

Chuyên đề: Cấu trúc điện tử và tính chất quang của chất rắn

Bài 2

Cấu trúc dải năng lượng: phương pháp điện tử gần tự do và phương pháp liên kết chặt

Huỳnh Thanh Đức

23/9/2022

③ Phương pháp điện tử gần tự do

- ▶ Gần đúng điện tử tự do
- ▶ Cấu trúc dải điện tử tự do
- ▶ Mô hình điện tử gần tự do
- ▶ Cấu trúc dải điện tử gần tự do

④ Phương pháp liên kết chặt

- ▶ Gần đúng liên kết chặt
- ▶ Tổ hợp tuyến tính quỹ đạo nguyên tử (LCAO)
- ▶ Phương pháp liên kết chặt cho tinh thể
- ▶ Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương

Tài liệu tham khảo

- N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (Brooks/Cole, 1976).
- P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties (Springer, 2001).
- Jenő Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids, Vol. 1, 2, 3 (Springer, 2002).

III. Phương pháp điện tử gần tự do

Gần đúng điện tử tự do

Trong gần đúng điện tử độc lập, trạng thái dừng của điện tử trong chất rắn được mô tả bởi phương trình Schrödinger một hạt không phụ thuộc thời gian

$$H_{1e}\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) \right) \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Nếu bỏ qua thế tương tác, $V_0(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, hàm sóng điện tử tự do có dạng sóng phẳng và năng lượng của nó có dạng

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

Từ định lý Bloch, năng lượng là hàm tuần hoàn trong không gian k , tức là

$$\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \quad (3)$$

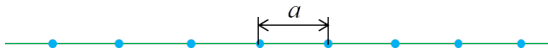
Kết hợp (2) và (3) ta chọn

$$\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\nu})^2}{2m}, \quad \mathbf{k} \in \text{BZ} \quad (4)$$

Trong trường hợp này chỉ số dải ν là chỉ số của vector mạng đảo.

Cấu trúc dải điện tử tự do: mạng một chiều

Xét trường hợp mạng một chiều

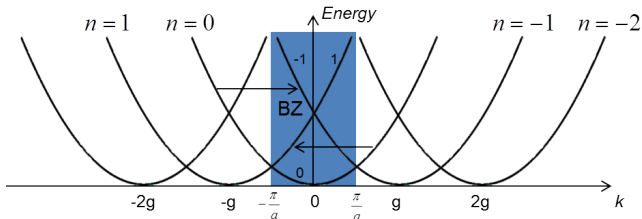


Vector mạng đảo nhận các giá trị

$$K_n = ng, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

Tán sắc năng lượng:

$$\varepsilon_n(k) = \frac{\hbar^2(k + ng)^2}{2m} \quad (5)$$



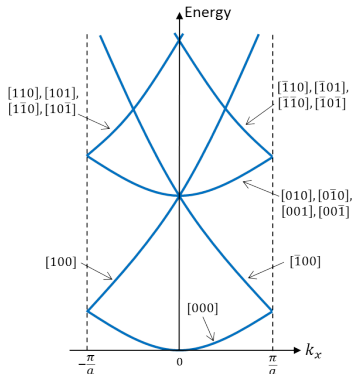
Cấu trúc dải điện tử tự do: mạng lập phương đơn giản

Vector mạng đảo của mạng lập phương đơn giản (sc):

$$\mathbf{K}_{[lmn]} = (lg, mg, ng), \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

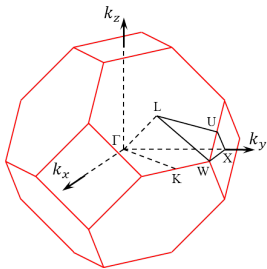
Biểu thức tán sắc năng lượng:

$$\varepsilon_{[lmn]}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{K}_{[lmn]})^2}{2m} = \frac{\hbar^2(k_x + lg)^2}{2m} + \frac{\hbar^2(k_y + mg)^2}{2m} + \frac{\hbar^2(k_z + ng)^2}{2m}$$



