

## EBOM - *model efektywnych orbitali wiążących*

zamiast rozwijać *sumy Blocha*  $\chi_\alpha$  w bazie orbitali atomowych, orbitale  $\Phi_a(\mathbf{r})$  centrujemy w węzłach (w komórkach) sieci FCC ( $\mathbf{R}$ ); ( $\alpha$  - to symetria orbitala) - jest to znaczne uproszczenie

jeśli podobnie jak w metodzie TB wybierzemy orbitale o symetrii s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub> to macierz hamiltonianu w bazie  $\chi_a$  ma postać

$$\begin{bmatrix} \langle \chi_s | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_s | H | \chi_{px} \rangle & \langle \chi_s | H | \chi_{py} \rangle & \langle \chi_s | H | \chi_{pz} \rangle \\ \langle \chi_{px} | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_{px} | H | \chi_{px} \rangle & \langle \chi_{px} | H | \chi_{py} \rangle & \langle \chi_{px} | H | \chi_{pz} \rangle \\ \langle \chi_{py} | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_{py} | H | \chi_{px} \rangle & \langle \chi_{py} | H | \chi_{py} \rangle & \langle \chi_{py} | H | \chi_{pz} \rangle \\ \langle \chi_{pz} | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_{pz} | H | \chi_{px} \rangle & \langle \chi_{pz} | H | \chi_{py} \rangle & \langle \chi_{pz} | H | \chi_{pz} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_s(\mathbf{k}) \\ c_{px}(\mathbf{k}) \\ c_{py}(\mathbf{k}) \\ c_{pz}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} c_s(\mathbf{k}) \\ c_{px}(\mathbf{k}) \\ c_{py}(\mathbf{k}) \\ c_{pz}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}$$

(tym razem tylko 4x4 bo orbitale centrowane nie na atomach ale w węzłach sieci fcc bo to są węzły atomów jednej z podsieci, na której osadzamy orbitale wiążące zbudowane z s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>)

w sumach Blocha ograniczamy się na ogół do {nn} lub {nnn} (najbliższych sąsiadów lub pierwszych dalszych sąsiadów)

dla danego węzła sieci (kom. element. wskazywanej przez  $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ ),

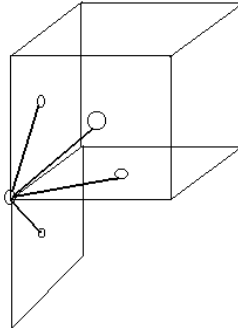
{nn} to:

$$\pm \frac{a}{2} (1,1,0), \pm \frac{a}{2} (1,-1,0), \pm \frac{a}{2} (0,1,1), \pm \frac{a}{2} (0,1,-1), \pm \frac{a}{2} (1,0,1), \pm \frac{a}{2} (1,0,-1)$$

w elemencie macierzowym np.:

$$\langle \chi_s | H | \chi_s \rangle = \sum_{\mathbf{S}=\{\{nn\}\text{ lub }\{nnn\}\}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{S}} \int \Phi_s^*(\mathbf{r}) H \Phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{S}) d^3\mathbf{r}$$

wszystkie całki, oznaczane dalej  $E_{ss}(n,l,m)$ , dotyczące np.  $\{nn\}$   
 $(n,l,m)$  – indeksy węzłów sieci fcc w jednostkach  $a/2$



będą miały taką samą wartość

$$\langle \chi_S | H | \chi_S \rangle = e^{ik_0} E_{ss}(0,0,0) + E_{ss}(1,1,0)[\dots]$$

podobnie dla innych elementów macierzowych  $H$   
 zatem

[...] zawiera odpowiednie kombinacje  $e^{ikS}$  dla wszystkich  $S$  -  
 najbliższych sąsiadów węzła  $(0,0,0)$  i macierz będzie podobna do  
 macierzy hamiltonianu ciasnego wiązania (TB), z tą różnicą, że orbitale  
 nie są *atomowe* ;

dla małych  $k$ , tzn. blisko  $\Gamma$ , sumy [...] czynników  $e^{ikS}$  dają

w rezultacie wyraz proporcjonalny do  $(12 + 3k^2)$  ( $a=1$ )

$$\exp(ikS) = 1 + ikS + 1/2 k^2 S^2 + \dots$$

wyraz liniowy znika (znaki +/-) wyraz kwadratowy da  $12/4=3$ ,

( z dokładnością do wyrazów kwadratowych z rozwinięcia **exp** )

zatem dokładnie w punkcie  $\Gamma$  ( $k=0$ ) mamy

$$\langle \chi_S | H | \chi_S \rangle = E_{ss}(0,0,0) + 12 \cdot E_{ss}(1,1,0)$$

podobnie inne elementy macierzy H;

elementy  $\langle s|H|p \rangle$  dla tego samego węzła znikają (ortogonalność)

to w  $\Gamma$  pozdiagonalne elementy = 0

$$\begin{bmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_3 \end{bmatrix}$$

