

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

Bài 4

Cấu trúc dải năng lượng: phương pháp gần đúng hàm
bao

Huỳnh Thanh Đức

7/10/2022

⑥ Gần đúng hàm bao (Envelope Function Approximation)

- ▶ Gần đúng hàm bao
- ▶ Chất rắn trong điện trường ngoài không đổi
- ▶ Chất rắn trong từ trường ngoài không đổi
- ▶ Suy biến và sự tách suy biến spin
- ▶ Hệ bán dẫn cấu trúc dị thể: giếng lượng tử bán dẫn

Tài liệu tham khảo

- P. Harrison, *Quantum Wells, Wires, and Dots* (Wiley, 2005).
- Roland Winkler, *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-dimensional Electron and Hole Systems* (Springer, 2003).

VI. Phương pháp gần đúng hàm bao

Chất rắn trong trường điện từ

Hamiltonian điện tử độc lập mô tả một điện tử trong chất rắn tinh thể khi có mặt trường điện từ là

$$H_{1e}(\mathbf{r}) = \frac{(\overset{\text{xung lượng chính tắc } \mathbf{p} = -i\hbar\nabla}{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - e\phi \quad (1)$$

thể vector thể vô hướng

Vector cường độ điện trường và từ trường được cho bởi

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2)$$

Nếu tính đến spin của điện tử Hamiltonian có dạng:

$$H_{1e}(\mathbf{r}) = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - e\phi + \underbrace{\frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V_0 \times (\mathbf{p} + e\mathbf{A})) \cdot \boldsymbol{\sigma}}_{\text{Spin-orbit interaction}} + \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}_{\text{Số hạng Zeeman}} \quad (3)$$

Gần đúng hàm bao

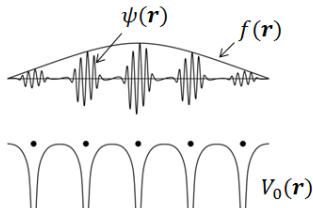
Gần đúng hàm bao (EFA) được áp dụng khi có mặt điện trường và/hoặc từ trường *không phụ thuộc thời gian và biến đổi chậm trong không gian* (so với ô mạng cơ sở). Các trường này có thể là trường ngoài hoặc trường nội sinh.

Sự có mặt của trường điện từ có thể làm mất đối xứng tuần hoàn theo 1 chiều hoặc nhiều chiều. Khi đó hàm sóng điện tử không cần thỏa mãn định lý Bloch theo các chiều đó.

Tương tự như trong lý thuyết k.p, người ta khai triển hàm sóng điện tử qua tập hợp các hàm cơ sở tuần hoàn $\{|u_n\rangle\}$

$$|\psi_\nu\rangle = \sum_n f_\nu^n(\mathbf{r}) |u_n\rangle \quad (4)$$

trong đó $f(\mathbf{r})$ là hàm bao biến đổi chậm



Gần đúng hàm bao

Chọn các hàm cơ sở $|u_n\rangle$ là các hàm Bloch tại $k = 0$, tức là hàm riêng của phương trình

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) \right) |u_n\rangle = \varepsilon_n^0 |u_n\rangle \quad (5)$$

Thay hàm sóng (4) vào phương trình Pauli

$$\left[\frac{(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - e\phi + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V_0 \times (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})) \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] |\psi_\nu\rangle = \varepsilon_\nu |\psi_\nu\rangle \quad (6)$$

nhân trái với $\langle u_m|$ và lấy tích phân theo ô cơ sở. Do các hàm $\mathbf{A}, \phi, \mathbf{B}$ và f biến đổi chậm trong ô cơ sở ta có thể đưa ra ngoài tích phân. Sử dụng tính chất trực chuẩn của hệ hàm cơ sở ta nhận được phương trình cho hàm bao f :

$$\sum_n H_{mn}^{\text{EFA}} f_\nu^n(\mathbf{r}) = \varepsilon_\nu f_\nu^m(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Gần đúng hàm bao