Tán sắc năng lượng theo chiều k_x

Cấu trúc dải điện tử tự do: mạng lập phương tâm mặt

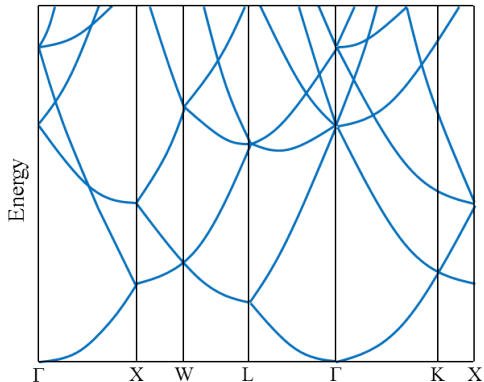


Tọa độ của các điểm đối xứng cao trong không gian k :

$$\Gamma(0, 0, 0), \quad X\left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right),$$

$$K\left(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0\right), \quad L\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$$

$$W\left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0\right), \quad U\left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$$



Cấu trúc dải năng lượng cho mạng fcc

Mô hình điện tử gần tự do

Có xét đến tương tác (yếu) giữa điện tử và mạng ion $V_0(\mathbf{r}) \neq 0$.

Hàm sóng điện tử Bloch có dạng

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Khai triển các hàm tuần hoàn V_0 và $u_{\mathbf{k}}$ qua các sóng phẳng tuần hoàn $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$

$$V_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (7)$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (8)$$

Thay (6)-(8) vào phương trình Schrödinger (1) ta nhận được

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2m} C_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} C_{\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) C_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \quad (9)$$

Mô hình điện tử gần tự do

Áp dụng cho mạng một chiều $K = ng$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $g = 2\pi/a$, phương trình (9) có dạng

$$\left(\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2(k+K)^2}{2m} \right) C_K(k) = \sum_{K'} U_{K-K'} C_{K'}(k) \quad (10)$$

Do tương tác điện tử với mạng ion là yếu, tức là U nhỏ, suy ra:

- hoặc $\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2(k+K)^2}{2m}$ phải nhỏ
- hoặc $C_K(k)$ phải nhỏ

(a) Xét trường hợp $k \approx 0$:

Số hạng $\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2(k+K)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ không nhỏ nếu $K \neq 0$

\Rightarrow Tất cả các hệ số $C_K(k)$ phải nhỏ ngoại trừ $C_0(k)$.

Bỏ qua các hệ số $C_{K \neq 0}(k)$, PT (10) dẫn tới

$$\left(\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) C_0(k) = U_K C_0(k) \approx 0 \Rightarrow \varepsilon(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (11)$$

Mô hình điện tử gần tự do

(b) Xét trường hợp $k \approx g/2$:

$\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2(k+K)^2}{2m} \approx -\frac{\hbar^2}{2m}K(K+g)$ không nhỏ nếu $K \neq 0$ và $K \neq -g$.

\Rightarrow Tất cả các hệ số $C_K(k)$ phải nhỏ ngoại trừ $C_0(k)$ và $C_{-g}(k)$.

Bỏ qua các hệ số $C_{K \neq 0}(k)$ và $C_{K \neq -g}(k)$, PT (10) dẫn tới

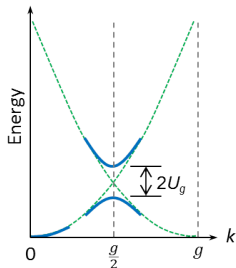
$$\begin{aligned} \left(\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2(k-g)^2}{2m} \right) C_{-g}(k) &= U_{-g} C_0(k) \\ \left(\varepsilon(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) C_0(k) &= U_g C_{-g}(k) \end{aligned} \quad (12)$$

Giả sử $U_{-g} = U_g$ ta viết lại (12) dưới dạng

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2(k-g)^2}{2m} & U_g \\ U_g & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{-g}(k) \\ C_0(k) \end{bmatrix} = \varepsilon(k) \begin{bmatrix} C_{-g}(k) \\ C_0(k) \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$\Rightarrow \varepsilon(k) = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2(k-g)^2}{2m} \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2(k-g)^2}{2m} \right)^2 + 4U_g^2} \quad (14)$$

Cấu trúc dải năng lượng điện tử gần tự do

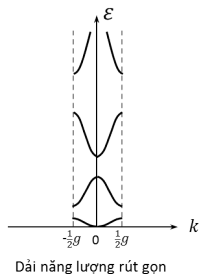
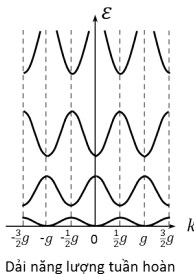
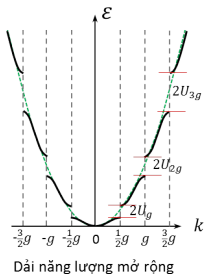


Tại $k = g/2$:

$$\varepsilon(g/2) = \frac{\hbar^2(g/2)^2}{2m} \pm U_g$$

Tương tác yếu giữa điện tử và mạng ion tạo ra khe năng lượng tại $k = g/2$.

