \varphi(\mathbf{R}) \nabla_k \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})]$$

**POPRAWKI NIEADIABATYCZNE
KTÓRE POMIJAMY**

Elektrony w potencjale periodycznym.

Zakładamy pewne położenia równowagowe jonów \mathbf{R}_0 . **Wówczas potencjał V_{ei} jest periodyczny i ma symetrię odpowiadającą sieci krystalicznej.**

UWAGA: pomijamy wszystkie defekty sieci oraz wibracje sieci jonów (fonony).

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{ei}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

**W najprostszym przybliżeniu pomijamy oddziaływanie elektron-elektron.
W metodzie DFT uwzględnione przez odpowiedni funkcjonal.**

Wówczas równanie dla n elektronów sprowadzamy do układu n równań jednoelektronowych

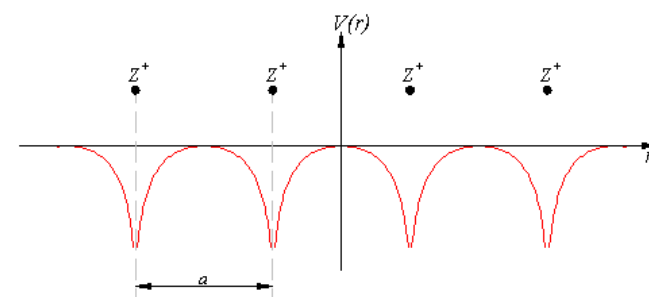
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

W potencjale periodycznym

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$$

gdzie \mathbf{R} to wektor sieci krystalicznej

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$



Elektrony w potencjale periodycznym.

Potencjał periodyczny

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$$

gdzie \mathbf{R} to wektor sieci krystalicznej

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Rozwijamy w szereg Fouriera

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad , \text{gdzie } \mathbf{G} \text{ to wektor sieci odwrotnej}$$

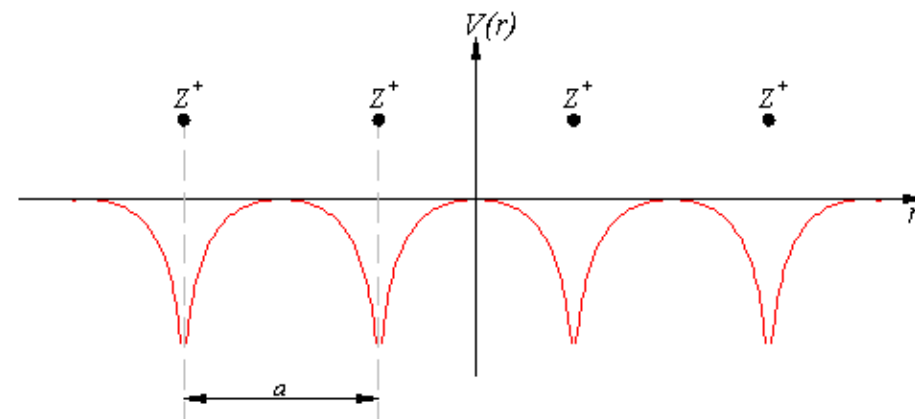
Z warunku periodyczności

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = V(\mathbf{r})$$

A zatem

$$e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1 \quad \longrightarrow \quad e^{i\mathbf{G}\mathbf{a}_i} = 1 \quad , \quad \text{dla } i=1,2,3$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi n_i$$



Elektrony w potencjale periodycznym.

Wektor sieci odwrotnej

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$$

gdzie

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

Ω_{cell}

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{gdy } i = j \\ 0 & \text{gdy } i \neq j \end{cases}$$

Współczynniki w rozwinięciu Fouriera

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{cell} d^3r V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$

**Wektory sieci odwrotnej związane są z siecią krystaliczną.
Do każdego typu sieci krystalicznej można wyznaczyć sieć odwrotną.**

Reciprocal Lattices for the SC, FCC & BCC Lattices

	<u>Direct Lattice</u>	<u>Reciprocal Lattice</u>	<u>Volume</u>
<u>SC</u>	$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = a\mathbf{x} \\ \mathbf{a}_2 = a\mathbf{y} \\ \mathbf{a}_3 = a\mathbf{z} \end{cases}$	$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)\mathbf{x} \\ \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)\mathbf{y} \\ \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)\mathbf{z} \end{cases}$	$(2\pi/a)^3$
<u>FCC</u>	$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\mathbf{y} + \mathbf{z}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\mathbf{z} + \mathbf{x}) \end{cases}$	$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z}) \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{x} - \mathbf{y} + \mathbf{z}) \\ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z}) \end{cases}$	$2(2\pi/a)^3$
<u>BCC</u>	$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x} - \mathbf{y} + \mathbf{z}) \end{cases}$	$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{y} + \mathbf{z}) \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{x} + \mathbf{z}) \\ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \end{cases}$	$4(2\pi/a)^3$

Elektrony w potencjale periodycznym.