Các yếu tố ma trận Hamiltonian EFA là

$$H_{mn}^{\text{EFA}} = \left(\varepsilon_n^0 + \frac{(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} - e\phi + \frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right) \delta_{mn} + \frac{1}{m}(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}) \cdot \mathbf{p}_{mn} + \Delta_{mn} \quad (8)$$

So sánh ma trận Hamiltonian EFA (8) với ma trận Hamiltonian k.p

$$H_{mn}^{\text{k.p}}(\mathbf{k}) = \left(\varepsilon_n^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{mn} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{mn} + \Delta_{mn} \quad (9)$$

ta thấy có thể thu được Hamiltonian EFA từ Hamiltonian k.p nếu thay

$$\mathbf{k} \rightarrow -i\nabla + e\mathbf{A}/\hbar \quad (10)$$

đồng thời bổ sung thêm số hạng thế $e\phi$ và số hạng Zeeman vào thành phần chéo của ma trận.

Tuy nhiên, trong khi k_x, k_y, k_z là các số lượng tử tốt của Hamiltonian k.p, chúng trở thành các toán tử của Hamiltonian EFA: chúng không giao hoán với nhau, cũng không giao hoán với thế $e\phi(\mathbf{r})$.

Chất rắn trong điện trường đồng nhất

Xét chất rắn tinh thể đặt trong điện trường ngoài đồng nhất dọc theo phương $z = [001]$. Để có $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ ta chọn gauge $\mathbf{A} = 0$ và $\phi = -zE$. Trường phụ thuộc z nên hệ không đảm bảo tính tuần hoàn theo phương z (nhưng vẫn tuần hoàn theo các phương x, y). Hàm sóng điện tử có dạng

$$|\psi_{\nu \mathbf{k}_{\parallel}}\rangle = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \sum_n f_{\nu \mathbf{k}_{\parallel}}^n(z) |u_n\rangle \quad (11)$$

trong đó $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y, 0)$ và $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y, 0)$. Hàm bao $f(z)$ được xác định bởi phương trình (7) với Hamiltonian EFA

$$H_{mn}^{\text{EFA}} = H_{mn}^{\text{k.p}}(\mathbf{k}_{\parallel}, -i\partial_z) + ezE\delta_{mn} \quad (12)$$

Nếu sử dụng mô hình Kane (8 dải) để mô tả Hamiltonian k.p thì Hamiltonian EFA có dạng tường minh như sau

Chất rắn trong điện trường đồng nhất

$$H_{8 \times 8}^{\text{EFA}} = \begin{bmatrix} E + ezE & 0 & -\frac{Pk_+}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}iP\partial_z}{\sqrt{3}} & \frac{Pk_-}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{iP\partial_z}{\sqrt{3}} & -\frac{Pk_-}{\sqrt{3}} \\ & E + ezE & 0 & -\frac{Pk_+}{\sqrt{6}} & -\frac{\sqrt{2}iP\partial_z}{\sqrt{3}} & \frac{Pk_-}{\sqrt{2}} & -\frac{Pk_+}{\sqrt{3}} & -\frac{iP\partial_z}{\sqrt{3}} \\ & & -A - B + ezE & D & -C & 0 & \frac{D}{\sqrt{2}} & -\sqrt{2}C \\ & & & -A + B + ezE & 0 & -C & \sqrt{2}B & -\frac{\sqrt{3}D}{\sqrt{2}} \\ & & & & -A + B + ezE & -D & -\frac{\sqrt{3}D^+}{\sqrt{2}} & -\sqrt{2}B \\ & & C.C. & & & -A - B + ezE & \sqrt{2}C^+ & \frac{D^+}{\sqrt{2}} \\ & & & & & & -A - \Delta + ezE & 0 \\ & & & & & & & -A - \Delta + ezE \end{bmatrix}$$

trong đó

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 - \partial_z^2) + E_g, \quad k_{\pm} = k_x \pm ik_y$$