Phân tích tương tự ta có các khe năng lượng tại $\pm \frac{1}{2}g, \pm g, \pm \frac{3}{2}g, \dots$



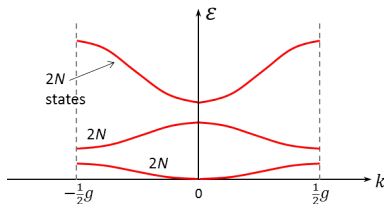
Phân loại vật liệu dựa trên cấu trúc dải năng lượng

Xét khối tinh thể có N ô cơ sở:

- Số điểm k trong BZ là N . Mỗi giá trị k ứng với một trạng thái điện tử nên mỗi dải năng lượng có N trạng thái điện tử.
- Tính đến spin điện tử thì tổng số trạng thái điện tử trên một dải năng lượng suy biến spin là $2N$.

Với cấu trúc có N_{band} dải năng lượng, mỗi dải suy biến spin bội 2. Tổng số trạng thái điện tử là

$$N_{\text{state}} = N_{\text{band}} 2N$$



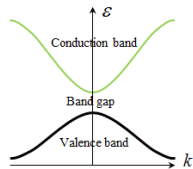
- Gọi p là số nguyên tử trong một ô cơ sở và q là số điện tử mỗi nguyên tử đóng góp. Như vậy, số điện tử trong một ô cơ sở là pq và tổng số điện tử trong khối tinh thể là

$$N_e = pqN$$

Phân loại vật liệu dựa trên cấu trúc dải năng lượng

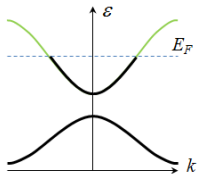
- Nếu pq là số chẵn và dải hóa trị và dải dẫn phân cách bởi khe dải \Rightarrow dải hóa trị bị lấp đầy hoàn toàn, dải dẫn trống; vật liệu là chất cách điện hoặc bán dẫn.

Ví dụ: C, Si, Ge (mạng fcc) cùng có $p = 2, q = 4$.



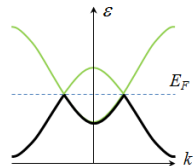
- Nếu pq là số lẻ \Rightarrow có ít nhất một dải năng lượng chỉ được chiếm một nửa \Rightarrow vật liệu là vật dẫn (gồm các kim loại).

Ví dụ: Cu (mạng fcc) có $p = 1, q = 1$; Al (mạng fcc) có $p = 1, q = 3$.



- Nếu pq là số chẵn nhưng dải dẫn và dải hóa trị chồng lên nhau một phần \Rightarrow vật liệu là vật dẫn (gồm các bán kim loại).

Ví dụ: Sn (mạng tetragonal) có $p = 1, q = 4$.



IV. Phương pháp liên kết chặt

Gần đúng điện tử liên kết chặt

Trong trường hợp điện tử liên kết chặt với hạt nhân nguyên tử, hàm sóng điện tử có dạng tương tự như các orbital nguyên tử và ta có thể biểu diễn nó bởi tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử (LCAO)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_a} \sum_{\alpha}^{N_{\text{orb}}} c_{\alpha}(\mathbf{r}_i^a) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) \quad (15)$$

trong đó ϕ_{α} là các orbital của một nguyên tử định xứ tại vị trí \mathbf{r}_i^a , N_a là tổng số nguyên tử và N_{orb} là tổng số orbital của một nguyên tử.

