

Física de Semiconductores

Lección 5

Ondas planas con PBC

- La función de onda de un electron que satisface una ecuación de Schrödinger con condiciones periódicas de contorno puede escribirse:

$$\psi_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

- con:

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{h_i}{N_i} \mathbf{b}_i$$

Potencial periódico

- Toda energía potencial que satisface

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

- puede escribirse

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

- con

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v_c} \int_{\text{unit cell}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

Ecuación de Schrödinger

- Combinamos los resultados anteriores para escribir:

$$H\psi = E\psi$$

$$\sum_q \frac{\hbar^2 q^2}{2m} c_q e^{iq \cdot r} + \left(\sum_q c_q e^{iq \cdot r} \right) \left(\sum_K U_K e^{iK \cdot r} \right) = E \left(\sum_q c_q e^{iq \cdot r} \right)$$

- combinamos las sumas y definimos $q' = q + K$

$$\sum_q \frac{\hbar^2 q^2}{2m} c_q e^{iq \cdot r} + \sum_{Kq'} c_{q'-K} U_K e^{iq' \cdot r} = E \left(\sum_q c_q e^{iq \cdot r} \right)$$

Solución final I

- Como q' es un dummy index

$$\sum_q \left[\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) c_q + \sum_{\mathbf{K}} c_{q-\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} \right] e^{iq \cdot \mathbf{r}} = 0$$

- escribimos $q = k - \mathbf{K}'$ con k en la 1st BZ.

$$\left(\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{K}')^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} + \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'-\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} = 0$$

Solución final II

- Introducimos nueva variable $\mathbf{K}'' = \mathbf{K} + \mathbf{K}'$

$$\left(\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{K}')^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} + \sum_{\mathbf{K}''} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}''} U_{\mathbf{K}''-\mathbf{K}'} = 0$$

- y volviendo a cambiar el nombre de las variables

$$\left(\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} = 0$$

Funciones atómicas

- Supongamos que queremos construir soluciones a partir de funciones atómicas de tipo

$$\phi_a(\mathbf{r})$$

- donde el índice a es un índice genérico que representa a todos los números cuánticos de los estados atómicos, por ejemplo n, l, m en el caso de átomos hidrogenoides.

Localización

- Cada función de onda está aproximadamente localizada alrededor de un átomo \mathbf{R}_j en la posición $\mathbf{R} + \mathbf{d}_j$, donde j representa a los átomos de la base que se repite de celda en celda. Podemos designar estas funciones como $\phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, que son funciones de la forma

$$\phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = f_a(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j)$$

- o sea

$$\phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) = \phi_{aj,\mathbf{R}-\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})$$

Combinaciones de Bloch

- Consideramos combinaciones lineales

$$\phi_{aj,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{d}_j)} \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

- Es fácil ver que estas son funciones de Bloch.

Solución al problema

- Está claro que las funciones de Bloch propuestas no pueden ser la solución del problema porque no mezclan funciones con distinto a , o sea que dejan el problema atómico intacto. Proponemos entonces

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{ja} c_{nk,ja} \phi_{aj,k}(\mathbf{r})$$

Schrödinger equation I

- La ecuación de Schrödinger es entonces

$$\sum_{ja} c_{nk,ja} H \phi_{aj,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{nk} \sum_{ja} c_{nk,ja} \phi_{aj,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

- y multiplicando a izquierda por el conjugado, e integrando:

$$\begin{aligned} & \sum_{ja} c_{nk,ja} \int d\mathbf{r} \phi_{aj,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \phi_{aj,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= E_{nk} \sum_{ja} c_{nk,ja} \int d\mathbf{r} \phi_{aj,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{aj,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\sum_{ja} c_{nk,ja} \langle a'j', \mathbf{k} | H | aj, \mathbf{k} \rangle = E_{nk} \sum_{ja} c_{nk,ja} \langle a'j', \mathbf{k} | aj, \mathbf{k} \rangle$$

Schrödinger equation II

- Esto puede reescribirse como

$$\sum_{ja} \left(\langle a'j', \mathbf{k} | H | aj, \mathbf{k} \rangle - E_{nk} \langle a'j', \mathbf{k} | aj, \mathbf{k} \rangle \right) c_{nk,ja} = 0$$

- este es un problema de autovalores generalizado, que se convierte en uno standard si podemos afirmar que la matriz del segundo término es igual a la matriz identidad. Para investigar esa posibilidad, calculamos explícitamente los elementos de matriz.