$$A = \frac{\hbar^2 \gamma'_1}{2m}(k_x^2 + k_y^2 - \partial_z^2), \quad B = \frac{\hbar^2 \gamma'_2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + 2\partial_z^2)$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2m}(-\sqrt{3}\gamma'_2(k_x^2 - k_y^2) + i2\sqrt{3}\gamma'_3 k_x k_y), \quad D = -\frac{\hbar^2 \gamma'_3}{2m}\sqrt{3}(k_x - ik_y)i\partial_z$$

$$\frac{m}{m'} = \frac{m}{m^*} - \frac{2m}{3\hbar^2} \left(\frac{2P^2}{E_g} + \frac{P^2}{E_g + \Delta} \right)$$

$$\gamma'_1 = \gamma_1 - \frac{2m}{3\hbar^2} \frac{P^2}{E_g}, \quad \gamma'_2 = \gamma_2 - \frac{m}{3\hbar^2} \frac{P^2}{E_g}, \quad \gamma'_3 = \gamma_3 - \frac{m}{3\hbar^2} \frac{P^2}{E_g}$$

Chất rắn trong điện trường đồng nhất

Ta sử dụng lý thuyết nhiễu loạn Löwdin để đơn giản hóa Hamiltonian $H_{8 \times 8}^{\text{EFA}}$ về Hamiltonian rút gọn mô tả dải dẫn $H_{2 \times 2}^{\text{CB}}$.

Cụ thể, chọn tập hợp A là các cơ sở điện tử dải s^* -like và tập hợp B là các cơ sở còn lại của mô hình Kane. Khai triển nhiễu loạn Löwdin tới bậc 3 và sử dụng hệ thức giao hoán $[z, -i\partial_z] = i$, ta nhận được

$$\tilde{H}_{2 \times 2}^{\text{EFA}} = H_{2 \times 2}^{m*} + H_{2 \times 2}^R + ezEI_{2 \times 2} \quad (13)$$

trong đó

$$H_{2 \times 2}^{m*} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 - \partial_z^2) & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 - \partial_z^2) \end{bmatrix} \quad (14)$$

với m^* là khối lượng điện tử hiệu dụng do đóng góp của các dải remote và

$$H_{2 \times 2}^R = R \begin{bmatrix} 0 & i(k_x - ik_y) \\ -i(k_x + ik_y) & 0 \end{bmatrix} \quad (15)$$

Chất rắn trong điện trường đồng nhất

với R là hệ số Rashba:

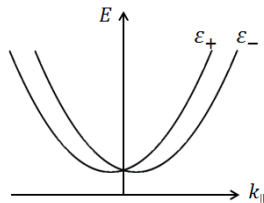
$$R = \frac{eE}{3} \left(\frac{P^2}{E_g^2} - \frac{P^2}{(E_g + \Delta)^2} \right) \quad (16)$$

Chéo hóa Hamiltonian Rashba (15) ta được

$$\varepsilon_R = \pm R \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (17)$$

Nếu bỏ qua SOI $\Delta = 0 \Rightarrow R = 0$

Tách suy biến spin là kết quả của tương tác spin-orbit và bất đối xứng nghịch đảo gây bởi điện trường ngoài (Rashba effect).



Chất rắn trong từ trường đồng nhất

Xét chất rắn tinh thể đặt trong từ trường ngoài đồng nhất $\mathbf{B} = (B, 0, 0)$. Ta chọn gauge $\mathbf{A} = (0, -zB, 0)$ và $\phi = 0$. Trường phụ thuộc z nên hệ không đảm bảo tính tuần hoàn theo phương z (nhưng vẫn tuần hoàn theo các phương x, y). Hàm sóng điện tử có dạng

$$|\psi_{\nu \mathbf{k}_{\parallel}}\rangle = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \sum_n f_{\nu \mathbf{k}_{\parallel}}^n(z) |u_n\rangle$$

