

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

$$H_{el}\psi_{el}^k(\vec{r};\vec{R}) = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r};\vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r};\vec{R})$$

Jak je rozwiązać?

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

- Jedna z metod: LCAO-MO z przybliżeniem Hartree-Focka – metoda samouzgodniona (rozwiązania iteracyjne), n-elektronowa funkcja falowa w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera, automatycznie zapewniającego antysymetryczność funkcji falowej ze względu na przestawienie dwóch dowolnych elektronów:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \varphi_2^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \end{vmatrix}$$

- każdy z jednoelektronowych spinorbitali $\varphi_i^{sp}(\vec{r}_i, s_i)$ musi być inny – dwa spinorbitale mogą np. mieć tę samą część orbitalną, ale wtedy muszą się różnić spinem:

$$\varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad i \quad \varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

- W metodzie „oddziaływania konfiguracji” poszukuje się rozwiązania zagadnienia wieloelektronowego w postaci kombinacji liniowej różnych możliwych wyznaczników Slatera (jeszcze trudniejsza rachunkowo)
- Dla dużej liczby elektronów metody te są niewykonalne!
- Sposób na efektywne zmniejszenie układów – np. metoda *super-cell*: relatywnie nieduży układ periodycznie powtarzany, co imituje układ duży i np. pozbywamy się w ten sposób wpływu „brzegów” (zerwane wiązania etc.) – rachunki defektów w kryształach, struktur pasmowych kryształów mieszanych etc.

Metoda *super-cell*

Rachunki energii tworzenia defektów w Al_2O_3

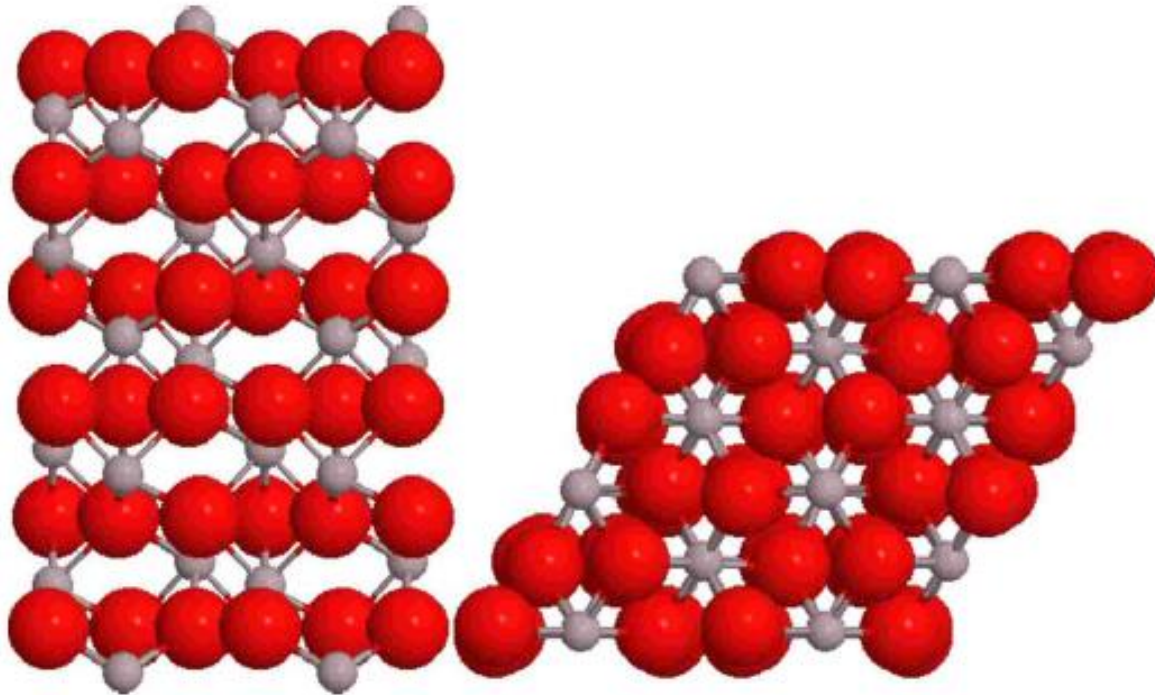


FIG. 1. (Color online) Supercell of Al_2O_3 containing $2 \times 2 \times 1$ copies of the hexagonal unit cell with 120 atoms. Left: side view along the a axis. Right: top view down the c axis.

N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, and M. W. Finnis PHYSICAL REVIEW B **79**, 024112 (2009)

Teoria funkcjonału gęstości

ELECTRONIC STRUCTURE OF MATTER – WAVE FUNCTIONS AND DENSITY FUNCTIONALS

Nobel Lecture, January 28, 1999

by

WALTER KOHN

Department of Physics, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9530, USA

wave-number-dependent susceptibility of the uniform gas. This suggested the hypothesis that *a knowledge of the groundstate density of $n(r)$ for any electronic system, (with or without interactions) uniquely determines the system.* This hypothesis became the starting point of modern DFT.