$E_3$  są takie same (zdegenerowane) i zależą od innych parametrów jak:

$$E_{pp}(1,1,0),$$

oczywiście  $E_1$  to położenie dna pasma przewodnictwa a

$E_3$  to położenie wierzchołka pasma walencyjnego

$$E_g = E_1 - E_3 \quad - \text{z doświadczenia.}$$

Pozdiagonalne elementy zależą tylko od jednego parametru

$$E_{sp}(1,1,0) = (\text{oznaczonego jako}) \quad v$$

można pokazać, że ostatecznie macierz H (dla  $k \sim 0$ )

$$\begin{bmatrix} E_1 + Dk^2 & ivk_x & ivk_y & ivk_z \\ -ivk_x & E_3 - Ak_x^2 - B(k_y^2 + k_z^2) & -Ck_xk_y & -Ck_xk_z \\ -ivk_y & -Ck_xk_y & E_3 - Ak_y^2 - B(k_x^2 + k_z^2) & -Ck_zk_y \\ -ivk_z & -Ck_xk_z & -Ck_zk_y & E_3 - Ak_z^2 - B(k_x^2 + k_y^2) \end{bmatrix}$$

po diagonalizacji  $D \rightarrow D' = D + v^2/E_g$  i odpowiada odwrotności masy efektywnej elektronów mierzonej na dnie pasma przewodnictwa

(izotropowa), a parametry  $A, B, C$  (tylko pasmo walencyjne) związane są

i tzw. parametrami *Luttingera*  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$

a te wyznaczone są z doświadczalnych wartości mas efektywnych

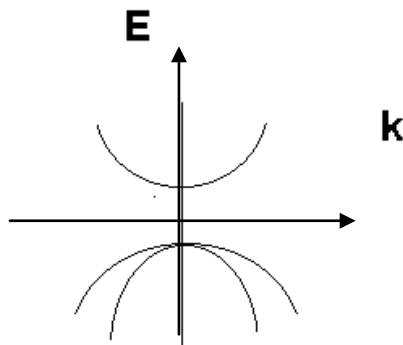
(oraz pewnych wielkości otrzymywanych w doświadczeniach z rezonansem

cyklotronowym) tzw. *lekkich i ciężkich dziur*, LH, HH

**uwaga:**

obraz lekkich i ciężkich dziur to jest to co pozostaje po diagonalizacji macierzy  $H$ ;

