

# 國立交通大學

## 電子物理學系

### 碩士論文

以緊束縛模型使用 supercell 方法計算  
半導體中的雜質能態與奈米線能帶結構

Tight-binding calculation of the electronic structures of single-impurity  
doped semiconductors and the subband structures of nanowires

研究生：林以理

指導教授：鄭舜仁 教授

中華民國一百年九月

以緊束縛模型使用 supercell 方法計算  
半導體中的雜質能態與奈米線能帶結構

Tight-binding calculation of the electronic structures of single-impurity  
doped semiconductors and the subband structures of nanowires

研究生：林以理

Student : I-Li Lin

指導教授：鄭舜仁 教授

Advisor : Prof. Shun-Jen Chen

國立交通大學  
電子物理學系  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Computer and Information Science

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

Aug. 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年九月

以緊束縛模型使用 supercell 方法計算

半導體中的雜質能態與奈米線能帶結構

學生：林以理

指導教授：鄭舜仁 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班



我們以緊束縛模型(Tight-Binding theory)發展以 supercell 計算塊材能帶的方法，並且將此方法應用在雜質與奈米線電子結構的計算上。在原有的緊束縛模型當中結合雜質的模型，我們可以成功的模擬出半導體中加入雜質後的雜質能態。塊材是三維的週期系統，將週期限制在一個維度上，就能模擬在空間當中週期性延伸的奈米線，加上表面懸鍵的處理我們可以計算奈米線的能帶結構。

# **Tight-binding calculation of the electronic structures of single-impurity doped semiconductors and the subband structures of nanowires**

**Student : I-Li Lin**

**Advisor : Prof. Shun-Jen Cheng**

**Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University**

## **ABSTRACT**

We calculate the electronic structure of bulk by supercell with the tight-binding theory, and further apply the supercell technique to the calculation of impurity state in semiconductors and the band structure of nanowires. Combining the tight-binding theory with impurity model helps us calculate the impurity state successfully. We consider a 3-D periodic system in bulk, and 1-D in nanowires. We can calculate the band structure for nanowires successfully with the appropriate surface treatment, just in the same way we do for 0-D NC.

## 致謝

在研究所這兩年不只是學習到物理的知識也學習做事情的方法。感謝鄭老師在這段時間的指導，讓我得以一窺半導體物理研究方法的奧秘，也謝謝老師每次在我報告時的提醒，再表達的技巧上也讓我學習了許多。正如老師所說的，我想我還要持續努力的就是，積極的心態與做事的效率。也要感謝中研院關肇正老師在我碩一那個寒假對我的指導，使我在材料計算上有更多認識。

這兩年上帝對我的祝福與恩典總是大過我所遇到的困難與挑戰，如同詩篇上所說的「耶和華是我的力量我的詩歌也成了我的拯救」。謝謝上帝使我能朝著目標持續邁進。也感謝我家人對我的支持，每一次電話的關心問候或是為我禱告，都使我感到窩心能再次有力量。我的好友Fish和毓謙，也是這一路支持我向前行的力量，我們一起度過的許多歡笑的時光，雖然有時也有衝突的時候，但是我們都一起走過了，這是我非常珍惜和重視的友誼。

研究室的同學，力偉、建志、語宸、智豪、丞偉，和學長(書楷、彥廷、野人、小胖、禹懷)也是我所要感謝的，力偉常常和我討論一些物理，和一些有趣的事。如果不是書楷學長的研究基礎，就不會有我的這些研究工作，因此我也要特別謝謝學長。以及彥廷學長在我大四時專題研究的指導，也使我獲益良多。

在教會的朋友們常常為我禱告，並關心我的生活，尤其是我的組長偉杰和牧師與師母，每次的關心都使我感動，還有教會當中的同伴，小龜、玉珊、篠阡、聖平、Vergil、桑尼、毓崇、凱西、雅郡、佳璟、政芬、思吟、聖恩，每次都看到大家對我畢業進度的緊張，甚至比我本人還要緊張。謝謝文學大師雅郡幫我修飾本篇論文的英文摘要。

感謝上帝讓我認識了這許多的人，他們就像是我生活當中的天使，使我的軟弱成為剛強，在這路上很謝謝有大家的陪伴。

## 目錄：

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 中文摘要 .....                           | I   |
| 英文摘要 .....                           | II  |
| 致謝 .....                             | III |
| 目錄.....                              | IV  |
| 圖目錄 .....                            | VI  |
| 表目錄 .....                            | IX  |
| 第一章 簡介與研究動機.....                     | 1   |
| 第二章 奈米晶體與塊材的緊束縛模型.....               | 3   |
| 2.1 奈米晶體.....                        | 3   |
| 2.2 塊材緊束縛模型.....                     | 15  |
| 2.3 Supercell 塊材計算.....              | 22  |
| 2.4 考慮自旋軌域交互作用[9].....               | 38  |
| 第三章 Supercell 應用：雜質電子結構與奈米線能帶計算..... | 41  |
| 3.1 雜質模型.....                        | 41  |
| 3.1.1 雜質位能.....                      | 42  |
| 3.1.2 緊束縛法結合雜質模型[3].....             | 47  |
| 3.2 奈米線.....                         | 49  |
| 3.2.1 使用 supercell 計算奈米線.....        | 49  |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.2 不同晶面方向的奈米線.....  | 54 |
| 第四章 結果與討論.....   | 57 |
| 4.1 Central cell 修正與雜質能態的關係 .....  | 57 |
| 4.2 雜質在奈米晶體中的電子結構.....   | 60 |
| 4.3 雜質在塊材中的電子結構分析.....   | 67 |
| 第五章 奈米線能帶結構.....   | 71 |
| 第六章 結論與未來展望.....   | 76 |
| 參考文獻.....  | 77 |
| 附錄 A：軌域間交互作用 $t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{ll'})$ 與方向於弦 $(l, m, n)$ 的關係..... | 79 |
| 附錄 B：緊束縛模型 Si 和 GaAs 材料參數 .....  | 80 |



## 圖目錄：

|  |    |
|--|----|
| 圖 2.1.1 原子軌域示意圖 .....  | 3  |
| 圖 2.1.2 電子在奈米晶體中感受到的位能(實線)、 .....  | 4  |
| 圖 2.1.3 (a) $V(\vec{r}-\vec{R}_j)$ (b) $\Delta U = \sum_{q=1, q \neq J}^N V(\vec{r}-\vec{R}_q)$ .....                                  | 6  |
| 圖 2.1.4 方向餘弦符號表示 .....   | 8  |
| 圖 2.1.5 鍵結種類 $\sigma, \pi, \delta$ .....   | 8  |
| 圖 2.1.6 $p_x$ 軌域和 $p_x$ 軌域之間的交互作用，可以拆解成等效的 $\sigma$ 鍵和 $\pi$ 鍵 .....   | 9  |
| 圖 2.1.7 鄰近原子距離符號表示 .....   | 9  |
| 圖 2.1.8 Zincblende 結構中每顆原子 .....   | 10 |
| 圖 2.1.9 $sp^3$ Hamiltonian 的基底，(a)原子軌域 (b)混成軌域 .....   | 11 |
| 圖 2.1.10 每個方向的 $sp^3$ 混成軌域所對應到的能量 .....  | 12 |
| 圖 2.1.11 表面懸鍵示意圖 .....   | 13 |
| 圖 2.1.12 混成軌域 $ sp_a^3\rangle,  sp_b^3\rangle,  sp_c^3\rangle,  sp_d^3\rangle$ 提升的能量分別為 $\delta_a, \delta_b, \delta_c, \delta_d$ ..... | 14 |
| 圖 2.2.1 晶體結構範例 .....   | 15 |
| 圖 2.2.2 不同的晶格空間取法，及其晶胞中的基元。 .....  | 16 |
| 圖 2.2.3 位於 $\vec{R}_n$ 的晶胞及晶胞中原子的位置 $\vec{r}_i$ .....  | 17 |
| 圖 2.2.4 Si 的能帶，基底為 $sp^3d^5s^*$ 考慮自旋-軌域耦合。 .....   | 21 |
| 圖 2.2.5 文獻[7] Timothy B. Boykin 的計算結果， .....   | 21 |
| 圖 2.3.1 面心立方晶格結構 .....   | 22 |
| 圖 2.3.2 以面心立方晶格空間描述 zincblende 晶體結構。 .....   | 23 |
| 圖 2.3.3 由基本平移向量所形成的六面體為原始晶胞。 .....   | 24 |
| 圖 2.3.4 將基本平移向量放大之後所形成的六面體為 supercell。 .....   | 24 |
| 圖 2.3.5 以 fcc 描述 zincblende 結構 .....   | 25 |
| 圖 2.3.6 將基本平移向量放大兩倍之後所得到的 $(2 \times 2 \times 2)a$ supercell .....   | 25 |
| 圖 2.3.7 以 Hexagonal 晶格空間描述 wurtzite 結構 .....   | 26 |
| 圖 2.3.8 $(2 \times 2 \times 1)a$ supercell，紅線所描繪的是 supercell。 .....  | 26 |
| 圖 2.3.9 以簡單立方晶格空間 .....  | 27 |
| 圖 2.3.10 將基本平移向量放大兩倍之後所得到的 $(2 \times 2 \times 2)a$ supercell .....  | 28 |
| 圖 2.3.11 為了尋找鄰近原子我們搜尋的範圍包含了所有鄰近晶胞。 .....   | 31 |
| 圖 2.3.12 $(2 \times 2 \times 2)a$ supercell 計算 GaAs 能帶結構，使用 $sp^3s^*$ 基底不考慮自旋 .....  | 34 |
| 圖 2.3.13 以 sc 原始晶胞描述 GaAs， $sp^3s^*$ 考慮自旋軌域耦合的能帶圖 .....  | 35 |
| 圖 2.3.14 以 sc 原始晶胞描述 Si， $sp^3s^*$ 考慮自旋軌域耦合的能帶圖 .....  | 35 |
| 圖 2.3.15 $(2 \times 2 \times 2)a$ sc supercell GaAs 能帶圖 .....  | 36 |



|   |    |
|---|----|
| 圖 2.3.16 (2x2x2)a sc supercell Si 能帶圖 .....                       | 36 |
| 圖 2.3.17 左圖是第一原理計算的結果，右圖是我們以緊束縛型 $sp^3d^5s^*$ .....               | 37 |
| 圖 3.1.1 內層電子與價電子示意圖 .....   | 43 |
| 圖 3.1.2 在 GaAs 當中點電荷模型受到屏蔽效應的修正 .....                             | 44 |
| 圖 3.1.3 等效電荷 .....  | 44 |
| 圖 3.1.4 八個原子的晶胞中有一個雜質，濃度為 1/8 .....                               | 47 |
| 圖 3.1.5 雜質位能對 on-site energy 的修正 .....                            | 49 |
| 圖 3.2.1 <100>方向奈米線 .....  | 50 |
| 圖 3.2.2 截面為方型之奈米線 .....   | 51 |
| 圖 3.2.3 二維週期性的系統 .....  | 52 |
| 圖 3.2.4 一維週期性的系統 .....  | 52 |
| 圖 3.2.5 奈米線表面懸鍵示意圖 .....  | 53 |
| 圖 3.2.6 <100>晶面方向奈米線之晶胞設定 .....                                   | 54 |
| 圖 3.2.7 <110>晶面方向奈米線之晶胞設定 .....                                   | 55 |
| 圖 3.2.8 <111>晶面方向奈米線之晶胞設定 .....                                   | 56 |
| 圖 4.1.1 central cell correction 對束縛能的影響， $V_0$ 越大對束縛能的影響越大。 ..... | 57 |
| 圖 4.1.2 $V_0$ 對電子密度分布的影響， .....                                   | 58 |
| 圖 4.1.3 電子密度分布隨著束縛能的變化，束縛能越大電子 .....                              | 58 |
| 圖 4.1.4 淺層雜質能階電子密度分布 .....  | 58 |
| 圖 4.2.1 (20x20x20)a 立方體形狀的 GaAs 奈米晶體，其晶格常數 a 為 0.5653nm .....     | 60 |
| 圖 4.2.2 GaAs 奈米晶體導電帶能階隨著尺寸的變化 .....                               | 60 |
| 圖 4.2.3 GaAs 奈米晶體價電帶能階隨著尺寸的變化 .....                               | 61 |
| 圖 4.2.4 受子雜質能階示意圖。 .....  | 61 |
| 圖 4.2.5 GaAs 奈米晶體加入 Ge 替代一顆 As 原子，能階隨尺寸的變化 .....                  | 62 |
| 圖 4.2.6 尺寸(20x20x20)a 的 GaAs 奈米晶體加入雜質 Ge 前後的能階變化 .....            | 63 |
| 圖 4.2.7 GaAs 奈米晶體加入雜質 Ge 後的束縛能與晶體尺寸間的關係 .....                     | 64 |
| 圖 4.2.8 加入雜質前，價電帶能階與其電子密度分布。 .....                                | 64 |
| 圖 4.2.9 加入雜質後，價電帶能階與其電子密度分布。 .....                                | 65 |
| 圖 4.2.10 GaAs 奈米晶體能隙隨尺寸變化，從變化的趨勢可以看出， .....                       | 66 |
| 圖 4.3.1 以尺寸(20x20x20)a 的 GaAs supercell 計算 $\Gamma$ 點雜質能階 .....   | 67 |
| 圖 4.3.2 雜質位能示意圖，不同晶胞的雜質位能會相互影響，使整體的能量提升 .....                     | 68 |
| 圖 4.3.3 $\Delta E$ 隨晶胞尺寸變化與實際計算觀察到的能量平移 .....                     | 68 |
| 圖 4.3.4 雜質位能示意圖，將晶胞邊界的雜質位能設為零 .....                               | 69 |
| 圖 4.3.5 使用修正後之雜質位能計算 $\Gamma$ 點雜質能階。 .....                        | 69 |
| 圖 4.3.6 雜質(Ge)在 GaAs 中的束縛能隨著晶胞尺寸的變化。 .....                        | 70 |
| 圖 4.3.7 位能修正前後束縛能的差異 .....  | 70 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 圖 4.3.1 | <100>方向寬度為 1.36nm 的方形矽奈米線。                       | 71 |
| 圖 4.3.2 | 截面寬度為 1.36nm 之方形矽奈米線能帶結構， $sp^3d^1s^*$ 基底慮自旋軌域耦合 | 72 |
| 圖 4.3.3 | <100>方向矽奈米線能帶結構                                  | 72 |
| 圖 4.3.4 | <110>方向矽奈米線能帶結構                                  | 73 |
| 圖 4.3.5 | <111>方向矽奈米線能帶結構                                  | 73 |
| 圖 4.3.6 | <100>方向矽奈米線能隙隨截面尺寸變化的情形                          | 74 |
| 圖 4.3.7 | <110>方向矽奈米線能隙隨截面尺寸變化的情形                          | 74 |
| 圖 4.3.8 | <111>方向矽奈米線能隙隨截面尺寸變化的情形                          | 75 |



**表目錄：**

表 1. 軌域間交互作用  $t_{\alpha\beta}(\vec{d})$  與方向於弦  $(l, m, n)$  的關係..... 79

表 2. Si  $sp^3d^5s^*$  基底考慮自旋軌域耦合效應(Ref. 7)，單位為 eV..... 80

表 3. GaAs  $sp^3s^*$  基底考慮自旋軌域耦合效應(Ref.17)，單位為 eV ..... 81



## 第一章 簡介與研究動機

早在 1940~1950 年間科學家們就已經發現雜質對半導體的電子特性會有極大的影響，甚至是發光特性與磁性，並且只需要非常低的濃度 ( $\sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) 就能產生很大的影響。雜質的存在使得晶體的週期性被破壞，在能隙當中會產生新的能階，稱為雜質能階 (impurity states)。雖然至今已經有大量的實驗研究和理論的分析工作，使我們對於雜質能階有更深入的了解，但是仍然有許多不足之處尚待進一步的研究。[1]

根據雜質束縛能 (binding energy) 的大小，我們可以將雜質分類為淺層雜質 (shallow impurity) 和深層雜質 (deep impurity)。1954 年 Kittle 使用等效質量理論 (EMT) 成功的描述了淺層雜質能階的特性 [2]，束縛能小、波函數分布範圍很廣 (數個晶格長數)；深層能階的特性則是，束縛能大、波函數分布集中，透過緊束縛法 (Tight-binding) 可以有效的描述這些特性 [3]，因為緊束縛法是使用原子軌域來展開波函數，所以能夠清楚的描述原子尺度之下的電子結構。兩者最大的差異在於雜質位能的描述，淺層雜質能階是由長程雜質位能所主導，深層雜質能階則是由短程雜質位能所主導，論文當中將會詳細的介紹其中的差異。在此研究工作當所使用的雜質模型同時包含了這兩種不同性質的位能，因此可以適用於深層或淺層的雜質能階。

我們以緊束縛法為我們計算材料電子結構主要的模型，配合雜質模型，

因為在未來的研究當中，我們可能考慮磁性雜質錳在三五族半導體中的特性，而錳是屬於深層雜質，所以使用緊束縛法可以有效的描述其電子結構。並且在探討磁性雜質時，緊束縛法能夠提供原子尺度下電子自旋的資訊，有助於我們了解磁性雜質是如何改變半導體的磁性[1]。為了能夠調整雜質的濃度，我們以研究室學長所寫的奈米晶體緊束縛法程式為基礎[4]，建立了一個使用 supercell 的計算塊材電子結構的方法，我們可以在我們所定義的晶格空間之下使用任意大小的晶胞來做計算。雜質在晶胞當中所佔的比例即是雜質的濃度，透過晶胞的大小我們可以改變雜質在晶胞當中的比例。在此研究工作當中，我們只考慮單一雜質在塊材當中(濃度極低)。

此 supercell 的方法除了可以用在塊材系統(三維週期系統)，也能用在奈米線上(一維週期系統)的計算上。因此我們也做了一些關於矽奈米線的計算，探討截面積與晶面方向對其能帶結構的影響，未來或許可以將這些方法應用在奈米線傳輸性質的探討。

## 第二章 奈米晶體與塊材的緊束縛模型

我們在分析半導體奈米晶體(無週期性)或是塊材的時候，是以緊束縛法來做計算。在這個章節將會介紹緊束縛法於奈米晶體與塊材的理論 [5]。

### 2.1 奈米晶體

單電子在一顆原子中的 Schrödinger 方程式如下：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R})\right)\varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}) = \varepsilon_\alpha\varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.1.1)$$

$\vec{R}$  是原子的位置， $V(\vec{r} - \vec{R})$  是電子感受到的位能， $\varepsilon_\alpha$  是本徵態  $|\alpha\rangle$  所對應到的能量， $\alpha$  代表不同的軌域 (s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , ...)， $\varphi_\alpha(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha \rangle$  是電子在單原子中的波函數，如圖 2.1.1 所示

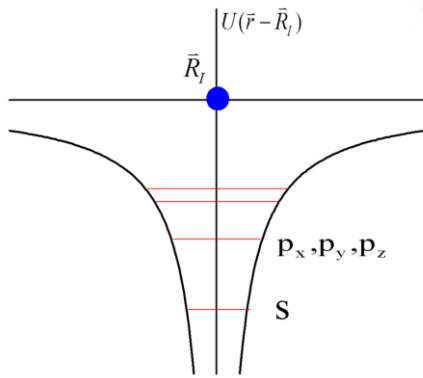
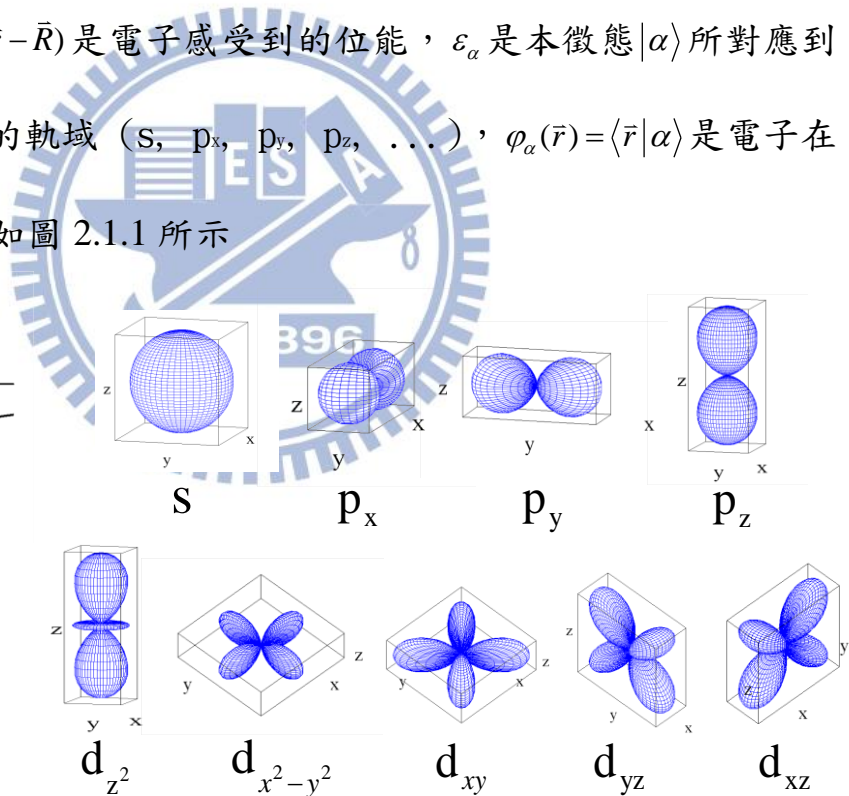


圖 2.1.1 原子軌域示意圖



在奈米晶體當中我們所考慮的是數量有限的原子。假設在一個奈米晶體當中有  $N$  顆原子，單電子的系統，其 Hamiltonian 如下：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

$U(\vec{r})$  是電子在奈米晶體當中所感受到的位能，此位能是由奈米晶體當中每顆原子提供的位能所疊加，如圖 2.1.2 所示，形式如下：

$$U(\vec{r}) = \sum_{I=1}^N V(\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (2.1.3)$$

$V(\vec{r} - \vec{R}_I)$  是位於  $\vec{R}_I$  的原子所貢獻的位能，圖 2.1.2。

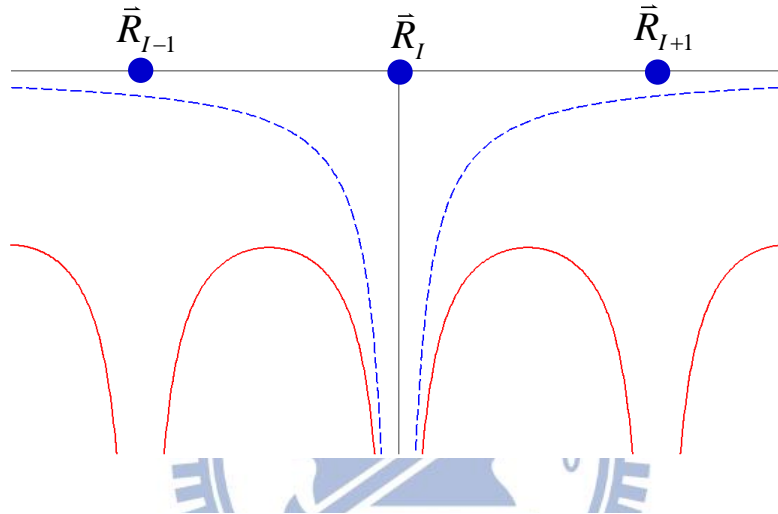


圖 2.1.2 電子在奈米晶體中感受到的位能(實線)、  
位於  $\vec{R}_I$  的原子所貢獻的位能(虛線)

此單電子的 Schrödinger 方程式如下：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1.4)$$

$\psi(\vec{r})$  是電子的波函數。

### 波函數基底

以 LCAO (linear combination of atomic orbitals) method 來展開波函數

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta} \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) \quad (2.1.5)$$

$\varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J)$  是位於  $\vec{R}_J$  的原子的原子軌域

將展開之後的波函數帶入 Schrödinger 方程式，

$$H \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta} \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta} \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) \quad (2.1.6)$$

等式兩邊都乘以  $\varphi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_I)$  並對所在的空間積分，

$$\sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta} \int \varphi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_I) H \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) d\vec{r} = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta} \int \varphi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_I) \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) d\vec{r} \quad (2.1.7)$$

原子軌域具有正交性(orthonormality)，

$$\int \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \varphi_{\beta}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.1.8)$$

在這裡我們將引入一個假設：

原子軌域局域性很強，不同原子的原子軌域幾乎不重疊，

$$\int \varphi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_I) \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) d\vec{r} = \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.1.9)$$

因此

$$\sum_{J=1}^N \sum_{\beta} H_{I\alpha, J\beta} C_{J\beta} = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta} \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} = E C_{I\alpha} \quad (2.1.10)$$

$$H_{I\alpha, J\beta} = \int \varphi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_I) H \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) d\vec{r} \quad (2.1.11)$$

$H_{I\alpha, J\beta}$  是 Hamiltonian 的矩陣元。

(2.1.10)式是一個解 eigenvalue 的問題。

## Hamiltonian 矩陣元

現在讓我們更進一步來探討這個 Hamiltonian 的矩陣元  $H_{I\alpha, J\beta}$ ，

首先來看 Hamiltonian 作用在位於  $\vec{R}_J$  的原子之原子軌域  $\varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J)$ ，

$$H \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{q=1}^N V(\vec{r} - \vec{R}_q) \right) \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_J) \quad (2.1.12)$$



可將位能分解成兩個部分：

(1)位於 $\bar{R}_j$ 的原子所貢獻的位能 $V(\bar{r}-\bar{R}_j)$ ，圖 2.1.3(a)

(2)其它原子貢獻的位能  $\Delta U = \sum_{q=1, q \neq j}^N V(\bar{r}-\bar{R}_q)$ ，圖 2.1.3(b)

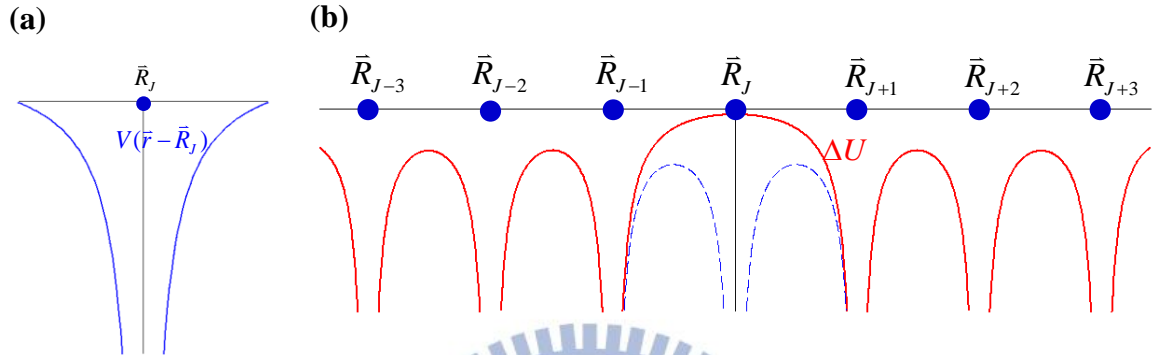


圖 2.1.3 (a) $V(\bar{r}-\bar{R}_j)$  (b) $\Delta U = \sum_{q=1, q \neq j}^N V(\bar{r}-\bar{R}_q)$

因此(2.1.12)式可以改寫為

$$H\varphi_\alpha(\bar{r}-\bar{R}_j) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\bar{r}-\bar{R}_j)\right)\varphi_\alpha(\bar{r}-\bar{R}_j) + \Delta U\varphi_\alpha(\bar{r}-\bar{R}_j) \quad (2.1.13)$$

由(2.1.1)式可將 (2.1.13)式等號右邊的第一項改寫成：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\bar{r}-\bar{R}_j)\right)\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j) = \varepsilon_{j\beta}\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j) \quad (2.1.14)$$

將(2.1.14)式帶入(2.1.13)式：

$$H\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j) = \varepsilon_{j\beta}\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j) + \Delta U\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j) \quad (2.1.15)$$

將(2.1.15)式帶入(2.1.11)可得到 Hamiltonian 的矩陣元 $H_{i\alpha, j\beta}$ 如下：

$$\begin{aligned} H_{i\alpha, j\beta} &= \int \varphi_\alpha^*(\bar{r}-\bar{R}_i)\varepsilon_{j\beta}\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j)d\bar{r} + \int \varphi_\alpha^*(\bar{r}-\bar{R}_i)\Delta U\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j)d\bar{r} \\ &= \varepsilon_{j\beta}\delta_{i,j}\delta_{\alpha\beta} + \int \varphi_\alpha^*(\bar{r}-\bar{R}_i)\Delta U\varphi_\beta(\bar{r}-\bar{R}_j)d\bar{r} \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

在(2.1.16)式中，若 $\bar{R}_i = \bar{R}_j$ ，則第二項為 crystal field integral

$$\int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_I) \Delta U \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_I) d\vec{r} = C_\Sigma \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad (2.1.17)$$

由圖 2.1.3(b) 與原子侷域性很強的假設，在  $\varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_I)$  主要分佈範圍可將  $\Delta U$  視為常數  $C_\Sigma$ 。

若  $\vec{R}_I \neq \vec{R}_J$ ，則第二項為 two center integral，

$$\int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_I) \Delta U \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_J) d\vec{r} = \int \varphi_\alpha^*(\vec{r}) \Delta U \varphi_\alpha(\vec{r} - (\vec{R}_J - \vec{R}_I)) d\vec{r} = t_{\alpha\beta}(\vec{R}_J - \vec{R}_I) \quad (2.1.18)$$

由(2.1.17)式和(2.1.18)式可得

$$\int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_I) \Delta U \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_J) d\vec{r} = C_\Sigma \cdot \delta_{\alpha\beta} \delta_{IJ} + t_{\alpha\beta}(\vec{R}_J - \vec{R}_I) \quad (2.1.19)$$

將(2.1.19)式帶入(2.1.16)式可得

$$H_{I\alpha, J\beta} = (\varepsilon_{J\beta} + C_\Sigma) \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{IJ}) \quad (2.1.20)$$

定義符號  $\vec{R}_{IJ} = \vec{R}_J - \vec{R}_I$

第一項為對角線項，是電子位於原子軌域上的能量(on-site energy)。

第二項是非對角線項，代表不同原子之間的交互作用(hopping term)。

### Two center integral $t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{IJ})$

在計算  $t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{IJ})$  時要考慮到兩個部分 1. 晶體的結構 2. 原子的鍵結，