Các yếu tố ma trận Hamiltonian trong gần đúng hàm bao là

$$H_{mn}^{\text{EFA}} = H_{mn}^{k.p} \left(k_x, k_y - \frac{e}{\hbar} zB, -i\partial_z \right) + H_{mn}^{\text{Zeeman}} \quad (18)$$

Nếu sử dụng mô hình k.p 2 dải mô tả điện tử dẫn s^* -like, Hamiltonian EFA là

$$H_{2 \times 2}^{\text{EFA}} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x^2 + \left(k_y - \frac{e}{\hbar} zB \right)^2 - \partial_z^2 \right) & \frac{e\hbar}{2m} B \\ \frac{e\hbar}{2m} B & \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x^2 + \left(k_y - \frac{e}{\hbar} zB \right)^2 - \partial_z^2 \right) \end{bmatrix} \quad (19)$$

Chất rắn trong từ trường đồng nhất

Áp dụng lý nhiễu loạn Löwdin đến bậc 2 và sử dụng hệ thức giao hoán $[z, -i\partial_z] = i$ để tính đóng góp của các dải remote ta thu được

$$\tilde{H}_{2 \times 2}^{\text{EFA}} = H_{2 \times 2}^{m*} + H_{2 \times 2}^{\text{Zeeman}} \quad (20)$$

trong đó Hamiltonian khối lượng hiệu dụng có dạng

$$H_{2 \times 2}^{m*} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 \partial_z^2}{2m^*} + \frac{m^* \omega_c^2 (z - \beta k_y)^2}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 \partial_z^2}{2m^*} + \frac{m^* \omega_c^2 (z - \beta k_y)^2}{2} \end{bmatrix} \quad (21)$$

$\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ là tần số cyclotron và $\beta = \frac{\hbar}{eB}$.

Chuyển động của điện tử theo phương z bị lượng tử hóa \rightarrow các mức Landau.

Chất rắn trong từ trường đồng nhất

Hamiltonian Zeeman hiệu dụng có dạng

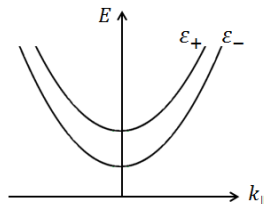
$$H_{2 \times 2}^{\text{Zeeman}} = \frac{g^*}{2} \frac{e\hbar}{2m} \begin{bmatrix} 0 & B \\ B & 0 \end{bmatrix} \quad (22)$$

trong đó g^* là thông số g -factor hiệu dụng mô tả đóng góp của các dải remote qua gần đúng nhiễu loạn. Nếu bỏ qua các dải remote thì $g = 2$.

Chéo hóa Hamiltonian Zeeman (22) ta được

$$\varepsilon_{\text{Zeeman}} = \pm \frac{g^*}{2} \frac{e\hbar}{2m} B \quad (23)$$

Tách suy biến spin do từ trường ngoài phá vỡ đối xứng nghịch đảo thời gian (Zeeman effect).



Suy biến và tách suy biến spin

Nguồn gốc của suy biến spin:

- Đối xứng nghịch đảo thời gian (Kramers):

$$\left. \begin{array}{l} T|\psi_{\mathbf{k}} \uparrow\rangle = |\psi_{-\mathbf{k}} \downarrow\rangle \\ [T, H] = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\downarrow}(-\mathbf{k}) \quad (24)$$

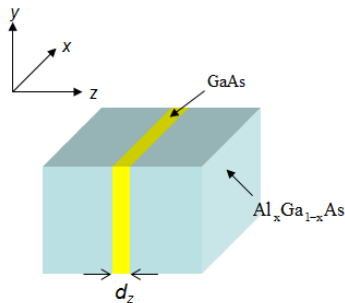
- Đối xứng nghịch đảo không gian:

$$\left. \begin{array}{l} P|\psi_{\mathbf{k}} \downarrow\rangle = |\psi_{-\mathbf{k}} \downarrow\rangle \\ [P, H] = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\downarrow}(-\mathbf{k}) \quad (25)$$

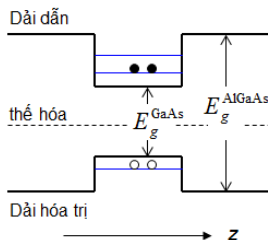
Kết hợp (24) và (25) $\Rightarrow \varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\downarrow}(\mathbf{k})$ *Suy biến spin.*

Nếu hệ không có đối xứng nghịch đảo không gian hoặc/và thời gian thì $\varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) \neq \varepsilon_{\downarrow}(\mathbf{k})$, suy biến spin bị tách ra.