Thay khai triển (15) vào phương trình Schrödinger trong gần đúng điện tử độc lập

$$H_{1e}\psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a|} \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (16)$$

nhân trái với $\phi_{\beta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a)$ và lấy tích phân theo \mathbf{r} , ta được hệ phương trình:

Gần đúng điện tử liên kết chặt

$$\sum_i^{N_a} \sum_{\alpha}^{N_{\text{orb}}} [H_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) - \varepsilon S_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a)] c_{\alpha}(\mathbf{r}_i^a) = 0 \quad (17)$$

trong đó

- Năng lượng "on-site":

$$H_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_i^a) = \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) H_{\text{le}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a)$$

- Năng lượng "hopping":

$$H_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) = \int d\mathbf{r} \phi_{\beta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a) H_{\text{le}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a), \quad i \neq j$$

- Tích phân chồng phủ:

$$S_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) = \int d\mathbf{r} \phi_{\beta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a)$$

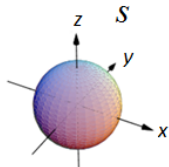
Các orbital nguyên tử

Để thuận tiện người ta thường sử dụng các orbital của nguyên tử Hydro

- Orbital s :

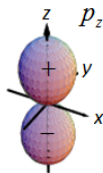
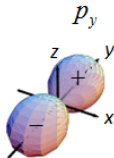
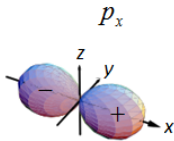
Hàm sóng là hàm chẵn

$$\phi_S(\mathbf{r}) = R_0(r) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$



- Orbital p : Hàm sóng là các hàm lẻ

$$\phi_X(\mathbf{r}) = R_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \quad \phi_Y(\mathbf{r}) = R_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \quad \phi_Z(\mathbf{r}) = R_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$



LCAO: Phân tử hai nguyên tử

Giả sử hàm sóng phân tử được cho bởi tổ hợp tuyến tính của các orbital s của hai nguyên tử

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1\phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1^a) + c_2\phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2^a) \quad (18)$$

Phương trình (17) có dạng:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (19)$$

trong đó

$$H_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1^a|} - \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2^a|} \right) \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a)$$
$$S_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a)$$

Semi-empirical: Thay vì tính các yếu tố ma trận trên, người ta xem chúng như các thông số của mô hình. Các thông số này sẽ được chọn sao cho kết quả của mô hình phù hợp với thực nghiệm.

LCAO: Phân tử hai nguyên tử

Đưa vào các thông số

$$H_{11} = H_{22} = E_s, \quad H_{12} = H_{21} = -V_{ss}, \quad S_{12} = S_{21} = S$$

Trong trường hợp $S = 0$, ta được phương trình

$$\begin{bmatrix} E_s - \varepsilon & -V_{ss} \\ -V_{ss} & E_s - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (20)$$

Giải phương trình ta được hai nghiệm tương ứng với trạng thái liên kết (bonding) và phản liên kết (anti-bonding)

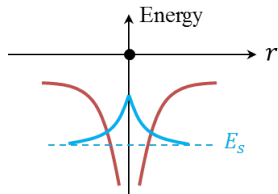
$$\varepsilon_\sigma = E_s - V_{ss}, \quad \psi_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1^a) + \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2^a))$$

$$\varepsilon_{\sigma*} = E_s + V_{ss}, \quad \psi_{\sigma*}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1^a) - \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2^a))$$

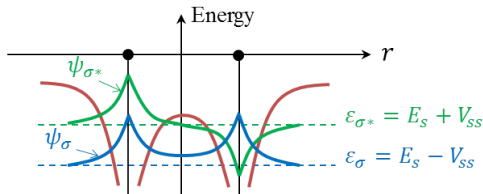
Trong khi trạng thái liên kết là đối xứng (hàm chẵn) thì trạng thái phản liên kết là phản đối xứng (hàm lẻ) đối với phép nghịch đảo không gian.

Ghi chú: tương tác giữa các nguyên tử $V_{ss} \neq 0$ làm giảm đối xứng của Hamiltonian toàn phần, dẫn đến sự giảm suy biến năng lượng.