定義方向於弦：

$$l = \cos \alpha = \frac{\vec{R}_{IJ} \cdot \hat{x}}{|\vec{R}_{IJ}|}, \quad m = \cos \beta = \frac{\vec{R}_{IJ} \cdot \hat{y}}{|\vec{R}_{IJ}|}, \quad n = \cos \gamma = \frac{\vec{R}_{IJ} \cdot \hat{z}}{|\vec{R}_{IJ}|} \quad (2.1.21)$$

如圖 2.1.4 所示。

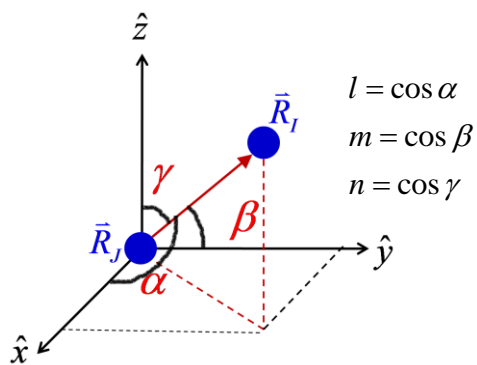


圖 2.1.4 方向餘弦符號表示

原子的鍵結種類如圖 2.1.5 所示

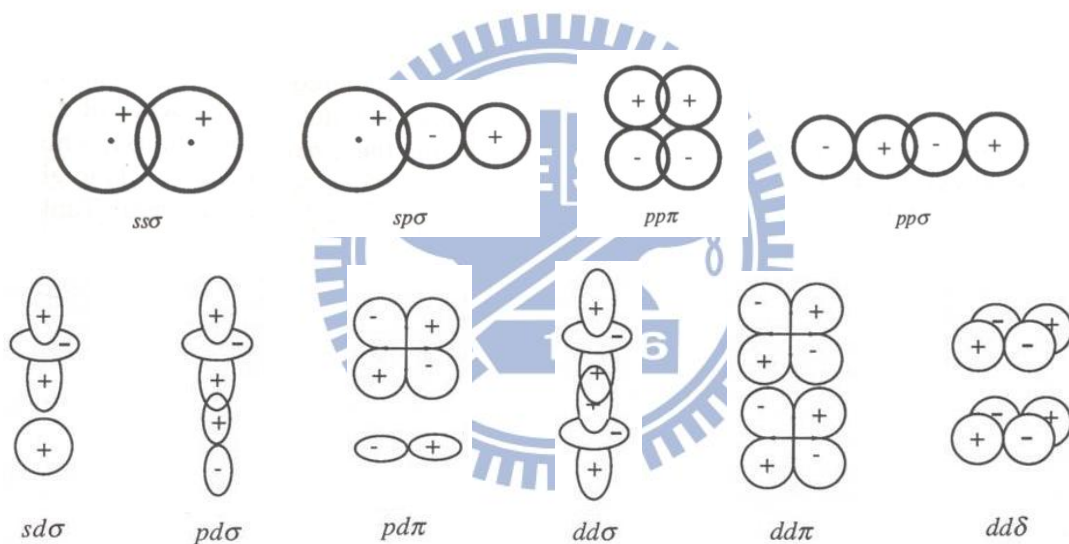


圖 2.1.5 鍵結種類  $\sigma, \pi, \delta$

這些特定方向的鍵結是我們使用緊束縛法所需要的材料參數，若是考慮任意方向的交互作用  $t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{ij})$ ，則和方向  $(l, m, n)$  及鍵結參數

$(ss\sigma, sp\sigma, pp\pi, pp\sigma, \dots)$  有關。舉例說明：考慮位於  $\vec{R}_j$  的原子之  $p_x$  軌域和位於  $\vec{R}_i$  的原子之  $p_x$  之間的交互作用，可以拆解成等效的  $\sigma$  鍵和  $\pi$  鍵：

$$t_{p_x, p_x}(\vec{R}_{IJ}) = \cos \alpha \cos \alpha \cdot pp\sigma + \sin \alpha \sin \alpha \cdot pp\pi$$

$$= l^2 \cdot pp\sigma + (1-l^2) \cdot pp\pi \quad (2.1.22)$$

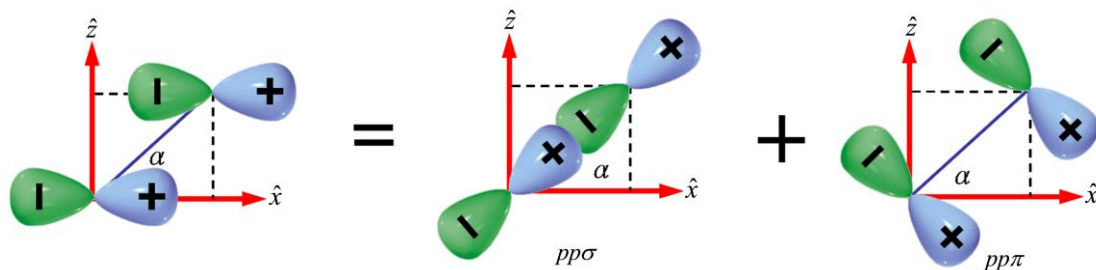


圖 2.1.6  $p_x$  軌域和  $p_x$  軌域之間的交互作用，可以拆解成等效的  $\sigma$  鍵和  $\pi$  鍵

其他軌域的交互作用與方向餘弦  $(l, m, n)$  的關係請參閱附錄 A。

### 鄰近原子

在緊束縛法裡面有另外一項重要的近似，原子只會對鄰近的原子產生交互作用，因此在 Hamiltonian 矩陣元的交互作用項  $t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{IJ})$  當中，我們只需要考慮鄰近的  $\vec{R}_i$  和  $\vec{R}_j$ 。在我們的計算中我們只考慮到第一鄰近的原子。

我們以  $d_i$  代表第  $i$  鄰近原子的距離，圖 2.1.7。

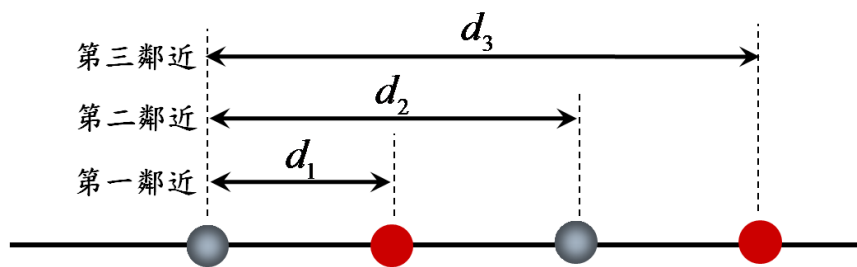


圖 2.1.7 鄰近原子距離符號表示

以 Zincblende 結構為例，每個原子和第一鄰近原子之間的距離為  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ ， $a$  是晶格常數，如圖 2.1.8 所示：

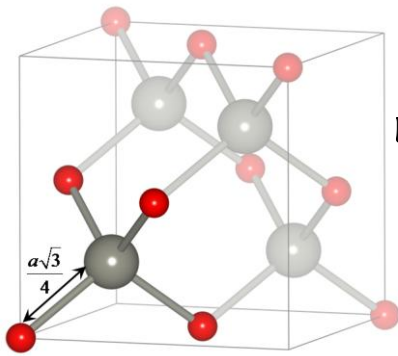


圖 2.1.8 Zincblende 結構中每顆原子

第一近鄰距離為  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

定義集合： $NN_i \equiv \{\vec{d} \mid |\vec{d}| = d_i\}$ ，集合中的元素為第  $i$  鄰近原子的相對位置向量。

若是只考慮第一近鄰的交互作用，則 Hamiltonian 矩陣元中的交互作用需加上條件：

$\vec{R}_{ij} \in NN_1$

### 奈米晶體表面處理[6]

在奈米晶體表面的原子，具有一些沒和其他原子鍵結的懸鍵(dangling bonds)，這些懸鍵會產生一些多餘的能態在能隙當中，我們必須把這些多餘的能態除去，實際上電子並不會占據這些懸鍵的態。為了使電子不占據這些這些懸鍵，我們必須把這些懸鍵的能量提高。

原子之間的鍵結並非是單純的  $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ ，而是這些原子軌域的混成形成  $sp^3$  混成軌域(hybridized orbitals)。為了提升懸鍵的能量，我們首先要將基底  $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$  轉換成  $\{|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle\}$ 。

考慮 Zincblende 結構，其鍵結如 圖 2.1.9 (b)所示

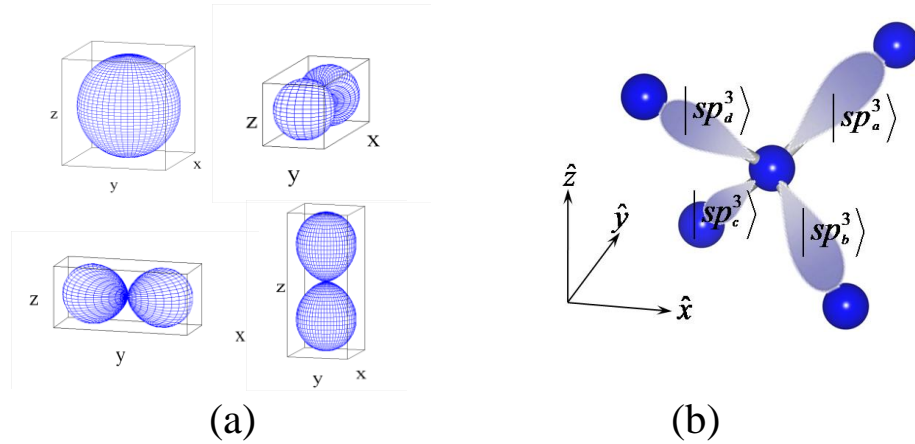


圖 2.1.9  $sp^3$  Hamiltonian 的基底，(a)原子軌域 (b)混成軌域

將混成軌域表達成原子軌域的線性組合，

$$\begin{aligned} |sp_a^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) & |sp_b^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |sp_c^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) & |sp_d^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \end{aligned} \quad (2.1.23)$$

可看出這兩組基底的 transform matrix 為：

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.1.24)$$

以  $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$  為基底，可得到 Hamiltonian on-site matrix：

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p \end{bmatrix} \quad (2.1.25)$$

將基底轉換為  $\{|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle\}$ ，可得

$$T \begin{bmatrix} \varepsilon_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p \end{bmatrix} T^{-1} = \begin{bmatrix} a & b & b & b \\ b & a & b & b \\ b & b & a & b \\ b & b & b & a \end{bmatrix} \quad (2.1.26)$$

$$a = \frac{\varepsilon_s}{4} + \frac{3\varepsilon_p}{4}, \quad b = \frac{\varepsilon_s}{4} - \frac{\varepsilon_p}{4}$$

四個對角線項  $a$  分別對應到四個方向， $(1,1,1)$ 、 $(1,-1,-1)$ 、 $(-1,1,-1)$ 、 $(-1,-1,1)$ ，的混成軌域能量，如下圖所示：

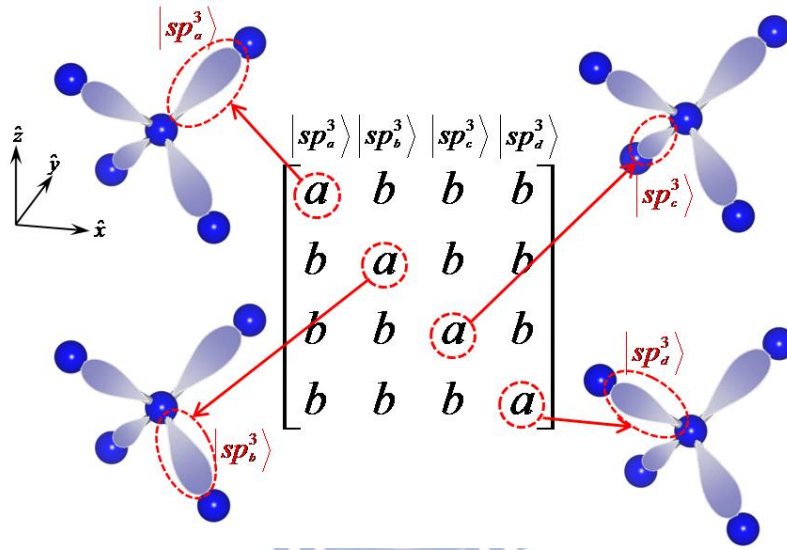


圖 2.1.10 每個方向的  $sp^3$  混成軌域所對應到的能量

因此當我們要提升未鍵結之混成軌域(懸鍵)的能量時，只需在此混成軌域所對應之對角線項  $a$  加上提升的能量即可。

例如：某一位於奈米晶體表面的原子之 $(1,1,1)$ 方向混成軌域 $|sp_a^3\rangle$ ，是沒有和其他原子形成鍵結的懸鍵，圖 2.11，為了不讓電子占據此一懸鍵，我們必須提升混成軌域 $|sp_a^3\rangle$ 的能量，提升能量為 $\delta_{sp^3}$ 。

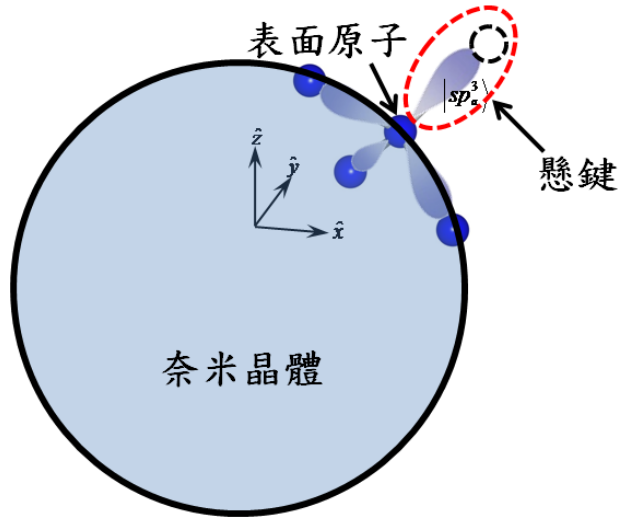


圖 2.1.11 表面懸鍵示意圖

此一表面原子的 Hamiltonian on-site matrix 可寫成：

$$\begin{bmatrix} a + \delta_{sp^3} & b & b & b \\ b & a & b & b \\ b & b & a & b \\ b & b & b & a \end{bmatrix} \quad (2.1.27)$$

最後我們將基底轉換回  $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ ，可得

$$T^{-1} \begin{bmatrix} a + \delta_{sp^3} & b & b & b \\ b & a & b & b \\ b & b & a & b \\ b & b & b & a \end{bmatrix} T = \begin{bmatrix} \epsilon_s + \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} \\ \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \epsilon_p + \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} \\ \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \epsilon_p + \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} \\ \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \frac{\delta_{sp^3}}{4} & \epsilon_p + \frac{\delta_{sp^3}}{4} \end{bmatrix} \quad (2.1.28)$$

現在讓我們考慮更廣義的情形，混成軌域  $|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle$  提升的能量分

別為  $\delta_a, \delta_b, \delta_c, \delta_d$ ，



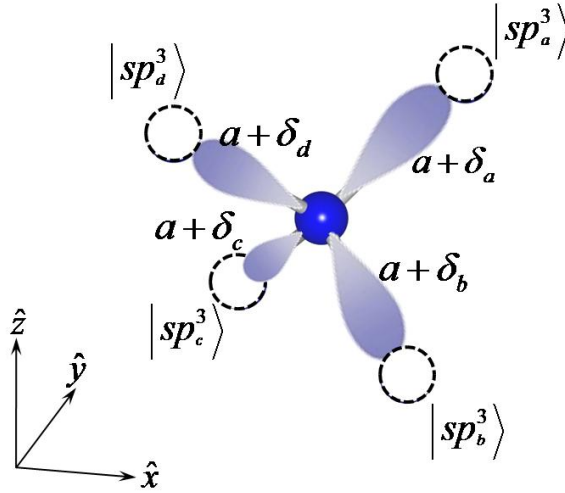


圖 2.1.12 混成軌域  $|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle$  提升的能量分別為  $\delta_a, \delta_b, \delta_c, \delta_d$

則此表面原子的 Hamiltonian on-site matrix 可寫成：

$$\begin{bmatrix} a+\delta_a & b & b & b \\ b & a+\delta_b & b & b \\ b & b & a+\delta_c & b \\ b & b & b & a+\delta_d \end{bmatrix} \quad (2.1.29)$$

我們再將基底轉換回  $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ ，可得

$$T \begin{bmatrix} a+\delta_1 & b & b & b \\ b & a+\delta_2 & b & b \\ b & b & a+\delta_3 & b \\ b & b & b & a+\delta_4 \end{bmatrix} T^{-1} \quad (2.1.30)$$

$$= \begin{bmatrix} \varepsilon_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p \end{bmatrix} + \frac{1}{4}\Delta$$

$$\Delta = \begin{bmatrix} \Delta_0 & \Delta_1 & \Delta_2 & \Delta_3 \\ \Delta_1 & \Delta_0 & \Delta_3 & \Delta_2 \\ \Delta_2 & \Delta_3 & \Delta_0 & \Delta_1 \\ \Delta_3 & \Delta_2 & \Delta_1 & \Delta_0 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \Delta_0 &= \delta_a + \delta_b + \delta_c + \delta_d \\ \Delta_1 &= \delta_a + \delta_b - \delta_c - \delta_d \\ \Delta_2 &= \delta_a - \delta_b + \delta_c - \delta_d \\ \Delta_3 &= \delta_a - \delta_b - \delta_c + \delta_d \end{aligned}$$

$\frac{1}{4}\Delta$  是混成軌域能量改變所造成的 on-site 修正，

在我們的討論當中沒有考慮更高能階的原子軌域  $d$  或  $s^*$  的混成，因為這些軌域的能量(一般是  $10\sim 20\text{eV}$ )高於能隙的能量(一般是  $0\sim 5\text{eV}$ )，電子佔據在這些軌域上的機率比較低。

## 2.2 塊材緊束縛模型

### 晶格空間與晶胞

在這一節我們討論的系統是塊材(bulk)，塊材是以晶胞(cell)為最小單元，在空間當中做連續的週期排列，而晶胞中的原子稱為基元(basis)。

晶胞會隨著所選取的晶格(lattice)不同而有所改變，如圖 2.2.1 的晶體結構可以用不同的晶格空間描述，圖 2.2.2

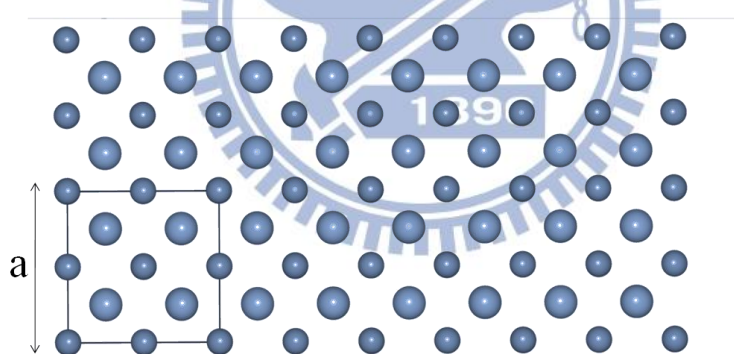


圖 2.2.1 晶體結構範例

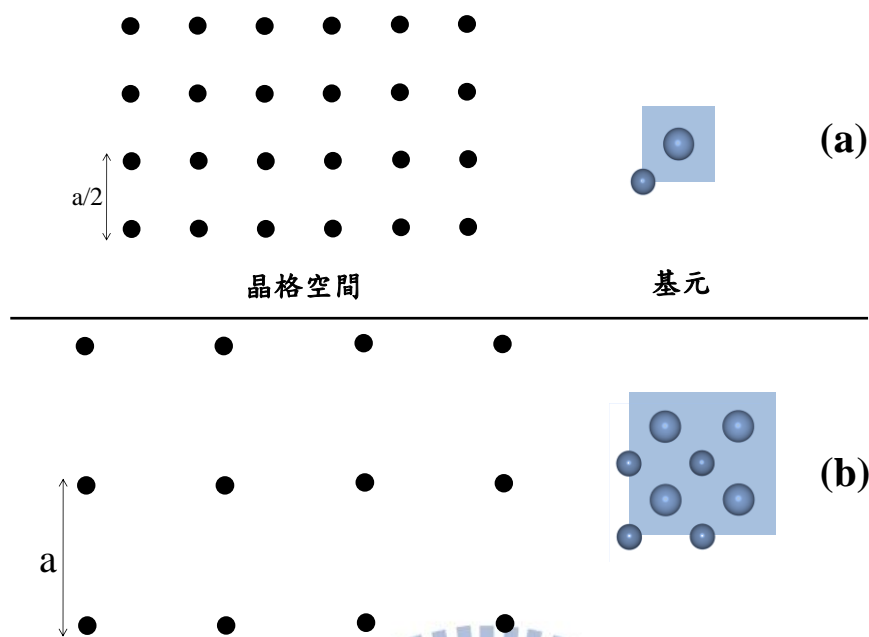


圖 2.2.2 不同的晶格空間取法，及其晶胞中的基元。  
這兩種不同的晶格空間都可以構成我們的晶體結構。

在晶格空間當中最小晶胞稱為原始晶胞(primitive cell)，在使用緊束縛法計算塊材的電子結構時，為了方便通常會使用原使晶胞來計算，例如圖 2.2.1 中晶體結構的原始晶胞取法為圖 2.2.2(a);但是當我們要考慮雜質(impurity)時就必須要使用大一點的晶胞來做計算，我們稱這些大的晶胞為 supercell，在下一節我們將更詳細的介紹 supercell 的計算。

下面的緊束縛法的討論不限定是原始晶胞或 supercell。

### 週期性位能

在塊材中單電子的 Schrödinger 方程式如下：

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2.1)$$

$\vec{k}$  是波向量。如上所述在塊材中所考慮的是具有週期性的原子排列，因此電子在塊材中所感受到的位能  $U(\vec{r})$  也是有週期性的：

$$U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r}) \quad (2.2.2)$$

$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  為晶格向量， $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$  是平移向量(translation vector)， $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  都是整數。

$U(\vec{r})$  也可以表達成塊材中所有原子的位能疊加，類似(2.1.3)式：

$$U(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} V(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l) \quad (2.2.3)$$

在(2.2.3)式中，假設一個晶胞中有  $N$  個原子，每顆原子的位置可以表達成

$\vec{R}_n + \vec{\tau}_l$ ， $\vec{R}_n$  是晶格點的位置，而  $\vec{\tau}_l$  則是  $\vec{R}_n$  的晶胞當中相對於  $\vec{R}_n$  的位置向量，

如圖 2.2.3 所示

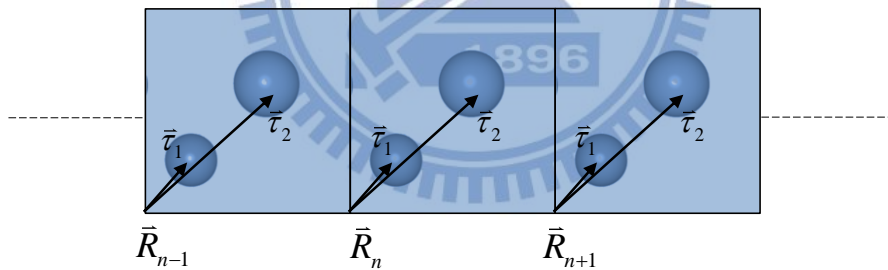


圖 2.2.3 位於  $\vec{R}_n$  的晶胞及晶胞中原子的位置  $\vec{\tau}_l$

若是晶胞中只有一顆原子，則以晶格點  $\vec{R}_n$  位置為原子位置，不須定義  $\vec{\tau}_l$ 。

### 波函數展開

首先我們必須要知道如何表達單電子在一個晶胞中的行為，因此我們使用

$W_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_n)$ ，Wannier function，用來描述單電子在位於  $\vec{R}_n$  的晶胞當中的行為。

以 LCAO (linear combination of atomic orbitals) method 來展開  $W_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_n)$ ：

$$W_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{l=1}^N \sum_{\alpha} C_{l\alpha}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tau}_l} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l) \quad (2.2.4)$$

透過每個晶胞的 Wannier function 我們可以描述電子在塊材中的波函數

$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ，以 Wannier function 展開  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n C'_n(\vec{k}) W_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (2.2.5)$$

由於週期性位能的波函數必須是 Bloch function，因此可將  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  表達成下面的形式：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2.6)$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$  是一個週期函數： $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ，反映了週期性位能的性質。

由(2.2.6)式，我們可以推得(2.2.5)式中的係數  $C'_n(\vec{k})$  為  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ ，因此波函數可以被改寫成下面形式： $(N'$ 為晶胞的數目)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N \sum_{\alpha} C_{l\alpha}(\vec{k}) \phi_{l\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2.7)$$

$$\phi_{l\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{\tau}_l)} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l) \quad (2.2.8)$$

$\phi_{l\alpha, \vec{k}}(\vec{r})$  為 Bloch sum， $\{\phi_{l\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) \mid l=1, \dots, N; \alpha = s, p_x, p_y, p_z, \dots\}$  具有正交性：

$$\begin{aligned} \int \phi_{j\beta, \vec{k}}^*(\vec{r}) \phi_{l\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} &= \frac{1}{N'} \sum_{n'} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{\tau}_l - \vec{R}_{n'} - \vec{\tau}_j)} \int \phi_{\beta}^*(\vec{r} - \vec{R}_{n'} - \vec{\tau}_j) \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N'} \sum_{n'} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{\tau}_l - \vec{R}_{n'} - \vec{\tau}_j)} \delta_{n'n} \delta_{ll'} \delta_{\beta\alpha} = \delta_{ll'} \delta_{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

因此我們以  $\{\phi_{l\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) \mid l=1, \dots, N; \alpha = s, p_x, p_y, p_z, \dots\}$  為基底展開波函數。

## Hamiltonian 矩陣元

將展開之後的波函數帶入 Schrödinger 方程式，

$$H \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{\beta}(\vec{k}) \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{\beta}(\vec{k}) \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2.10)$$

等式兩邊都乘以  $\phi_{I\alpha}^*(\vec{r})$  並對所在的空間積分，

$$\sum_{J=1}^N \sum_{\beta} H_{I\alpha, J\beta} C_{J\beta}(\vec{k}) = E(\vec{k}) \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.2.11)$$

$$H_{I\alpha, J\beta} = \int \phi_{I\alpha, \vec{k}}^*(\vec{r}) H \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.12)$$

(2.2.11) 式是一個解 eigenvalue 的問題。

類似 2.1.1 的討論，首先看 Hamiltonian 作用於  $\phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r})$ ，

$$\begin{aligned} H \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) &= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{n'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{n'} + \vec{\tau}_J)} \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \phi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{n'} - \vec{\tau}_J) \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

將位能分成兩個部分：

(1) 位於  $\vec{R}_n + \vec{\tau}_J$  的原子所貢獻的位能  $V(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_J)$

(2) 其它原子貢獻的位能  $\Delta U$

因此可將(2.2.13)式改寫為

$$H \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\beta} \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}) \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2.14)$$

將(2.2.14)式帶入 Hamiltonian 的矩陣元(2.2.12)式可得

$$H_{I\alpha, J\beta} = \varepsilon_{\alpha} \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + \int \phi_{I\alpha, \vec{k}}^*(\vec{r}) \Delta U \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.15)$$

$$\int \phi_{I\alpha, \vec{k}}^*(\vec{r}) \Delta U \phi_{J\beta, \vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{n'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{n'} + \vec{\tau}_J - \vec{R}_n - \vec{\tau}_I)} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_I) \Delta U \phi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{n'} - \vec{\tau}_J) d\vec{r} \quad (2.2.16)$$

如同 2.1.1 的討論，

當  $\bar{R}_n + \bar{\tau}_I = \bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J$  ( $n = n' \& I = J$ ) ,

$\int \phi_\alpha^*(\bar{r} - \bar{R}_n - \bar{\tau}_I) \Delta U \phi_\beta(\bar{r} - \bar{R}_{n'} - \bar{\tau}_J) d\bar{r}$  為 crystal field integral , 則

$$\int \phi_{I\alpha, \bar{k}}^*(\bar{r}) \Delta U \phi_{J\beta, \bar{k}}(\bar{r}) d\bar{r} = C_\Sigma \delta_{\alpha\beta} \quad (2.2.17)$$

當  $\bar{R}_n + \bar{\tau}_I \neq \bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J$  ( $n \neq n'$  or  $I \neq J$ ) ,

$\int \phi_\alpha^*(\bar{r} - \bar{R}_n - \bar{\tau}_I) \Delta U \phi_\beta(\bar{r} - \bar{R}_{n'} - \bar{\tau}_J) d\bar{r}$  為 two center integral , 則

$$\int \phi_{I\alpha, \bar{k}}^*(\bar{r}) \Delta U \phi_{J\beta, \bar{k}}(\bar{r}) d\bar{r} = \sum_{n'} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J - \bar{R}_n - \bar{\tau}_I)} t_{\alpha\beta}(\bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J - \bar{R}_n - \bar{\tau}_I) \quad (2.2.18)$$

$$t_{\alpha\beta}(\bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J - \bar{R}_n - \bar{\tau}_I) = \int \phi_\alpha^*(\bar{r}) \Delta U \phi_\beta(\bar{r} - (\bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J - \bar{R}_n - \bar{\tau}_I)) d\bar{r} \quad (2.2.19)$$

由(2.2.17)式及(2.2.18)式可將 Hamiltonian 的矩陣元(2.2.15)式改寫為

$$H_{I\alpha, J\beta} = (\varepsilon_\alpha + C_\Sigma) \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n'} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J)} t_{\alpha\beta}(\bar{R}_{n'} + \bar{\tau}_J) \quad (2.2.20)$$

定義符號  $\bar{R}_{m'} = \bar{R}_{n'} - \bar{R}_n$  ,  $\bar{\tau}_{IJ} = \bar{\tau}_J - \bar{\tau}_I$