Hohenberg-Kohn

A. The Density $n(r)$ as the Basic Variable

The Basic Lemma of HK. The groundstate density $n(r)$ of a bound system of interacting electrons in some external potential $v(r)$ determines this potential uniquely^[1].



the **ground state** properties of a many-electron system are uniquely determined by an **electron density** that depends on only 3 spatial coordinates

Przybliżenie Hartree (podejście jednoelektronowe)

- Poszukujemy rozwiązania w postaci:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \varphi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\vec{r}_n)$$

- Zakładamy, że na każdy elektron działa średni potencjał pochodzący od jonów i pozostałych elektronów:

$$\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_i(\vec{r}_i) \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = E_{tot} \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$$

- Stąd mamy: $\left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\vec{r}_i) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \cdot \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \sum_i E_i = E_{tot}$

- Jeśli każdy z potencjałów jest w przybliżeniu taki sam

$$V_1(\vec{r}_1) \approx V_2(\vec{r}_2) \approx \dots \approx V_n(\vec{r}_n) = V(\vec{r})$$

- to ...

Jednoelektronowe równanie Schrödingera

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \varphi_n(\vec{r})$$

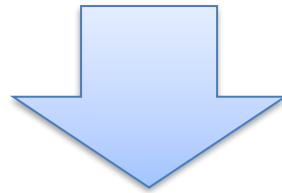
gdzie n – zbiór liczb kwantowych numerujących jednocząstkowe stany kwantowe $\varphi_n(\vec{r})$ o energiach E_n

- stany jednocząstkowe mogą być obsadzone przez kolejne elektrony zgodnie z zasadą Pauliego
- trzeba pamiętać, że jeśli np. zmienimy istotnie liczbę elektronów w danym paśmie, to możemy spodziewać się modyfikacji potencjału $V(\vec{r})$ i zmiany widma jednocząstkowego! (patrz np. renormalizacja przerwy energetycznej)

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

„Nieskończony problem”: funkcja falowa w całej nieskończonej przestrzeni

$$\Psi(\vec{r}) \quad \vec{r} \in R^3$$



„Ograniczony problem”: funkcja falowa gdzie r i k **są ograniczone do 1 komórki elementarnej** (odpowiednio w sieci prostej i odwrotnej)

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Zysk: k jest dobrą liczbą kwantową, a postać $u(r)$ nas zwykle nie interesuje

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- dla funkcji periodycznych z okresem sieci: $f(\vec{r} + \vec{R}_s) = f(\vec{r})$

gdzie:

$$\vec{R}_s = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

jest dowolnym wektorem sieci Bravais,

dobrą bazą rozwinięcia na szereg Fouriera są funkcje postaci:

$$g_{\vec{G}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

gdzie: $\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^* \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}$

– wektor sieci odwrotnej

rzeczywiście:

$$\exp[i\vec{G}(\vec{r} + \vec{R}_s)] = \exp(i\vec{G}\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{G}\vec{R}_s) = \exp(i\vec{G}\vec{r}) \cdot \exp[2\pi i \cdot (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)] = \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- (jednoelektronowe) równanie Schrödingera:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E \cdot \varphi(\vec{r})$$

- rozwinięcie potencjału: $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$
- rozwinięcie funkcji falowej: $\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$



$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) + \sum_{\vec{k}', \vec{G}} C_{\vec{k}'} V_{\vec{G}} \exp[i(\vec{k}' + \vec{G})\vec{r}] = E \cdot \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

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

- rozwiązanie numerowane „liczba kwantowa” $\vec{k}$:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp[i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}]$$

odpowiadające energii własnej $E_{\vec{k}} = E(\vec{k})$

- każde $\vec{k} - \vec{G}$ jest równie dobre do numerowania stanów; wygodnie jest wybrać wektor najkrótszy (należący do **pierwszej strefy Brillouina**)

- inaczej:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

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

$$\begin{aligned}\varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \left[\sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}-\vec{G}'} \exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] = \\ &= \left[\sum_{\vec{G}''} C_{\vec{k}-\vec{G}''} \exp(-i\vec{G}'' \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

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

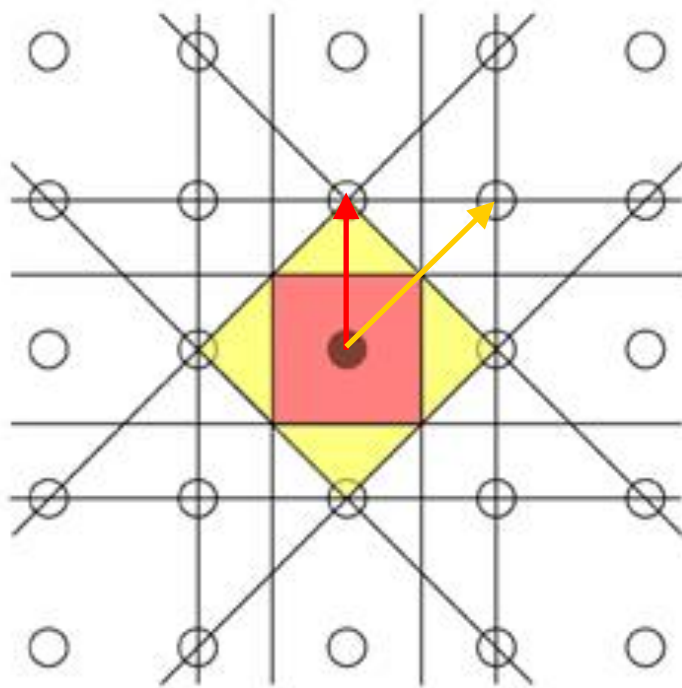
wystarczy więc, jeśli chodzi o zależność od wektora falowego $\vec{k}$ ograniczyć się np. do obszaru najmniejszych co do długości wektorów $\vec{k}$, leżących wewnątrz komórki prymitywnej sieci odwrotnej. Taka komórka jest wystarczającym obszarem zmienności wektora falowego.