Giếng lượng tử bán dẫn

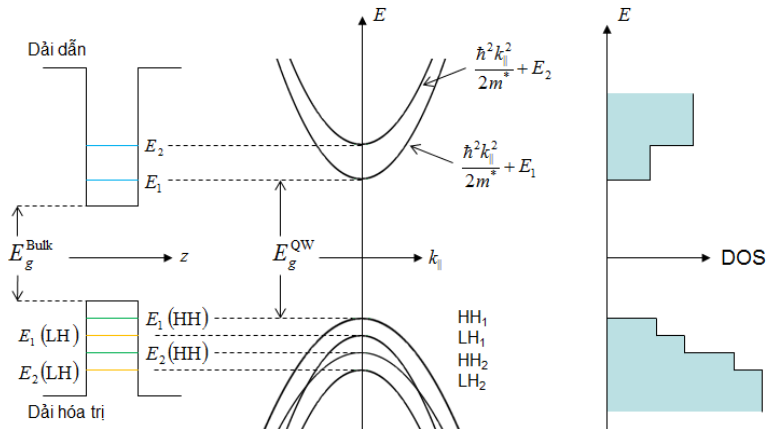


Hình thành giếng thế do khác biệt năng lượng khe dải



- Giếng lượng tử (QW) là một lớp bán dẫn mỏng từ khoảng 3 nm đến 20 nm nằm kẹp giữa hai bán dẫn có khe dải lớn hơn.
- Điện tử bị giam nhốt trong giếng thế 1 chiều và tự do trong 2 chiều còn lại.

Giếng lượng tử bán dẫn



- Lượng tử hóa chuyển động theo chiều giam nhốt \rightarrow các dải con.
- Tách suy biến HH-LH tại $k_{\parallel} = 0$ do $m_{\text{HH}} \neq m_{\text{LH}}$.
- Các dải con HH và LH có thể cắt nhau tại $k \neq 0$.

Giếng lượng tử bán dẫn: Phương trình hàm bao

- Xét phương giam nhốt (phương nuôi QW) dọc theo trục z .
Ta chọn gauge cho trường là $\mathbf{A} = 0$ và $-e\phi = V(z)$.
- Do hệ QW không tuần hoàn theo phương giam nhốt z nên hàm sóng được khai triển dưới dạng

$$|\psi_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle = e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}} \sum_n f_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^n(z) |u_n\rangle \quad (26)$$

trong đó $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y, 0)$ và $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y, 0)$.

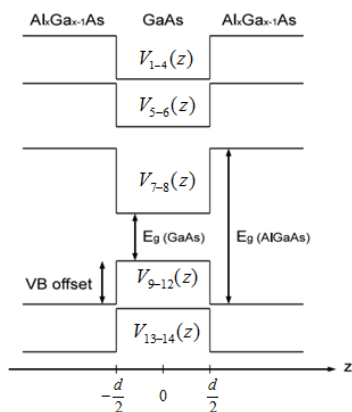
- Hàm bao $f(z)$ tuân theo phương trình

$$\sum_{n'} \left[H_{nn'}^{\mathbf{k},\text{p}}(\mathbf{k}_{\parallel}, -i\partial_z) + V_n(z)\delta_{nn'} \right] f_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^{n'}(z) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}_{\parallel}) f_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^n(z) \quad (27)$$