Mamy do rozwiązania równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

Rozwiążmy równanie Schrödingera w bazie funkcji własnych cząstki swobodnej

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \chi(\mathbf{r}) = E \chi(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \chi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \longrightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

Zakładamy układ nieskończony (brak efektów powierzchni). **Warunki brzegowe Borna von Karmana.**

$$\chi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \chi(\mathbf{r})$$

Stąd warunek

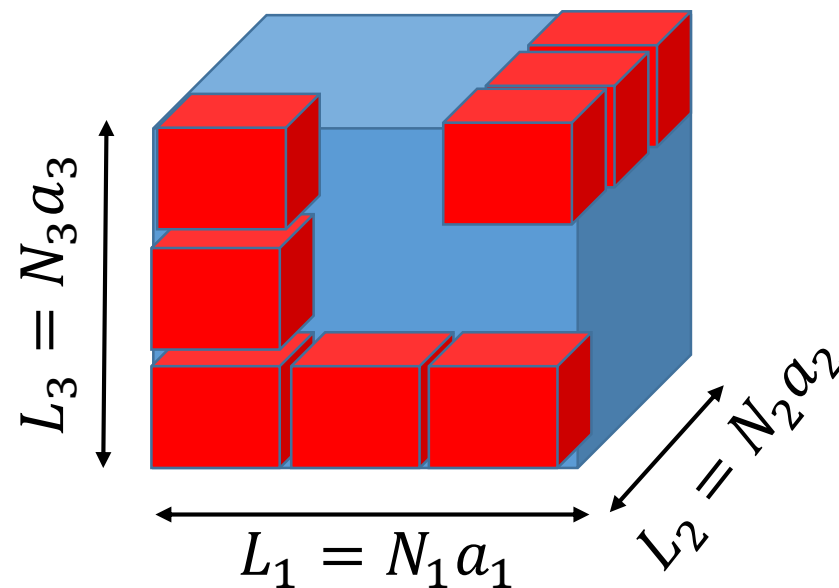
$$e^{iN_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i} = 1$$

Liczby całkowite

$$N_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i = 2\pi m_i$$

A zatem

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$



Elektrony w potencjale periodycznym.

Wektor falowy nie jest dowolny, ale przyjmuje ściśle określone wartości

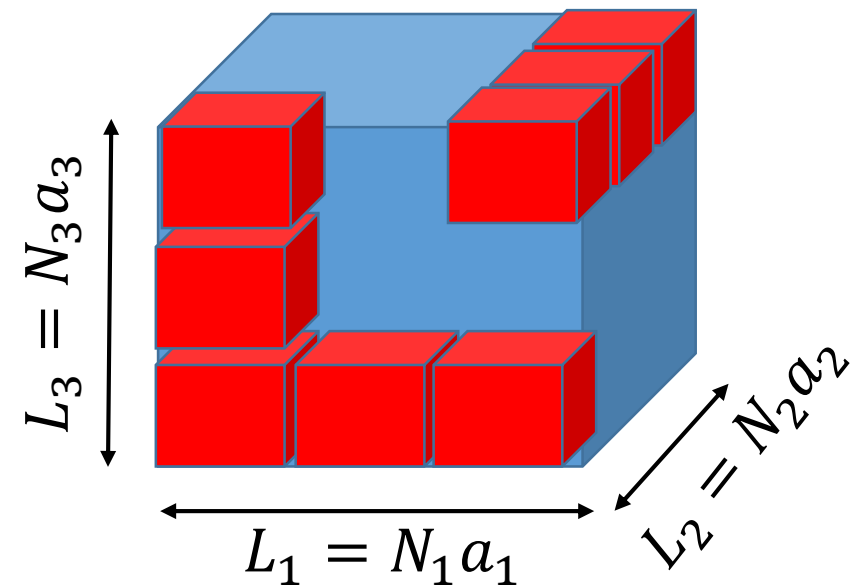
$$k_i = \frac{2\pi m}{L_i}$$

Objętość pojedynczego stanu kwantowego w przestrzeni odwrotnej

$$\Delta\Omega_k = \frac{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}{N_1 N_2 N_3}$$

Liczba stanów na komórkę prymitywną

$$\frac{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}{\Delta\Omega_k} = N_1 N_2 N_3 = N$$



Liczba stanów kwantowych w komórce prymitywnej jest równa liczbie węzłów (komórek prymitywnych) w kryształ, a zatem jest rzędu liczby Avogadro

Elektrony w potencjale periodycznym.

Mamy do rozwiązania równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Rozwiążmy równanie Schrödingera w bazie funkcji własnych cząstki swobodnej

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Stąd

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Drugi wyraz $\mathbf{k}' = \mathbf{G} + \mathbf{k}$

$$\sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Ostatecznie

$$\sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} - EC_{\mathbf{k}} \right\} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 0$$

Elektrony w potencjale periodycznym.

Ponieważ równanie musi być spełnione dla każdego \mathbf{r} ostatecznie otrzymujemy równania wiekowe

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} - E C_{\mathbf{k}} = 0$$

- Dla danego \mathbf{k} jest to nieskończony układ równań, ponieważ istnieje nieskończenie wiele wektorów sieci odwrotnej
- W obliczeniach ograniczamy liczbę wektorów sieci odwrotnej \mathbf{G} to skończonej ilości, takich których długość jest mniejsza od zadanej granicy
- Wyznacznik tego układu równań określa nam energię E_n dla danego \mathbf{k}

Elektrony w potencjale periodycznym.

Ponieważ energie jak i funkcja falowa dla danego \mathbf{k} jest zależna tylko od innych wektorów \mathbf{k} różniących się o wektor sieci odwrotnej \mathbf{G} to

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left[\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \right] = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

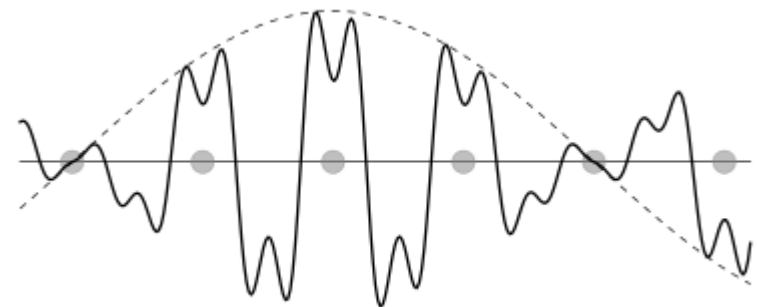
Ale

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Twierdzenie Blocha

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Fala płaska



Funkcja okresowa o okresie sieci krystalicznej

Elektrony w potencjale periodycznym.