Schrödinger equation III

- Si definimos la matriz de solapamiento como

$$S_{a'j',aj}(\mathbf{k}) = \langle a'j', \mathbf{k} | aj, \mathbf{k} \rangle$$

- y la matriz del hamiltoniano como

$$H_{a'j',aj}(\mathbf{k}) = \langle a'j', \mathbf{k} | H | aj, \mathbf{k} \rangle$$

- podemos reescribir la ecuación de Schrödinger como

$$\sum_{ja} \left[H_{a'j',aj}(\mathbf{k}) - E_{nk} S_{a'j',aj}(\mathbf{k}) \right] c_{nk,ja} = 0$$

Matriz de solapamiento

- Hemos definido $S_{a'j',aj}(\mathbf{k}) = \langle a'j', \mathbf{k} | aj, \mathbf{k} \rangle$
- Usando la definicion de los estados

$$\begin{aligned} S_{a'j',aj}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{d}_j)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'+\mathbf{d}_{j'})} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j',\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}) \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{d}_j-\mathbf{d}_{j'})} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j',\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}) \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{d}_j-\mathbf{d}_{j'})} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j',\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Matriz de Hamiltoniano

- Hemos definido $H_{a'j',aj}(\mathbf{k}) = \langle a'j', \mathbf{k} | H | aj, \mathbf{k} \rangle$
- Usando la definicion de los estados

$$\begin{aligned} H_{a'j',aj}(\mathbf{k}) &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_{RR'} e^{ik \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{d}_j)} e^{-ik \cdot (\mathbf{R}' + \mathbf{d}_{j'})} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j',\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}) H \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{RR'} e^{ik \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} e^{ik \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_{j'})} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j',\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}) H \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{ik \cdot \mathbf{R}} e^{ik \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_{j'})} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j',\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) H \phi_{aj,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Espíritu del tight binding

- El método de tight-binding es práctico si la suma sobre R en el cálculo de los elementos de matriz puede reducirse a unos pocos términos, porque los estados están relativamente localizados y no hay superposición de las funciones de onda de sitios alejados. Veremos que en muchos casos prácticos esta suma puede limitarse a la celda inmediatamente cercana.
- El límite extremo es suponer que el solapamiento es cero con todos los vecinos. Entonces...

Solapamiento despreciable

- Si suponemos que las funciones están tan localizadas que no hay solapamiento con vecinos,

$$S_{a'j',aj}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_{j'})} \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{R},0} \int d\mathbf{r} \phi_{a'j,0}^*(\mathbf{r}) \phi_{aj,0}(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_{j'})} \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{R},0} \delta_{aa'} = \delta_{jj'} \delta_{aa'}$$

- donde el último paso es consecuencia de la ortogonalidad de las funciones de onda atómicas.
- Como la matriz de solapamiento es la identidad, la ecuación de Schrödinger da un problema de autovalores standard, no generalizado, lo cual es siempre agradable y más práctico.

Hamiltoniano con solapamiento cero

- Si los elementos de matriz entre funciones de onda localizadas en átomos distintos son cero debido a la localización de estas últimas, deberíamos esperar algo similar para los elementos de matriz del hamiltoniano entre las mismas funciones de onda, o sea

$$H_{a'j',aj}(\mathbf{k}) = \langle a'j', \mathbf{k} | H | aj, \mathbf{k} \rangle = E_{aj} \delta_{a'a} \delta_{j'j}$$

- Per esto significaría que las funciones $\phi_{aj,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ son autoestados del hamiltoniano cristalino, o sea que “no tenemos sólido”, porque las soluciones serían simple combinaciones lineales de soluciones atómicas con un mismo índice a , independientes de \mathbf{k} . Esto no es realista.

Simplificación

- A pesar de lo anterior, a menudo supondremos que la matriz de solapamiento es la identidad, pero no haremos una aproximación similar para el hamiltoniano.
- La justificación está dada por el hecho de que existen funciones con la misma simetría que las $\phi_a(\mathbf{r})$ con la propiedad de ser exactamente ortogonales entre sitios distintos. Estas funciones pueden obtenerse con una transformación de Lowdin.
- Las nuevas funciones no son ya funciones atómicas puras, pero como generalmente no utilizamos la función de onda para calcular nada, sino que ajustamos los elementos de matriz a datos experimentales, la diferencia no es relevante a los efectos de calcular estructuras de bandas.