

METODY OPISU STRUKTURY ELEKTRONOWEJ UKŁADÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

kryształ = układ M-cząstek (N-elektronów i jąder)

- Przybliżenia

1. Przybliżenie Borna-Oppenheimera
separacja ruchu elektronów od ruchu jąder

$$H_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

2. Przybliżenie jednoelektronowe:

Ścisłe -

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i^{\infty} c_i \cdot \{\varphi_{a1}^i(\vec{r}_1) \cdot \varphi_{a2}^i(\vec{r}_2) \cdots \varphi_{aN}^i(\vec{r}_N)\}$$

Hamiltonian jest funkcją r_1, r_2, \dots, r_N

W praktyce suma – skończona i skończone N

Metoda wariacyjna: (Hartree-Fock'a) -->

Równania na $\varphi_i(r)$, w potencjale $V(r)$

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

(*)

rozwiązanie pozwala znaleźć funkcje jednoelektronowe (z których można dalej budować przybliżone funkcje falowe układu N cząstek) dla układów periodycznych (nieskończonych, makroskopowych kryształów)

potencjał $V(r)$ jest periodyczny:

twierdzenie Blocha dla periodycznego potencjału =>

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

k - liczba kwantowa (trójka) numerująca wartości własne operatora translacji (periodyczność)

n - liczba kwantowa numerująca kolejne rozwiązania równania (*)

METODA SILNEGO WIĄZANIA (TB)

(podejście *atomistyczne*)

startujemy z przybliżenia jednoelektronowego:

$$H\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_{n,k}(\mathbf{r})$$

gdzie $H = p^2/2m + V(\mathbf{r})$

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

funkcję ψ rozwijamy w "bazie" orbitali atomowych $\Phi(\mathbf{r})$ centrowanych na poszczególnych atomach - węzłach sieci (dla uproszczenia założymy jeden atom na węzeł)

musimy zapewnić, żeby ψ spełniało warunek Blocha tworząc tzw. *sumy Blocha*

(orbitale krystaliczne – molekularne – zdelokalizowane)

$$\chi_{a\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

(założenie - jeden atom na komórkę elementarna)

a - numeruje kolejne orbitale, \mathbf{R} - kolejne komórki elementarne

zakładając, że orbitale atomowe są ortogonalne* mamy:
(przybliżenie)

$$\langle \chi_{a\mathbf{k}} | \chi_{a'\mathbf{k}'} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{aa'}$$

możemy rozwinąć ψ w bazie sum Blocha:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_a c_a(\mathbf{k}) \chi_{a\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

(dla każdego wybranego \mathbf{k})

w rezultacie rozwiązanie (1) sprowadza się do rozwiązania zagadnienia własnego dla macierzy hamiltonianu

$$\sum_{a'} \langle \chi_{a\mathbf{k}} | H | \chi_{a'\mathbf{k}} \rangle c_{a'}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) c_a(\mathbf{k})$$

gdzie elementy macierzowe są postaci:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int \Phi_a^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \Phi_{a'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

na ogół stosuje się tzw. przybliżenie najbliższych sąsiadów a powyższe całki (traktuje się jako empiryczne parametry i wyznacza z doświadczenia dopasowując obserwowane przerwy energetyczne i krzywizny pasm do danych doświadczalnych dla kilku zadanych wartości k).

dla przypadku kryształów (dwuskładnikowych) w strukturze blendy cynkowej, zakładając tylko orbitale walencyjne s, p_x, p_y, p_z (na atomie anionu i kationu), macierz H jest 8×8 i zależy

od k [poprzez $\exp(ikR)$].

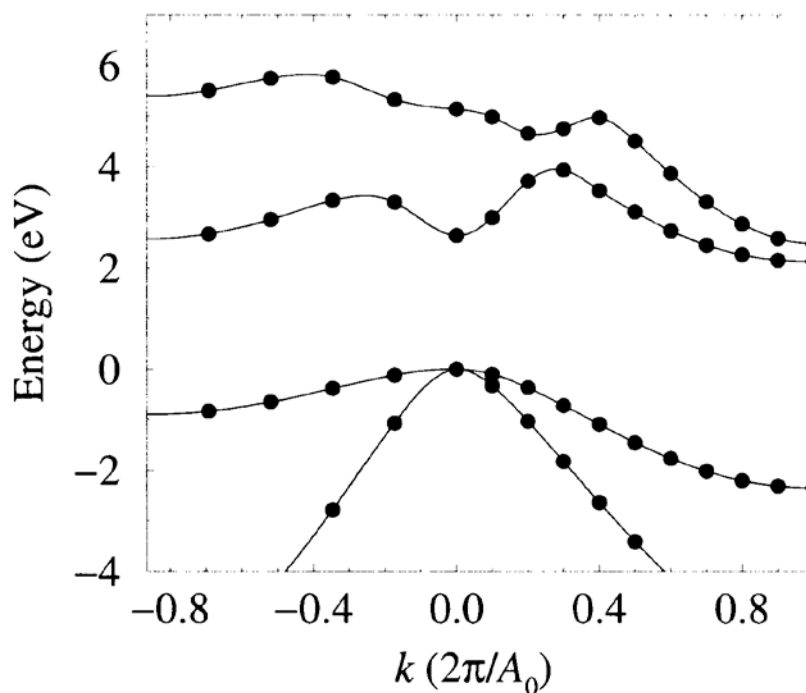
Nie musimy znać ani H ani orbitali atomowych

jakie parametry pozostają?