Komórka prymitywna w sieci odwrotnej konstruowana 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:

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

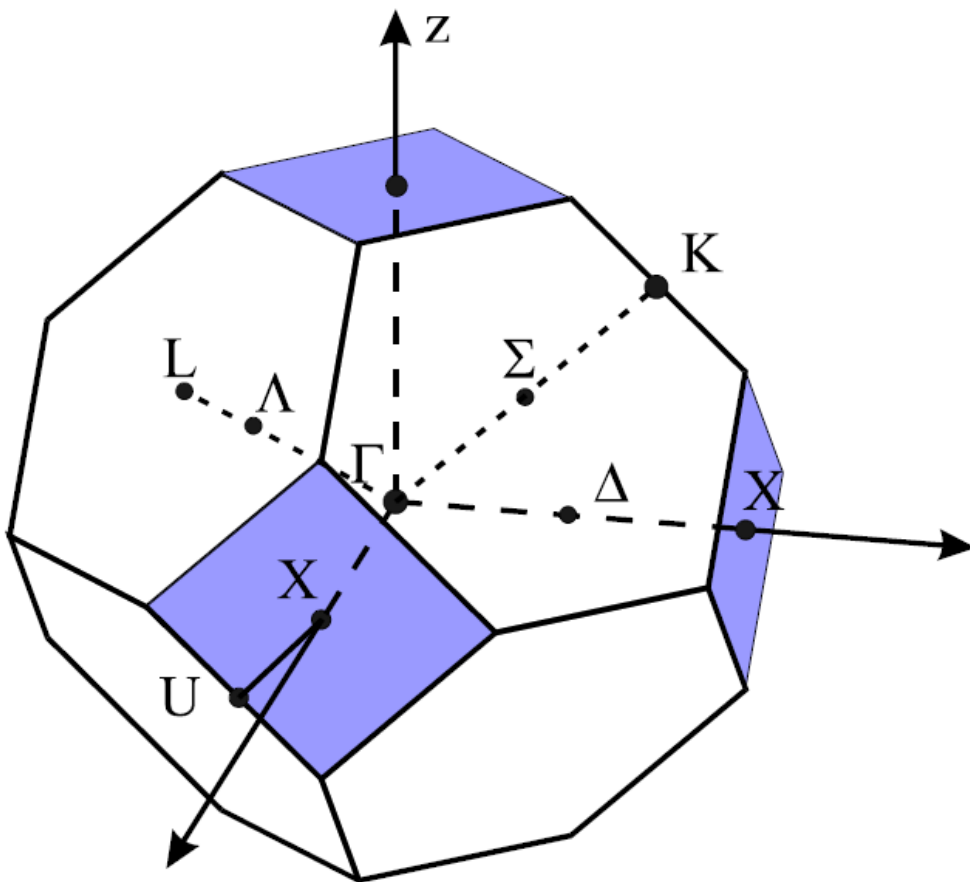
Wektor: $\vec{k}_g - \vec{G} = \vec{k}'$ leży po przeciwnej stronie I strefy Brillouina i jest równoważny wektorowi $\vec{k}_g$ (w sensie własności funkcji Blocha). Dla wektorów tych *spełniony jest warunek Lauego*:

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

Stany z granicy I strefy Brillouina odpowiadają elektronowym falom stojącym

Strefy Brillouina

Pierwsza strefa Brillouina dla struktury fcc - czternastościan

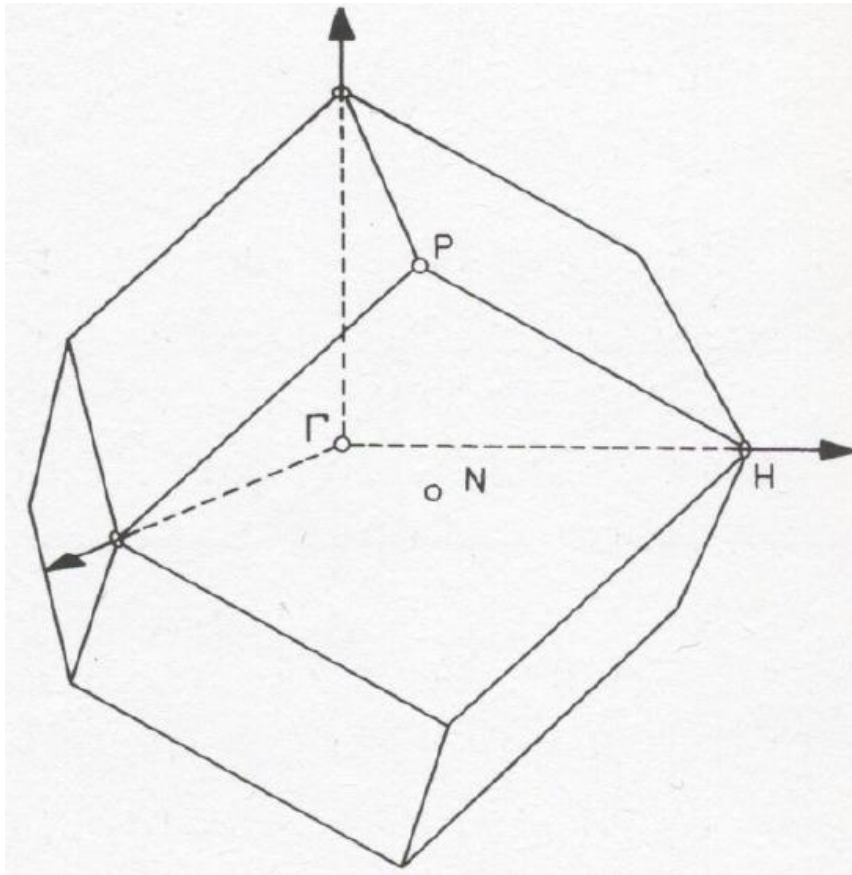


I strefa Brillouina dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Punkt Γ znajduje się w środku strefy. Punkty typu Δ na kierunkach typu $[100]$ z punktem X na granicy strefy; punkty typu Σ na kierunkach typu $[111]$ z punktem L na granicy strefy. Zauważmy że punkty K i U różnią się o d sieciowy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

Odległości:

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

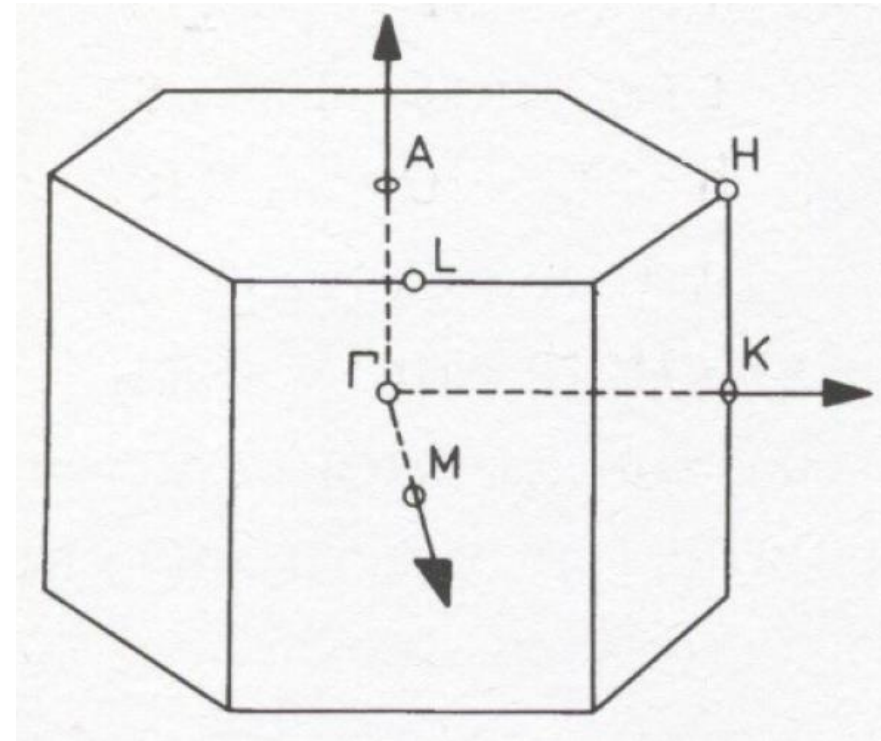
Strefy Brillouina



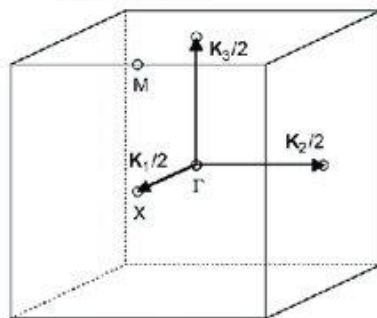
Struktura bcc

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

Struktura heksagonalna

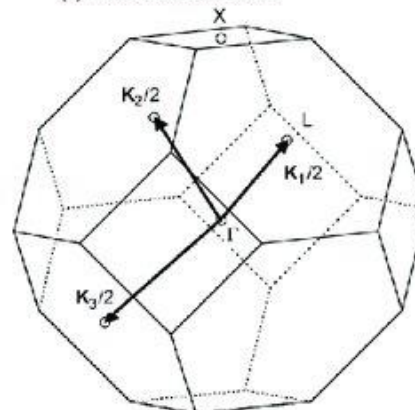


(a) Simple Cubic



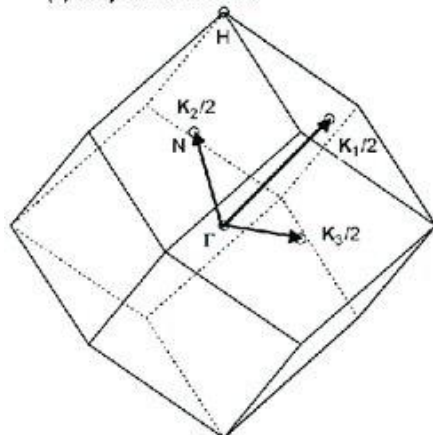
$$\mathbf{K}_1 = (1, 0, 0), \mathbf{K}_2 = (0, 1, 0), \mathbf{K}_3 = (0, 0, 1)$$