(2.2.20)式第一項為對角線項，是電子位於原子軌域上的能量(on-site energy)，第二項是非對角線項，代表不同原子之間的交互作用(hopping term)。若是只考慮第一近鄰原子的交互作用，(2.2.20)式可以寫成

$$H_{I\alpha, J\beta} = (\varepsilon_\alpha + C_\Sigma) \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n' | \bar{R}_{m'} + \bar{\tau}_{IJ} \in NN_1} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_{m'} + \bar{\tau}_{IJ})} t_{\alpha\beta}(\bar{R}_{m'} + \bar{\tau}_{IJ}) \quad (2.2.21)$$

將(2.2.21)式的矩陣形式帶入(2.2.11)式的特徵方程式之後，就可以使用數方法解出特徵向量(波函數)與特徵值(能量)。下圖我們以面心立方晶格空間的原始晶胞計算 Si 的能帶，基底為  $sp^3d^5s^*$ ，考慮自旋-軌域耦合，所使用的緊束縛參數請參閱附錄 B：

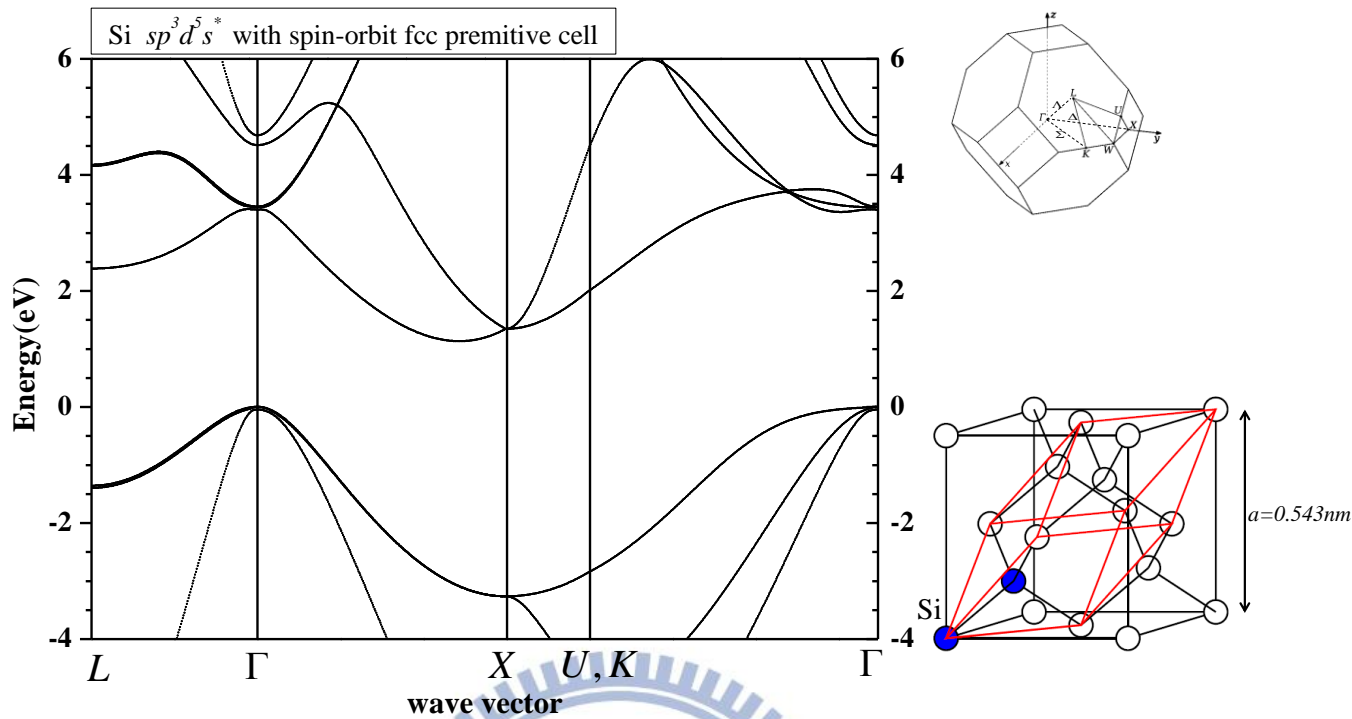


圖 2.2.4 Si 的能帶，基底為  $sp^3d^5s^*$  考慮自旋-軌域耦合。  
參數請參閱附錄 B。

和文獻[7]的計算結果，圖 2.2.5，做比較可得到一致的結果

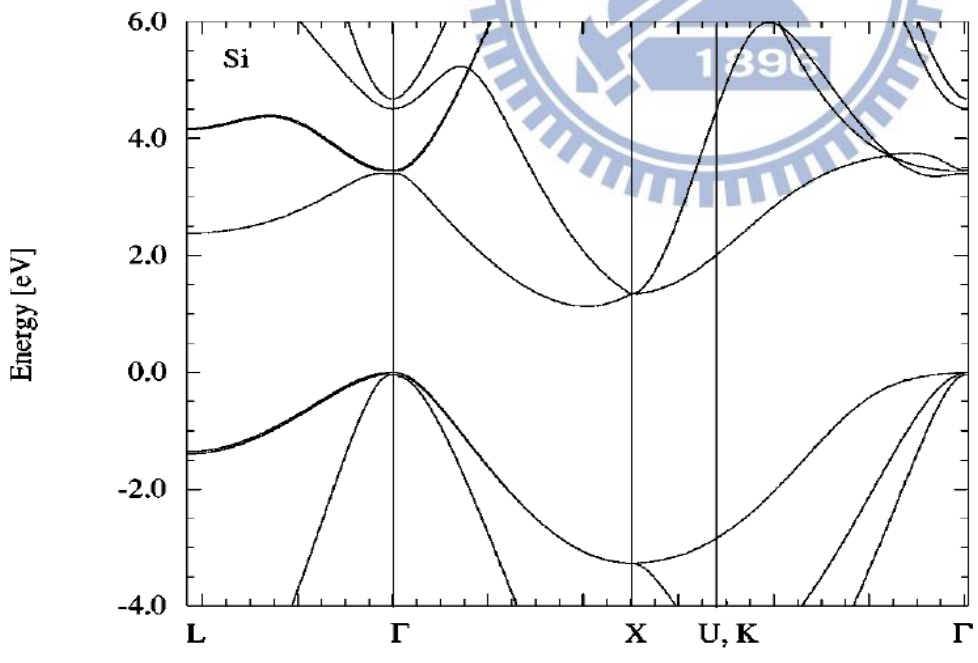


圖 2.2.5 文獻[7] Timothy B. Boykin 的計算結果，  
參數請參閱附錄 B。



## 2.3 Supercell 塊材計算

### 晶格(lattice)與原始晶胞(primitive cell)

晶體是由一個原子或原子群以週期排列而建立，理想的晶體是由無限且相同的原子群重複堆積而成的，這些原子或原子群稱為基元(basis)，我們可將基元視為一個點(lattice point)，而這些點的集合稱為晶格(lattice)。

三維的晶格可以由三個基本平移向量(fundamental translation vector)

$\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$  定義而成。晶格點的位置  $\bar{R}_n$  為  $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$  的線性組合：

$$\bar{R}_n = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

$\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$  所構成的平行六面體稱為此晶格空間的原始晶胞(primitive cell)，

晶格點的位置  $\bar{R}_n$  即為這些原始晶胞的位置。

以面心結構(fcc)為例：

$$\bar{a}_1 = a/2(1,1,0) \quad \bar{a}_2 = a/2(1,0,1) \quad \bar{a}_3 = a/2(0,1,1)$$

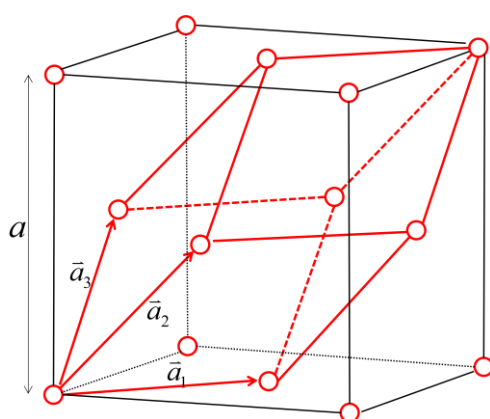


圖 2.3.1 面心立方晶格結構

由上面的敘述我們可以知道，要描述一個晶體結構只需要兩個資訊：

(1) 晶格空間( $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$ )

(2) 晶格點的基元

為了計算上的方便，我們通常選取晶格空間當中的原始晶胞作為晶體的最小單位，因為原始晶胞當中所含的原子數最少。

以 zincblende 結構為例：

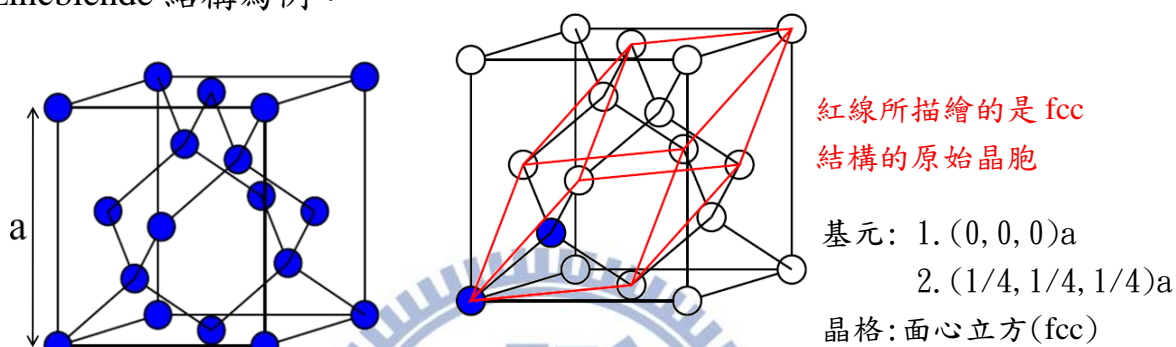


圖 2.3.2 以面心立方晶格空間描述 zincblende 晶體結構。

然而，當我們要在原本的晶體當中加入雜質時，需要考慮到雜質在晶體當中的濃度，此時就必須使用包含更多原子的晶胞，這種較大的晶胞稱做 supercell。

我們選定以某個晶格空間來描述我們的晶體結構，此晶格空間可由基本平移向量 $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$ 所定義，而原始晶胞是由 $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$ 所形成的平行六面體，如下圖：

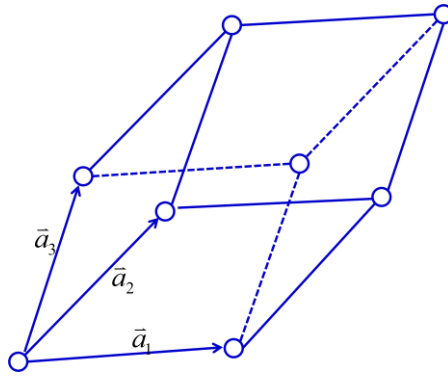


圖 2.3.3 由基本平移向量所形成的六面體為原始晶胞。

原始晶胞位置即晶格點的位置  $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$

若是我們將構成原始晶胞的  $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$  分別放大整數倍，

$$\vec{a}_1 \rightarrow \vec{a}'_1 = s_1\vec{a}_1 \quad s_1 \in \mathbb{N}$$

$$\vec{a}_2 \rightarrow \vec{a}'_2 = s_2\vec{a}_2 \quad s_2 \in \mathbb{N}$$

$$\vec{a}_3 \rightarrow \vec{a}'_3 = s_3\vec{a}_3 \quad s_3 \in \mathbb{N}$$

由這組  $\vec{a}'_1$ 、 $\vec{a}'_2$ 、 $\vec{a}'_3$  所形成的平行六面體即為 supercell，晶胞位置為

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}'_1 + n_2\vec{a}'_2 + n_3\vec{a}'_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

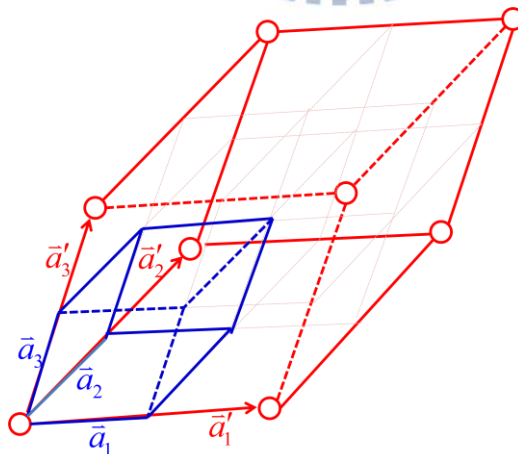


圖 2.3.4 將基本平移向量放大之後所形成的六面體為 supercell。

以 zincblende 結構為例：

Fcc 晶格空間， $\bar{a}_1 = a/2(1,1,0)$     $\bar{a}_2 = a/2(1,0,1)$     $\bar{a}_3 = a/2(0,1,1)$

基元：  $(0, 0, 0)a$ 、 $(1/4, 1/4, 1/4)a$

原始晶胞如下圖

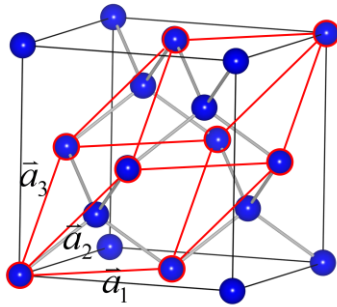


圖 2.3.5 以 fcc 描述 zincblende 結構  
紅線所描繪的是由基本平移向量所形成的  
的原始晶胞。

若是我們將基本平移向量放大兩倍， $\bar{a}'_1 = 2\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}'_2 = 2\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}'_3 = 2\bar{a}_3$

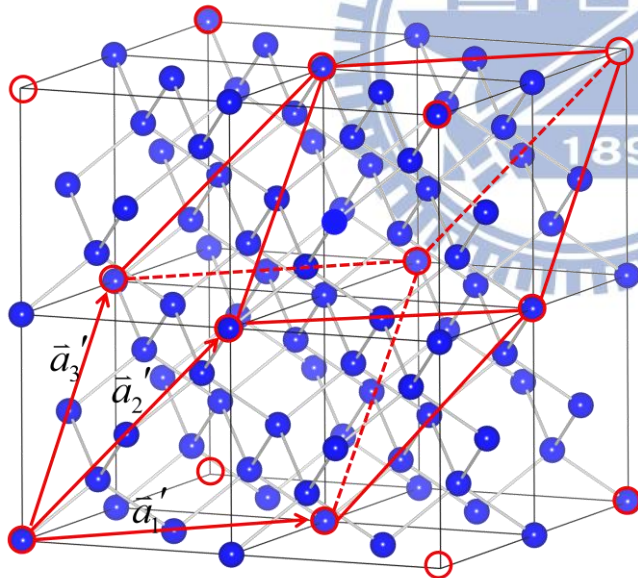


圖 2.3.6 將基本平移向量放大  
兩倍之後所得到的  $(2 \times 2 \times 2)a$   
supercell，紅線所描繪的是  
supercell。

以 wurtzite 結構為例：

Hexagonal 晶格空間， $\bar{a}_1 = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$   $\bar{a}_2 = a(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$   $\bar{a}_3 = c(0, 0, 1)$

基元： $(0, 0, 0)$   $(0, 0, uc)$   $(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2})$   $(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2} + uc)$   $u=0.375$

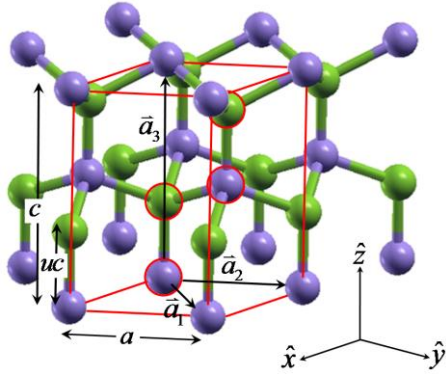


圖 2.3.7 以 Hexagonal 晶格空間描述 wurtzite 結構，紅線所描繪的是由基本平移向量所形成的原始晶胞。  
比例常數  $u=0.375$

將基本平移向量放大如下， $\bar{a}'_1 = 2\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}'_2 = 2\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}'_3 = \bar{a}_3$

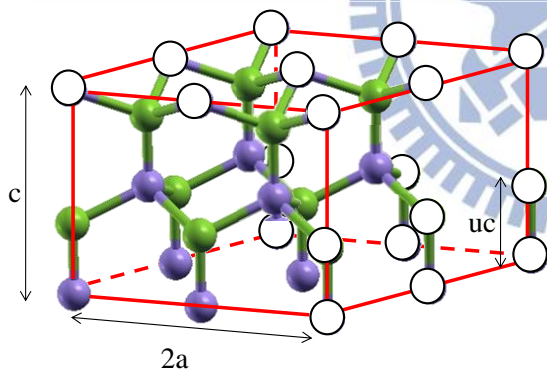
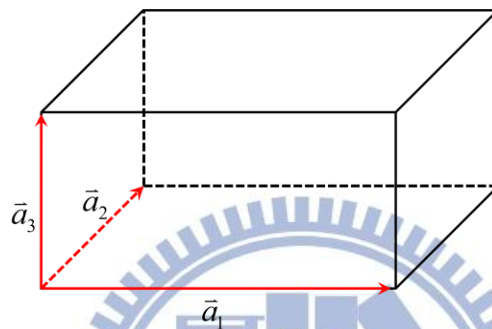


圖 2.3.8  $(2 \times 2 \times 1)a$  supercell，紅線所描繪的是 supercell。

晶格空間的選擇並不唯一，同樣的晶體結構我們可以使用不同的晶格空間與基元來描述。不同的晶格空間，其晶胞的大小形狀也會不同。一般而言，在三維空間的  $x, y, z$  方向具有週期性的晶體結構，我們都可以使用如下的晶格空間來描述：

$$\bar{a}_1 = T_1 \hat{x} \quad \bar{a}_2 = T_2 \hat{y} \quad \bar{a}_3 = T_3 \hat{z}$$



$T_1, T_2, T_3$  分別為  $x, y, z$  方向的週期，如果  $T_1 = T_2 = T_3 = a$ ，即為 simple cubic (SC) 晶格空間。想像我們以一個適當大小的盒子，在這盒子當中放入一些固定位置的原子，並使無窮多個這個盒子在空間當中週期排列。以 zincblende 結構為例：

SC 晶格空間， $\bar{a}_1 = a(1,0,0)$ 、 $\bar{a}_2 = a(0,1,0)$ 、 $\bar{a}_3 = a(0,0,1)$

$$\begin{aligned} \text{基元：} & a(0,0,0) & a\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) & a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) & a\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) & a\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ & a\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) & a\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) & a\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) & & \end{aligned}$$

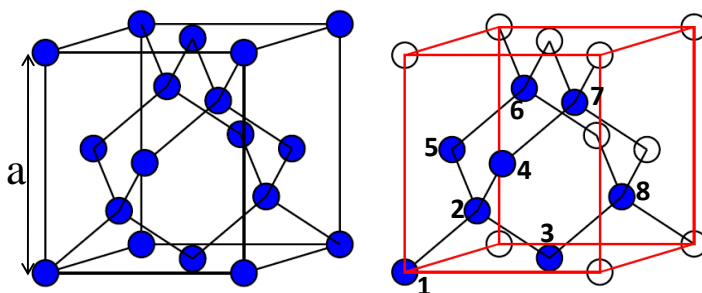


圖 2.3.9 以簡單立方晶格空間描述 zincblende 晶體結構。

紅線所描繪的是  
SC 晶格空間的原始晶胞

將基本平移向量放大兩倍， $\bar{a}'_1 = 2\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}'_2 = 2\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}'_3 = 2\bar{a}_3$

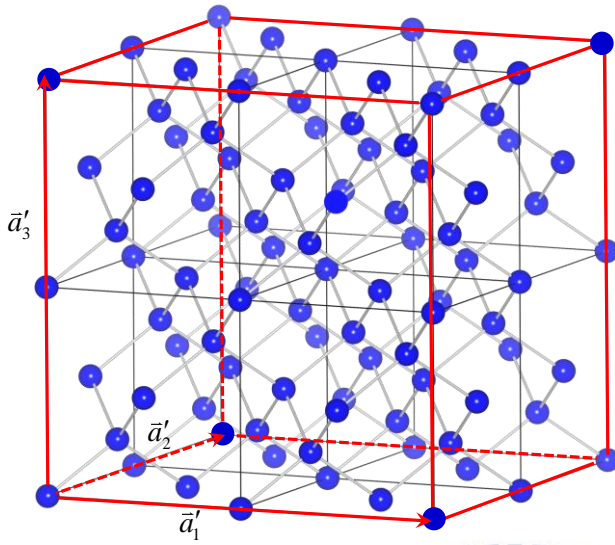


圖 2.3.10 將基本平移向量放大兩倍之後所得到的(2x2x2)a supercell，紅線所描繪的是 supercell。

### 鄰近原子及其相對位置

在使用緊束縛(Tight-binding)模型時，最重要的資訊之一就是每個原子的鄰近原子及其相對位置。在緊束縛(Tight-binding)理論當中我們所使用的基底為 Bloch sum，

$$\phi_{l\alpha,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_n + \vec{\tau}_l)} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l) \quad (2.3.1)$$

其中  $\vec{R}_n + \vec{\tau}_l$  是代表每個原子的位置向量， $\vec{R}_n$  和  $\vec{\tau}_l$  的意義分別如下：

(假設我們的晶格空間由  $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$  所形成，我們選取的晶胞為  $\bar{a}'_1 = s_1\bar{a}_1$ 、

$\bar{a}'_2 = s_2\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}'_3 = s_3\bar{a}_3$ )

(1)  $\vec{R}_n$  是晶胞的位置向量

$$\vec{R}_n = n_1\bar{a}'_1 + n_2\bar{a}'_2 + n_3\bar{a}'_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

(2)  $\vec{\tau}_I$  是晶胞當中每個原子相對於  $\vec{R}_n$  的位置向量

$$\vec{\tau}_I = m_1 \vec{a}'_1 + m_2 \vec{a}'_2 + m_3 \vec{a}'_3 \quad m_1, m_2, m_3 \in [0,1)$$

考慮 Tight-binding 的 Hamiltonian 矩陣元素如下：

$$H_{I\alpha, J\beta}(\vec{k}) = (\varepsilon_\alpha + C_\Sigma) \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ})} t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ}) \quad (2.3.2)$$

考慮第一近鄰：

$$H_{I\alpha, J\beta}(\vec{k}) = (\varepsilon_\alpha + C_\Sigma) \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n' | \vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ} \in NN_1} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ})} t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ}) \quad (2.3.3)$$

$$\vec{R}_{0n'} = \vec{R}_{n'} - \vec{R}_0$$

$$\vec{\tau}_{IJ} = \vec{\tau}_J - \vec{\tau}_I$$

在這裡我們是以位於原點  $\vec{R}_0(0,0,0)$  的晶胞為基準，尋找晶胞中原子位置  $\vec{\tau}_I$  的鄰近原子位置  $\vec{\tau}_J$ ， $\vec{\tau}_J$  是在  $\vec{R}_{n'}$  晶胞當中原子的位置。 $NN_1$  是第一近鄰原子相對位置向量所形成的集合，定義如下： $NN_1 = \{\vec{d} \mid |\vec{d}| = d_1\}$ ，其中  $d_1$  是第一近鄰原子之間的距離。

$\vec{\tau}_I$  和  $\vec{\tau}_J$  的鄰近關係可分為兩種：

(1) **同一晶胞**： $\vec{R}_{0n'} = \vec{0}$ ， $\vec{\tau}_I$  和  $\vec{\tau}_J$  是在同一個晶胞當中有鄰近關係。

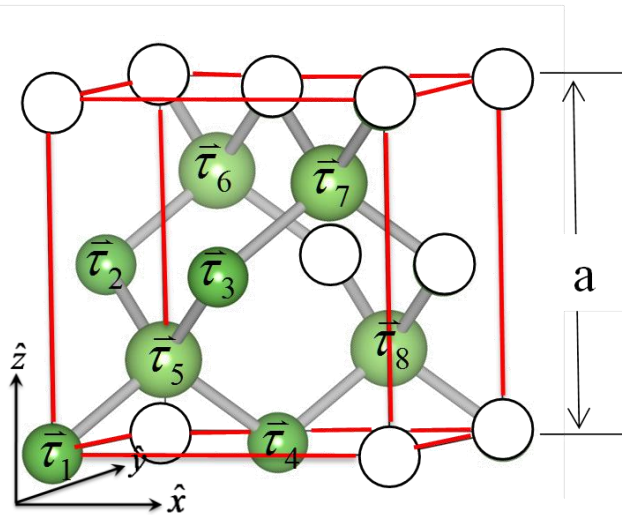
(2) **不同一晶胞**： $\vec{R}_{0n'} \neq \vec{0}$ ，透過  $\vec{R}_{0n'}$  將  $\vec{\tau}_J$  平移到其他的晶胞當中，才能得到  $\vec{\tau}_J$  和  $\vec{\tau}_I$  的鄰近關係。

下面我們以 zincblende 結構為範例：



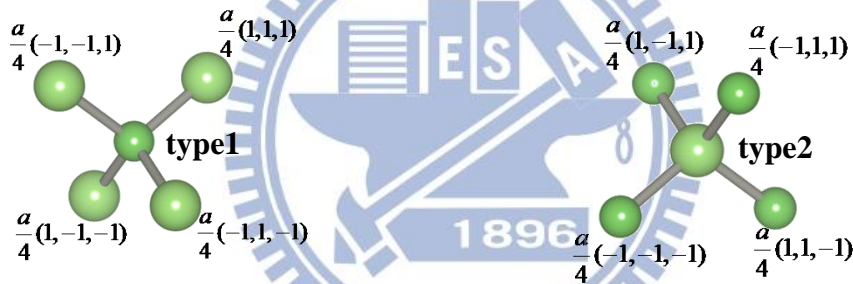
晶胞當中原子位置：

- $\bar{\tau}_1 a(0,0,0)$
- $\bar{\tau}_2 a(0,0.5,0.5)$
- $\bar{\tau}_3 a(0.5,0,0.5)$
- $\bar{\tau}_4 a(0.5,0.5,0)$
- $\bar{\tau}_5 a(0.25,0.25,0.25)$
- $\bar{\tau}_6 a(0.25,0.75,0.75)$
- $\bar{\tau}_7 a(0.75,0.25,0.75)$
- $\bar{\tau}_8 a(0.75,0.75,0.25)$



在程式當中我們會給定(輸入檔)近鄰原子相對位置向量，zincblende 結構

的近鄰原子有下面兩種情形，



鄰近原子相對位置向量：

$$\frac{a}{4}(1,1,1) \text{、} \frac{a}{4}(-1,-1,1)$$

$$\frac{a}{4}(-1,1,-1) \text{、} \frac{a}{4}(1,-1,-1)$$

鄰近原子相對位置向量：

$$\frac{a}{4}(-1,1,1) \text{、} \frac{a}{4}(1,-1,1)$$

$$\frac{a}{4}(1,1,-1) \text{、} \frac{a}{4}(-1,-1,-1)$$

有了鄰近原子相對位置向量之後，對晶胞當中任意原子位置  $\bar{\tau}_i$ ，可以得到

其鄰近原子位置。讓我們來看  $\bar{R}_0(0,0,0)$  晶胞當中  $\bar{\tau}_1(0,0,0)$  位置的原子，其四

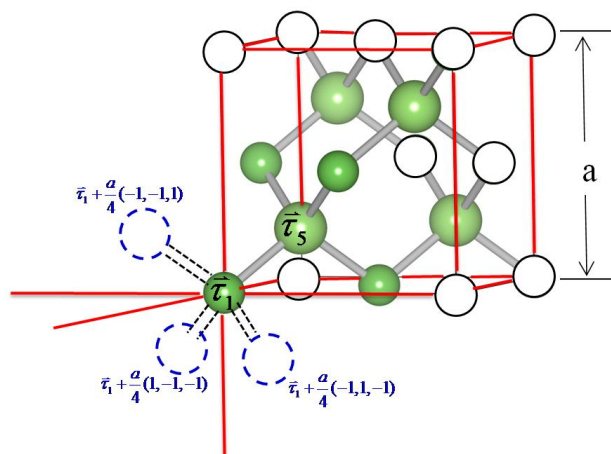
個鄰近原子的位置(type1)為，

$$\bar{\tau}_1 + \frac{a}{4}(1,1,1) \text{、} \bar{\tau}_1 + \frac{a}{4}(-1,-1,1)$$

$$\bar{\tau}_1 + \frac{a}{4}(-1,1,-1) \text{、} \bar{\tau}_1 + \frac{a}{4}(1,-1,-1)$$

這四個鄰近原子只有  $\bar{\tau}_1 + \frac{a}{4}(1,1,1)$  是位在  $\bar{R}_0$  晶胞當中，且  $\bar{\tau}_1 + \frac{a}{4}(1,1,1) = \bar{\tau}_5$ ，剩

下三個鄰近原子都是位在其他晶胞當中，如下圖所示，



根據我們上述的理論，(2.3.3)式，我們必須知道這些不在  $\bar{R}_0$  晶胞當中的鄰近原子，在其所屬的  $\bar{R}_{n'}$  晶胞當中與  $\bar{R}_{n'}$  的相對位置  $\bar{\tau}_j$  為何？首先要找到這些鄰近原子所屬的晶胞位置  $\bar{R}_{n'}$ 。這些鄰近晶胞與  $\bar{R}_0$  晶胞之相對位置如下：

$$\bar{R}_{0n'} = \bar{R}_n = n'_1 \bar{a}'_1 + n'_2 \bar{a}'_2 + n'_3 \bar{a}'_3 \quad n'_1, n'_2, n'_3 \in \{-1, 0, 1\}$$