Wnioski z twierdzenia Blocha:

- Translacja o wektor sieci krystalicznej powoduje przemnożenie przez fazę

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

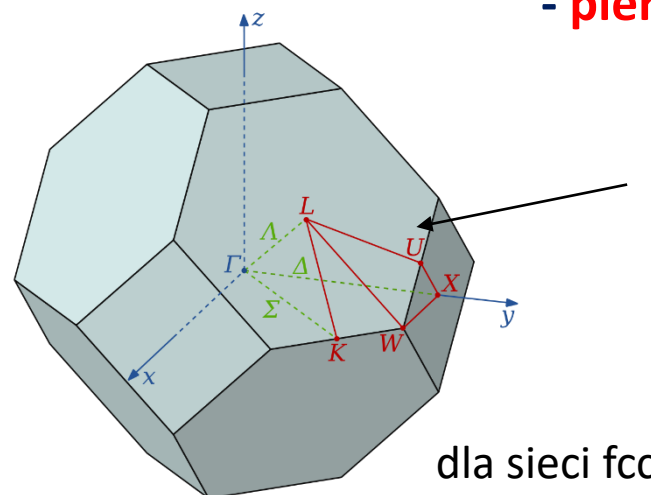
- Translacja o wektor sieci odwrotnej niczego nie zmienia

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E_{\mathbf{k}}$$

A zatem możemy obliczyć energię (strukturę pasmową) jedynie w przedziale $k \in (-G_0/2, G_0/2)$ - **pierwsza strefa Brillouina**

Pierwsza strefa Brillouina – komórka Wignera-Seintza w przestrzeni odwrotnej



Literami zaznaczone kierunki wysokiej symetrii

dla sieci fcc

Elektrony w potencjale periodycznym.

Gdzie jest przerwa energetyczna ?

Rozwiążmy nasze równanie w pierwszym przybliżeniu biorąc jedynie jeden wektor sieci odwrotnej \mathbf{G}_0

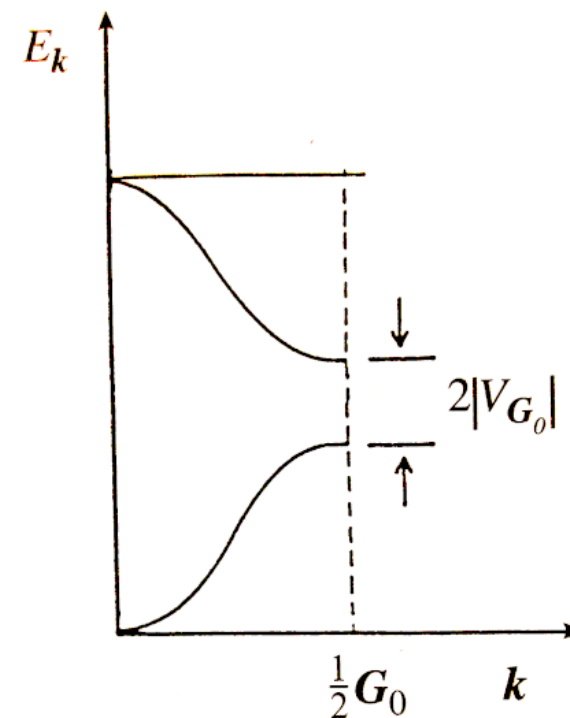
$$\begin{aligned}(E_{\mathbf{k}}^{(0)} - E_{\mathbf{k}})C_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G}_0}C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} &= 0 \\ V_{\mathbf{G}_0}C_{\mathbf{k}} + (E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - E_{\mathbf{k}})C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} &= 0\end{aligned}$$

Energie z wyznacznika

$$\begin{vmatrix} E_{\mathbf{k}}^{(0)} - E_{\mathbf{k}} & V_{\mathbf{G}_0} \\ V_{\mathbf{G}_0} & E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - E_{\mathbf{k}} \end{vmatrix} = 0$$

Mamy

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left\{ E_{\mathbf{k}}^{(0)} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} \pm \left[(E_{\mathbf{k}}^{(0)} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)})^2 + 4V_{\mathbf{G}_0}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

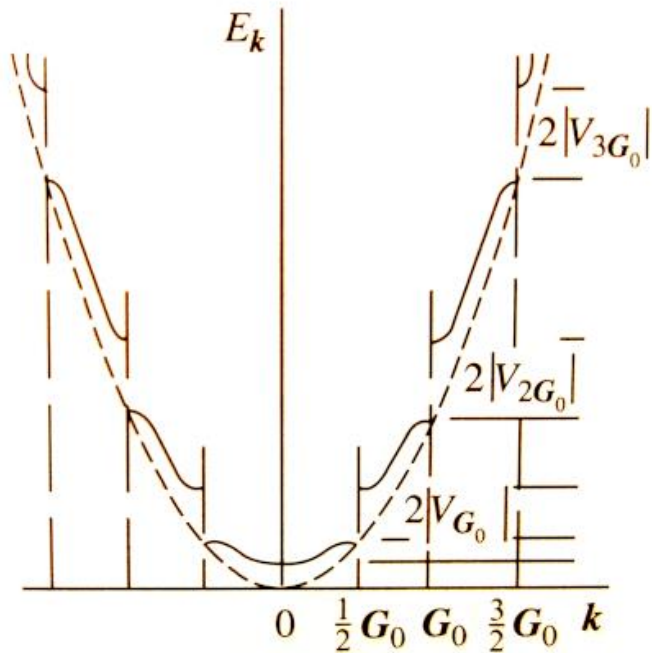


Elektrony w potencjale periodycznym.