(c) Face-Centered Cubic



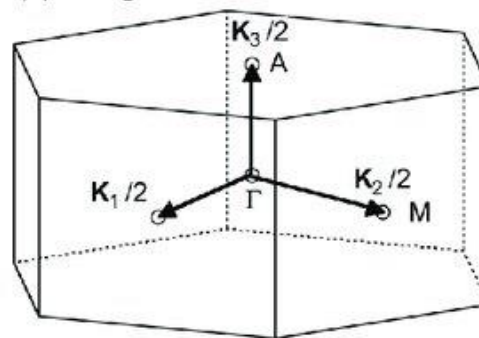
$$\mathbf{K}_1 = (-1, 1, 1), \mathbf{K}_2 = (1, -1, 1), \mathbf{K}_3 = (1, 1, -1)$$

(b) Body-Centered Cubic



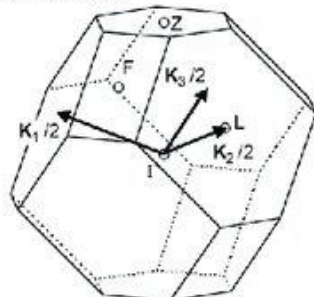
$$\mathbf{K}_1 = (0, 1, 1), \mathbf{K}_2 = (1, 0, 1), \mathbf{K}_3 = (1, 1, 0)$$

(d) Hexagonal Close Packed



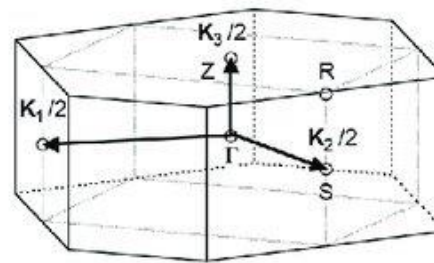
$$\mathbf{K}_1 = (2/\sqrt{3}, 0, 0), \mathbf{K}_2 = (1/\sqrt{3}, 1, 0), \mathbf{K}_3 = (0, 0, a/c)$$

(e) Rhombohedral



$$\mathbf{K}_1 = (1/\sqrt{3}, -1, a/c), \mathbf{K}_2 = (1/\sqrt{3}, 1, a/c), \mathbf{K}_3 = (-2/\sqrt{3}, 0, a/c)$$

(f) Base-centered orthorhombic



$$\mathbf{K}_1 = (1, -a/b, 0), \mathbf{K}_2 = (1, +a/b, 0), \mathbf{K}_3 = (0, 0, a/c)$$

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 $N_j \vec{a}_j = \vec{L}_j$ 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