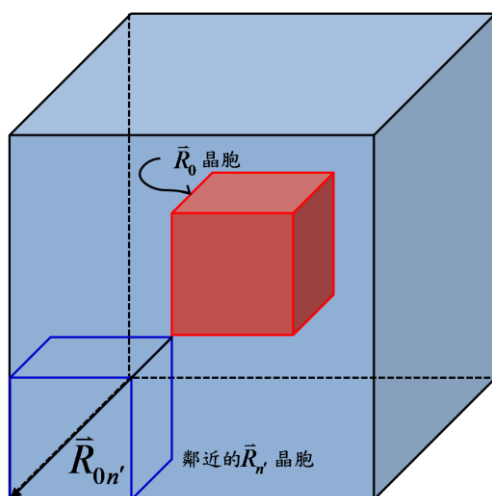


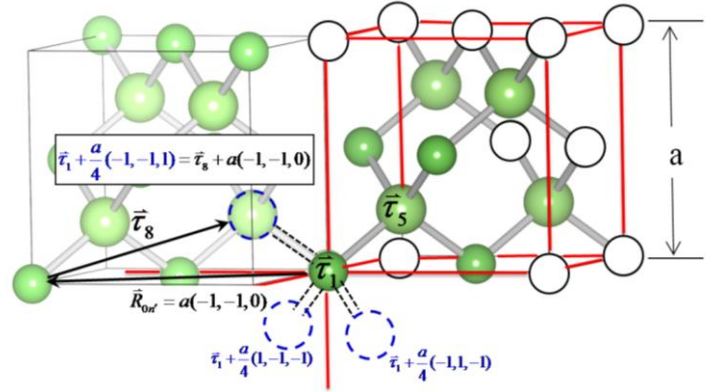
圖 2.3.11 為了尋找鄰近原子我們搜尋的範圍包含了所有鄰近晶胞。

找到這些鄰近原子所屬的晶胞位置  $\vec{R}_{n'}$  之後，可將鄰近原子的絕對位置表

達成  $\vec{r}_J + \vec{R}_{0n'}$ ，

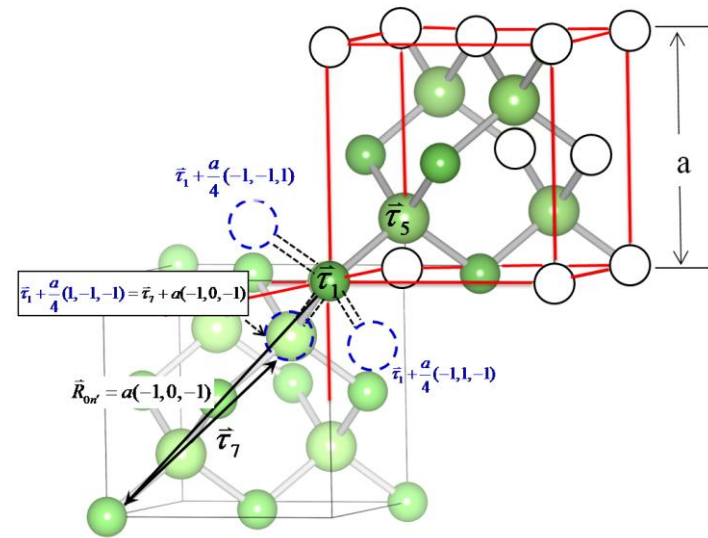
$$\vec{r}_1 + \frac{a}{4}(-1, -1, 1) = \vec{r}_8 + a(-1, -1, 0)$$

$$\vec{R}_{0n'} = a(-1, -1, 0) \quad \vec{r}_J = \vec{r}_8$$



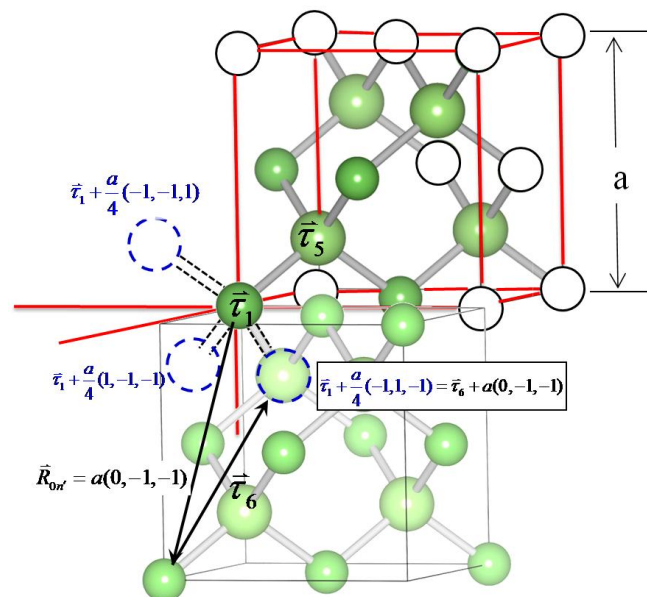
$$\vec{r}_1 + \frac{a}{4}(1, -1, -1) = \vec{r}_7 + a(-1, 0, -1)$$

$$\vec{R}_{0n'} = a(-1, 0, -1) \quad \vec{r}_J = \vec{r}_7$$



$$\vec{r}_1 + \frac{a}{4}(-1, 1, -1) = \vec{r}_6 + a(0, -1, -1)$$

$$\vec{R}_{0n'} = a(0, -1, -1) \quad \vec{r}_J = \vec{r}_6$$



用同樣的方式我們可以找到  $\bar{R}_0$  晶胞內任意  $\bar{\tau}_i$  原子的鄰近原子，並且將這些鄰近原子都表達成  $\bar{\tau}_j + \bar{R}_{0n'}$  的形式，如此我們說  $\bar{\tau}_j$  原子為  $\bar{\tau}_i$  原子的鄰近原子。

我們將每個  $\bar{\tau}_i$  原子的鄰近原子表列如下：

| $\bar{\tau}_i \backslash \bar{\tau}_j + \bar{R}_{0n'}$ |                | 第一近鄰原子位置 $\bar{\tau}_j + \bar{R}_{0n'}$ |                             |                             |                        |
|--|----------------|---|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
|  |                | $\frac{a}{4}(1,1,1)$                    | $\frac{a}{4}(-1,-1,1)$      | $\frac{a}{4}(-1,1,-1)$      | $\frac{a}{4}(1,-1,-1)$ |
| $\bar{\tau}_1$   | $\bar{\tau}_5$ | $\bar{\tau}_8 + a(-1,-1,0)$             | $\bar{\tau}_6 + a(0,-1,-1)$ | $\bar{\tau}_7 + a(-1,0,-1)$ |                        |
| $\bar{\tau}_2$   | $\bar{\tau}_6$ | $\bar{\tau}_7 + a(-1,0,0)$              | $\bar{\tau}_5$              | $\bar{\tau}_8 + a(-1,0,0)$  |                        |
| $\bar{\tau}_3$   | $\bar{\tau}_7$ | $\bar{\tau}_6 + a(0,-1,0)$              | $\bar{\tau}_8 + a(0,-1,0)$  | $\bar{\tau}_5$              |                        |
| $\bar{\tau}_4$   | $\bar{\tau}_8$ | $\bar{\tau}_5$                          | $\bar{\tau}_7 + a(0,0,-1)$  | $\bar{\tau}_6 + a(0,0,-1)$  |                        |

| $\bar{\tau}_i \backslash \bar{\tau}_j + \bar{R}_{0n'}$ |                           | 第一近鄰原子位置 $\bar{\tau}_j + \bar{R}_{0n'}$ |                           |                       |                         |
|--|---------------------------|---|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
|  |                           | $\frac{a}{4}(-1,1,1)$                   | $\frac{a}{4}(1,-1,1)$     | $\frac{a}{4}(1,1,-1)$ | $\frac{a}{4}(-1,-1,-1)$ |
| $\bar{\tau}_5$   | $\bar{\tau}_3$            | $\bar{\tau}_2$                          | $\bar{\tau}_4$            | $\bar{\tau}_1$        |                         |
| $\bar{\tau}_6$   | $\bar{\tau}_4 + a(0,0,1)$ | $\bar{\tau}_1 + a(0,1,1)$               | $\bar{\tau}_3 + a(0,1,0)$ | $\bar{\tau}_2$        |                         |
| $\bar{\tau}_7$   | $\bar{\tau}_1 + a(1,0,1)$ | $\bar{\tau}_4 + a(0,0,1)$               | $\bar{\tau}_2 + a(1,0,0)$ | $\bar{\tau}_3$        |                         |
| $\bar{\tau}_8$   | $\bar{\tau}_3 + a(0,1,0)$ | $\bar{\tau}_2 + a(1,0,0)$               | $\bar{\tau}_1 + a(1,1,0)$ | $\bar{\tau}_4$        |                         |

我們和文獻上的結果比對，以驗證我們計算方法的正確性，以 sc 晶格空間， $(2 \times 2 \times 2)a$  supercell 計算 GaAs 能帶結構，使用  $sp^3s^*$  基底不考慮自旋。我們用來比對的文獻為 E. P. O'Reilly 於 2002 年發表於 Semicond. Sci. Technol 的文章[8]，所使用的緊束縛參數請參閱附錄 B，以下是比對的結果：

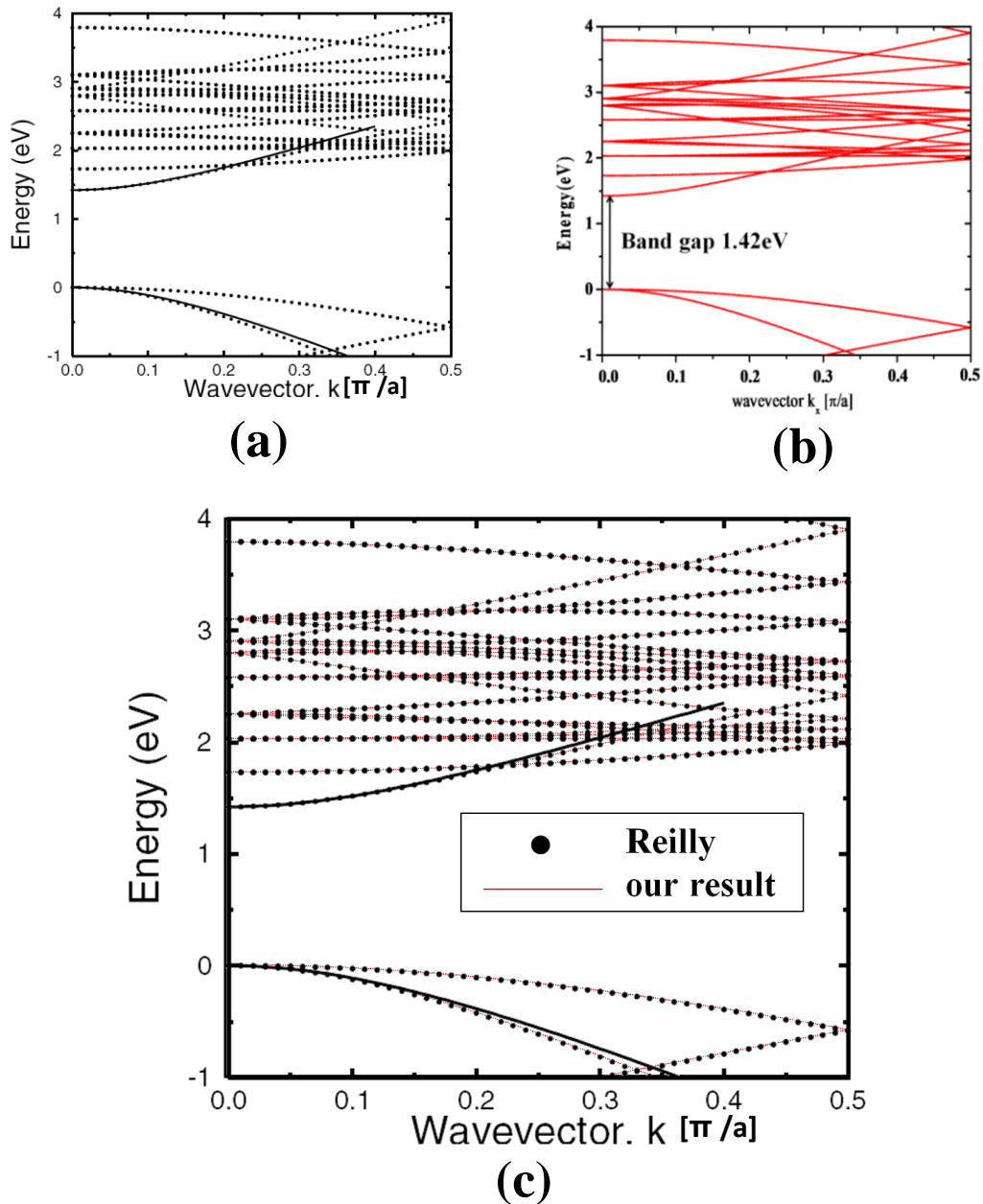


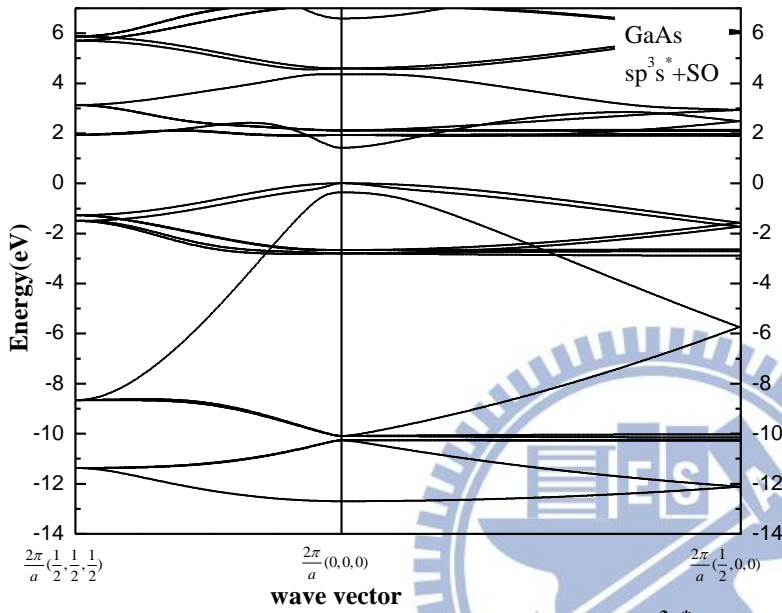
圖 2.3.12  $(2 \times 2 \times 2)$  a supercell 計算 GaAs 能帶結構，使用  $sp^3s^*$  基底不考慮自旋 (a) E. P. O'Reilly *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 870 2002 (b) 我們的計算結果 (c) 比對的結果完全一致

下面是我們以 sc 晶格空間計算 GaAs 與 Si 能帶的結果，我們使用的是  $sp^3s^*$  基底考慮自旋。

以 sc 晶格空間描述 Zincblende 結構(參數請參考附錄 B)：

SC 晶格空間 原始晶胞： $\bar{a}_1 = (1,0,0)a$ 、 $\bar{a}_2 = (0,1,0)a$ 、 $\bar{a}_3 = (0,0,1)a$

基元： $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})a$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})a$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})a$   
 $(0,0,0)a$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$



Ga： $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})a$   
 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})a$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})a$   
 As： $(0,0,0)a$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$   
 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$

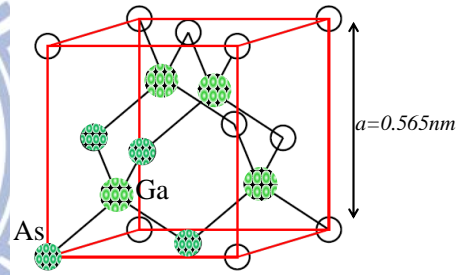


圖 2.3.13 以 sc 原始晶胞描述 GaAs， $sp^3s^*$  考慮自旋軌域耦合的能帶圖

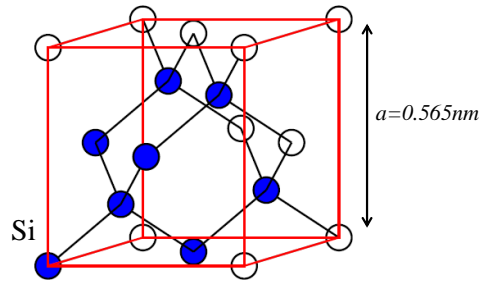
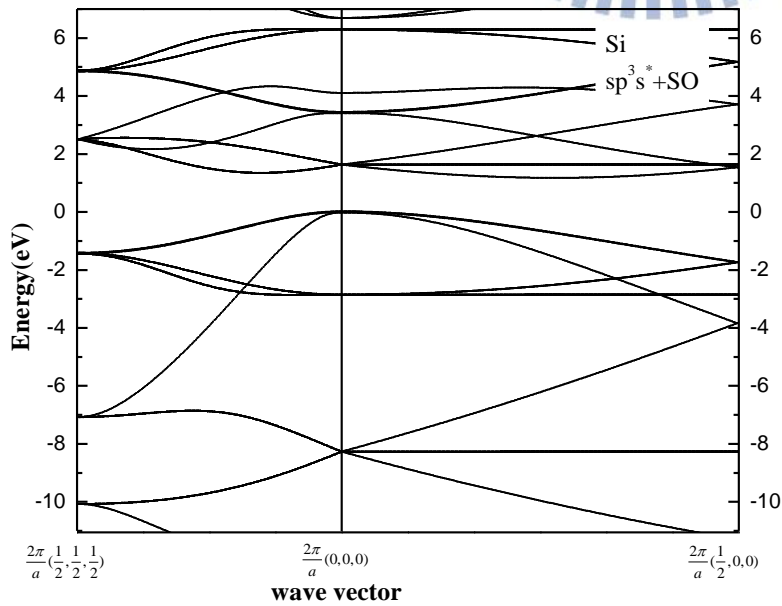


圖 2.3.14 以 sc 原始晶胞描述 Si， $sp^3s^*$  考慮自旋軌域耦合的能帶圖

我們將 sc 晶格空間的原始晶胞放大形成  $(2 \times 2 \times 2)a$  的 supercell :

$$\vec{a}'_1 = (2, 0, 0)a \quad \vec{a}'_2 = (0, 2, 0)a \quad \vec{a}'_3 = (0, 0, 2)a$$

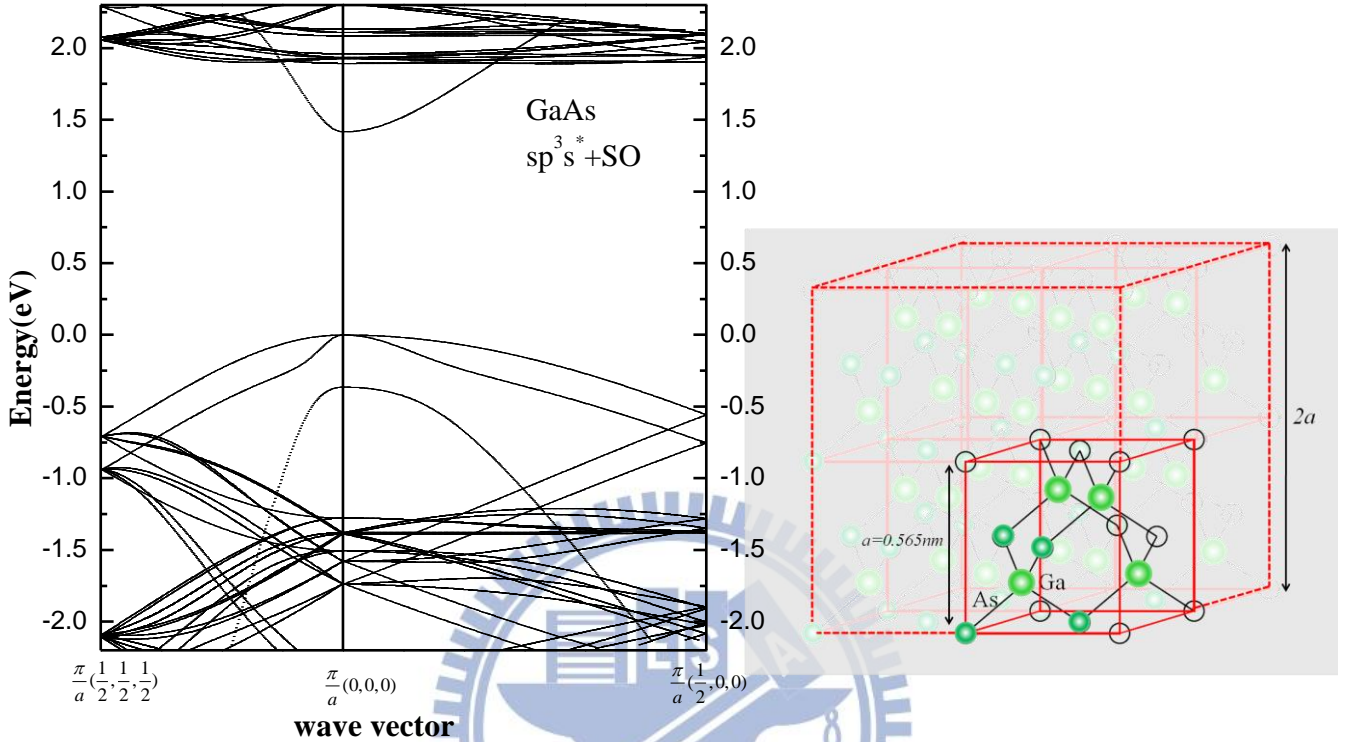


圖 2.3.15  $(2 \times 2 \times 2)a$  sc supercell GaAs 能帶圖

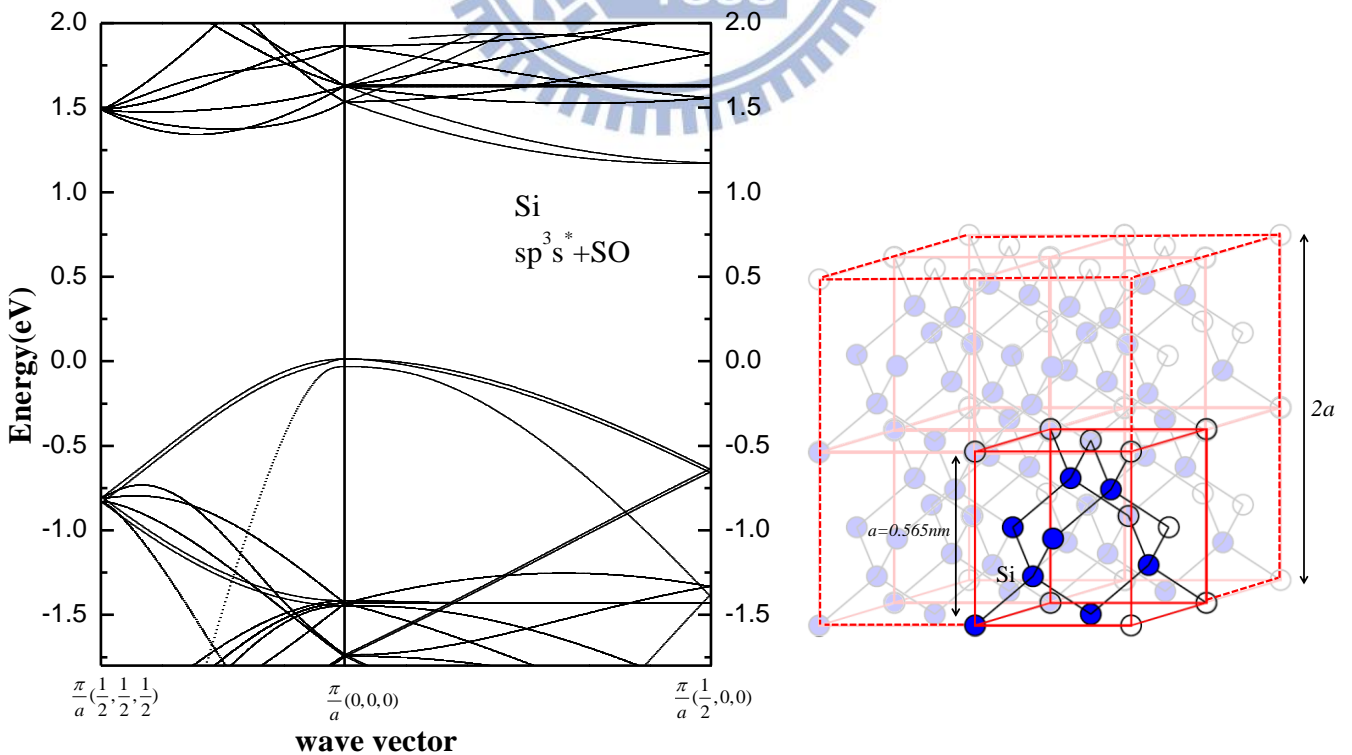


圖 2.3.16  $(2 \times 2 \times 2)a$  sc supercell Si 能帶圖

和第一原理計算的結果比較，考慮 GaAs，使用(1x1x1)a 大小的晶胞，以  $sp^3d^5s^*$  基底來計算，不考慮自旋軌域耦合。

第一原理(1x1x1)a supercell  
GaAs能帶結構

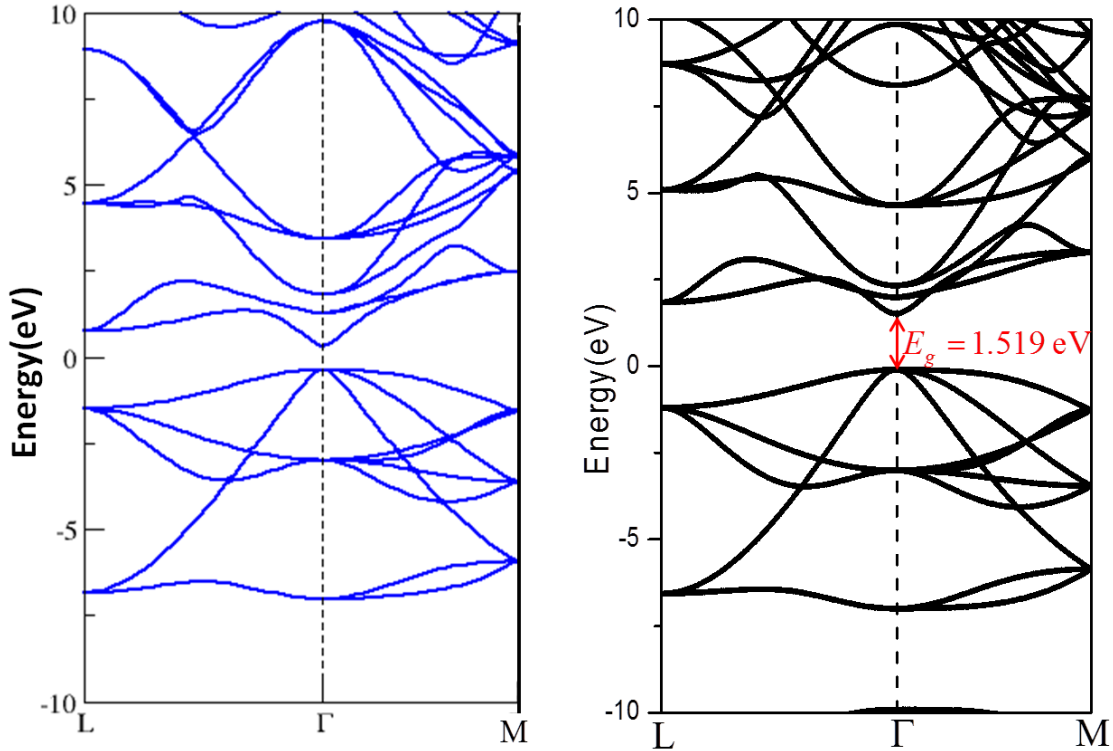


圖 2.3.17 左圖是第一原理計算的結果，右圖是我們以緊束縛型  $sp^3d^5s^*$  基底計算的結果。(參數請參考附錄 B)



## 2.4 考慮自旋軌域交互作用[9]

原子軌域上的電子，會感受到由原子核的正電荷以及其他軌域電子雲的負電荷所造成的中心位能(central potential) $V_C(\vec{r})$ ，因此會產生電場，當電子在電場中移動時會產生一個等效的磁場，這個等效的磁場會和自旋耦合，而產生能量上的變化。我們將自旋軌域交互作用對 Hamiltonian 的貢獻定義為  $H^{so}$ ，其形式如下：

$$H^{so} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_C}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \quad (2.4.1)$$

若是我們考慮中心位能  $V_C(\vec{r})$  只由帶正電荷( $Ze^+$ )的原子核所造成，則上式可改寫如下：

$$H^{so} = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r^3} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \quad (2.4.2)$$

我們考慮自旋軌域交互作用只存在於單一原子之中，不同原子間的自旋軌域交互作用可以忽略。

我們可以使用緊束縛模型的基底將  $H^{so}$  展開。透過(2.4.1)式我們知道  $H^{so}$  正比於  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ，而  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  可進一步寫成下列形式：

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+) \quad (2.4.3)$$

我們必須將原子軌域  $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle, \dots\}$  以  $L_z$  及  $S_z$  的本徵態表示：

$$|\alpha, m_s\rangle = \sum_{l, m_l} |l, m_l, m_s\rangle \langle l, m_l, m_s | \alpha, m_s\rangle \quad \alpha \in \{s, p_x, p_y, p_z, \dots\} \quad (2.4.4)$$

$$\begin{aligned}
|s, \uparrow\rangle &\propto |0, 0, \uparrow\rangle & |s, \downarrow\rangle &\propto |0, 0, \downarrow\rangle \\
|p_x, \uparrow\rangle &\propto \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, -1, \uparrow\rangle - |1, 1, \uparrow\rangle) & |p_x, \downarrow\rangle &\propto \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, -1, \downarrow\rangle - |1, 1, \downarrow\rangle) \\
|p_y, \uparrow\rangle &\propto \frac{i}{\sqrt{2}}(|1, -1, \uparrow\rangle + |1, 1, \uparrow\rangle) & |p_y, \downarrow\rangle &\propto \frac{i}{\sqrt{2}}(|1, -1, \downarrow\rangle + |1, 1, \downarrow\rangle) \\
|p_z, \uparrow\rangle &\propto |1, 0, \uparrow\rangle & |p_z, \downarrow\rangle &\propto |1, 0, \downarrow\rangle
\end{aligned}$$

由於  $d$  軌域所造成的自旋軌域交互作用較微弱，所以我們不考慮。

$H^{SO}$  的矩陣元素可以表達成：

$$\begin{aligned}
H_{I\alpha m_s, J\beta m'_s}^{SO} &= \langle \alpha, m_s | \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3} \bar{L} \cdot \bar{S} | \beta, m'_s \rangle \\
&= \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \sum_{l', m'_l, m'_s} \langle \alpha, m_s | l, m_l, m_s \rangle \langle l', m'_l, m'_s | \beta, m'_s \rangle \langle l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} \bar{L} \cdot \bar{S} | l', m'_l, m'_s \rangle
\end{aligned} \tag{2.4.5}$$

(Note:  $H_{I\alpha m_s, J\beta m'_s}^{SO} = 0$  for  $I \neq J$ )