LCAO: Phân tử hai nguyên tử



Trạng thái cơ bản nguyên tử

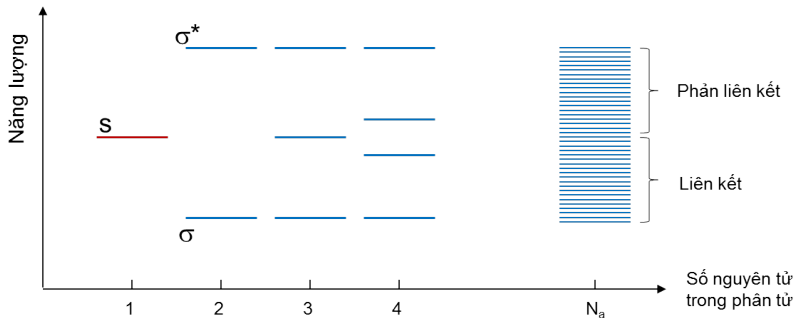


Các trạng thái phân tử

- Tính đến suy biến spin: mỗi trạng thái nguyên tử hoặc phân tử có thể bị chiếm bởi tối đa 2 điện tử (có spin trái ngược).
- Nếu mỗi nguyên tử có 1 điện tử thì phân tử có 2 điện tử và cả hai sẽ lấp đầy trạng thái liên kết σ . Năng lượng trung bình của điện tử trong phân tử thấp hơn trong nguyên tử \Rightarrow hai nguyên tử liên kết với nhau.
- Nếu mỗi nguyên tử có 2 điện tử thì phân tử có 4 điện tử. Khi đó sẽ có 2 điện tử ở trạng thái phản liên kết σ^* . Năng lượng trung bình của điện tử không đổi so với trong nguyên tử \Rightarrow hai nguyên tử không liên kết với nhau.

LCAO: Phân tử nhiều nguyên tử

Mở rộng cho trường hợp phân tử chứa nhiều nguyên tử, giản đồ các mức năng lượng phân tử có thể biểu diễn như sau

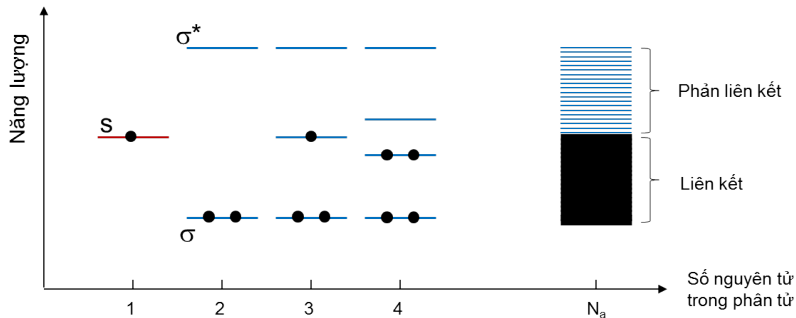


Xem chất rắn là một phân tử khổng lồ với $N_a \sim 10^{23}$.

Khi $N_a \rightarrow \infty$ các mức năng lượng phân tử sát vào gần nhau tạo thành một miền liên tục được gọi là dải năng lượng.

LCAO: Phân tử nhiều nguyên tử

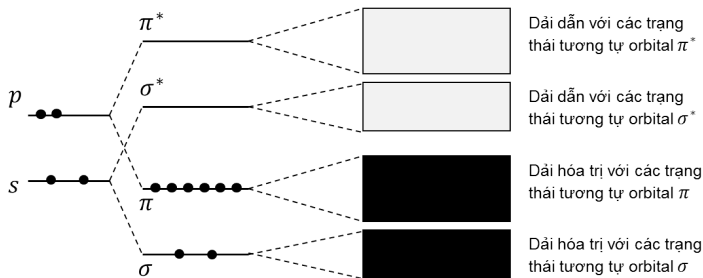
Nếu mỗi nguyên tử có 1 điện tử, số điện tử của phân tử gồm N_a nguyên tử là N_a .



Ở trạng thái cơ bản, các điện tử lấp đầy các trạng thái liên kết có năng lượng thấp. Nếu bị kích thích, chúng có thể chuyển lên các trạng thái phản liên kết có năng lượng cao hơn.

LCAO: Phân tử nhiều nguyên tử

Trường hợp mỗi nguyên tử có 2 orbital s và p và có 4 điện tử, ta có sơ đồ mô tả sự tiến hóa từ các mức năng lượng nguyên tử thành các dải năng lượng chất rắn:



Cho đến đây chúng ta vẫn chưa xét tới tính chất đối xứng tuần hoàn của tinh thể, vì thế những mô tả trên là tổng quát cho chất rắn nói chung kể cả không ở dạng tinh thể.

Mô hình điện tử liên kết chặt áp dụng cho tinh thể

Vector vị trí của nguyên tử trong tinh thể được biểu diễn bởi

$$\mathbf{r}_i^a = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_c \quad (21)$$

trong đó \mathbf{R}_n là vị trí ô mạng Bravais và \mathbf{r}_c là vị trí tương đối của nguyên tử trong ô mạng.