energetycznie są zdegenerowane w  $k=0$ , ale ich  $E(k)$  mają różne krzywizny



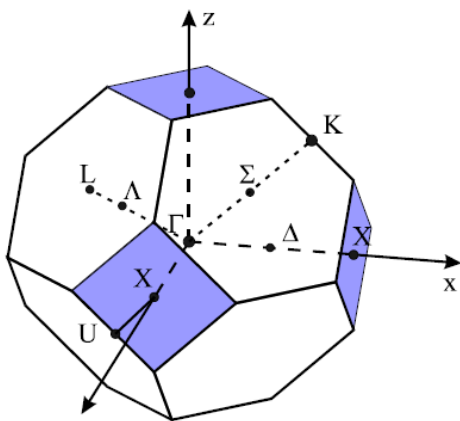
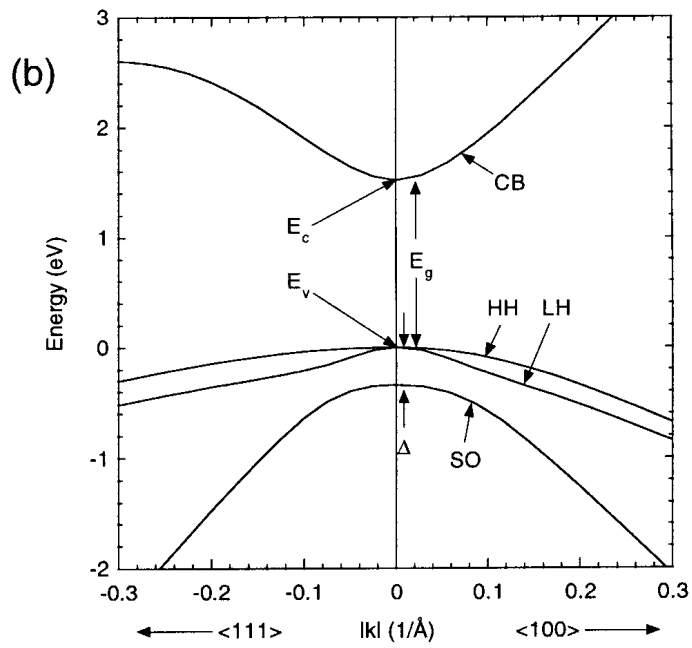
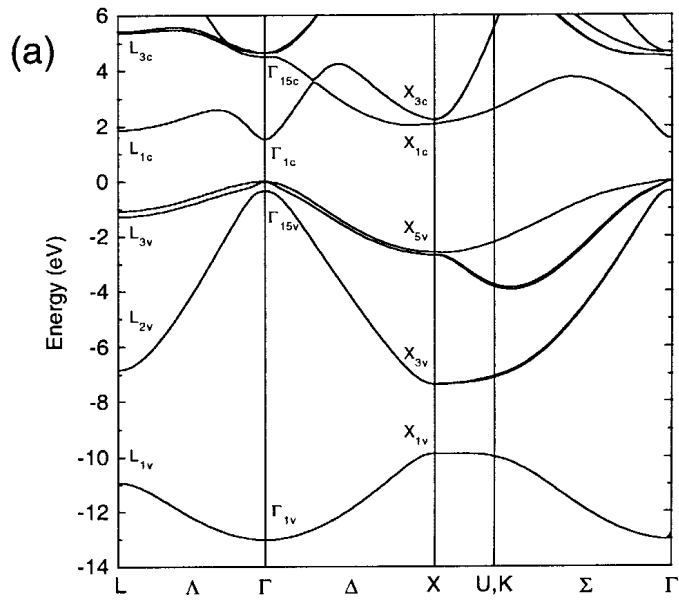
posługując się tylko masami efektywnymi i przerwami energetycznymi (mierzone!) dostajemy prosty obraz zależności  $E(\mathbf{k})$  dla małych  $\mathbf{k}$  w pobliżu  $\Gamma$

dołączenie do  $H$  oddziaływania spin-orbita -

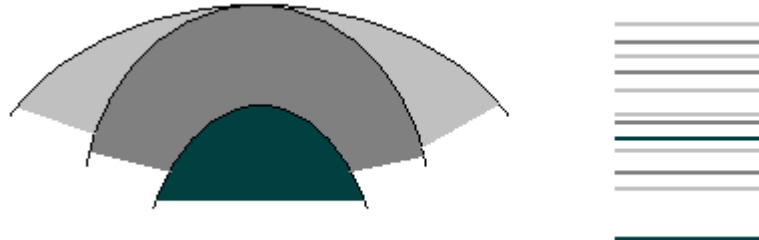
orbitale  $\rightarrow$  spinorbitale  $\Phi_a(\mathbf{r})\sigma_{\pm}$

macierz  $4 \times 4 \rightarrow 8 \times 8$

- pasmo przewodnictwa 2-krotnie zdegenerowane
- wybierając do opisu pasma walencyjnego funkcje własne całkowitego momentu pędu  $J = L + S$ , dostajemy 4-krotnie zdegenerowane pasmo LH+HH oraz tzw. pasmo „odczepione” leżące energetycznie o  $E=\Delta$  poniżej pasma walencyjnego ( $\Delta$  - mierzalne) -  $\Delta$  - związane z oddziaływaniem S-O



wiemy już, jaka jest zależność  $E(k)$  w pobliżu  $k$  o wysokiej symetrii, czy to ułatwi nam znalezienie dyskretnych poziomów energetycznych gdy rozmiary półprzewodnika zmniejszymy do skali nanometrów... ?



**różne pasma – nawet traktowane niezależnie – prowadzą do różnej dyskretyzacji poziomów... – przez różne masy efektywne...**

ale pasma są sprzężone –

nie możemy zdiagnozować macierzy  $H$  dla każdego  $k$  niezależnie, dla nanostruktur  $k$ - nie jest dobrą liczbą kwantową –inaczej – zaburzenie symetrii miesza pasma pasma dziurowe...

i obraz dyskretnych poziomów jakie powstają z pasam w przypadku nanostruktur jest skomplikowany ...

możemy poznać ich charakter badając ich zachowanie w funkcji rozmiarów nanostruktur...

jeszcze inna, podobna metoda...