由(2.4.3)式 我們可得到

$$\begin{aligned}
\bar{L} \cdot \bar{S} | l', m'_l, m'_s \rangle &= L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) | l', m'_l, m'_s \rangle \\
&= \hbar^2 m'_l m'_s | l', m'_l, m'_s \rangle + \frac{\hbar^2}{2} \delta_{m'_s, \frac{1}{2}} \sqrt{(l' - m'_l)(l' + m'_l + 1)} | l', m'_l + 1, m'_s - 1 \rangle \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2} \delta_{m'_s, -\frac{1}{2}} \sqrt{(l' + m'_l)(l' - m'_l + 1)} | l', m'_l - 1, m'_s + 1 \rangle
\end{aligned} \tag{2.4.6}$$

因此

$$\begin{aligned}
\langle l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} \bar{L} \cdot \bar{S} | l', m'_l, m'_s \rangle &= \hbar^2 m'_l m'_s \langle l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} | l', m'_l, m'_s \rangle + \\
&\frac{\hbar^2}{2} \delta_{m'_s, \frac{1}{2}} \sqrt{(l' - m'_l)(l' + m'_l + 1)} \langle l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} | l', m'_l + 1, m'_s - 1 \rangle + \\
&\frac{\hbar^2}{2} \delta_{m'_s, -\frac{1}{2}} \sqrt{(l' + m'_l)(l' - m'_l + 1)} \langle l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} | l', m'_l - 1, m'_s + 1 \rangle
\end{aligned} \tag{2.4.7}$$

而其中

$$\langle l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} | l', m'_l, m'_s \rangle = \frac{1}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)n^3 a_B^3} \delta_{ll'} \tag{2.4.8}$$

將(2.4.7)式和(2.4.8)式帶入(2.4.5)式：

$$\begin{aligned}
H_{l\alpha m_s, l\beta m'_s}^{SO} &= \sum_l \sum_{m_l, m'_l} 2\lambda \langle \alpha, m_s | l, m_l, m_s \rangle \langle l, m'_l, m'_s | \beta, m'_s \rangle (m'_l m'_s \delta_{m_l, m'_l} \delta_{m_s, m'_s} + \\
&\frac{1}{2} \sqrt{(l - m'_l)(l + m'_l + 1)} \delta_{m_l, m'_l + 1} \delta_{m_s, -\frac{1}{2}} \delta_{m'_s, \frac{1}{2}} + \\
&\frac{1}{2} \sqrt{(l + m'_l)(l - m'_l + 1)} \delta_{m_l, m'_l - 1} \delta_{m_s, \frac{1}{2}} \delta_{m'_s, -\frac{1}{2}})
\end{aligned} \tag{2.4.9}$$

$$\text{定義 } \lambda = \frac{Ze^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)n^3 a_B^3}$$

(2.4.9)式為自旋軌域交互作用矩陣元素的完整形式，我們可將矩陣完整

表達如下(晶胞內任意  $\bar{r}_i$  位置的原子 on-site 矩陣之修正)：

$$H_{I,I}^{SO} = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc|cccc} |s \uparrow\rangle & |p_x \uparrow\rangle & |p_y \uparrow\rangle & |p_z \uparrow\rangle & |s \downarrow\rangle & |p_x \downarrow\rangle & |p_y \downarrow\rangle & |p_z \downarrow\rangle \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda \\ 0 & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\lambda \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda & i\lambda & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & i\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\lambda & 0 & -i\lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \end{array}$$

## 第三章

### Supercell 應用：雜質電子結構與奈米線能帶計算

#### 3.1 雜質模型

在上一章我們已經介紹了奈米晶體與塊材的緊束縛模型，接下來我們將探討如何使用緊束縛模型來計算雜質在塊材或奈米晶體中的電子結構。

根據摻雜的方式可將雜質分為間隙式雜質(interstitial impurity)和替代式雜質(substitutional impurity)。間隙式雜質是直接將雜質參雜在材料中原子之間的空隙，替代式雜質則是指以雜質原子取代原本材料當中的某一類原子。我們在此所探討的是替代式雜質。

如果雜質和被取代的原子具有不同的價電子數，又可分為兩類：(1) 施子(donor)，雜質價電子數多於被取代的原子，例如 Ge(四族)取代 GaAs 的 Ga(三族)。(2) 受子(acceptor)，雜質價電子數少於被取代的原子，例如 Ge(四族)取代 GaAs 的 As(五族)。因此電子在材料當中會感受到一個靜電位能  $V'$  的存在，將此位能加入原本系統當中的 Haimltonian 如下，

$$H = H_0 + V' \quad (3.1.1)$$

我們將從此位能的特性開始討論。

### 3.1.1 雜質位能

#### 點電荷模型

假設雜質的位置是在原點，則系統的 Hamiltonian 可以寫成

$$H = H_0 + V_{imp}(\vec{r}) - V(\vec{r}) \quad (3.1.2)$$

$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{l,n} V(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l)$  是未加入雜質的 Hamiltonian， $-V(\vec{r})$  將原本在原點的原子的位能取代掉。

若以庫倫位能來表達  $V$  和  $V_{imp}$  如下，

$$V'(\vec{r}) = V_{imp}(\vec{r}) - V(\vec{r}) = \frac{-(Z_{imp} - Z)e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (3.1.3)$$

$Z_{imp}$  是雜質的原子序， $Z$  是被取代原子的原子序，雜質產生的位能就如同一個帶電粒子一樣，我們稱此為點電荷模型(point charge model)。定義

$Z' = Z_{imp} - Z$ ，因此 Hamiltonian 可以重新表達成， $H = H_0 + V'$

$$V'(\vec{r}) = \frac{-Z'e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (3.1.4)$$

$Z_{imp} > Z$ ，則雜質為施子。 $Z_{imp} < Z$  則雜質為受子。

#### 價電子與內層電子的屏蔽效應[10, 11, 12, 13, 14]

在上面我們假設系統是單電子系統，實際上系統都是多電子的，作用在電子上的位能並不單只是由原子核的正電荷所貢獻，還有原子外層的價電子(valence electron)與內層電子(core electron)，圖 3.1.1。

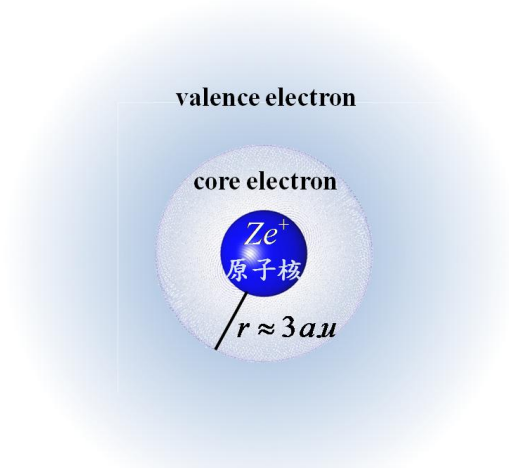


圖 3.1.1 內層電子與價電子示意圖

內層電子的影響範圍非常小，通常只在幾個原子單位(a.u)以內  
( $1a.u \approx 0.53\text{\AA}$ )。

在 zincblende 結構材料中，考慮價電子所產生的屏蔽效應，則位能修正如下：

$$V'(\vec{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi r} A e^{-r\alpha} - \frac{Ze^2}{4\pi r} (1-A)e^{-r\beta} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} e^{-r\gamma}}_{\text{價電子之屏蔽效應}} \quad (3.1.5)$$

(3.1.5)式當中的  $\epsilon$ 、 $A$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  均為材料(host material)之參數，從 J. Bernholc 於 1977 年所發表的論文[15]我們可以找到這些參數，以 GaAs 為例：

|   | $\epsilon$ | $A$   | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ |
|---|------------|-------|----------|---------|----------|
| GaAs  | 12.56      | 1.105 | 0.717    | 0.292   | 0.390    |
| unit of A: $1/\epsilon_0$                               |            |       |          |         |          |
| unit of $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ : $1/\text{bohr}$ |            |       |          |         |          |

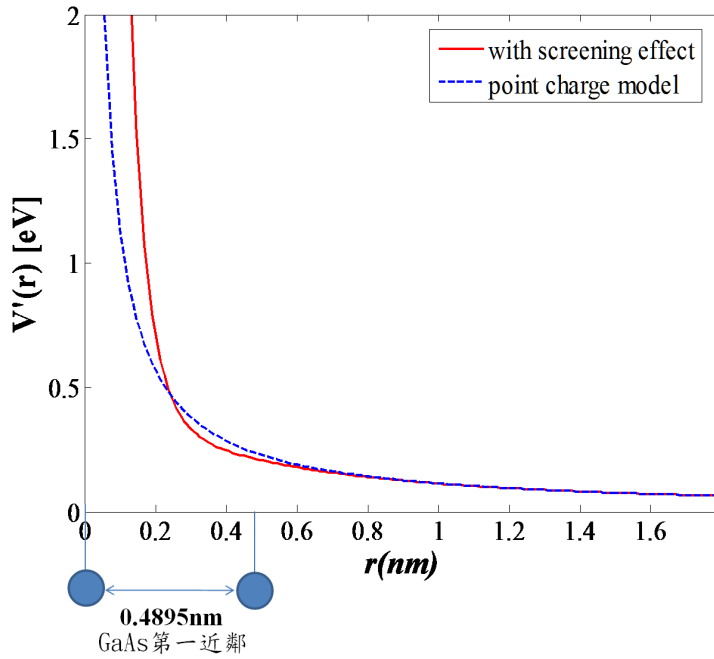


圖 3.1.2 在 GaAs 當中點電荷模型受到屏蔽效應的修正，只有在第一近鄰以內才顯著。實線為考慮價電子屏蔽效應修正的位能 (3.1.5) 式，虛線為不考慮屏蔽效應修正之點電荷位能 (3.1.4) 式。

我們可以注意到在  $r=0$  的位置(雜質的位置) $V'(r)$ 沒有定義。實際上當電子極靠近雜質原子時，雜質原子的內層電荷會產生強烈的屏蔽效應，因此有效電荷數  $Z'$  不再是一個定值而是會隨著  $r$  而變化[11]，圖 3.1.3，也就是說點電荷模型在極靠近雜質原子時並不適用。

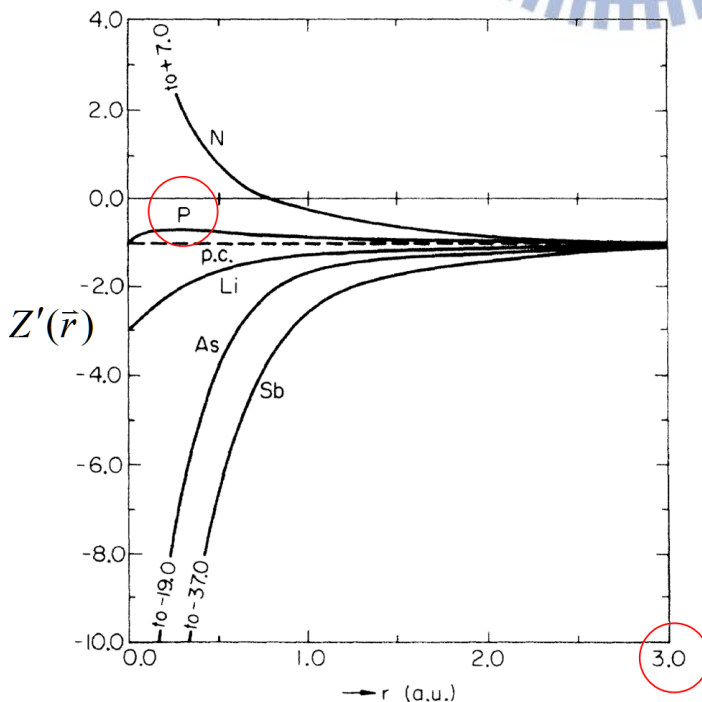


圖 3.1.3

取代形雜質 N, P, Li, As, Sb 在 Si 當中的等效電荷數。

我們觀察到 point charge model 受內層電子屏蔽修正的範圍很小 ( $r < 3$  a. u.)。 [11]

在雜質原子附近的位能修正我們稱之為 central cell correction，通常使用賈位勢法(pseudo potential method)來計算這個範圍的位能[11]。但是在我們所使用的緊束縛模型當中，所考慮的位能是離散的，因此我們只要考慮在雜質原子位置( $r=0$ )上的位能值，不需要考慮實際位能在雜質原子附近的空間分佈，所以我們直接定義位能在  $r=0$  的值為  $V_0$ ，因此完整的雜質位能  $V'(r)$  定義如下，

$$V'(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{-Z'e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} - \frac{Z'e^2}{4\pi r} A e^{-r\alpha} - \frac{Z'e^2}{4\pi r} (1-A)e^{-r\beta} + \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} e^{-r\gamma} & |\vec{r}| \neq 0 \\ V_0 & |\vec{r}| = 0 \end{cases} \quad (3.1.6)$$

可將  $V_0$  視為雜質原子附近位能的平均值， $V_0$  決定了雜質原子的種類，不同的雜質原子在材料中會有不同的束縛能，值得注意的是，在我們的研究工作當中，並非使用第一原理的計算來得到  $V_0$ ，而是透過  $V_0$  和束縛能的關係來選擇適當的  $V_0$ ，在第四章會有較詳細的討論。

以上兩種不同的雜質位能特性，分別主導了兩種不同類型雜態。如果雜質的態是受到長程的庫倫位能所影響則稱此雜質態為淺層雜質態(shallow state)，這一類的雜質態通常具有極小的束縛能(binding energy)，出現在能帶邊緣(band edge)，且在空間當中的電子密度分布很廣，我們可透過單能帶近似的 EMT(effective mass theory)簡單的估計其等效波耳半徑(effective Bohr radius)與束縛能，如下：

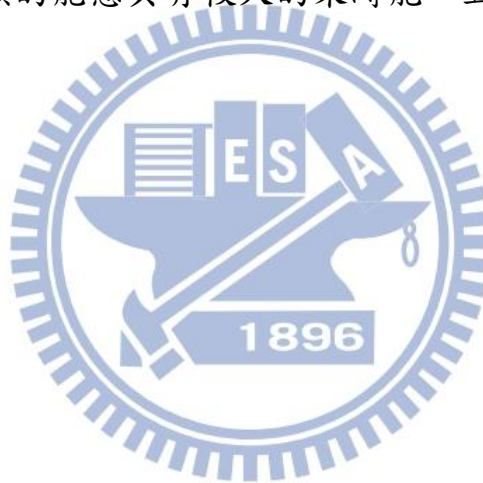


$$a_0^* = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_0 m^* e^2} \quad (3.1.7)$$

$$E_b = \frac{m_0 m^*}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right)^2 \quad (3.1.8)$$

以 GaAs 為例： $a_0^* \approx 10.55nm$ ， $E_b \approx 0.541meV$ ，可看出上述的兩個特性，束縛能極小、波函數分佈極廣。特別注意到，主導淺層雜質能態特性的並不是雜質原子的種類，而是 host material 本身。

另一類的雜質能態是由雜質原子附近位能所主導的，稱做深層雜質能態(deep state)，這一類的能態具有較大的束縛能，且電子密度分佈集中在雜質原子附近。



### 3.1.2 緊束縛法結合雜質模型[3]

如同我們在第二章所介紹的，使用緊束縛模型計算塊材電子結構時，我們必須先定義我們的晶格空間與晶胞。當考慮雜質在塊材當中時，晶胞的大小和雜質的濃度有關，我們所使用的晶胞不再是原始晶胞，而是 supercell。假設我們以  $N$  個原子為單位做為我們的 supercell，以取代的方式將其中一顆原子替換成雜質，則此系統雜質的濃度為  $1/N$ ， $N$  個原子中有一個雜質。如下圖所示：

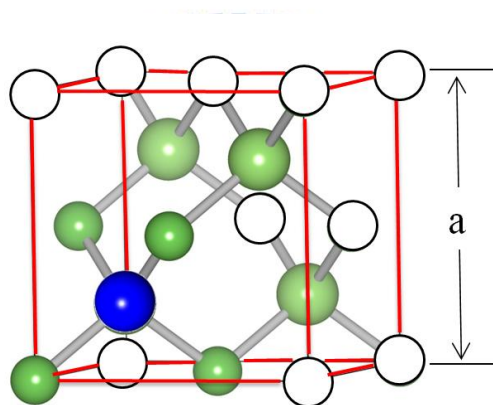


圖 3.1.4 八個原子的晶胞中有一個雜質，濃度為  $1/8$

因此我們根據不同的參雜濃度來選擇晶胞的大小。若是我們要模擬單一個雜質在塊材中的態，我們必須選取很大的晶胞，在下一章當中我們會討論如何決定適當的大小。

當我們在某個晶體當中以取代的方式加入雜質，雜質的位能會改變晶胞當中每個原子的 on-site energy。改變方式如下：

$$H'_{I\alpha,J\beta} = H_{I\alpha,J\beta} + V'(\bar{\tau}_I - \bar{\tau}_{imp})\delta_{IJ}\delta_{\alpha\beta} \quad (3.1.9)$$



在我們的模型當中，我們並不修正 hopping 的參數，而是將 hopping 改變的效應一起包含在 central cell correction 當中了。On-site energy 的修正如下圖：

下圖：

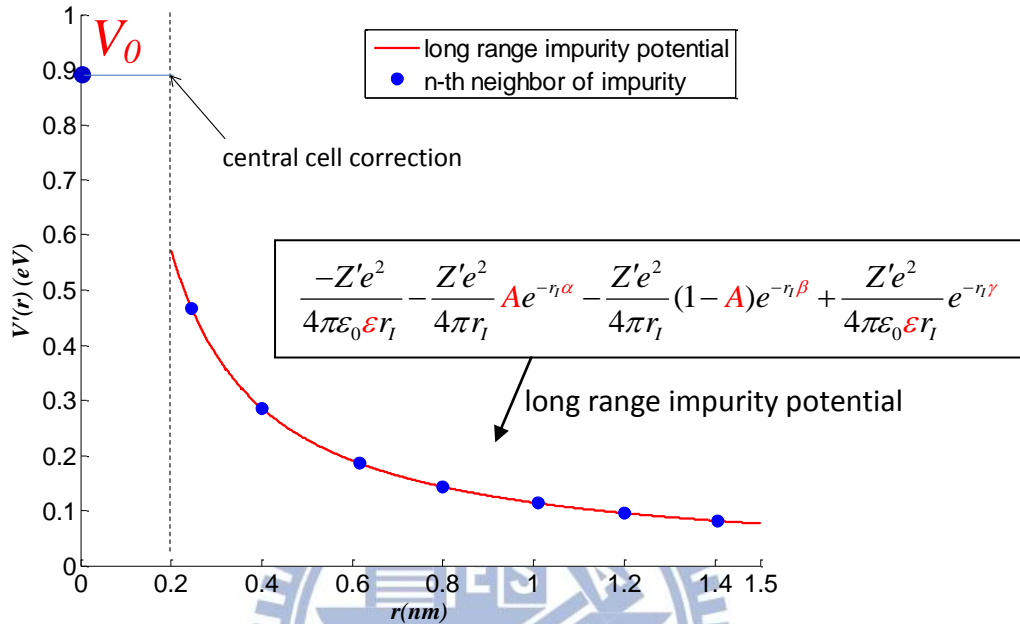


圖 3.1.5 雜質位能對 on-site energy 的修正，藍色點標示每個原子和雜質的距離。 $r=0$  為雜質原子的位置，必須考慮 central cell correction

## 3.2 奈米線

### 3.2.1 使用 supercell 計算奈米線

奈米線和塊材都是具有週期性的系統，不同之處在於奈米線有兩個維度是被侷限的只在一個維度上有週期性，而塊材則是在三個維度上都具有週期性。只要是週期性的系統其波函數都必須是 Bloch 函數，在

Tight-binding 的模型中滿足 Bloch 函數條件的基底為

$$\phi_{l\alpha,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_n + \vec{\tau}_l)} \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{\tau}_l) \quad (3.2.1)$$

其中  $\vec{k}$  為倒晶格空間(reciprocal space)向量， $\vec{R}_n$  為實空間的週期平移向量，

$\bar{\tau}_l$  是晶胞當中原子相對於  $\bar{R}_n$  的位置向量。晶胞是沿著某一特定方向做週期排列，我們將這個方向定在  $\bar{a}_1$ ，因此  $\bar{R}_n = n\bar{a}_1$ ， $n \in \mathbb{N}$ 。

$$\phi_{l\alpha, \bar{k}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\bar{k} \cdot (n\bar{a}_1 + \bar{\tau}_l)} \phi_\alpha(\bar{r} - n\bar{a}_1 - \bar{\tau}_l) \quad (3.2.2)$$

假設我們將奈米線具有週期性的方向  $\bar{a}_1$  (奈米線延伸的方向) 定為  $a\hat{x}$ ，

則  $\bar{R}_n = na\hat{x}$ ， $n \in \mathbb{N}$ ，波函數基底改寫如下：

$$\phi_{l\alpha, k_x}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ik_x(na + \bar{\tau}_l \cdot \hat{x})} \phi_\alpha(\bar{r} - na\hat{x} - \bar{\tau}_l) \quad (3.2.3)$$

週期平移向量是一維的向量  $na\hat{x}$ ，而倒晶格空間向量是  $k_x\hat{x}$ 。

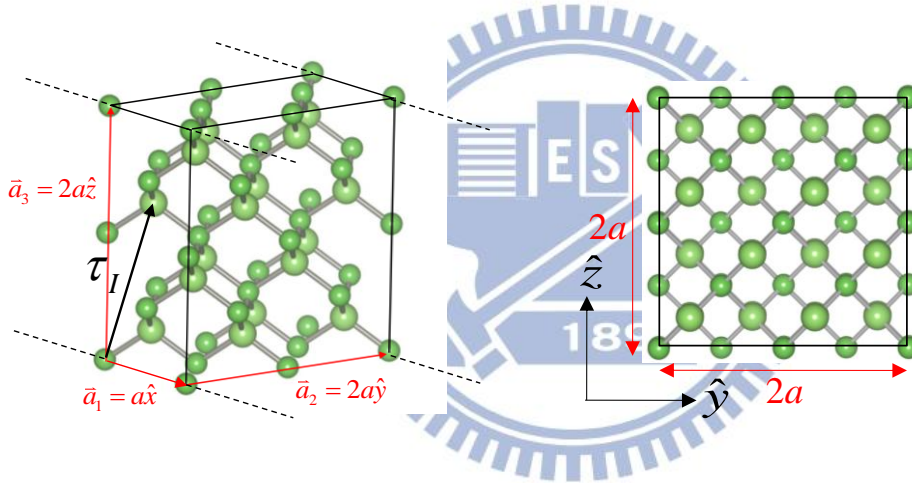


圖 3.2.1 <100>方向奈米線

我們結合塊材的緊束縛理論與奈米晶體表面處理的方式就可以模擬在空間當中某個方向有週期性的奈米線。

晶胞就像是一個盒子，我們在盒子當中放入一些原子，並且讓這個盒子在空間當中做週期排列，就可以形成我們要的晶體系統。為了計算上的方便我們定義的晶胞形狀為長方體形狀，雖然我們所使用的晶胞是長方

體，但是裡面所放的原子的截面積可以是任意形狀的，在此我們可以產生出圓形的截面積。

e. g

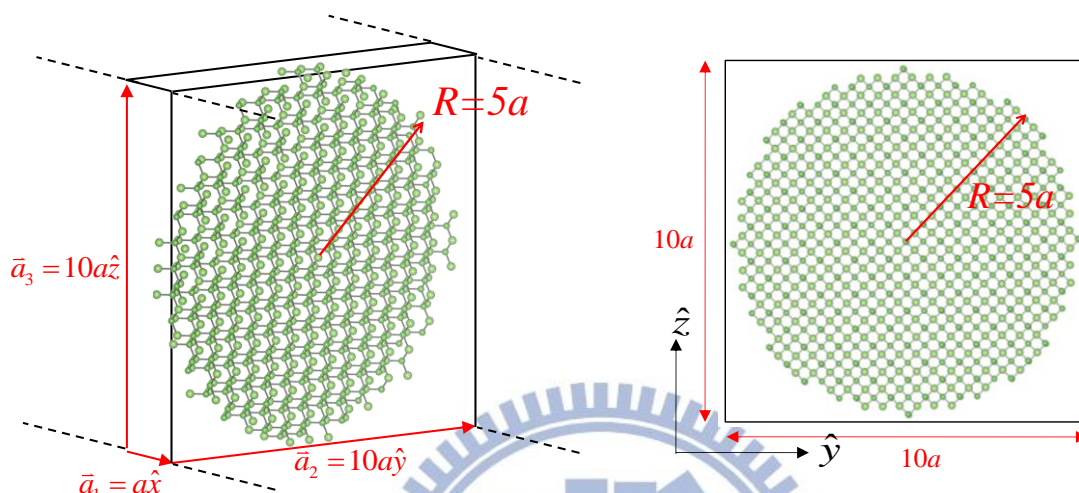


圖 3.2.2 截面為方型之奈米線

但在計算上要如何描述“週期排列”呢？我們不可能真的將所有空間當中的無限多原子位置全部列出來。週期排列的性質的描述就隱含在，搜尋每個原子的鄰近原子位置這個動作當中。在第二章我們提過在塊材當中如果要找到晶胞中每個原子的鄰近原子編號，搜尋範圍涵蓋了晶胞本身以及鄰近的二十六個晶胞，因為在靠近晶胞邊界的原子其鄰近原子有可能是位在鄰近的晶胞當中。

從上面的討論延伸，如果我們考慮的系統只在兩個維度有週期性(layer)，或只有一個維度有週期性(wire)，甚至是沒有週期性(dot)，我們只需要改變我們搜尋鄰近原子的範圍就可以了，因為如果不是在三個維度都

有週期性的系統，就必須考慮到這個系統表面的原子，可能會缺少某些鄰近原子。針對二維和一維週期性系統，我們搜尋鄰近原子的範圍如下：

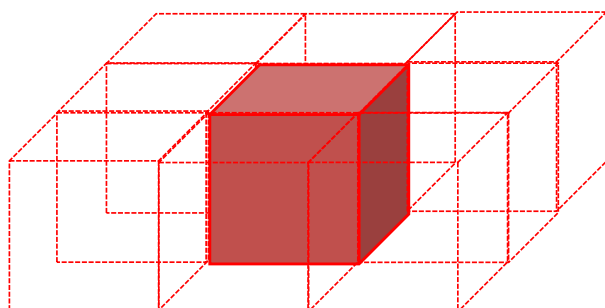


圖 3.2.3 二維週期性的系統，搜尋鄰近原子的範圍包含了晶胞本身與鄰近的八個晶胞。

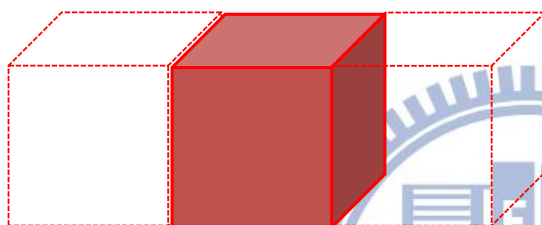


圖 3.2.4 一維週期性的系統，搜尋鄰近原子的範圍包含了晶胞本身與鄰近的二個晶胞。

考慮 Tight-binding 的 Hamiltonian 第一近鄰矩陣元素如下：

$$H_{I\alpha, J\beta}(\vec{k}) = E_{I\alpha} \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n' | \vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ} \in NN_1} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ})} t_{\alpha\beta}(\vec{R}_{0n'} + \vec{\tau}_{IJ}) \quad (3.2.4)$$

我們位於原點  $\vec{R}_0(0,0,0)$  的晶胞為基準，尋找晶胞中原子位置  $\vec{\tau}_I$  的鄰近原子位置  $\vec{\tau}_J$ ， $\vec{\tau}_J$  是在  $\vec{R}_{n'}$  晶胞當中原子的位置。在奈米線系統中

$$\vec{R}_{0n'} = n' \vec{a}_1, \quad n' \in \{-1, 0, 1\} \quad (3.2.5)$$

在奈米線的表面，我們必須特別處理未鍵結懸鍵，處理的方式如同第二章當中所介紹的表面處理。

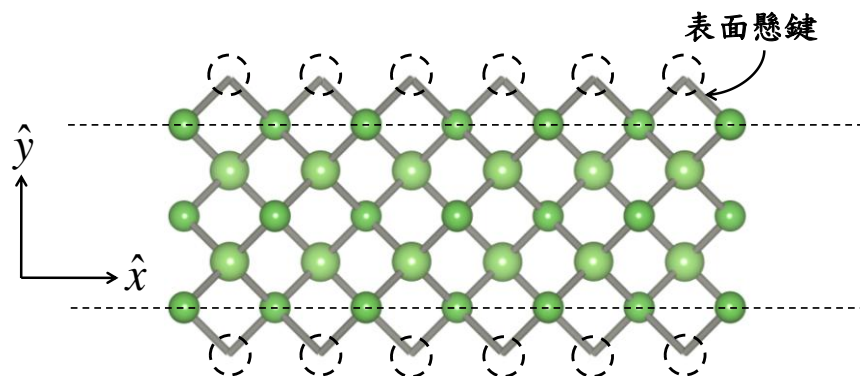
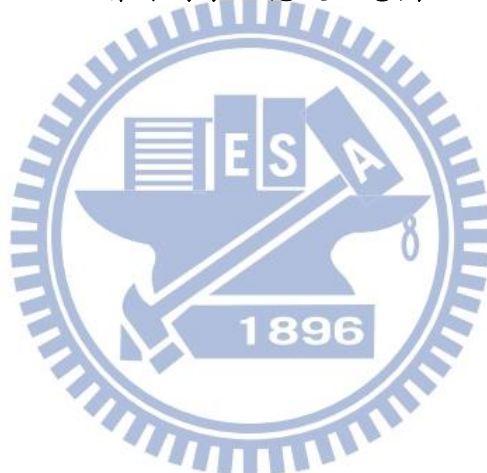


圖 3.2.5 奈米線表面懸鍵示意圖





### 3.2.2 不同晶面方向的奈米線

我們將奈米線延伸的方向(有週期性方向)定在 $\bar{a}_1$ ，因此若要考慮不同晶面方向的奈米線，我們必須調整 $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$ ，的設定，並且改變晶胞當中原子的位置。以下分別是 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向的奈米線 $\bar{a}_1$ 、 $\bar{a}_2$ 、 $\bar{a}_3$ 的設定，