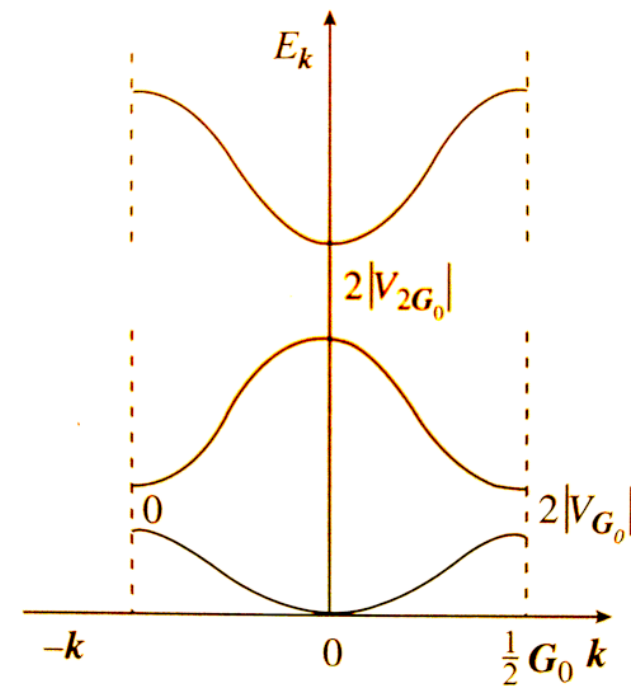
Gdzie jest przerwa energetyczna ?

A zatem jeśli policzymy energię na krańcu strefy Brillouina ($k=G_0/2$) otrzymujemy:

$$E_k = E_{G_0/2}^{(0)} \pm V_{G_0}$$



Trzy najniższe stany dla układu 1D



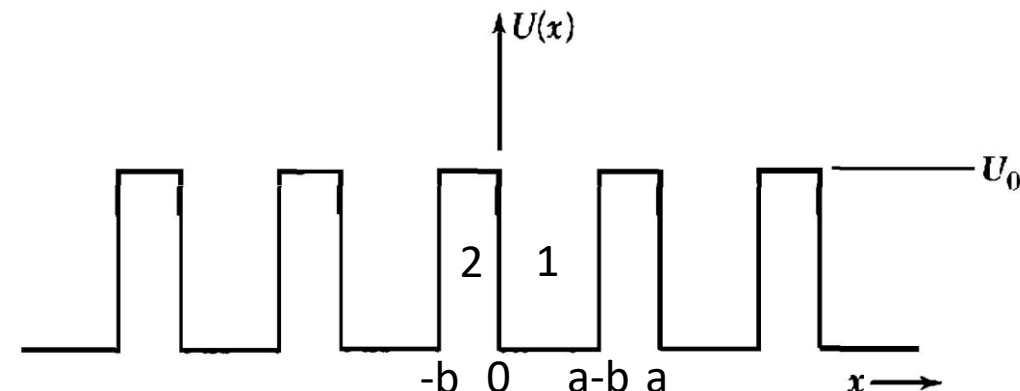
Trzy najniższe stany dla układu 1D w obrazie strefy zredukowanej

Elektrony w potencjale periodycznym – model Kroninga-Penneya

Model Konning -Penney - model 1D z potencjałem periodycznym w postaci barier potencjałów o wysokości U_0

Równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$



Funkcje falowe w obszarach 1 i 2

$$\psi_1(x) = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x} \quad \beta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\psi_2(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$

Warunki ciągłości funkcji falowej

w punkcie $x=0$

$$\psi_1(0) = \psi_2(0)$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0)$$

w punkcie $x=-b$

$$\psi_1(-b) = \psi_2(-b)$$

$$\psi_1'(-b) = \psi_2'(-b)$$

Ale potencjał periodyczny a zatem funkcje falowe muszą spełniać twierdzenie Blocha

$$\psi_1(a-b) = e^{ika}\psi_1(-b)$$

$$\psi_1'(a-b) = e^{ika}\psi_1'(-b)$$

A zatem warunki ciągłości w punkcie $x=-b$

$$e^{-ika}\psi_1(a-b) = \psi_2(-b)$$

$$e^{-ika}\psi_1'(a-b) = \psi_2'(-b)$$

Elektrony w potencjale periodycznym – model Kroninga-Penneya

Otrzymujemy układ równań

$$\begin{aligned}
 A + B &= C + D \\
 i\beta(A - B) &= \alpha(C - D) \\
 e^{-ika}(Ae^{i\beta(a-b)} + Be^{-i\beta(a-b)}) &= Ce^{-\alpha b} + De^{\alpha b} \\
 i\beta e^{-ika}(Ae^{i\beta(a-b)} - Be^{-i\beta(a-b)}) &= \alpha(Ce^{-\alpha b} - De^{\alpha b})
 \end{aligned}$$