Giếng lượng tử bán dẫn: EFA cho mô hình Kane mở rộng

Phương trình hàm bao trên cơ sở mô hình Kane mở rộng là

$$\sum_{n'=1}^{14} [H_{nn'}^{\text{EK}}(\mathbf{k}_{\parallel}, -i\partial_z) + V_n(z)\delta_{nn'}] f_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^{n'}(z) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}_{\parallel}) f_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^n(z) \quad (28)$$



- Các thông số của mô hình phụ thuộc không gian (chiều z) và do đó chúng không giao hoán với $-i\partial_z$
- Để đảm bảo tính Hermitian của Hamiltonian, ta làm đối xứng hóa các số hạng sau

$$h(z)k_z \rightarrow -\frac{i}{2} \left(\frac{\partial}{\partial z} h(z) + h(z) \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$h(z)k_z^2 \rightarrow -\frac{\partial}{\partial z} h(z) \frac{\partial}{\partial z}$$

Giếng lượng tử bán dẫn: EFA cho mô hình Kane mở rộng

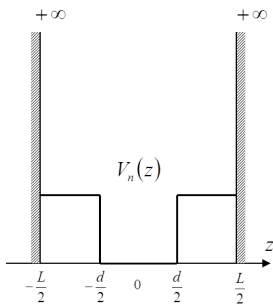
Để giải phương trình hàm bao (28) ta có thể sử dụng phương pháp khai triển sóng phẳng.

Ta biểu diễn hàm bao dưới dạng

$$f_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^n(z) = \sum_{l=1}^{N_s} a_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^{nl} \varphi_l(z) \quad (29)$$

trong đó φ_l là các hàm riêng của một hạt trong giếng thế độ rộng L cao vô hạn

$$\phi_l(z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left[\frac{l\pi}{L} \left(z + \frac{L}{2} \right) \right] & |z| \leq \frac{L}{2} \\ 0 & |z| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (30)$$



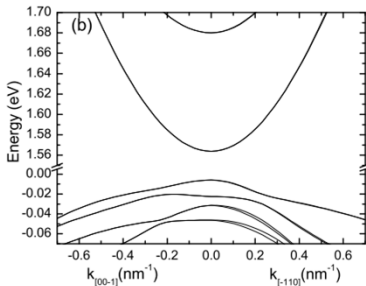
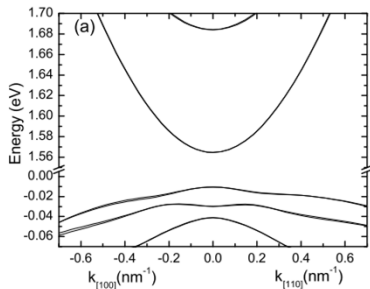
Thay khai triển (29) vào (28), nhân trái với $\varphi_l^*(z)$ và lấy tích phân theo z ta được bài toán trị riêng ma trận $14N_s \times 14N_s$:

$$\sum_{n'}^{14} \sum_{l'}^{N_s} \langle \varphi_l | H_{nn'}^{\text{EK}}(\mathbf{k}_{\parallel}, -i\partial_z) + V_n(z) \delta_{nn'} | \varphi_{l'} \rangle a_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^{n'l'} = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}_{\parallel}) a_{\nu\mathbf{k}_{\parallel}}^{nl} \quad (31)$$

Giếng lượng tử bán dẫn: EFA cho mô hình Kane mở rộng

Chéo hóa ma trận Hamiltonian $14N_s \times 14N_s$ tại các giá trị k_{\parallel} , ta nhận được cấu trúc dải năng lượng cho giếng lượng tử. Tổng số sóng phẳng N_s và độ rộng giếng thể vô hạn L được chọn phù hợp để kết quả tính toán hội tụ.

Cấu trúc dải của GaAs/AlGaAs QW dày 8 nm nuôi theo chiều [001] (a) và [110] (b)



- Do tương tác k.p, các dải HH và LH bị trộn (band mixing), đặc biệt tại các điểm anti-crossing.
- Có tách suy biến spin do tương tác spin-orbit trong tinh thể không có tâm đối xứng nghịch đảo như GaAs (Dresselhaus effect).