$\langle 100 \rangle$ 方向奈米線：

$$\bar{a}_1 = a\hat{x} \quad \bar{a}_2 = Na\hat{y} \quad \bar{a}_3 = Na\hat{z}$$

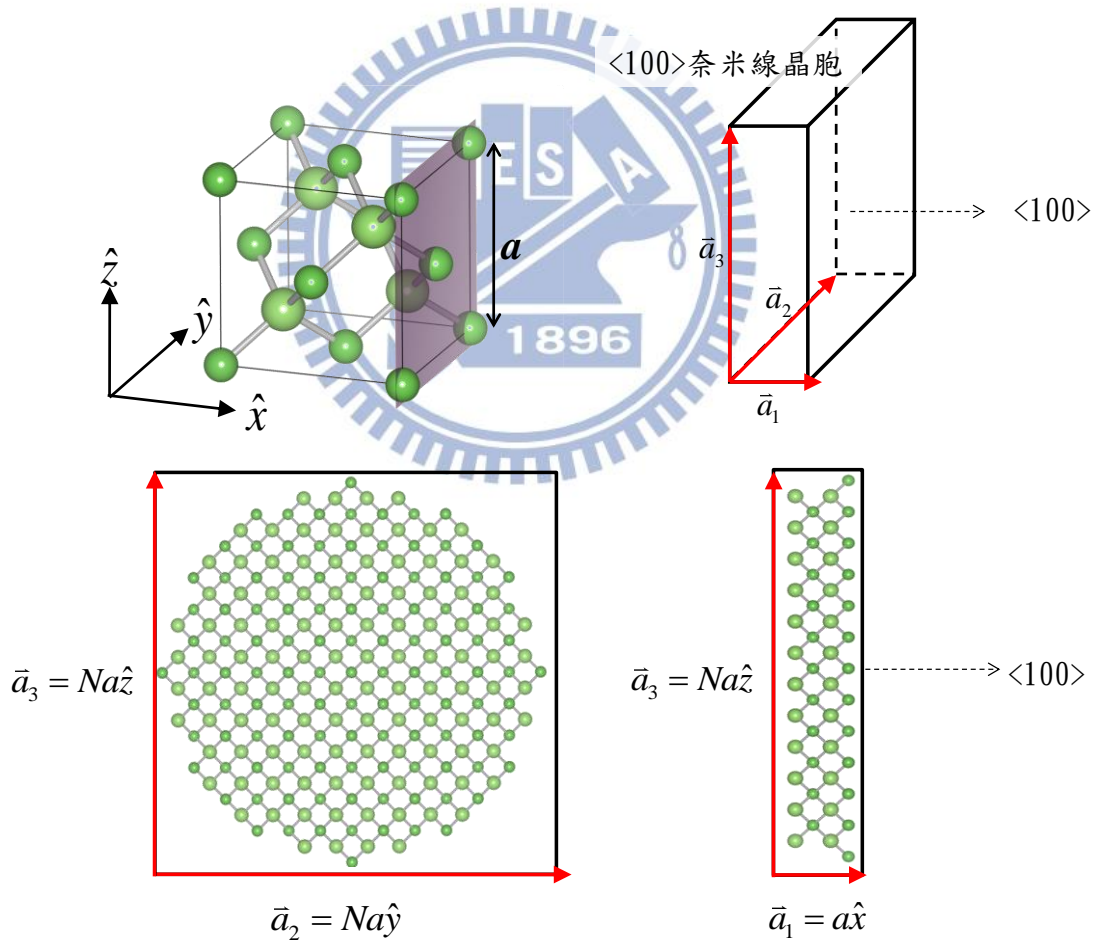


圖 3.2.6  $\langle 100 \rangle$ 晶面方向奈米線之晶胞設定

<110>方向奈米線：

$$\bar{a}_1 = a\left(\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y}\right) \cdot \bar{a}_2 = Na\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{y}\right) \cdot \bar{a}_3 = Na\hat{z}$$

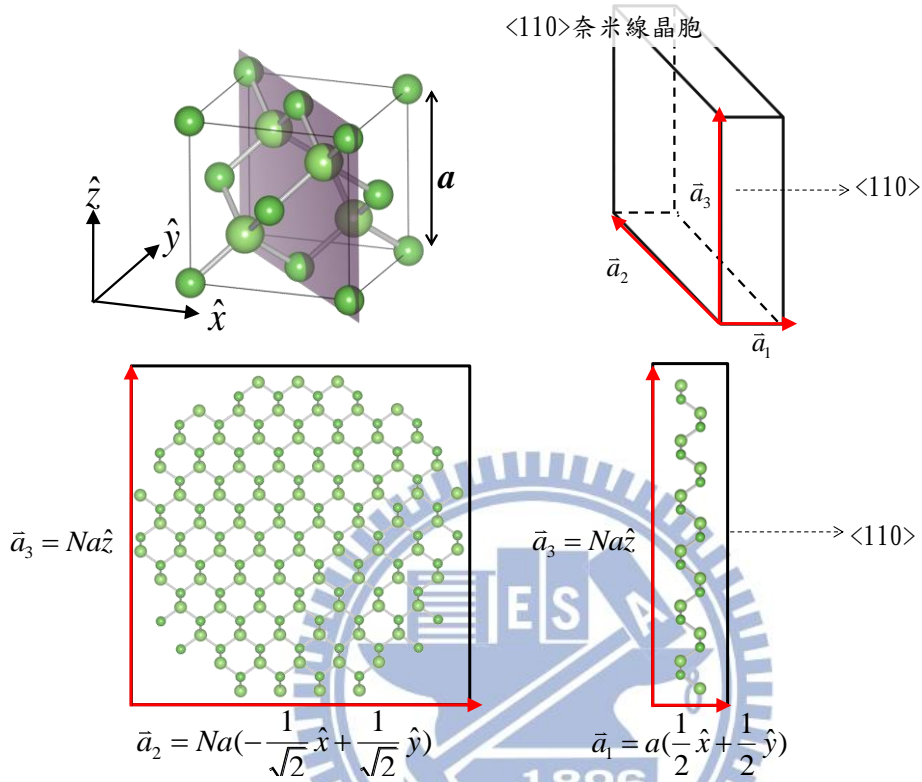
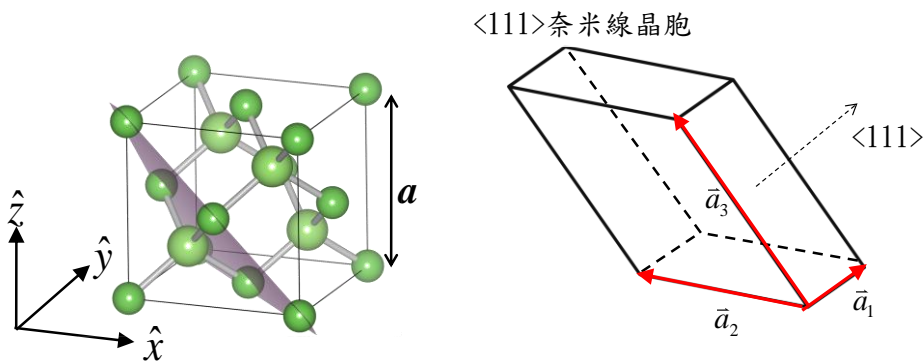


圖 3.2.7 <110>晶面方向奈米線之晶胞設定

<111>方向奈米線：

$$\bar{a}_1 = a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \cdot \bar{a}_2 = Na\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{y}\right) \cdot \bar{a}_3 = \frac{Na}{\sqrt{6}}(\hat{x} + \hat{y} - 2\hat{z})$$



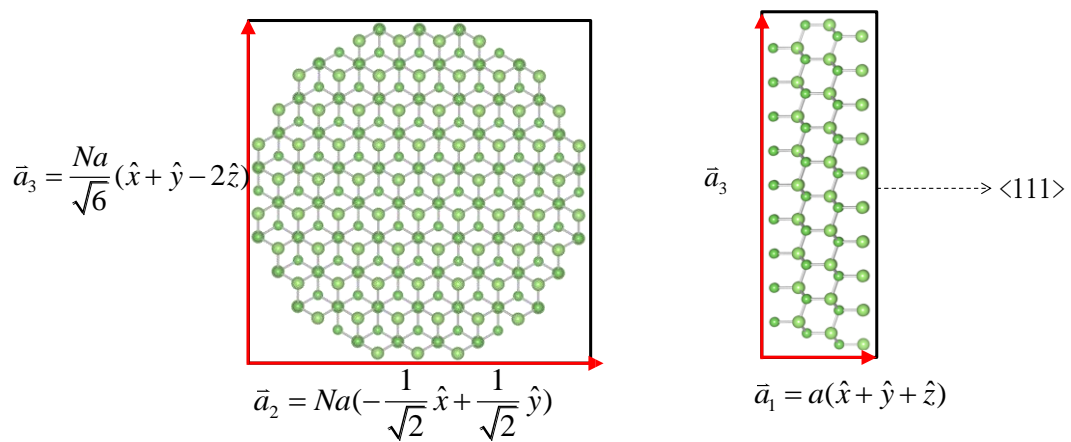


圖 3.2.8  $\langle 111 \rangle$  晶面方向奈米線之晶胞設定

使用我們在前面所介紹的 supercell 的概念，我們可以很容易的模擬出在空間當中  $\langle 100 \rangle$ ， $\langle 110 \rangle$ ， $\langle 111 \rangle$  方向的奈米線。在第四章我們可以從計算的結果比較這三個方向的能帶特性。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 Central cell 修正與雜質能態的關係

改變 central cell 的修正會影響雜質能態的特性，不同的雜質原子的 central cell 修正。我們將在這一節詳細探討 central cell 修正對雜質能態的影響。透過改變 central cell 修正我們可以控制雜質能態的束縛能，以 GaAs 作為 host material 其影響如下圖所示，

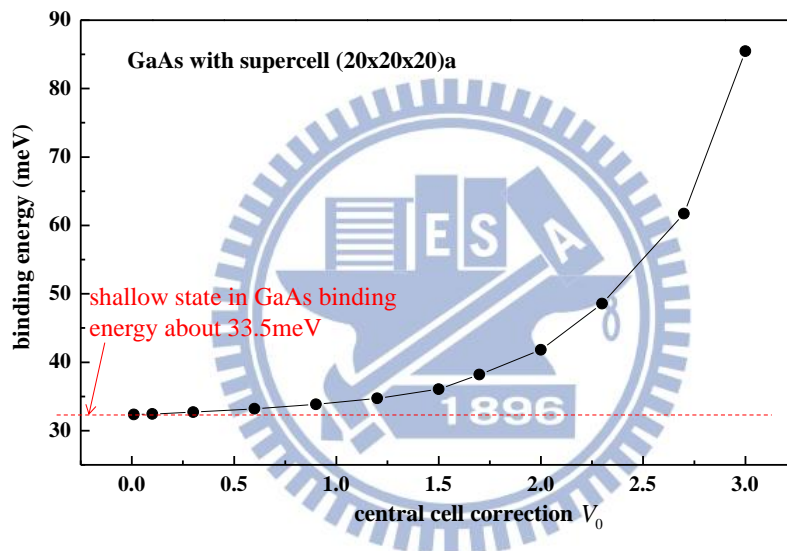


圖 4. 1. 1 central cell correction 對束縛能的影響， $V_0$  越大對束縛能的影響越大。

從上圖我們可以我們觀察到，當  $V_0$  越大時，對束縛能的影響就越大，深層雜質能階的特性就越明顯；反之若  $V_0$  越小，對束縛能的影響就越小，束縛能會趨近於一定值  $33.5\text{meV}$ ，此時所表現出來的是淺層雜質能階的特性。從電子密度分布我們可以更清楚的看出雜質能態從深層雜質能階到淺層雜質能階隨著 central cell 修正的變化，如下圖所示，

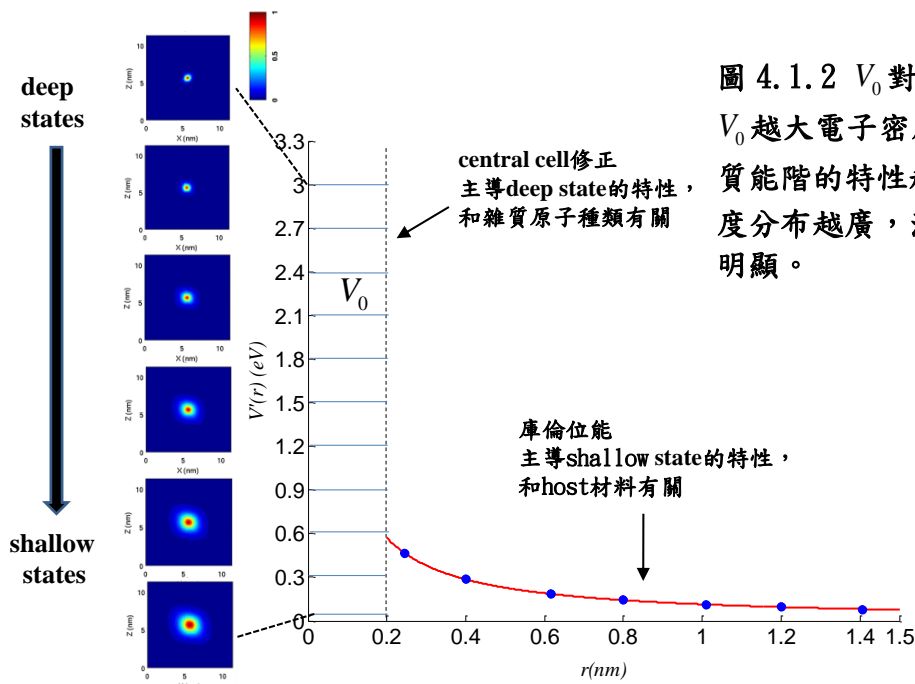


圖 4.1.2  $V_0$  對電子密度分布的影響， $V_0$  越大電子密度分布越集中，深層雜質能階的特性越明顯； $V_0$  越大電子密度分布越廣，淺層雜質能階的特性越明顯。

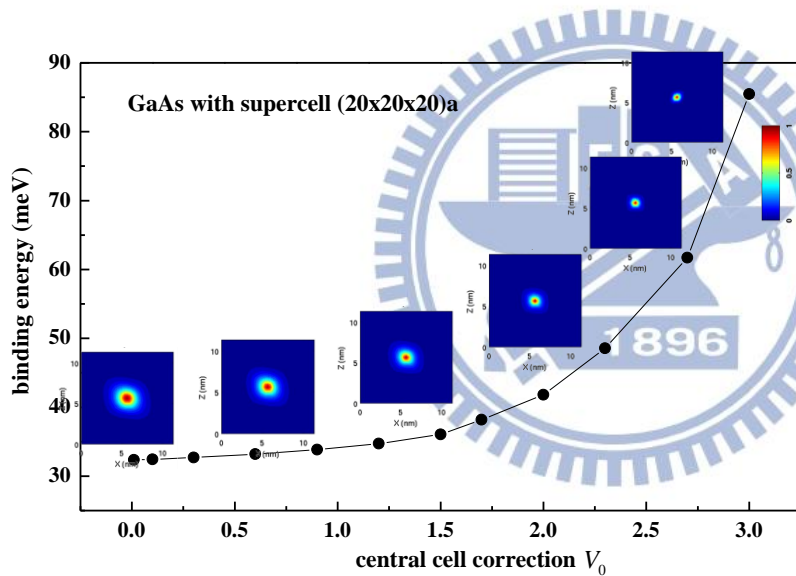


圖 4.1.3 電子密度分布隨著束縛能的變化，束縛能越大電子密度分布越集中。

從上圖我們可以很清楚地觀察到，當  $V_0$  越大，電子密度越集中在雜質的位置附近；反之電子的分布範圍越大，半徑約為 1.4nm。

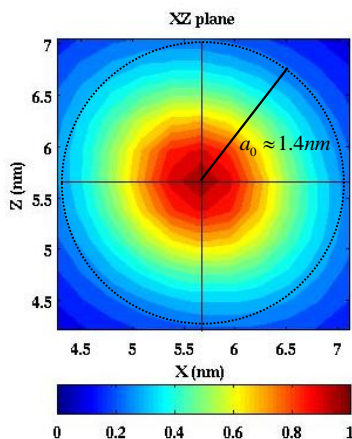


圖 4.1.4 淺層雜質能階電子密度分布半徑約為 1.4nm

我們可以使用等效質量理論(EFT)來估計 shallow state 的束縛能與等效波爾半徑。因為我們考慮的雜質為受子，雜質能態會出現在價帶附近，所以取重電洞(heavy hole)的等效質量  $m_{hh}^* = 0.44m_0$  (根據我們所用的 tight-binding 參數)，GaAs 的等效介電常數  $\epsilon = 12.56$ ，

$$a_0^* = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_0m^*e^2} = 1.51(nm) \quad (4.1.1)$$

$$E_b = \frac{m_0m^*}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right)^2 \approx 38(meV) \quad (4.1.2)$$

從 EFT 的估計可以證明我們的計算結果是合理的。

因此當我們要模擬單一雜質在系統當中的行為時，我們必須根據此雜質在 host 材料中的束縛能選擇適當的  $V_0$ 。在後面的章節中我們考慮的是 Ge 在 GaAs 當中取代 As，扮演受子的角色，其束縛能根據實驗的量測為 41meV，從上面計算的結果我們選擇  $V_0 = 2.1eV$ 。與文獻當中使用質位勢法的平均值 2.8 eV[3]相差不大。

## 4.2 雜質在奈米晶體中的電子結構

我們考慮立方體形狀的 GaAs 奈米晶體，最大尺寸為  $(20 \times 20 \times 20)a$ ，

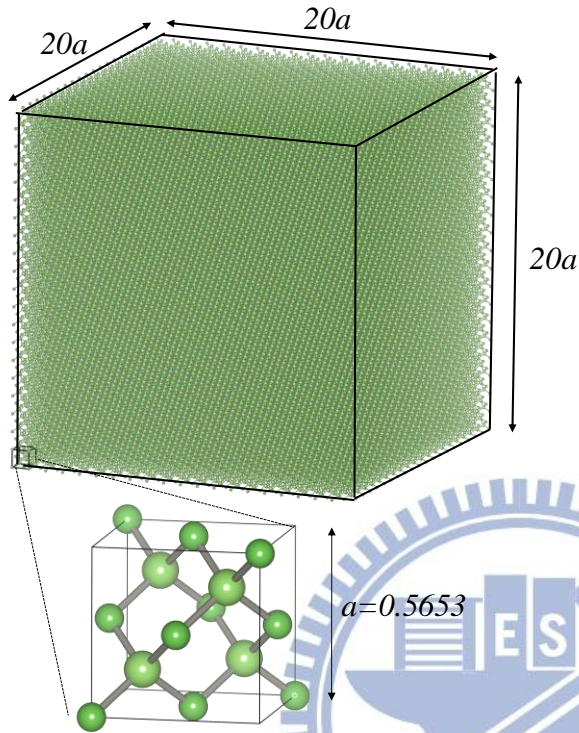


圖 4.2.1  $(20 \times 20 \times 20)a$  立方體形狀的 GaAs 奈米晶體，其晶格常數  $a$  為  $0.5653$  nm

們使用  $sp^3s^*$  基底，下圖是沒有加入雜質時 GaAs 能階隨著尺寸的變化情形：

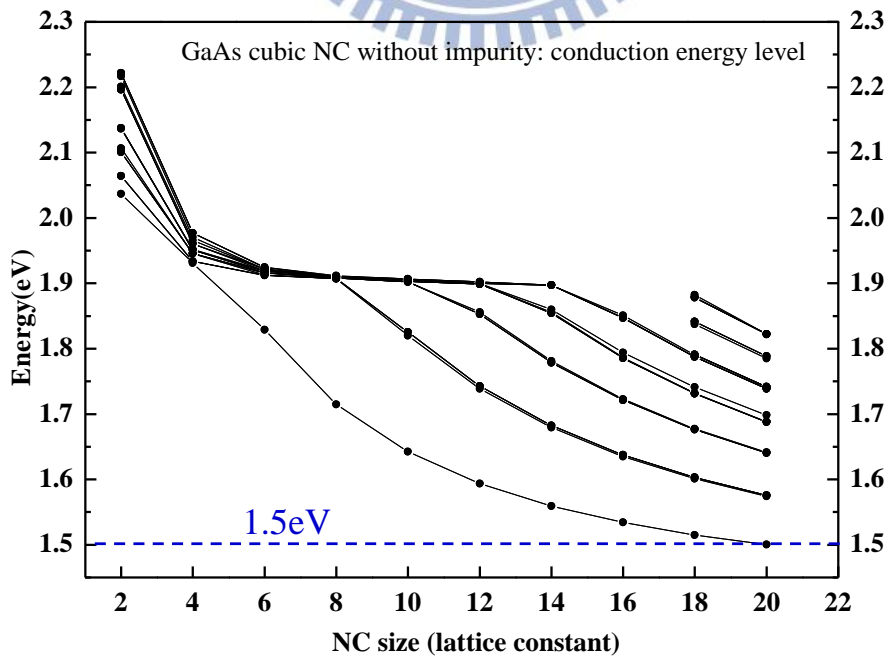


圖 4.2.2 GaAs 奈米晶體導電帶能階隨著尺寸的變

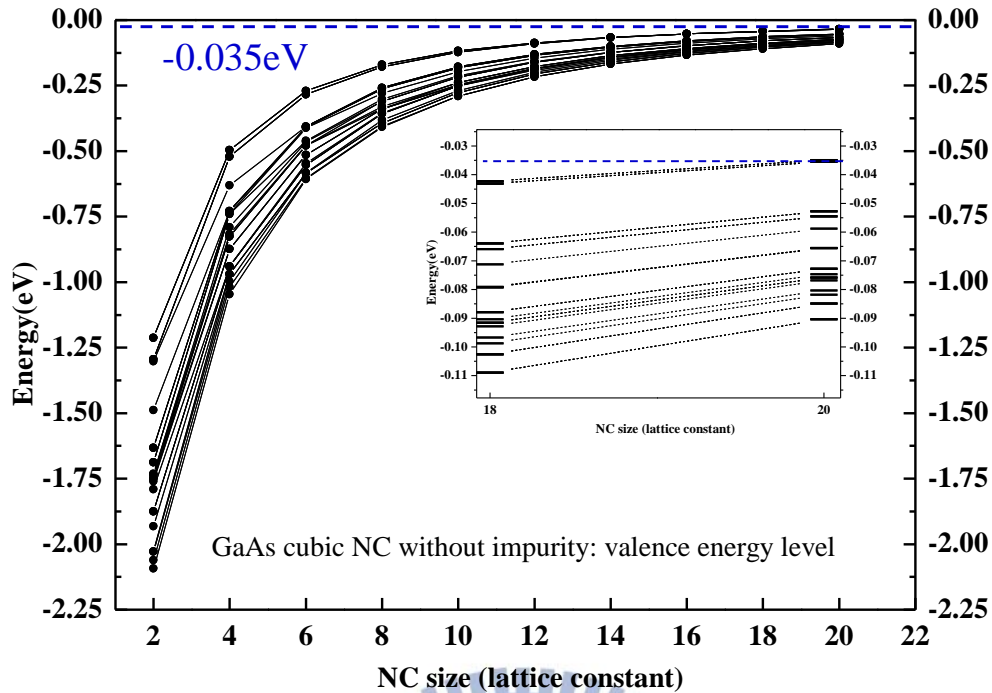


圖 4.2.3 GaAs 奈米晶體價電帶能階隨著尺寸的變

接著我們考慮加入雜質的情形，我們以四族的元素 Ge 作參雜，我們以 Ge 原子取代位於原點的 As 原子。由於 As 是五族元素 Ge 是四族元素，Ge 比 As 少一顆價電子，所以 Ge 在我們所考慮的系統中扮演受子(acceptor)的角色，我們預期在價帶附近會出現雜質能態。

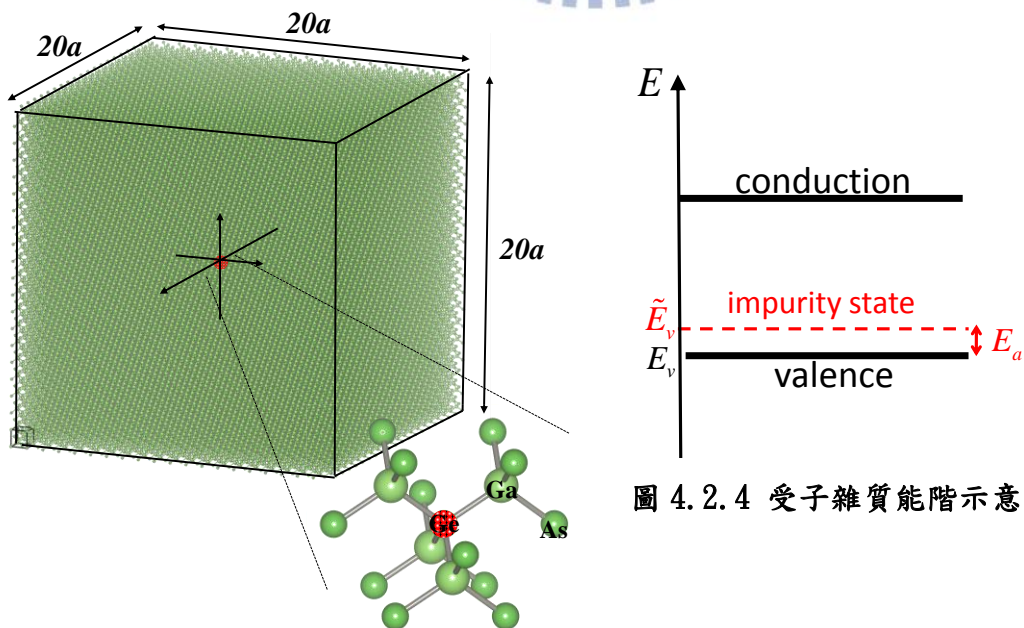


圖 4.2.4 受子雜質能階示意圖。



以下是加入雜質後傳導帶與價帶能階隨尺寸變化的情形，在價帶能階的頂部可以很清楚的觀察到雜質能態：

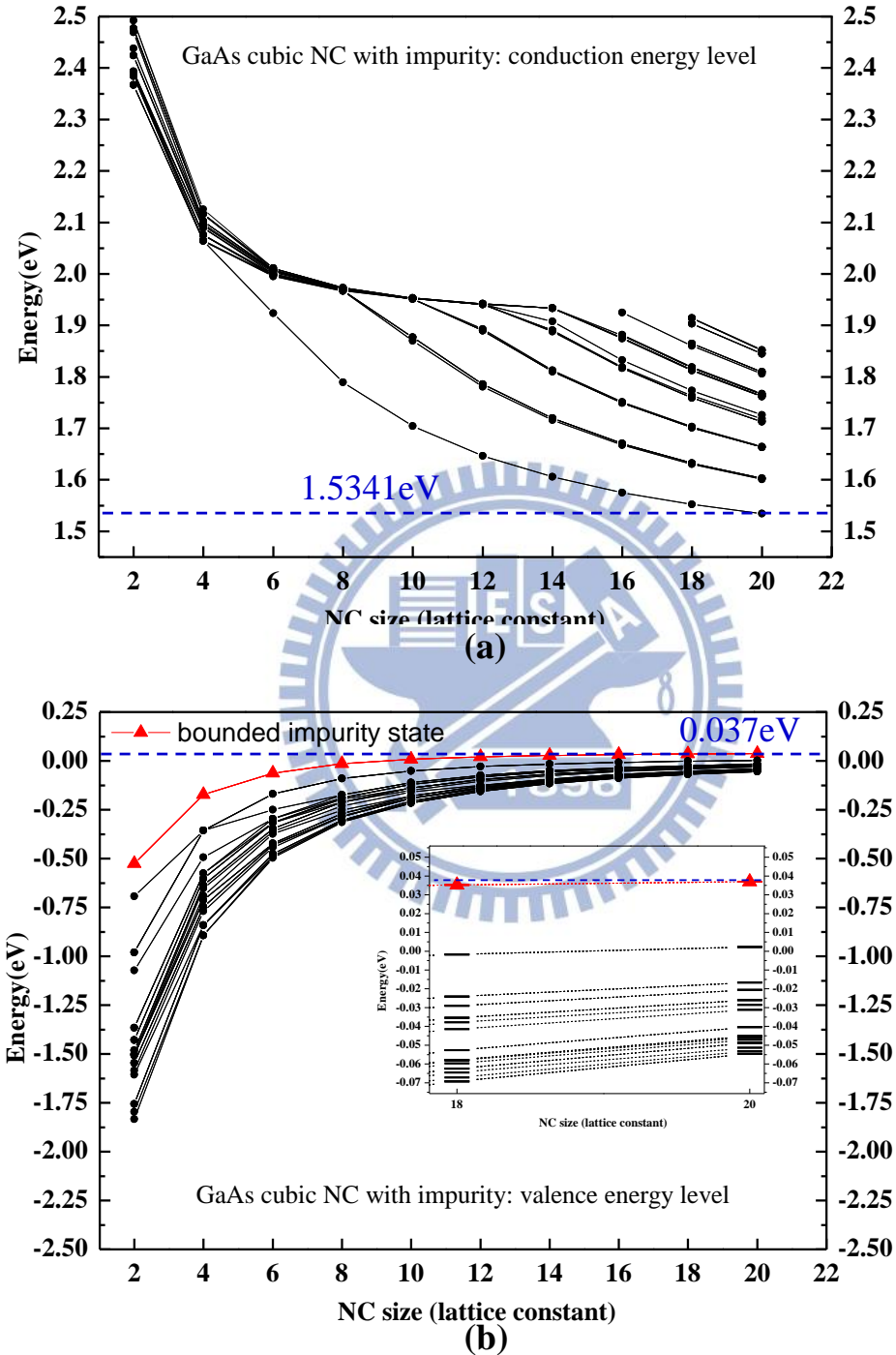


圖 4.2.5 GaAs 奈米晶體加入 Ge 替代一顆 As 原子，能階隨尺寸的變化 (a) 導電帶 (b) 價電帶，在價帶頂部我們可以清楚地看見受子雜質的能階。