Równanie na energie z warunku

$$\begin{vmatrix}
 1 & 1 & 1 & 1 \\
 i\beta & -i\beta & -\alpha & \alpha \\
 e^{-ika+i\beta(a-b)} & e^{-ika-i\beta(a-b)} & -e^{-\alpha b} & -e^{\alpha b} \\
 i\beta e^{-ika+i\beta(a-b)} & -i\beta e^{-ika-i\beta(a-b)} & -\alpha e^{-\alpha b} & \alpha e^{\alpha b}
 \end{vmatrix} = 0$$

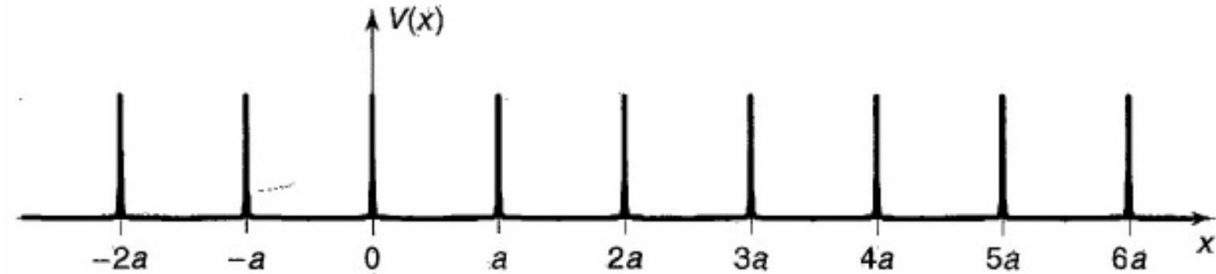
Relacje dyspersji z równania

$$\cos(ka) = \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh(\alpha b) \sin[\beta(a - b)] + \cosh(\alpha b) \cos[\beta(a - b)]$$

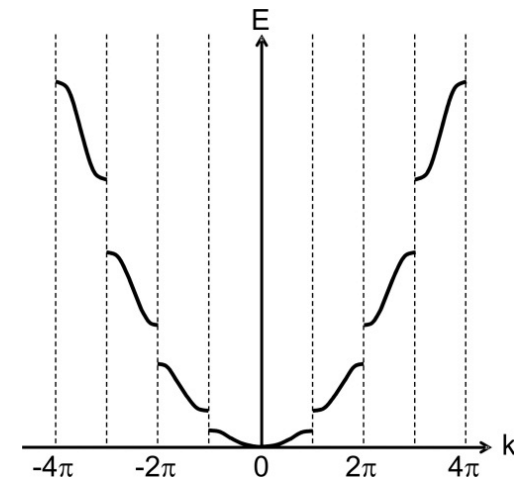
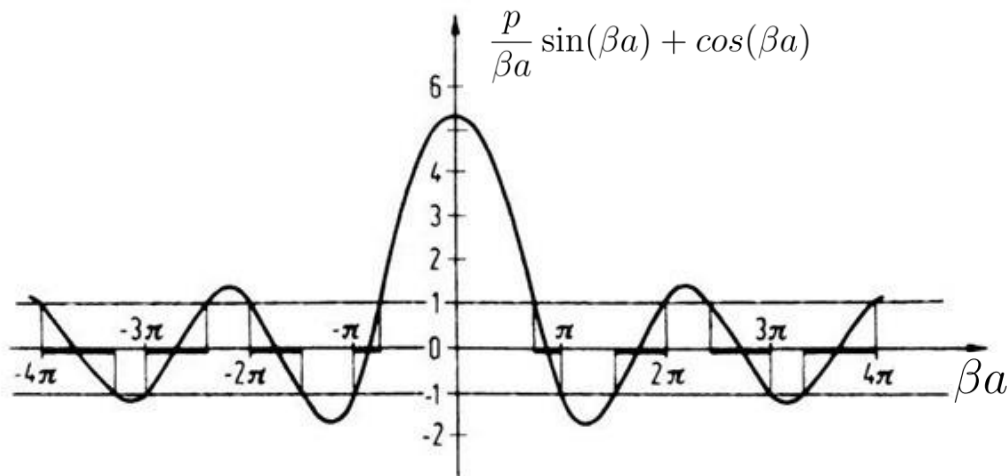
Elektrony w potencjale periodycznym – model Kroninga-Penneya

Robimy przybliżenie przechodząc ze skończonego potencjału do nieskończonego, a bariery potencjału robimy ekstremalnie wąskie – układ delt Diraca.

$$b \rightarrow 0, \quad V_0 \rightarrow \infty, \quad \frac{mU_0ba}{\hbar^2} \rightarrow p$$



$$\cos(ka) = \frac{p}{\beta a} \sin(\beta a) + \cos(\beta a)$$



Pasma i przerwy energetyczne



LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Rozważmy układ atomów ułożonych w sieci krystalicznej, oddległych od siebie tak, że przekrywanie pomiędzy orbitalami jest niewielkie

Dla pojedynczego węzła (atomu) sieci

$$H_a(\mathbf{R})\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \epsilon_n\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

gdzie

$$H_a(\mathbf{R}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad \text{- wektor sieci}$$