$ss(a)$, $ss(k)$, $pp(a)$, $pp(k)$,
 $s(a)s(c)$, $s(a)p(k)$, $s(k)p(a)$, $p(a)p(k)$, | nie zal. od x , y czy z
 $p_x(a)p_y(k)$

9 - parametrów

diagonalizacja H daje 8 krzywych $E_n(k)$
[niektóre są dla pewnych wartości k (np. w Γ) zdegenerowane
(fragment)]



$k=0 \rightarrow \Gamma$,

tu pokazano tylko 4 rozwiązania (pasma) dla kilku wart. k .
Wiedząc ile jest na każdym atomie elektronów, i wiedząc, że
każde pasmo pochodzi od jednego orbitala i że obsadzają go 2
elektrony \rightarrow możemy wskazać VB i CB. Możemy zbadać
krzywizny pasm (masy efektywne) i "nazwać" je w-g tych mas....

Metoda silnego wiązania dla układów zero-wymiarowych (nanoklasterów) - LCAO MO

- nie żądamy postaci blochowskiej dla funkcji; nie tworzymy *sum Blocha* jako funkcji bazowych
- bazę stanowią *po prostu* orbitale atomowe centrowane na kolejnych atomach -
 - gigantyczne (prawie "puste") macierze hamiltonianu

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_a c_{a\mathbf{R}} \Phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

(R - wskazują zarówno kom. elemn. jak i atomy bazowe)

- dla 4 orbitali na każdym atomie,
- w przybliżeniu najbliższych sąsiadów (4 atomy w narożach tetraedru)
- N atomów w nanokryształe

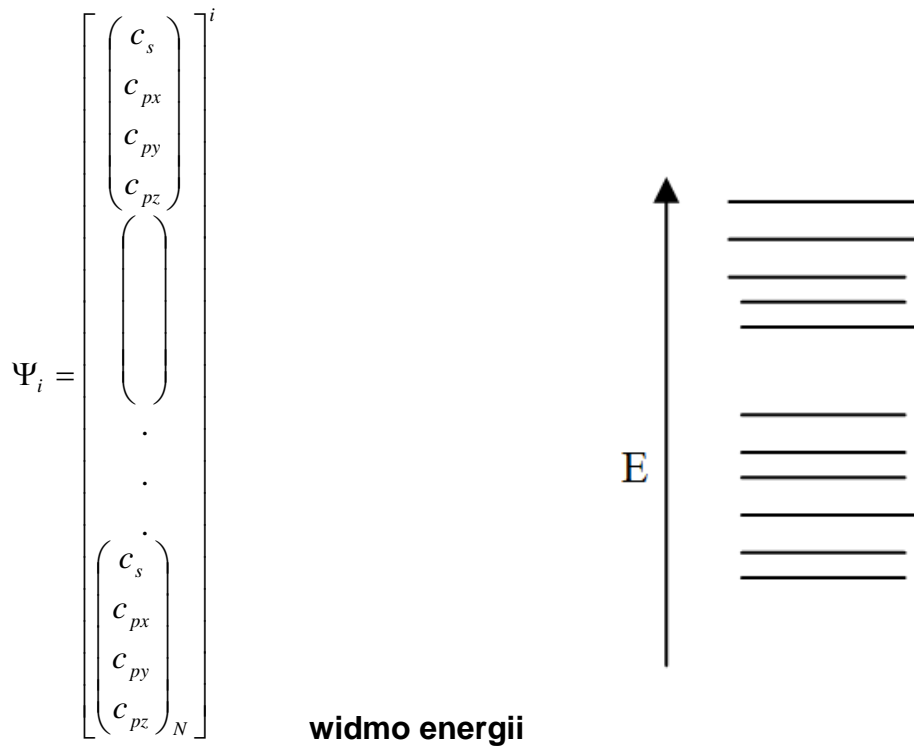
wymiar macierzy hamiltonianu jest: $4N \times 4N$

Uwaga: ilość parametrów taka sama i wzięte –przeniesione- z obliczeń dla kryształu objętościowego; takie wartości parametrów (całek), jakie prowadzą dla kryształu objętościowego do mierzalnych przerw energetycznych i mas efektywnych.

rezultat:

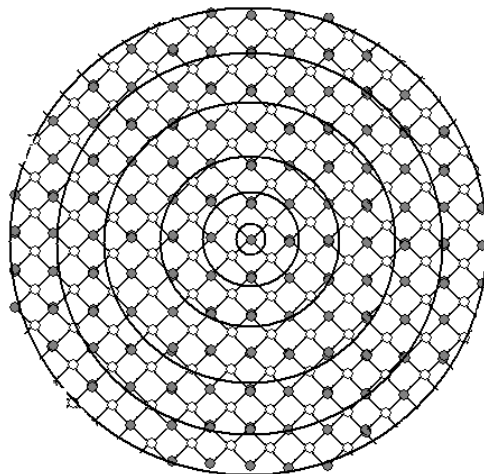
całkowita dyskretyzacja pasm; dyskretne poziomy *orbitali molekularnych* (wektorów):

$$\Psi_i = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{4N} \end{bmatrix}^i, \quad \Psi_j = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{4N} \end{bmatrix}^j, \dots$$



Gęstość prawdopodobieństwa np. dla nanokryształu o sferycznej geometrii:

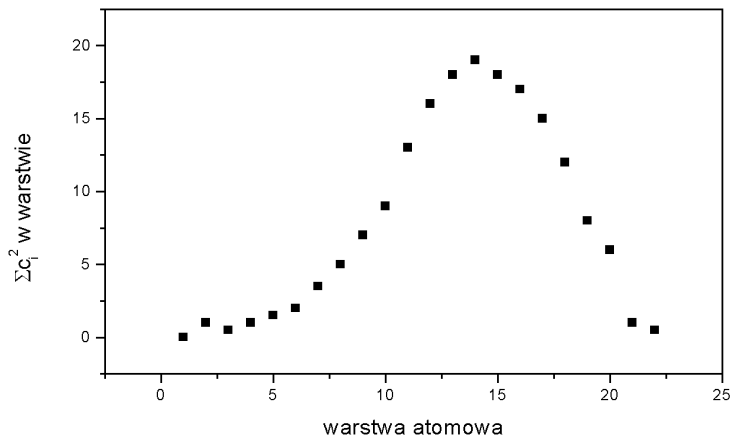
dla danej funkcji ψ wykres gęstości prawdopodobieństwa w kolejnych "warstwach" wzdłuż promienia dla kulistego nanokryształu -



może np. wyglądać tak:

w każdej warstwie wysumowano kwadraty współczynników C_i i podzielono przez ilość atomów (gęstość);

Otrzymano:

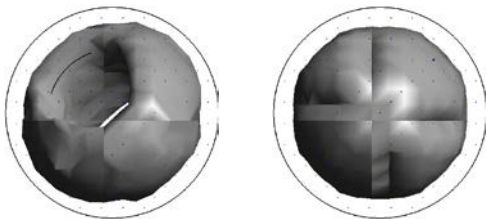


radialną gęstość prawdopodobieństwa w danym stanie (globalną, w sensie **obwiedni**)

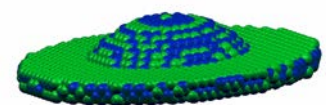
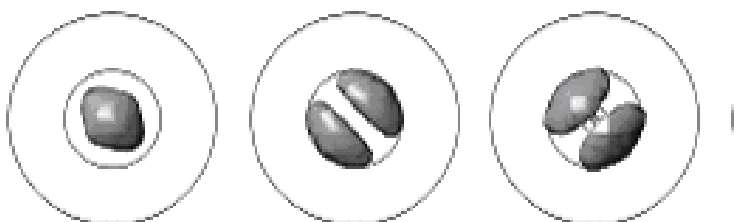
- dowolne nanokryształy wielowarstwowe
- dowolne kształty
- czasochłonne i "pamięciożerne" obliczenia

takie gęstości można też *wizualizować* w postaci izopowierzchni stałej gęstości, np.:

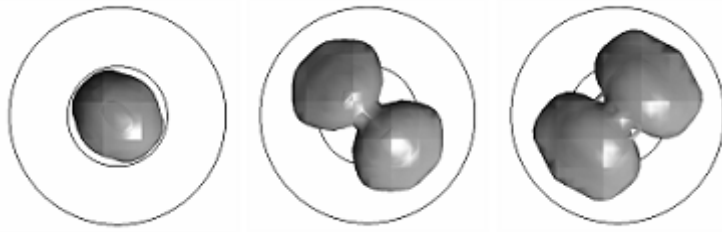
sferyczny nanokryształ



dla soczewkowej kropki kwantowej InAs/GaAs (widok z góry dal trzech pierwszych stanów dziurowych)



i dla stanów elektronowych....



lub dla podwójnych nanokryształów wielowarstwowych
(wewnętrzna –wąskoprzerwowa- warstwa ma charakter studni)