觀察在尺寸(20x20x20)a 加入雜質前後的能階變化，

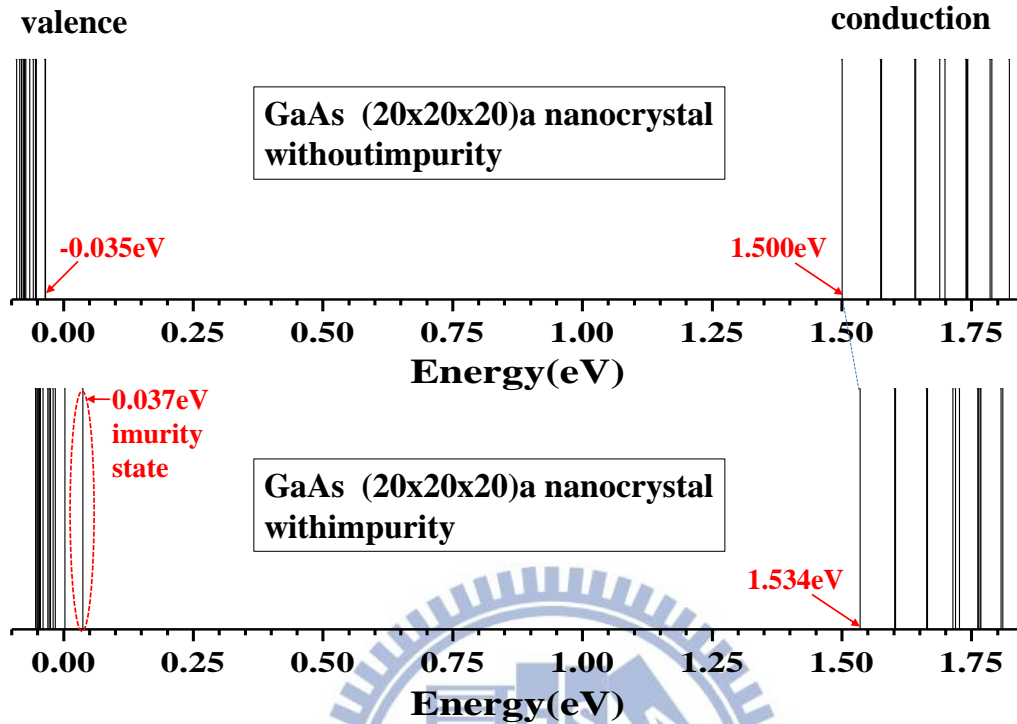


圖 4. 2. 6 尺寸(20x20x20)a 的 GaAs 奈米晶體加入雜質 Ge 前後的能階變化

我們可以從電子密度分布來判斷一個能態是否為雜質能態，預期雜質能態電子會集中在雜質原子的位置，在價帶最頂部的雜質能態我們定義為雜質基態(impurity ground state)，其能量為  $\tilde{E}_v$ ，若未加入雜質時價帶頂部能階為  $E_v$ ，定義束縛能如下，

$$E_b = \tilde{E}_v - E_v \quad (4.2.4)$$

下圖(圖 4.2.7)是束縛能隨晶體尺寸的變化，

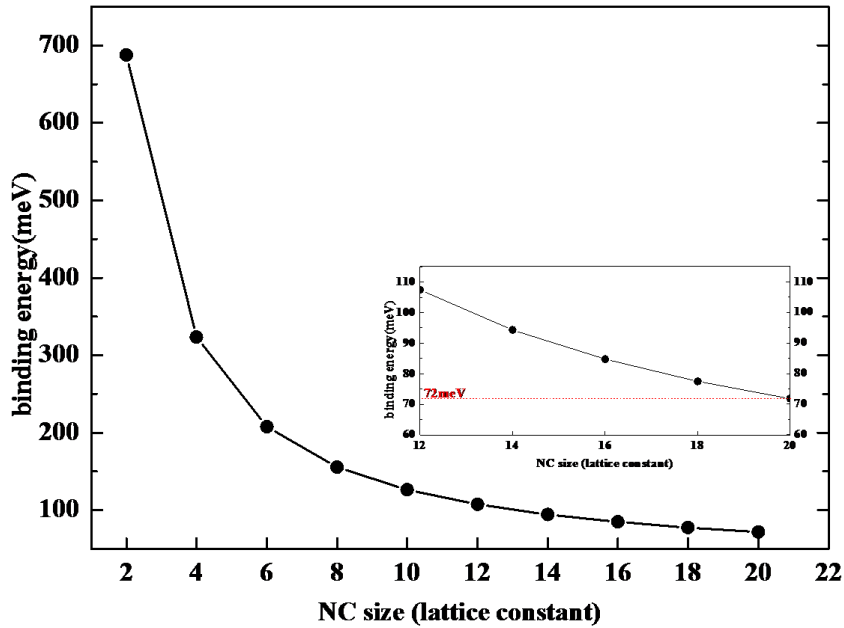


圖 4.2.7 GaAs 奈米晶體加入雜質 Ge 後的束縛能與晶體尺寸間的關係，可觀察到當晶體尺寸越大則束縛能越小

從上圖我們可以觀察到晶體尺寸越大時束縛能越小。

我們可以從電子密度分布來判斷哪些能態是雜質能態

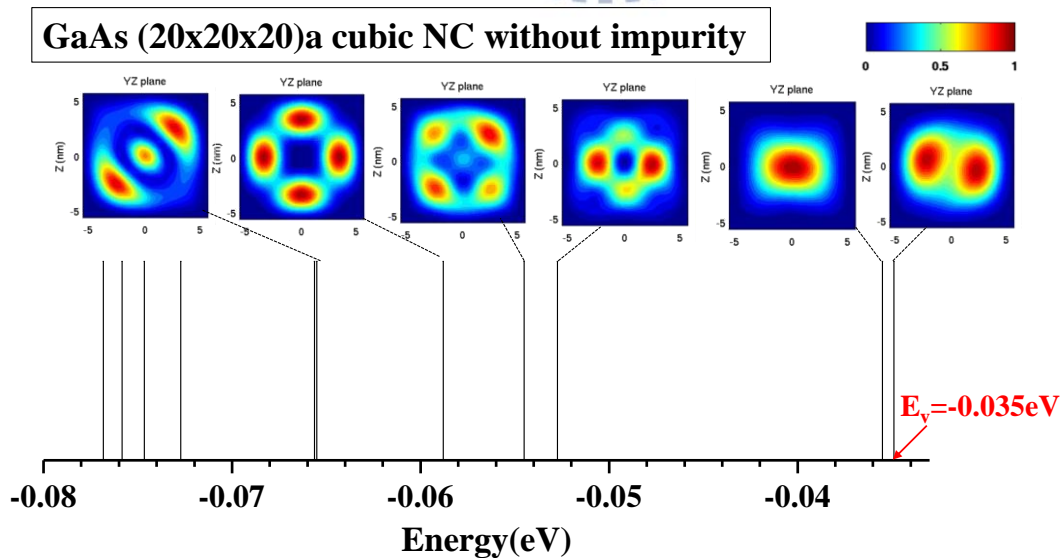


圖 4.2.8 加入雜質前，價電帶能階與其電子密度分布。

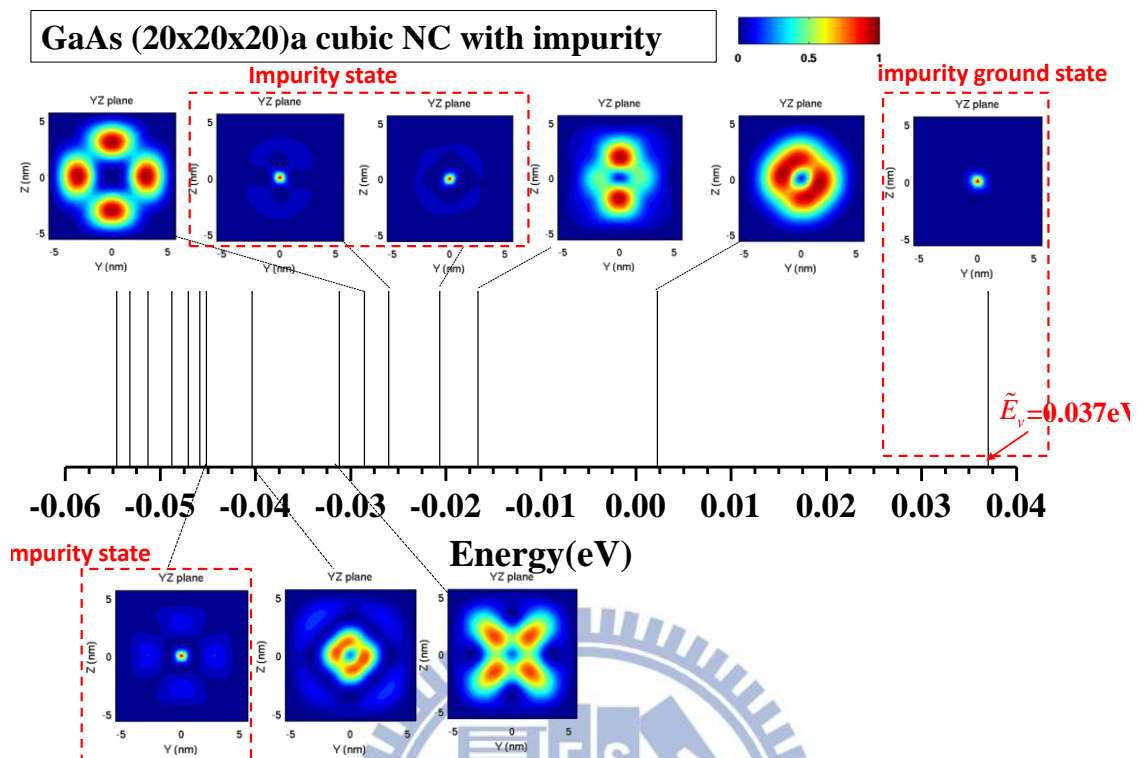


圖 4.2.9 加入雜質後，價電帶能階與其電子密度分布。觀察到某些能階的電子會集中在雜質附近，這些能階即為雜質能階。

從上面的電子密度分布情形我們可以很清楚的分辨出雜質能態，並且得到束縛能為  $37+35=72\text{meV}$ ，此能量值比在塊材束縛能  $41\text{meV}$  大了許多，是因為我們的奈米晶體大小並不足以近似塊材的系統。在邊長為 20 個晶格長數的 GaAs 立方體奈米晶體，其能隙為  $1.5\text{eV}$ ，比 GaAs 塊材的能隙  $1.4\text{eV}$  大了  $100\text{meV}$ 。要多大的奈米晶體才能近似於塊材呢？我們觀察 GaAs 奈米晶體能隙隨著奈米晶體尺寸變化趨勢如下，

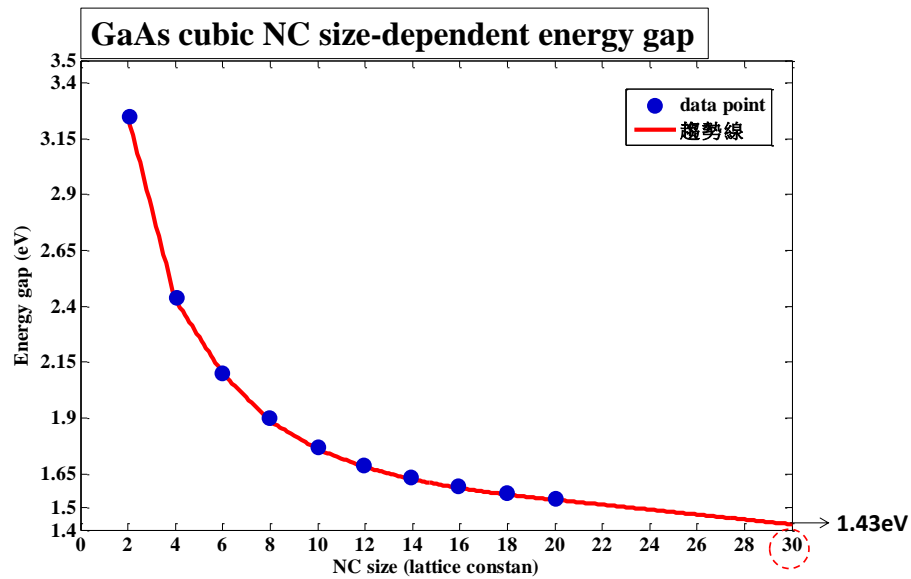


圖 4.2.10 GaAs 奈米晶體能隙隨尺寸變化，從變化的趨勢可以看出，尺寸至少要達到 30 個晶格常數才能使奈米晶體的系統接近塊材。

從能隙變化的趨勢可看出奈米晶體的邊長至少要大於 30 個晶格長數，才可能接近塊材的系統，但因為如此大的奈米晶體計算所需要的計算資源極大，所以我們在此並沒有做這樣的計算。

### 4.3 雜質在塊材中的電子結構分析

我們以 supercell 的大小來調整雜質在塊材中的濃度，我們以(20x20x20)a 的 supercell 來模擬單一雜質在塊材中的電子結構(雜質原子的比例為 1/64000)。其參雜前後能階變化如下：

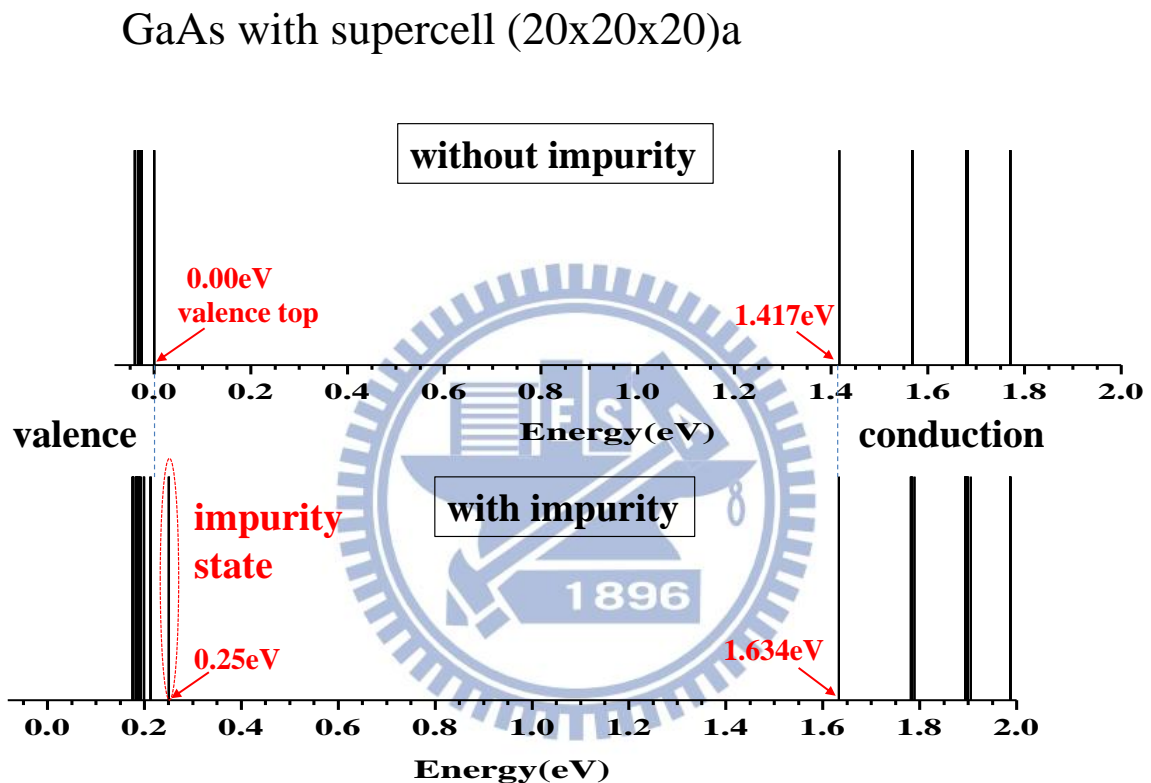


圖 4.3.1 以尺寸(20x20x20)a 的 GaAs supercell 計算  $\Gamma$  點雜質能階，觀察到加入雜質後整體能量會產生 217meV 的平移。

很明顯可以觀察到整體的能帶在參雜前後會出現能量平移，從導電帶底部來看此能量平移約為 217meV。造成此能量平移的原因是，雜質位能對所有原子 on-site 能量的提升。在上面的計算當中，在一個晶胞當中除了在其中的雜質位能，我們還考慮了其鄰近晶胞的雜質位能所產生的影響，如下圖所示：

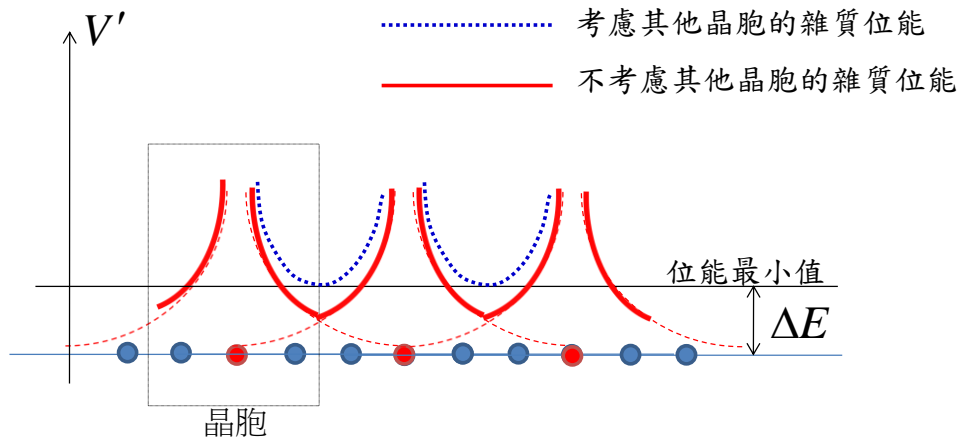


圖 4.3.2 雜質位能示意圖，不同晶胞的雜質位能會相互影響，使整體的能量提升

考慮雜質位能對其他晶胞的影響，會產生整體能量的平移  $\Delta E$ ，下圖是  $\Delta E$  隨

晶胞尺寸變化關係與實際計算觀察到的能量平移：

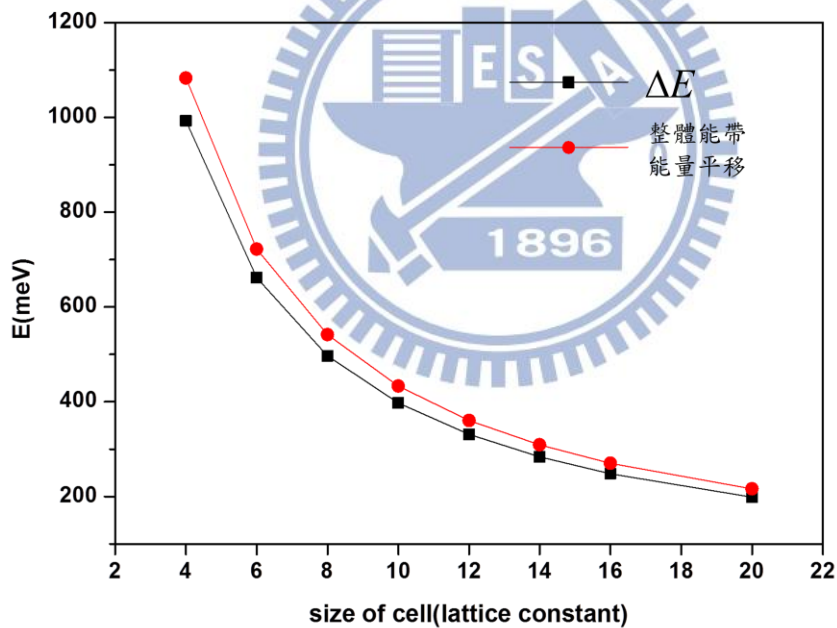


圖 4.3.3  $\Delta E$  隨晶胞尺寸變化與實際計算觀察到的能量平移

此能量平移對物理特性並沒有影響，且  $\Delta E$  會隨著晶胞變大而變小，我們選擇不考慮其他晶胞的影響，並且把除了 central cell 修正  $V_0$  以外的雜質位能向下平移，使得在晶胞邊界的雜質位能為零，不同晶胞之間的雜質就不

會互相影響，讓我們的模擬能夠更接近單一雜質的參雜。位能的修正如下

圖所示，

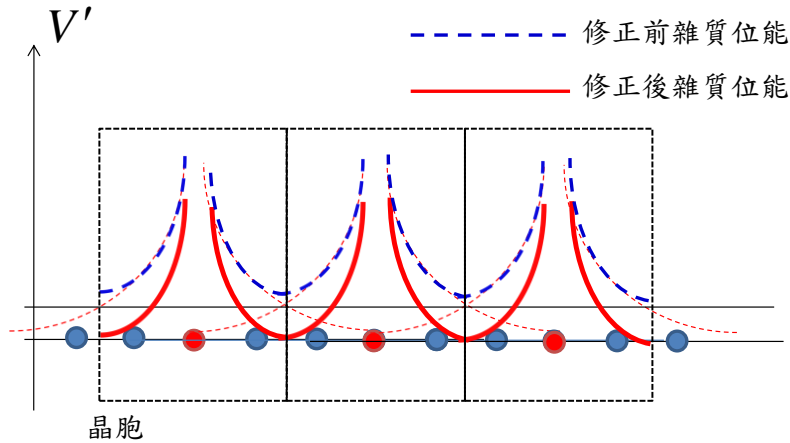


圖 4.3.4 雜質位能示意圖，將晶胞邊界的雜質位能設為零，使不同晶胞間的雜質不會相互影響。

下面是雜質位能修正之後的 $\Gamma$ 點能階：

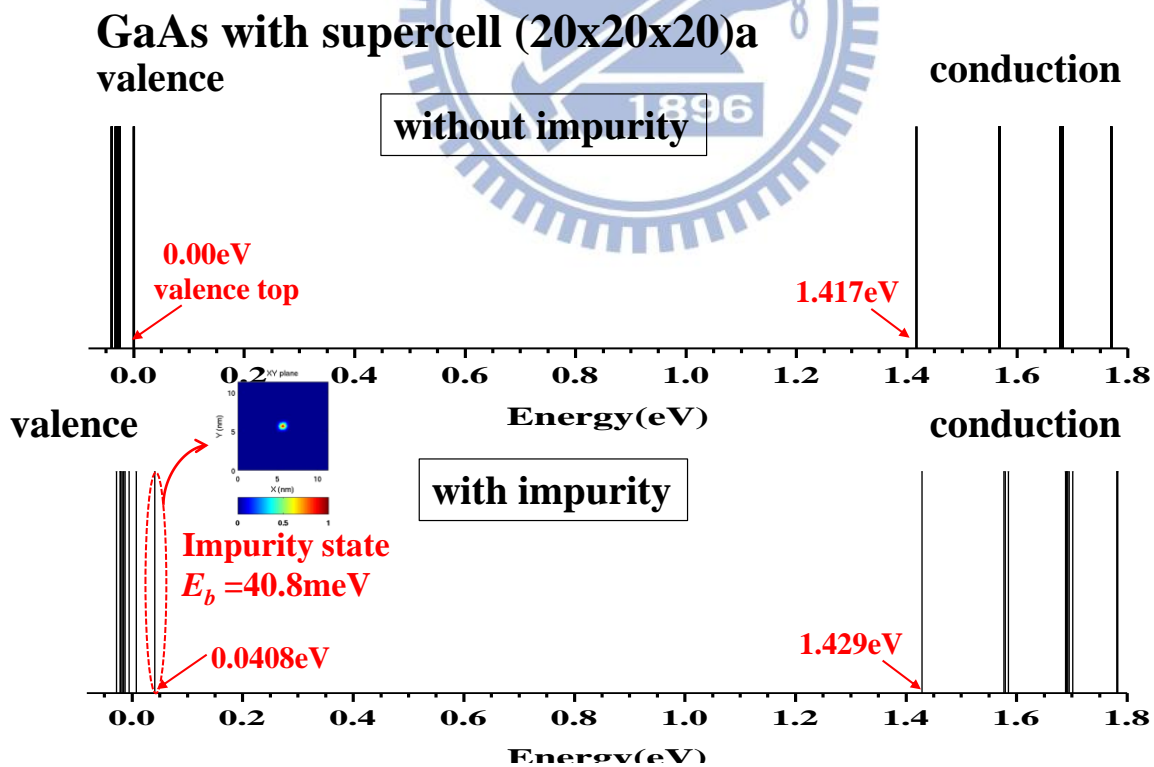


圖 4.3.5 使用修正後之雜質位能計算 $\Gamma$ 點雜質能階。



由上圖我們可以得到雜質(Ge)在 GaAs 中的束縛能為 40.8meV，和實驗上所量測到的值很接近(~40meV)[18]。束縛能隨晶胞大小的變化情形如下：

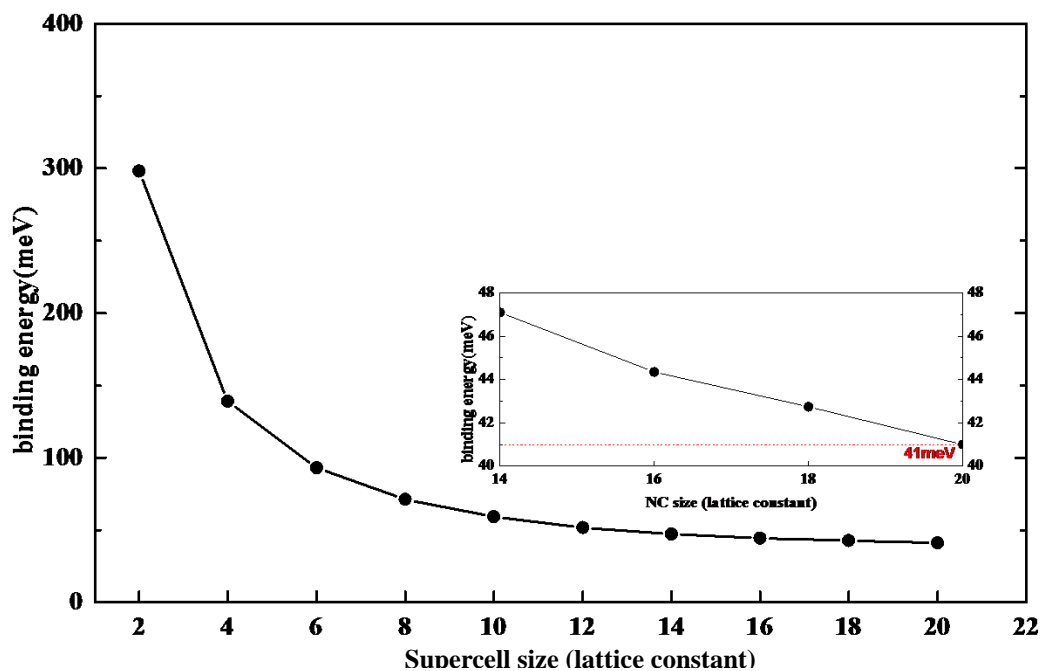


圖 4.3.6 雜質(Ge)在 GaAs 中的束縛能隨著晶胞尺寸的變化。

比較位能修正前後束縛能的差異，圖 4.3.7

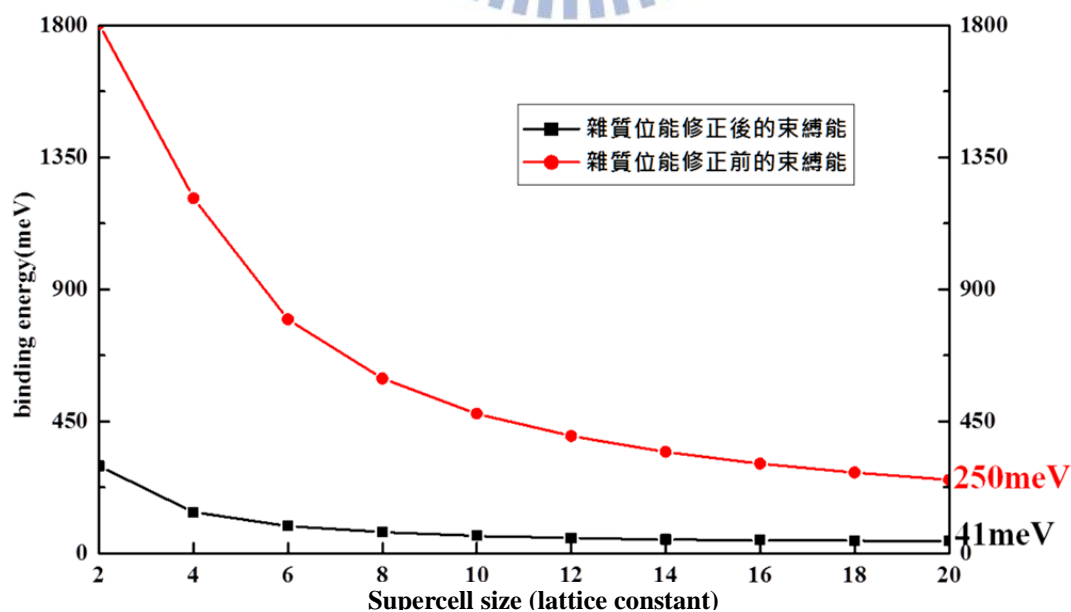


圖 4.3.7 位能修正前後束縛能的差異

## 第五章 奈米線能帶結構

在這一節會展示我們使用緊束縛模型配合 supercell 的方法計算奈米線所得的能帶結構。我們計算的奈米線截面有圓形截面與方型截面，奈米線方向有 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 以及 $\langle 111 \rangle$ 三個方向。

首先可以透過和文獻上計算的結果比較，以驗證我們所使用的方法之正確性。我們找到 Jing Wang 於 2005 年發表於 APL (Applied Physics Letters) 的文章 [16]，其中他以緊束縛模型， $sp^3d^5s^*$  基底，考慮自旋軌域耦合，計算 $\langle 100 \rangle$  方向，寬度為 1.36nm 的方形矽奈米線，