### **Metoda $k_p$ Przybliżenie funkcji obwiedni, EFA**

Stosowana do znajdowania zależności  $E_n(k)$  w pobliżu punktów ekstremalnych  $k$  w kryształach,

podobna do TB lub EBOM, ale bardziej „nastawiona” na „punkty ekstremalne  $k$ ” - nie pracujemy w bazie orbitali atomowych ani w bazie orbitali o „atomowej symetrii”, ale w bazie funkcji Blocha dla ustalonego (ekstremalnego)  $k$ .

- Przybliżenie jednoelektronowe:

Podobnie jak poprzednio:

równania na  $\varphi_i(\vec{r})$ , w periodycznym potencjale  $V(\vec{r})$

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

Twierdzenie Blocha dla periodycznego potencjału =>

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

Zatem:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V(\vec{r}) \right\} u_{nk}(\vec{r}) = E_n(k) u_{nk}(\vec{r})$$

załóżmy, że szukamy  $E(k)$  w pobliżu  $k=k_0$ ,

równanie z członem  $\vec{k}\vec{p}$  można zapisać jako:

$$\left\{ H_{k_0} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \right\} u_{nk}(\vec{r}) = E_n(k) u_{nk}(\vec{r})$$

$$H_a' \quad H_b'$$

gdzie

$$H_{k_0} = \left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 + V(\vec{r}) \right\}$$

i funkcjami własnymi  $H_{k_0}$  są  $u_{n0}(r)$

i teraz można stosować rachunek zaburzeń, rozwijając  $u_{nk}(r)$  w zupełnej bazie funkcji  $u_{n0}(r)$

(uwaga: jak powinny być wybrane funkcje  $u_{n0}(r)$  ?

odpowiedź – jako funkcje bazowe małych reprezentacji – dla  $k=\Gamma$  )

zaburzenie jest małe dla  $k \sim k_0$

przypomnijmy –  $k$  bliskie  $k_0 \Rightarrow k$  na dnie (lub w szczycie) pasma

obliczmy rachunkiem zaburzeń, poprawkę do energii  $E_n(0)$   
(poprawki do energii zależą od elementów  $H'$  w bazie funkcji  $u_{n0}(r)$  )

### I +II rząd :

w rozwinięciu energii  $E_n(k)$  będzie:

$$E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{p}_{nn} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) + ..$$

**+ wyraz II-go rzędu w  $p$**  ( kwadratowy w  $p$  i  $(k-k_0)$  )

**uwaga:** w II-gim rzędzie mamy sumowanie po wszystkich pozostałych pasmach ( $n'$ ) odległych energetycznie ( $E_{n'} - E_n$ )

$$\vec{p}_{nn} = \langle u_{n0} | \hat{p} | u_{n0} \rangle$$

przy czym, jeśli  $k_0$  jest punktem ekstremum to

$$p_{nn} + \hbar k_0 = 0$$

jest tak gdyż pochodna  $E_n(k)$  w  $k_0$  daje 0,  
(z dokładnością do wyrazów rzędu 2)



zatem

$$E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} (k_\alpha - k_{0\alpha})(k_\beta - k_{0\beta}) \frac{1}{\mu_n^{\alpha, \beta}}$$

gdzie

$$\left[ \frac{1}{\mu_n^{\alpha, \beta}} \right] = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m^2} \sum \frac{P_{m,n}^\alpha P_{m,n}^\beta}{E_n(0) - E_m(0)}$$

(suma po pozostałych – odległych energetycznie pasmach)

### **tensor odwrotności masy efektywnej**

w przybliżeniu izotropowego ośrodka => jedna masa efektywna;

jeśli  $n$  – pasmo przewodnictwa (opisane czynnikiem Blocha o symetrii „s”), a w sumowaniu tylko najbliższe pasma walencyjne (opisane funkcjami, które transformują się jak współrzędne X,Y,Z) to elementy  $P_{m,n}$  są takie same a to oznacza izotropowość masy efektywnej:

$$\frac{1}{\mu^{\alpha, \alpha}} = \frac{1}{m^*}$$

w  $m^*$  jest poprawka II rzędu od *odległych* pasm

ale to na razie nie jest nic nowego; już wiedzieliśmy, że zależność  $E(k)$  jest paraboliczna w pobliżu punktów ekstremalnych  $k$

przybliżenie funkcji obwiedni pokaże nam jak wykorzystać tę wiedzę do układów mezoskopowych