Hàm sóng LCAO (15) được viết dưới dạng

$$\psi_{\text{LCAO}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\alpha c}(\mathbf{R}_n) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c) \quad (22)$$

trong đó ϕ_{α} là hàm orbital nguyên tử, N_{orb} là tổng số orbital của 1 nguyên tử, N_c là tổng số nguyên tử trong 1 ô cơ sở và N là tổng số ô cơ sở trong mạng.

Mô hình điện tử liên kết chặt áp dụng cho tinh thể

Dựa trên hàm sóng LCAO, người ta xây dựng hàm sóng Bloch có dạng

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} C_{\alpha c}(\mathbf{k}) \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_c)} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c). \quad (23)$$

Dễ thấy hàm sóng (23) thỏa mãn định lý Bloch, tức là

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

Hàm sóng Bloch (23) cũng có thể biểu diễn như

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (24)$$

trong đó

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} C_{\alpha c}(\mathbf{k}) \sum_{n=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c)} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c). \quad (25)$$

Mô hình điện tử liên kết chặt áp dụng cho tinh thể

Thay hàm sóng Bloch (23) vào phương trình Schrödinger một hạt, nhân trái với $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{c'}}\phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'})$ và lấy tích phân theo \mathbf{r} ta được phương trình

$$\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} (H_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k})S_{\alpha'c,\alpha c}(\mathbf{k})) C_{\alpha c}(\mathbf{k}) = 0 \quad (26)$$

trong đó

$$H_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{r}_c-\mathbf{r}_{c'})} \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'}) H_{1e} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_c) \quad (27)$$

$$S_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{r}_c-\mathbf{r}_{c'})} \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_c) \quad (28)$$

Lưu ý: Phép tổng trong PT. (26) chỉ bao gồm tổng các orbital của các nguyên tử trong một ô cơ sở, không bao gồm tổng các ô cơ sở của mạng.

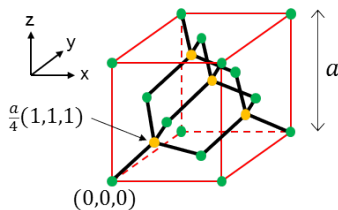
Mô hình điện tử liên kết chặt áp dụng cho tinh thể

Nếu bỏ qua tích phân chồng phủ giữa hai nguyên tử khác nhau phương trình (26) trở thành

$$\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} H_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) C_{\alpha c}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) C_{\alpha'c'}(\mathbf{k}) \quad (29)$$

- Semi-empirical: các yếu tố ma trận Hamiltonian được định nghĩa bởi các thông số hiện tượng luận mô tả năng lượng “on-site” và năng lượng “hopping”.
- Chéo hóa ma trận Hamiltonian sau khi đã thông số hóa để nhận được cấu trúc dải năng lượng.
- Ma trận Hamiltonian có kích thước $N_c N_{\text{orb}} \times N_c N_{\text{orb}} \Rightarrow$ số dải năng lượng là $N_{\text{band}} = N_c N_{\text{orb}}$, tức là số dải bằng tổng số orbital trong một ô cơ sở.

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)



- Tinh thể cấu trúc diamond = mạng fcc + cơ sở gồm 2 nguyên tử.
Tổng số nguyên tử trong ô cơ sở $N_c = 2$, chỉ số nguyên tử $c = 1, 2$.
Vị trí tương đối của nguyên tử trong ô cơ sở là $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$ và $\mathbf{r}_2 = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$.
- Mỗi nguyên tử có 4 orbital tham gia liên kết gồm s, p_x, p_y, p_z (mô hình sp^3).
Tổng số orbital nguyên tử là $N_{\text{orb}} = 4$, chỉ số orbital $\alpha = S, X, Y, Z$.
Tổng số orbital trong một ô cơ sở là $N_c N_{\text{orb}} = 8$.
- *Gần đúng tương tác tầm gần:* giả sử năng lượng hopping chỉ khác không giữa một nguyên tử và 4 nguyên tử lân cận gần nhất. Vector tọa độ tương đối của 4 nguyên tử lân cận với nguyên tử đặt tại tọa độ $(0, 0, 0)$ là

$$\mathbf{d}_1 = \frac{a}{4}(1, 1, 1), \quad \mathbf{d}_2 = \frac{a}{4}(1, -1, -1), \quad \mathbf{d}_3 = \frac{a}{4}(-1, 1, -1), \quad \mathbf{d}_4 = \frac{a}{4}(-1, -1, 1)$$