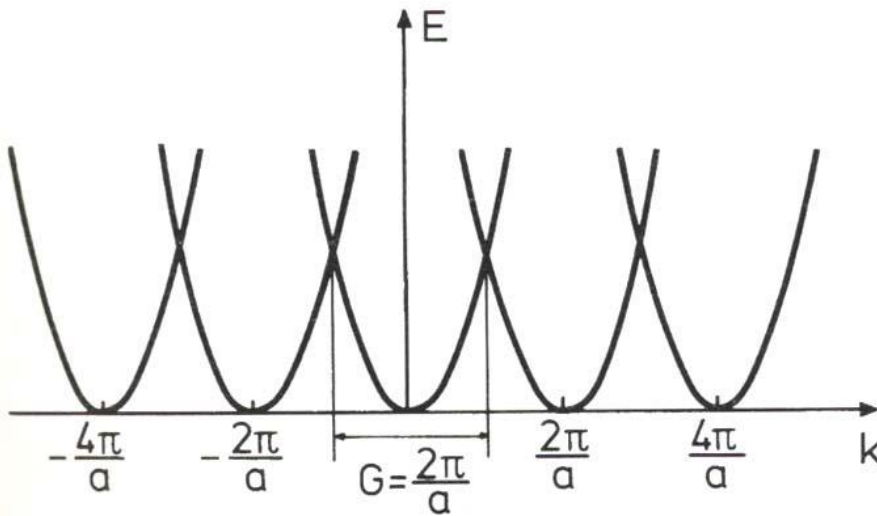
MODEL PUSTEJ SIECI

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

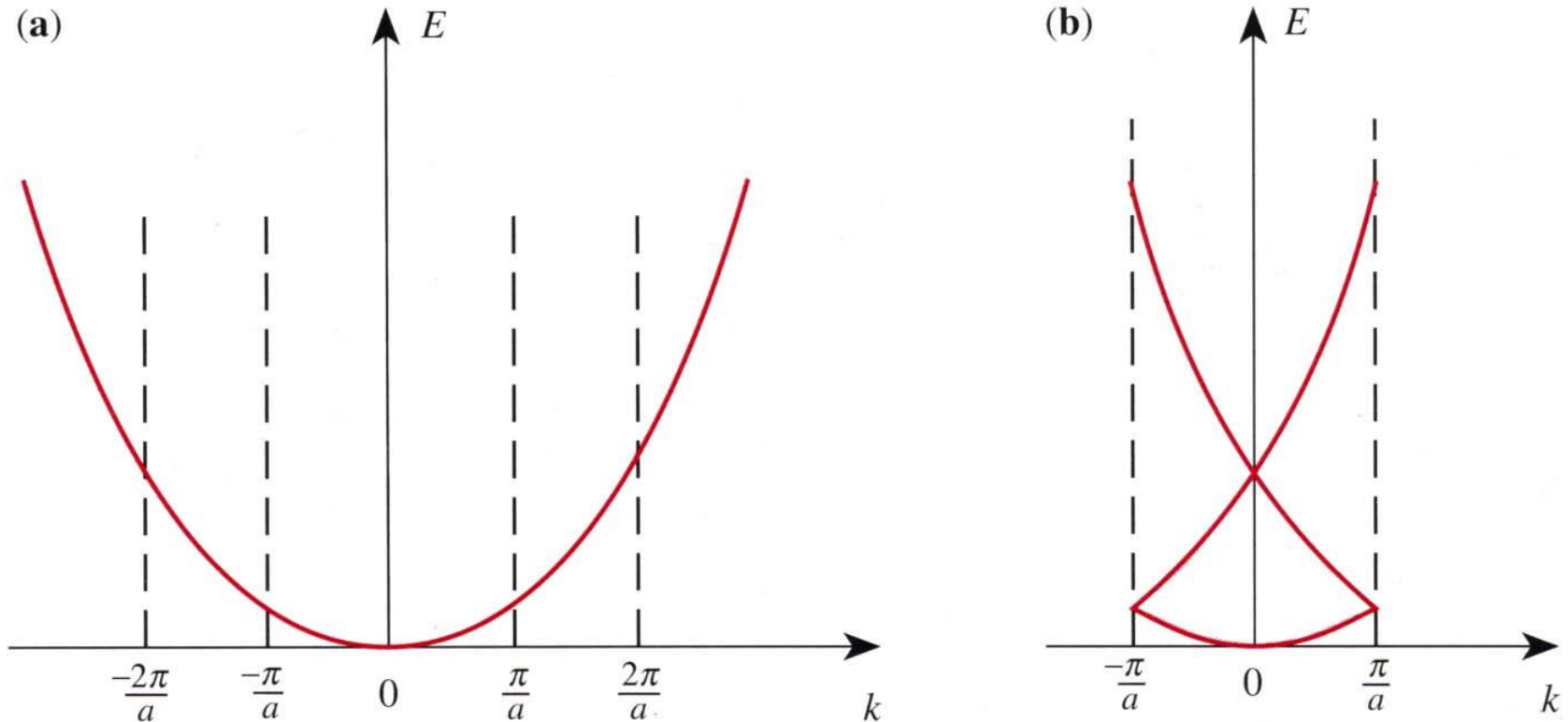
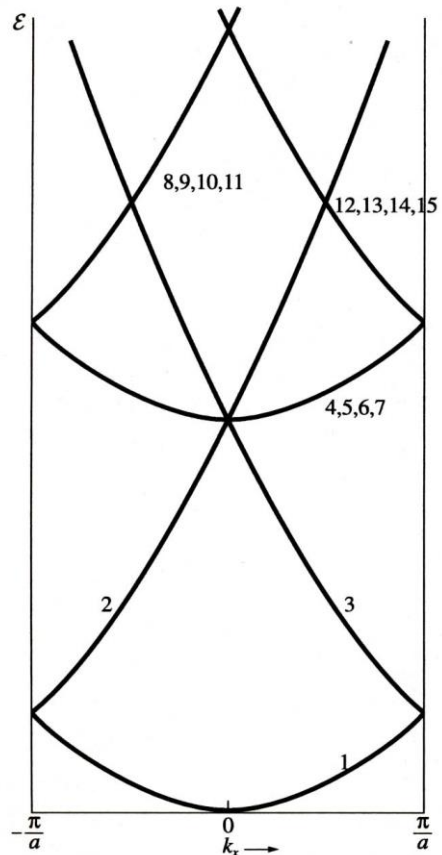


Fig. 2.1. The band structure of a free particle shown in (a) the extended zone scheme and (b) the reduced zone scheme