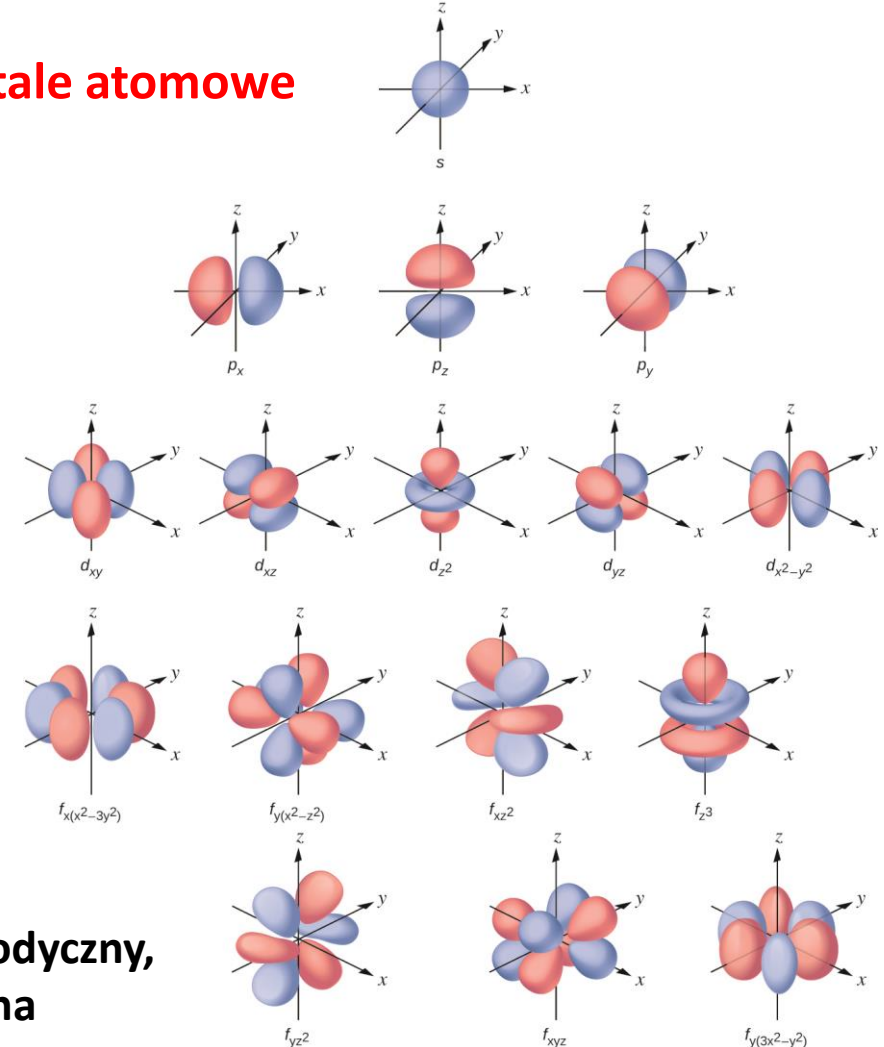
Musimy rozwiązać równanie Schrödingera z hamiltonianem

$$H(\mathbf{R}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}_j} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = H_a(\mathbf{R}_j) + \Delta V_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r})$$

$$\Delta V_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_{j'} \neq \mathbf{R}_j} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'})$$

potencjał periodyczny,
tw. Blocha

Orbitale atomowe



LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Szukamy rozwiązania (funkcji Blocha) w postaci kombinacji liniowej orbitali atomowych zlokalizowanych na różnych węzłach sieci

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

liczba węzłów sieci

Spełnia twierdzenia Blocha

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_T) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j + \mathbf{R}_T)} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_T) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_T} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Ortogonalizacja

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle &= \int d^3r \psi_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}} \int d^3r e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j)} \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \sum_{\mathbf{R}_j} \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{nn'} + \underbrace{\sum_{\mathbf{R}_j \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \int d^3r \phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)} \end{aligned}$$

Opuszczamy sumowanie po $\mathbf{R}_{j'}$ bo z każdego miejsca sieć wygląda tak samo.

Czasami się pomija

LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Elementy macierzowe

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle &= \int d^3r \psi_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}} \int d^3r e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \phi_{n'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\
 &= \sum_{\mathbf{R}_j} \int d^3r e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi_{n'}^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{nn'} + \sum_{\mathbf{R}_j \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \int d^3r \phi_{n'}^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)
 \end{aligned}$$

Elementy macierzowe dla hamiltonianu

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | H | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle &= \int d^3r \psi_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}} \int d^3r e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \phi_{n'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) [H_a(\mathbf{R}_j) + \Delta V_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r})] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\
 &= \epsilon_n \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{j'}} \int d^3r e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \phi_{n'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \Delta V_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\
 &= \epsilon_n \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle + \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \int d^3r \phi_{n'}^*(\mathbf{r}) \Delta V_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\
 &= \epsilon_n \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle + \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \gamma_{nn'}(\mathbf{R}_j)
 \end{aligned}$$

LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Co prowadzi do równania wiekowego na energię

$$\det[\langle \psi_{n'\mathbf{k}} | H | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle - E_{\mathbf{k}} \langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle] = 0$$

- Oczywiście powyższy układ jest **układem nieskończonym**.
- W rzeczywistości jednak ograniczamy się do kilku orbitali, a sumowanie po wektorach sieci odbywa się **jedynie po najbliższych sąsiadach (*n.n. – nearest neighbor*) lub sąsiadach drugiej kolejności (*n.n.n. – next nearest neighbor*)**.
- Elementy macierzowe obliczane są z metod DFT, a następnie używane do różnych obliczeń, np. obliczeń transportu.

LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Struktura pasmowa dla struktury kubicznej i orbitali typu s

Najbliżsi sąsiedzi (n.n.)

$$\mathbf{R}_j = \pm(a, 0, 0), \pm(0, a, 0), \pm(0, 0, a)$$

Najbliżsi sąsiedzi drugiego rzędu (n.n.n.)

$$\mathbf{R}_j = (\pm a, \pm a, 0), (\pm a, 0, \pm a), (0, \pm a, \pm a)$$

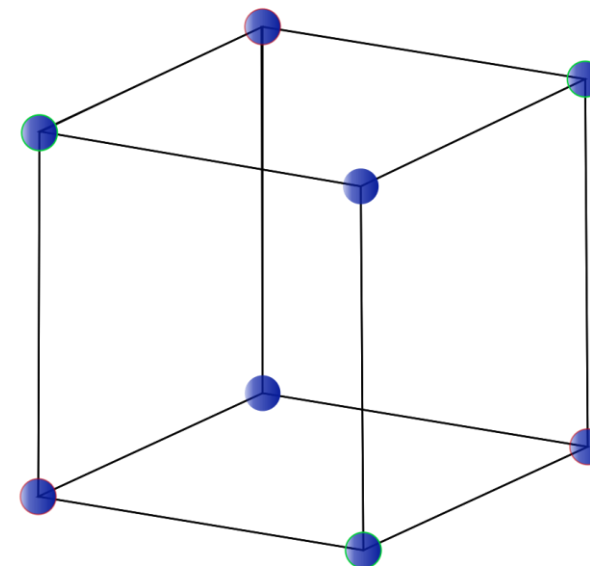
Całki między orbitalami (parametry)

$$\gamma_{ss}(\mathbf{R}_j) = \begin{cases} -t & \text{dla n.n.} \\ -t' & \text{dla n.n.n.} \end{cases}$$

Energia

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= \epsilon_s - t \sum_{\mathbf{R}_j}^{n.n.} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} - t' \sum_{\mathbf{R}_j}^{n.n.n.} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \\ &= E_s - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \\ &\quad - 4t'[\cos(k_x a) \cos(k_y a) + \cos(k_x a) \cos(k_z a) + \cos(k_z a) \cos(k_x a)] \end{aligned}$$

struktura kubiczna



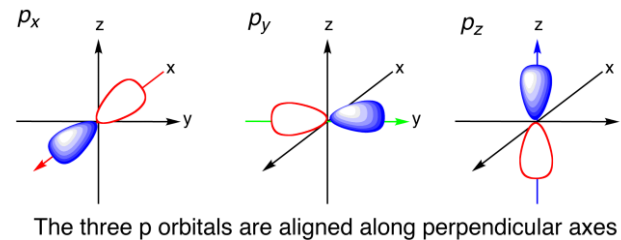


LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Struktura pasmowa dla struktury kubicznej i orbitali typu p

Trzy zhybrydyzowane orbitale p_x, p_y, p_z



Najbliżsi sąsiedzi (n.n.) – analogicznie dla γ_{yy}, γ_{zz}

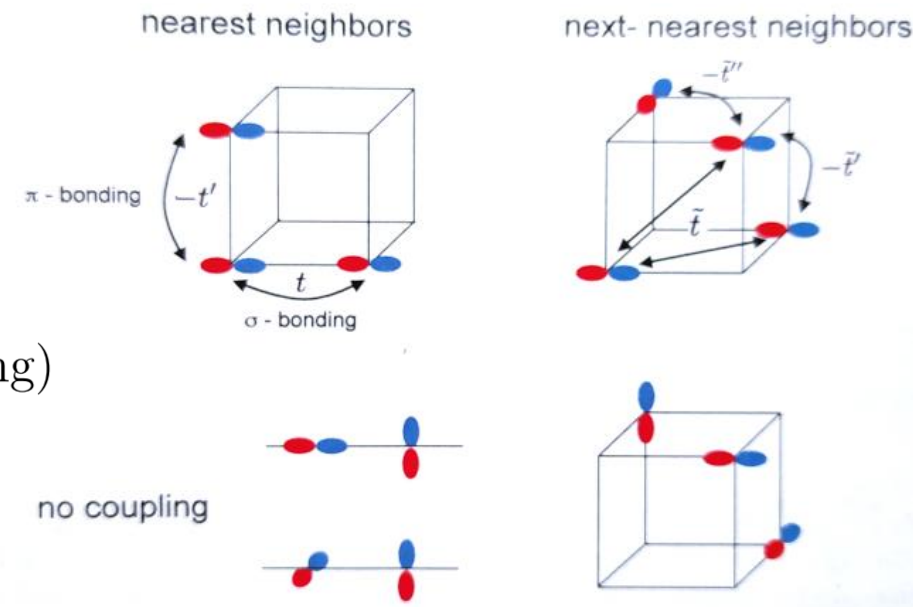
$$\gamma_{xx}(\mathbf{R}_j) = \begin{cases} t & \text{dla } \mathbf{R}_j = (\pm a, 0, 0) \parallel \hat{x} \text{ (}\sigma\text{-bonding)} \\ -t' & \text{dla } \mathbf{R}_j = (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a) \perp \hat{x} \text{ (}\pi\text{-bonding)} \end{cases}$$

Najbliżsi sąsiedzi drugiego rzędu (n.n.n.) – analogicznie dla γ_{yy}, γ_{zz}

$$\gamma_{xx}(\mathbf{R}_j) = \begin{cases} \tilde{t} & \text{dla } \mathbf{R}_j = (\pm a, \pm a, 0), (\pm a, 0, \pm a) \\ -\tilde{t}' & \text{dla } \mathbf{R}_j = (0, \pm a, \pm a) \end{cases}$$

Dodatkowo dla n.n.n. oddziaływanie międzyorbitalne – analogicznie dla γ_{yz}, γ_{zx}

$$\gamma_{xy}(\mathbf{R}_j) = \gamma_{yx}(\mathbf{R}_j) = -\tilde{t}''$$



LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Struktura pasmowa dla struktury kubicznej i orbitali typu p