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

Ta ước lượng các yếu tố ma trận Hamiltonian (27)

$$H_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{r}_c-\mathbf{r}_{c'})} \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'}) H_{1e} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_c)$$

- Các yếu tố ma trận chéo (năng lượng "on-site"):

$$H_{S1,S1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_S(\mathbf{r}) = \langle S1 | H_{1e} | S1 \rangle \equiv E_S$$

$$H_{S2,S2}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) H_{1e} \phi_S(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) = \langle S2 | H_{1e} | S2 \rangle \equiv E_S$$

$$H_{X1,X1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_X^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r}) = \langle X1 | H_{1e} | X1 \rangle \equiv E_P$$

$$H_{X2,X2}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_X^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) = \langle X2 | H_{1e} | X2 \rangle \equiv E_P$$

$$H_{Y1,Y1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_Y^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_Y(\mathbf{r}) = \langle Y1 | H_{1e} | Y1 \rangle \equiv E_P$$

$$H_{Y2,Y2}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_Y^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) H_{1e} \phi_Y(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) = \langle Y2 | H_{1e} | Y2 \rangle \equiv E_P$$

$$H_{Z1,Z1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_Z^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_Z(\mathbf{r}) = \langle Z1 | H_{1e} | Z1 \rangle \equiv E_P$$

$$H_{Z2,Z2}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \phi_Z^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) H_{1e} \phi_Z(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) = \langle Z2 | H_{1e} | Z2 \rangle \equiv E_P$$

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

- Các yếu tố ma trận không chéo (năng lượng "hopping"):
 - ▶ Năng lượng hopping s-s:

$$\begin{aligned} H_{S1,S2}(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_S(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_S(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \\ &\quad + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_S(\mathbf{r} - \mathbf{d}_3) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_S(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) \\ &= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle S1 | H_{1e} | S2 \rangle \end{aligned}$$

Trong đó

$$\langle S1 | H_{1e} | S2 \rangle \equiv \frac{V_{ss}}{4}$$

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

- Các yếu tố ma trận không chéo (năng lượng "hopping"):
 - ▶ Năng lượng hopping s-p:

$$\begin{aligned} H_{S1,X2} &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \\ &\quad + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_3) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \int d\mathbf{r} \phi_S^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) \\ &= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle S1 | H_{1e} | X2 \rangle \end{aligned}$$

Lưu ý: hàm ϕ_X là hàm lẻ của x trong khi \mathbf{d}_3 và \mathbf{d}_4 có tọa độ theo phương x ngược dấu với \mathbf{d}_1 và \mathbf{d}_2 nên biểu thức trên xuất hiện các dấu trừ.

Tương tự

$$\begin{aligned} H_{S1,Y2} &= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle S1 | H_{1e} | Y2 \rangle \\ H_{S1,Z2} &= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle S1 | H_{1e} | Z2 \rangle \end{aligned}$$

trong đó

$$\langle S1 | H_{1e} | X2 \rangle = \langle S1 | H_{1e} | Y2 \rangle = \langle S1 | H_{1e} | Z2 \rangle \equiv \frac{V_{sp}}{4}$$

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

- Các yếu tố ma trận không chéo (năng lượng "hopping"):
 - ▶ Năng lượng hopping p-p:

$$\begin{aligned}H_{X1,X2}(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} \int d\mathbf{r} \phi_X^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} \int d\mathbf{r} \phi_X^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \\&\quad + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} \int d\mathbf{r} \phi_X^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_3) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \int d\mathbf{r} \phi_X^*(\mathbf{r}) H_{1e} \phi_X(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) \\&= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle X1 | H_{1e} | X2 \rangle\end{aligned}$$

Tương tự

$$\begin{aligned}H_{Y1,Y2}(\mathbf{k}) &= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle Y1 | H_{1e} | Y2 \rangle \\H_{Z1,Z2}(\mathbf{k}) &= \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle Z1 | H_{1e} | Z2 \rangle\end{aligned}$$

Trong đó

$$\langle X1 | H_{1e} | X2 \rangle = \langle Y1 | H_{1e} | Y2 \rangle = \langle Z1 | H_{1e} | Z2 \rangle \equiv \frac{V_{xx}}{4}$$