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

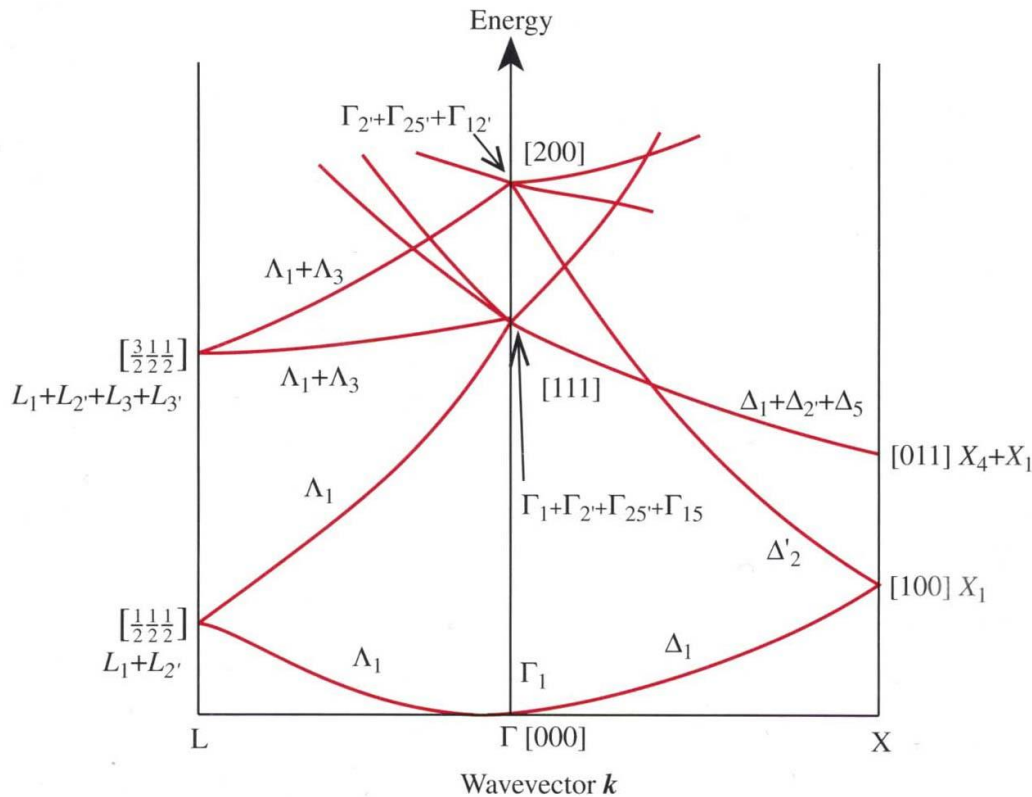
W obrazie zredukowanym do I strefy Brillouina występuje wiele różnych zależności $E(\vec{k})$ i konieczne jest ich numerowanie (numer pasma): $E_n(\vec{k})$

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

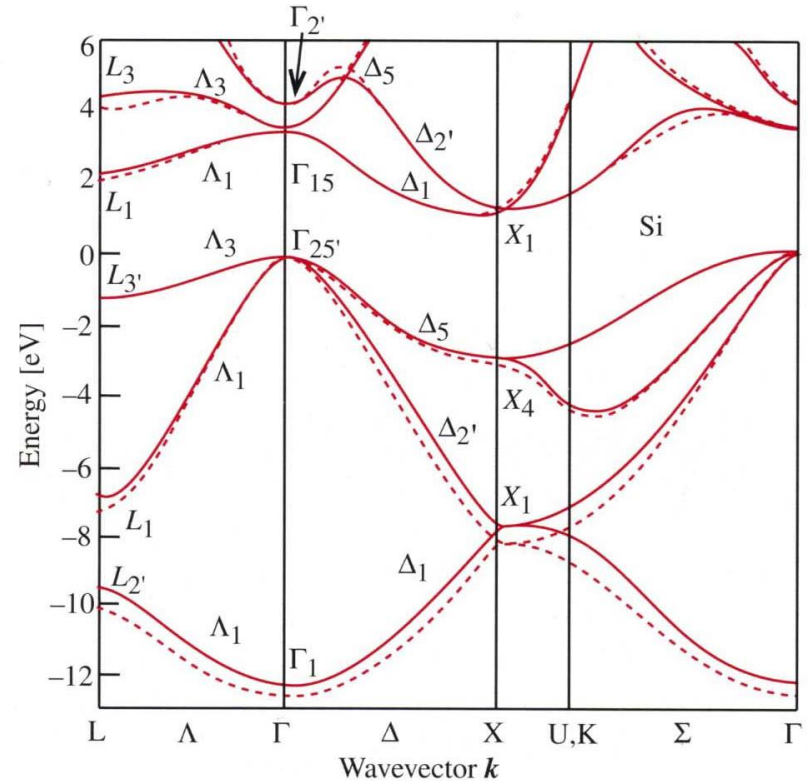
$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