Ostatecznie Hamiltonian

$$\langle \psi_{n'\mathbf{k}} | H | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \begin{pmatrix} E_x(\mathbf{k}) & -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_y a) & -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_z a) \\ -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_y a) & E_y(\mathbf{k}) & -4\tilde{t}'' \sin(k_y a) \sin(k_z a) \\ -4\tilde{t}'' \sin(k_x a) \sin(k_z a) & -4\tilde{t}'' \sin(k_y a) \sin(k_z a) & E_z(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$

Z wyrazami diagonalnymi – analogicznie dla $E_y(\mathbf{k})$ i $E_z(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} E_x(\mathbf{k}) &= E_x + 2t \cos(k_x a) - 2t' [\cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \\ &+ 4\tilde{t} \cos(k_x a) [\cos(k_y a) + \cos(k_z a)] - 4\tilde{t}' \cos(k_y a) \cos(k_z a) \end{aligned}$$

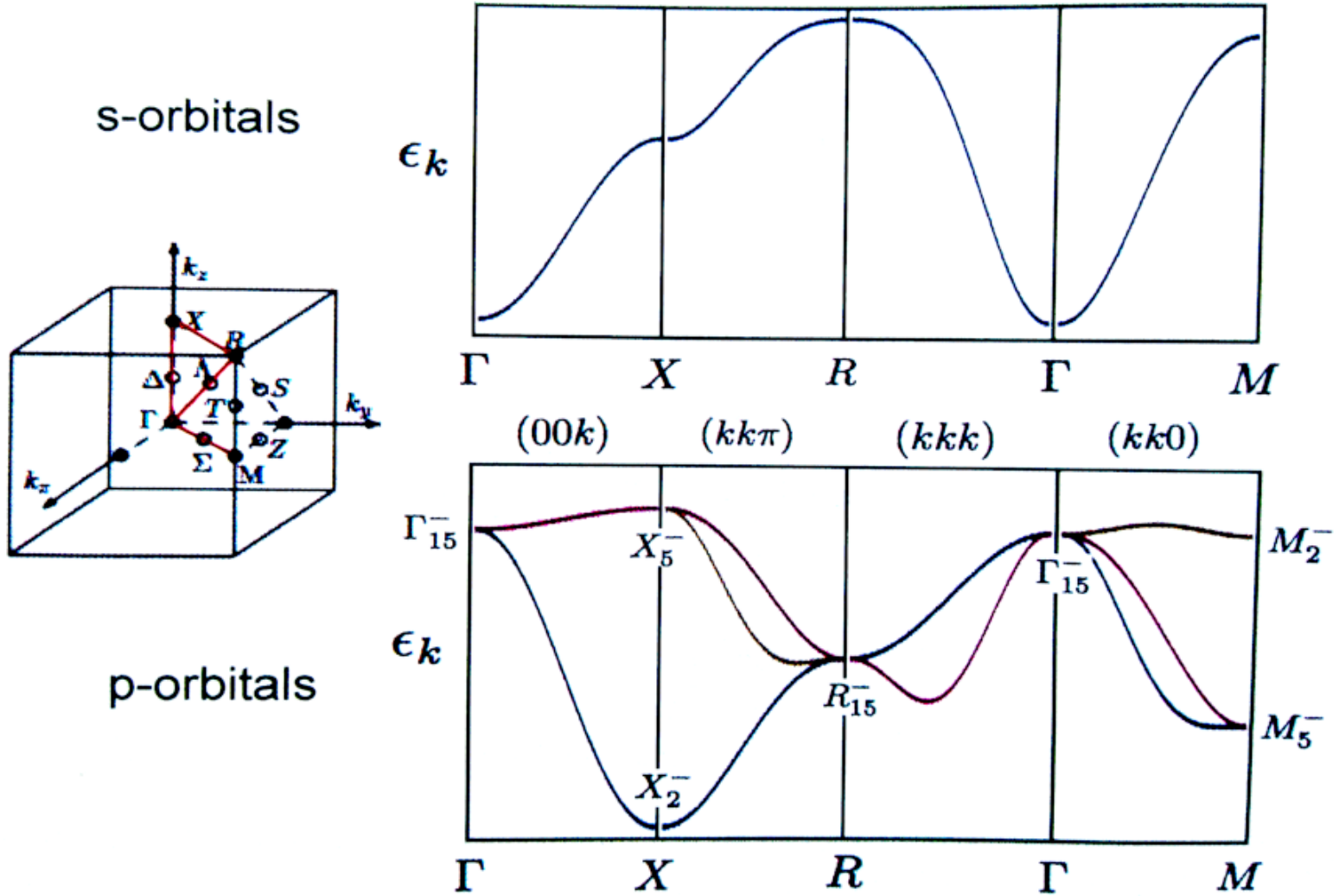
Hamiltonian w postaci macierzy 3x3 !!!



LCAO – linear combination of atomic orbitals

TBA – tight binding approximation

Porównanie wyników dla modelu z orbitalem s i orbitalami p



Najważniejsze informacje z wykładu - podsumowanie

- **Struktura pasmowa półprzewodników definiuje ich własności optyczne i transportowe**
- **Istnienie przerwy związane jest z siecią krystaliczną**
- **Elektrony w potencjale periodycznym podlegają twierdzeniu Blocha**
- **Jedną z efektywnych metod obliczania struktury pasmowej jest metoda TBA**