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

Tương tự

$$H_{X1,Y2}(\mathbf{k}) = \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle X1|H_{1e}|Y2 \rangle$$

$$H_{X1,Z2}(\mathbf{k}) = \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle X1|H_{1e}|Z2 \rangle$$

$$H_{Y1,X2}(\mathbf{k}) = \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle Y1|H_{1e}|X2 \rangle$$

$$H_{Y1,Z2}(\mathbf{k}) = \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle Y1|H_{1e}|Z2 \rangle$$

$$H_{Z1,X2}(\mathbf{k}) = \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle Z1|H_{1e}|X2 \rangle$$

$$H_{Z1,Y2}(\mathbf{k}) = \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_4} \right) \langle Z1|H_{1e}|Y2 \rangle$$

trong đó

$$\begin{aligned} \langle X1|H_{1e}|Y2 \rangle &= \langle X1|H_{1e}|Z2 \rangle = \langle Y1|H_{1e}|X2 \rangle = \langle Y1|H_{1e}|Z2 \rangle \\ &= \langle Z1|H_{1e}|X2 \rangle = \langle Z1|H_{1e}|Y2 \rangle \equiv \frac{V_{xy}}{4} \end{aligned}$$

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

Cuối cùng, ta thu được ma trận Hamiltonian có dạng

$$H = \begin{bmatrix} E_s & V_{ss}g_1 & 0 & 0 & 0 & V_{sp}g_2 & V_{sp}g_3 & V_{sp}g_4 \\ V_{ss}g_1^* & E_s & -V_{sp}g_2^* & -V_{sp}g_3^* & -V_{sp}g_4^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{sp}g_2 & E_p & 0 & 0 & V_{xx}g_1 & V_{xy}g_4 & V_{xy}g_3 \\ 0 & -V_{sp}g_3 & 0 & E_p & 0 & V_{xy}g_4 & V_{xx}g_1 & V_{xy}g_2 \\ 0 & -V_{sp}g_4 & 0 & 0 & E_p & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 & V_{xx}g_1 \\ V_{sp}g_2^* & 0 & V_{xx}g_1^* & V_{xy}g_4^* & V_{xy}g_3^* & E_p & 0 & 0 \\ V_{sp}g_3^* & 0 & V_{xy}g_4^* & V_{xx}g_1^* & V_{xy}g_2^* & 0 & E_p & 0 \\ V_{sp}g_4^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_2^* & V_{xx}g_1^* & 0 & 0 & E_p \end{bmatrix} \quad (30)$$

trong đó

$$g_1 = \frac{1}{4} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} \right), \quad g_2 = \frac{1}{4} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} \right)$$

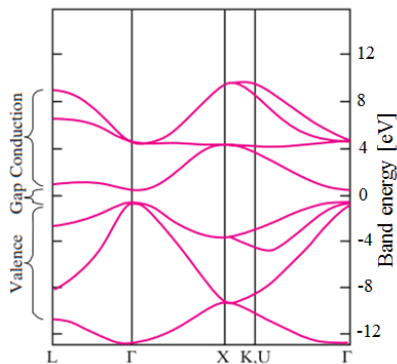
$$g_3 = \frac{1}{4} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} \right), \quad g_4 = \frac{1}{4} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4} \right)$$

Bảng các thông số cho vật liệu [đơn vị eV]

	$E_p - E_s$	V_{ss}	V_{sp}	V_{xx}	V_{xy}
C	7.4	-15.2	10.25	3.0	8.3
Si	7.2	-8.13	5.88	3.17	7.51
Ge	8.41	-6.78	5.31	2.62	6.82

Áp dụng cho cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge)

Chéo hóa ma trận Hamiltonian tại mỗi điểm k để được năng lượng riêng và hàm riêng tại điểm k đó. Thực hiện tính toán trên cho nhiều điểm k dọc theo các phương đối xứng cao ta nhận được đồ thị dải năng lượng



Cấu trúc dải năng lượng của của Ge

[Yu & Cardona, Fundamentals of Semiconductors]

- Có 8 dải năng lượng; 4 dải hóa trị nằm dưới khe dải và 4 dải dẫn nằm trên khe dải; mỗi dải có $2N$ trạng thái điện tử; tổng cộng có $16N$ trạng thái.
- Ge $[4s^2 4p^2]$ có 8 điện tử trên một ô cơ sở; tổng cộng tinh thể có $8N$ điện tử.
- $8N$ điện tử lấp đầy hoàn toàn 4 dải hóa trị có năng lượng thấp nhất.