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

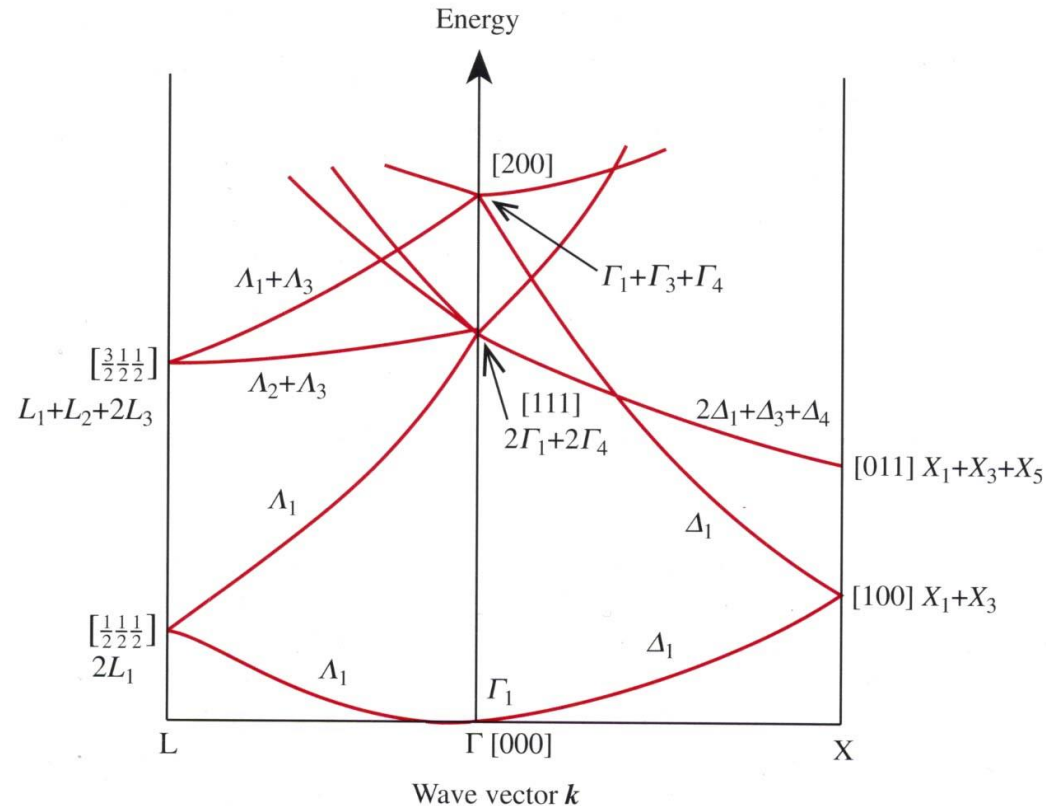
„BSW” ⇔ Bouckaert, Smoluchowski, Wigner

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*

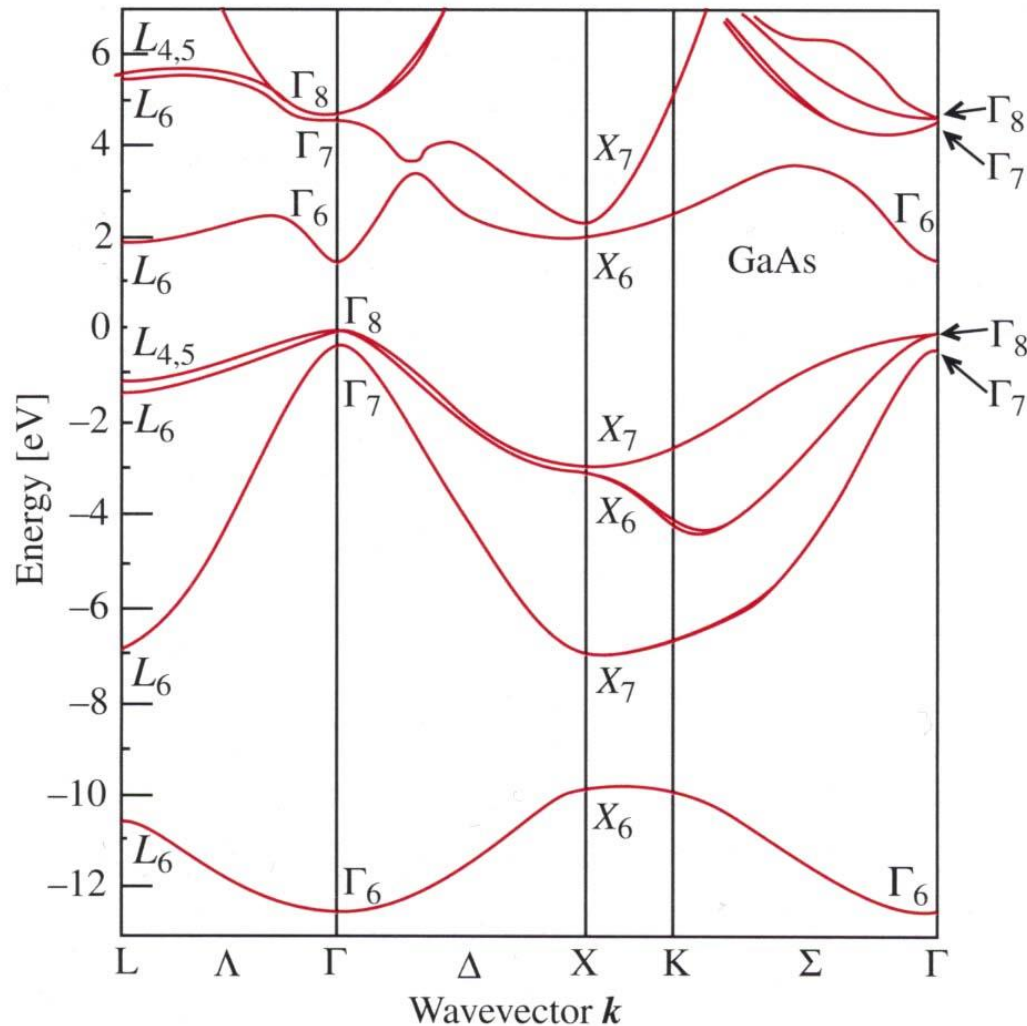
Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

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