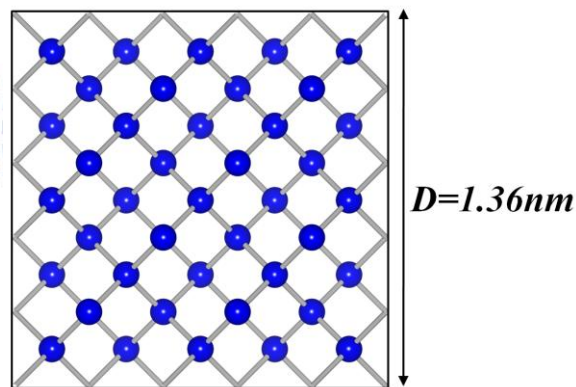


圖 4.3.1  $\langle 100 \rangle$  方向寬度為 1.36nm 的方形矽奈米線。

且他處理表面懸鍵的方式和我們相同，將表面沒有接到原子的懸鍵的能量提升。將我們所計算的能帶結構和 Jing Wang 的能帶結構做比較，得到完全一致的結果(圖 4.4.2)，因此可以確定我們所使用的方法與計算的結果是可信的。

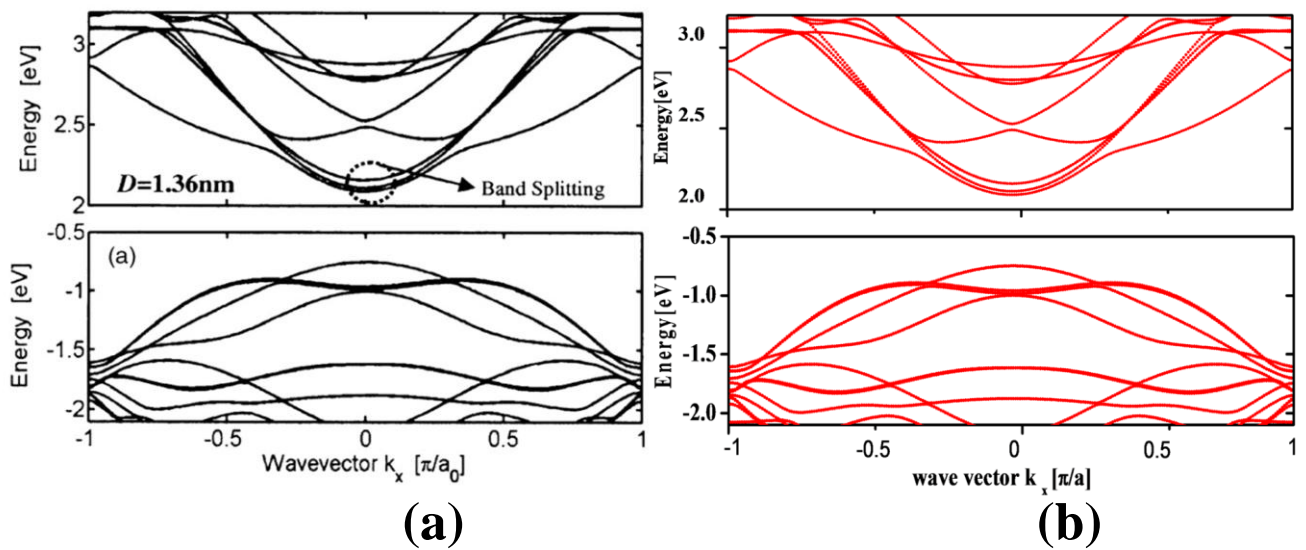


圖 4.3.2 截面寬度為 1.36nm 之方形矽奈米線能帶結構， $sp^3d^5s^*$  基底慮自旋軌域耦合 (a)Jing Wang 的計算結果 (b)我們的計算結果，兩者的計算結果完全一致，因此我們所使用的方法與結果是可信的。

驗證過我們的方法之後，我們可以繼續探討不同晶面方向的奈米線能帶結構。

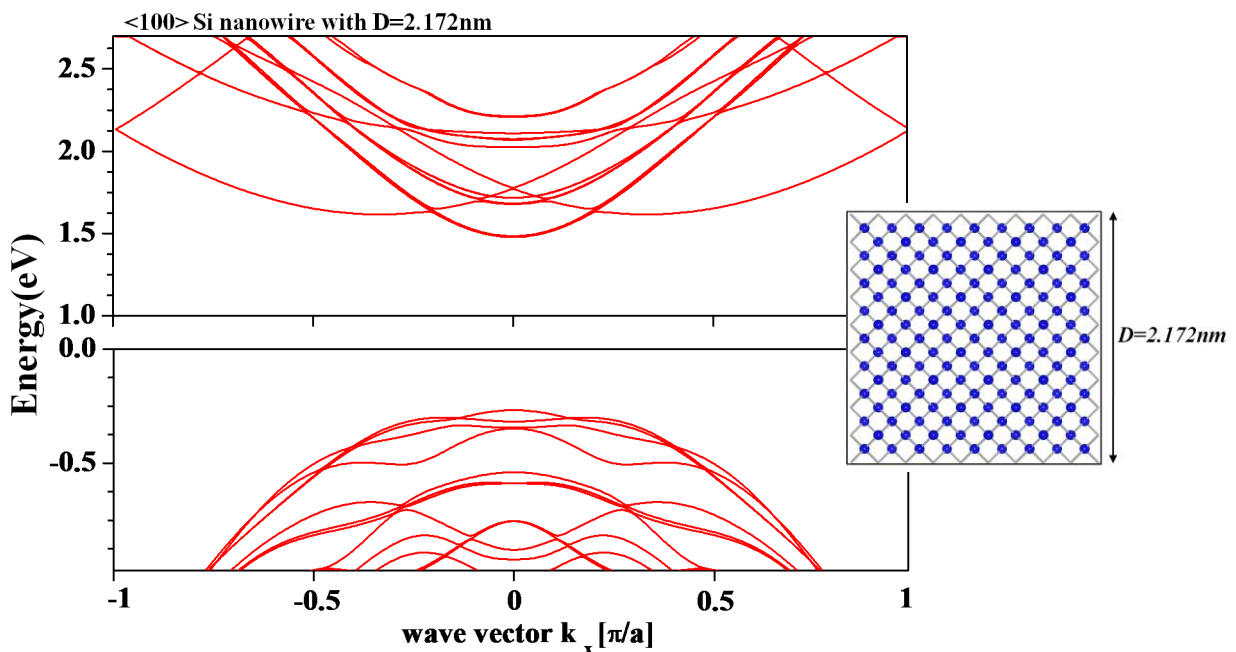


圖 4.3.3 <100> 方向矽奈米線能帶結構

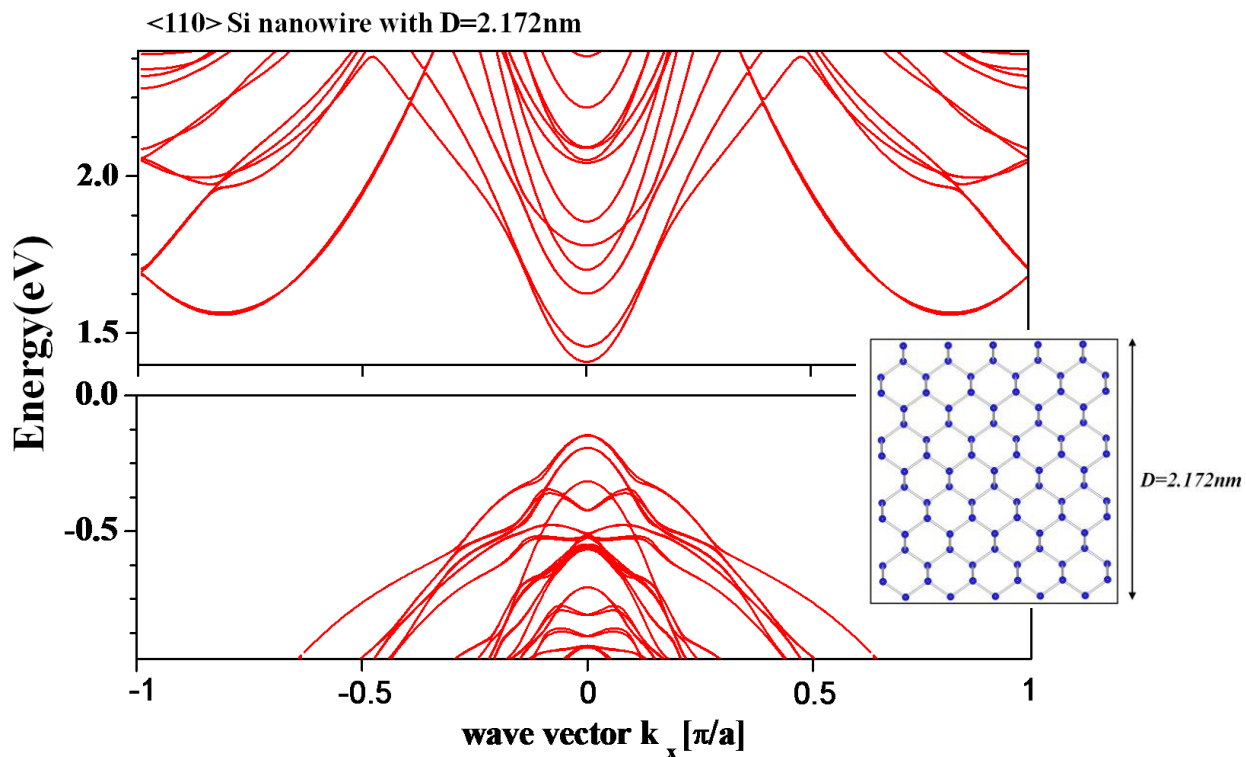


圖 4. 3. 4 <110>方向矽奈米線能帶結構

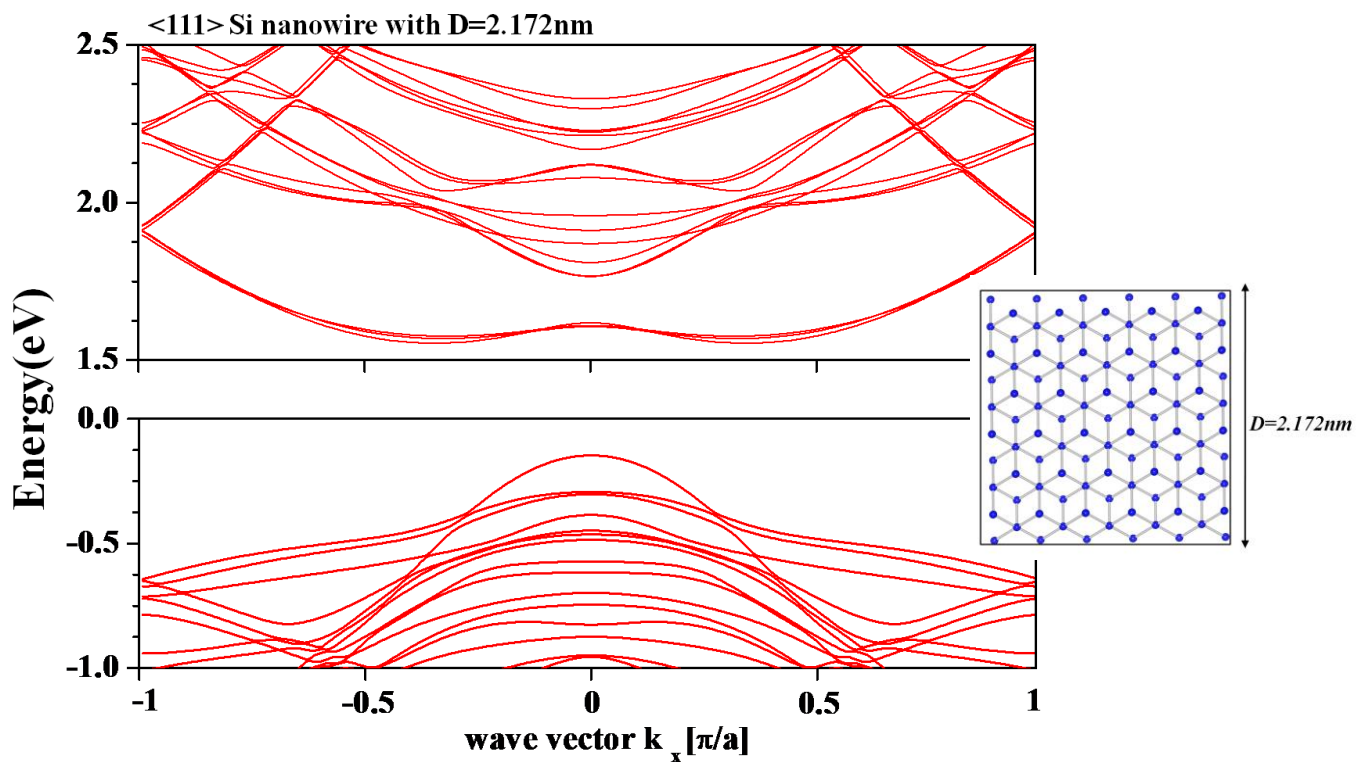


圖 4. 3. 5 <111>方向矽奈米線能帶結構

以下是 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 以及 $\langle 111 \rangle$ 三個晶面方向的矽奈米線之能隙隨著奈米線截面尺寸變化的情形。

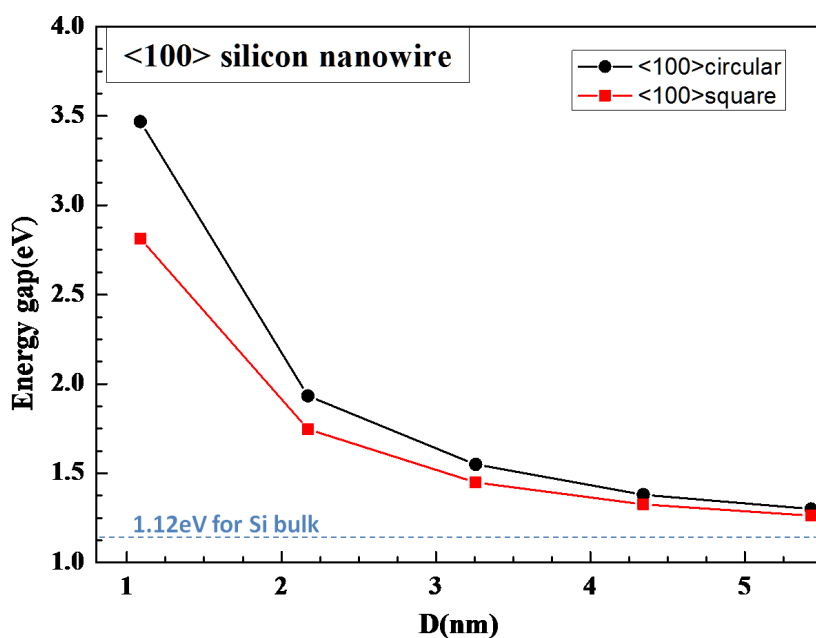


圖 4.3.6  $\langle 100 \rangle$ 方向矽奈米線能隙隨截面尺寸變化的情形

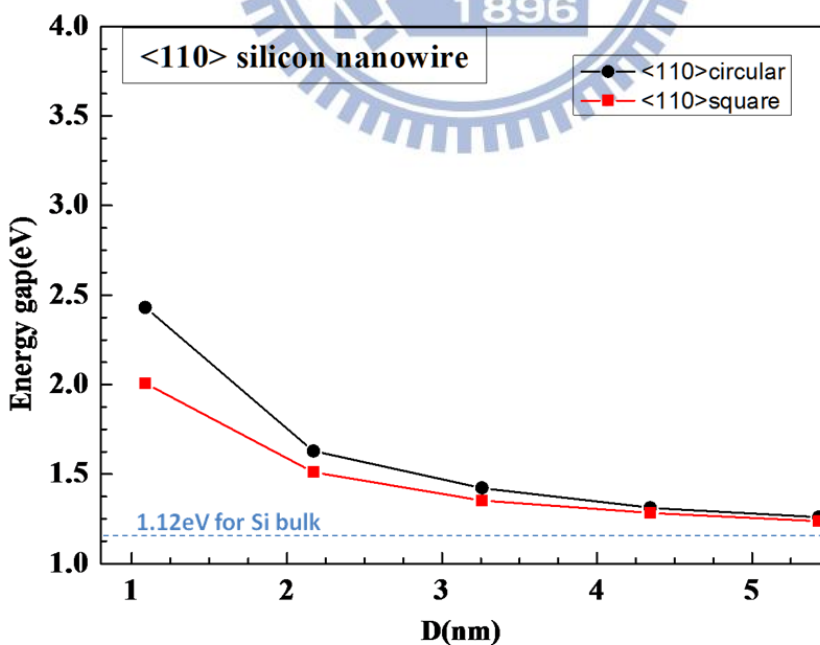


圖 4.3.7  $\langle 110 \rangle$ 方向矽奈米線能隙隨截面尺寸變化的情形

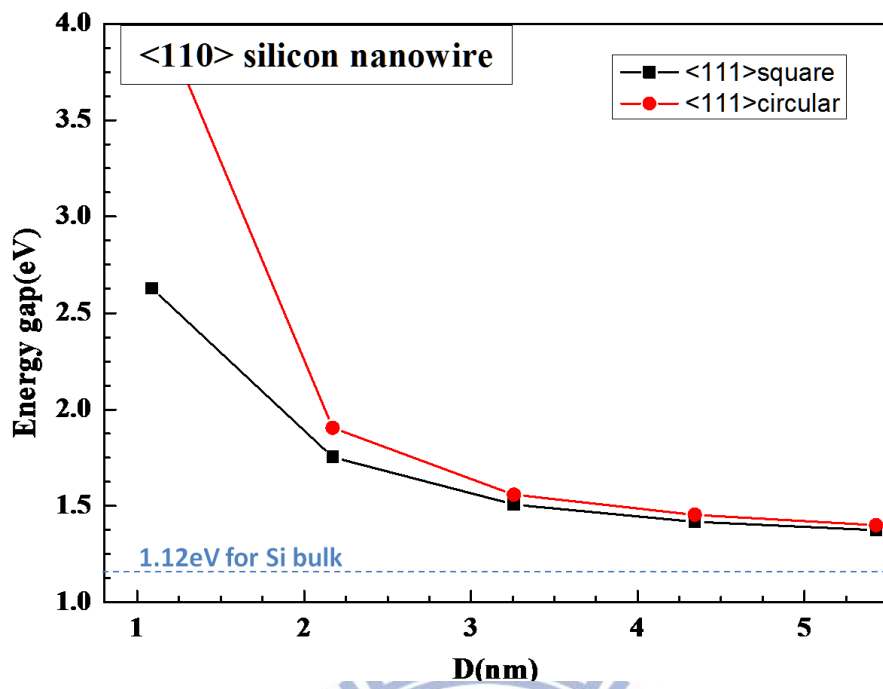


圖 4.3.8 <111>方向矽奈米線能隙隨截面尺寸變化的情形



## 第六章 結論與未來展望

在此碩士工作當中，原有的奈米晶體緊束縛模型，被推廣至可以使用任意大小的晶胞(原始晶胞或 supercell)計算具有週期性的塊材系統，並且可以將此 supercell 的方法應用在雜質能態的計算與奈米線能帶結構的計算上。

目前我們已經有了計算雜質電子結構與奈米線能帶結構的技術，所以未來可以繼續往這兩個方向發展。在雜質電子結構的部分可以考慮加入磁性雜質的討論，進一步探討材料當中電子自旋受到雜質影響而翻轉的機制。在奈米線的部分則可以進一步探討電子傳輸性質，考慮應力對能帶結構與傳輸性質的影響。甚至可以結合奈米線與雜質的模型，探討雜質在奈米線當中對其傳輸特性的影響。



## 參考文獻

- [1] Jian-Ming Tang, Michael E. Flatte, "Multiband Tight-Binding Model of Local Magnetism in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ", Physical Review Letters, 92, 047201, January 30. 2004
- [2] C. KITTEL, A. H. MITCHELL, "Theory of Donor and Acceptor States in Silicon and Germanium", Physical Review, 96, 1488, December 15. 1954
- [3] J. G. Menchero, R. B. Capaz and Belita Koiller, "Tight-binding scheme for impurity states in semiconductors", Physical Review B, 59, 2722, January 15. 1999
- [4] 盧書楷, "半導體奈米晶體的緊束縛理論", 國立交通大學, 博士生研究計畫構想書, 民國 98 年
- [5] J. C. Slater, G. F. Koster, "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem", Physical Review, 94, 1498, June 15. 1954
- [6] Seungwon Lee, Fabiano Oyafuso, Paul von Allmen, and Gerhard Klimeck, "Boundary conditions for the electronic structure of finite-extent embedded semiconductor nanostructures", Physical Review B, 69, 045316, January 26. 2004
- [7] Timothy B. Boykin, "Valence band effective-mass expressions in the  $\text{sp}^3\text{d}^5\text{s}^*$  empirical tight-binding model applied to a Si and Ge parametrization", Physical Review B, 69, 115201, March 8. 2004
- [8] E P O'Reilly<sup>1</sup>, A Lindsay, S Tomi and M Kamal-Saadi, "Tight-binding and  $\text{k}\cdot\text{p}$  models for the electronic structure of  $\text{Ga}(\text{In})\text{NAs}$  and related alloys", Semicond.Sci.Technol, 17, 870, July 17, 2002
- [9] M. D. Jaffe and J. Singh. "Inclusion of spin-orbit coupling into Tight-Binding band structure calculations for bulk and super lattice semiconductors", Solid State Communications, 62, 399 (1987)



[10] F. Bassani, G. Iadonisi, and B. Preziosi, "Electronic impurity levels in semiconductors" Rep. Prog. Phys. 37, 1099, September 1974

[11] Sokrates T. Pantelides and C. T. Sah, "Theory of localized states in semiconductors. I. New results using an old method", Physical Review B, 10, 621, June 4. 1973

[12] Akira Morita, Masayoshi Azuma and Hisashi Nara, "Theory of impurity level", Journal of the Physical Society of Japan, 17, 1571, October 1962

[13] Hisashi Nara, "Screened Impurity Potential in Si", Journal of the Physical Society of Japan, 20, 778, May 1965

[14] Hisashi Nara, "Shallow Donor Potential in Silicon", Journal of the Physical Society of Japan, 21, 1852, 1966

[15] J. Bernholc, "Theory of binding energies of acceptors in semiconductors", Physical Review B, 15, 4953, May 15. 1977

[16] Jing Wang, Anisur Rahman, Avik Ghosh, Gerhard Klimeck, and Mark Lundstrom, "Performance evaluation of ballistic silicon nanowire transistors with atomic-basis dispersion relations", Applied Physical Letter, 86, 093113, February 25. 2005

[17] Timothy B. Boykin, "Effective-mass reproducibility of the nearest-neighbor  $sp^3s^*$  models: Analytic results", Physical Review B, 56, 4102, August 15. 1997

[18] G. Oelgart, B. Lippold, R. Heilmann, H. Neumann, and B. Jacobs, "Determination of the Germanium Acceptor Ionisation Energy of  $Al_xGa_{1-x}As$  by Hall effect and Luminescence", Phys. Status Solidi A, 115, 257(1989)

附錄 A：軌域間交互作用  $t_{\alpha\beta}(\bar{R}_{II})$  與方向於弦  $(l, m, n)$  的關係

表 1. 軌域間交互作用  $t_{\alpha\beta}(\bar{R}_{II})$  與方向於弦  $(l, m, n)$  的關係

$$l = \cos(\alpha), \quad m = \cos(\beta), \quad n = \cos(\gamma)$$

---

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $t_{s,s}$               | $= ss\sigma$  |
| $t_{s,x}$               | $= l \cdot sp\sigma$  |
| $t_{x,x}$               | $= l^2 \cdot pp\sigma + (1-l^2) \cdot pp\pi$  |
| $t_{x,y}$               | $= lm \cdot (pp\sigma - pp\pi)$   |
| $t_{x,z}$               | $= ln \cdot (pp\sigma - pp\pi)$   |
| $t_{s,xy}$              | $= \sqrt{3} \cdot lm \cdot sd\sigma$  |
| $t_{s,x^2-y^2}$         | $= \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot (l^2 - m^2) \cdot sd\sigma$   |
| $t_{s,3z^2-r^2}$        | $= (n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot sd\sigma$   |
| $t_{x,xy}$              | $= \sqrt{3} \cdot l^2 m \cdot pd\sigma + m(1-2l^2) \cdot pd\pi$   |
| $t_{x,yz}$              | $= \sqrt{3} \cdot lmn \cdot pd\sigma - 2 \cdot lmn \cdot pd\pi$   |
| $t_{x,zx}$              | $= \sqrt{3} \cdot l^2 n \cdot pd\sigma + n(1-2l^2) \cdot pd\pi$   |
| $t_{x,x^2-y^2}$         | $= \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot l(l^2 - m^2) \cdot pd\sigma + l(1-l^2 + m^2) \cdot pd\pi$   |
| $t_{y,x^2-y^2}$         | $= \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot m(l^2 - m^2) \cdot pd\sigma - m(1+l^2 - m^2) \cdot pd\pi$   |
| $t_{z,x^2-y^2}$         | $= \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot n(l^2 - m^2) \cdot pd\sigma - n(l^2 - m^2) \cdot pd\pi$   |
| $t_{x,3z^2-r^2}$        | $= l(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot pd\sigma - \sqrt{3} \cdot ln^2 \cdot pd\pi$  |
| $t_{y,3z^2-r^2}$        | $= m(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot pd\sigma - \sqrt{3} \cdot mn^2 \cdot pd\pi$  |
| $t_{z,3z^2-r^2}$        | $= n(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot pd\sigma + \sqrt{3} \cdot n(l^2 + m^2) \cdot pd\pi$  |
| $t_{xy,xy}$             | $= 3 \cdot l^2 m^2 \cdot dd\sigma + (l^2 + m^2 - 4 \cdot l^2 m^2) \cdot dd\pi + (n^2 + l^2 m^2) \cdot dd\delta$   |
| $t_{xy,yz}$             | $= 3 \cdot lm^2 n \cdot dd\sigma + ln(1-4m^2) \cdot dd\pi + ln(m^2 - 1) \cdot dd\delta$   |
| $t_{xy,zx}$             | $= 3 \cdot l^2 mn \cdot dd\sigma + mn(1-4l^2) \cdot dd\pi + mn(l^2 - 1) \cdot dd\delta$   |
| $t_{xy,x^2-y^2}$        | $= \frac{3}{2} \cdot lm(l^2 - m^2) \cdot dd\sigma + 2 \cdot lm(m^2 - l^2) \cdot dd\pi + \frac{1}{2} \cdot lm(l^2 - m^2) \cdot dd\delta$   |
| $t_{yz,x^2-y^2}$        | $= \frac{3}{2} \cdot nm(l^2 - m^2) \cdot dd\sigma - mn(1+2(l^2 - m^2)) \cdot dd\pi + mn(1 + \frac{1}{2}(l^2 - m^2)) \cdot dd\delta$   |
| $t_{zx,x^2-y^2}$        | $= \frac{3}{2} \cdot nl(l^2 - m^2) \cdot dd\sigma + nl(1-2(l^2 - m^2)) \cdot dd\pi - nl(1 - \frac{1}{2}(l^2 - m^2)) \cdot dd\delta$   |
| $t_{xy,3z^2-r^2}$       | $= \sqrt{3} \cdot lm(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma - 2\sqrt{3} \cdot lmn^2 \cdot dd\pi + \frac{1}{2} \sqrt{3} lm(1+n^2) \cdot dd\delta$                                      |
| $t_{yz,3z^2-r^2}$       | $= \sqrt{3} \cdot mn(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma + \sqrt{3} \cdot mn(l^2 + m^2 - n^2) \cdot dd\pi - \frac{1}{2} \sqrt{3} mn(l^2 + m^2) \cdot dd\delta$                     |
| $t_{zx,3z^2-r^2}$       | $= \sqrt{3} \cdot ln(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma + \sqrt{3} \cdot ln(l^2 + m^2 - n^2) \cdot dd\pi - \frac{1}{2} \sqrt{3} ln(l^2 + m^2) \cdot dd\delta$                     |
| $t_{x^2-y^2,x^2-y^2}$   | $= \frac{3}{4} \cdot (l^2 - m^2)^2 \cdot dd\sigma + (l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2) \cdot dd\pi + (n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2) \cdot dd\delta$  |
| $t_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$  | $= \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot (l^2 - m^2)(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma + \sqrt{3} \cdot n^2(m^2 - l^2) \cdot dd\pi + \frac{1}{4} \sqrt{3}(1+n^2)(l^2 - m^2) \cdot dd\delta$ |
| $t_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}$ | $= (n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))^2 \cdot dd\sigma + 3 \cdot n^2(l^2 + m^2) \cdot dd\pi + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2 \cdot dd\delta$  |

---

附錄 B： 緊束縛模型 Si 和 GaAs 材料參數

表 2. Si  $sp^3d^5s^*$  基底考慮自旋軌域耦合效應(Ref. 7)，單位為 eV

| Parameters     |          |
|----------------|----------|
| $E_s$          | -2.15168 |
| $E_p$          | 4.22925  |
| $E_{s^*}$      | 19.11650 |
| $E_d$          | 13.78950 |
| $ss\sigma$     | -1.95933 |
| $s^*s^*\sigma$ | -4.24135 |
| $ss^*\sigma$   | -1.52230 |
| $sp\sigma$     | 3.02562  |
| $s^*p\sigma$   | 3.15565  |
| $sd\sigma$     | -2.28485 |
| $s^*d\sigma$   | -0.80993 |
| $pp\sigma$     | 4.10364  |
| $pp\pi$        | -1.51801 |
| $pd\sigma$     | -1.35554 |
| $pd\pi$        | 2.38479  |
| $dd\sigma$     | -1.68136 |
| $dd\pi$        | 2.58880  |
| $dd\delta$     | -1.81400 |
| $\lambda$      | 0.01989  |

表 3. GaAs  $sp^3s^*$  基底考慮自旋軌域耦合效應(Ref. 17)，單位為 eV

| Parameters         |           |
|--------------------|-----------|
| $E_{sa}$           | -8.510704 |
| $E_{sc}$           | -2.774754 |
| $E_{pa}$           | 0.954046  |
| $E_{pc}$           | 3.434046  |
| $E_{s^*a}$         | 8.454046  |
| $E_{s^*c}$         | 6.584046  |
| $ss\sigma$         | -1.612825 |
| $s_a p_c \sigma$   | 2.026499  |
| $s_c p_a \sigma$   | 3.334198  |
| $s^*_a p_c \sigma$ | 2.100112  |
| $s^*_c p_a \sigma$ | 3.035419  |
| $pp\sigma$         | 2.873650  |
| $pp\pi$            | -0.703850 |
| $\lambda_a$        | 0.14000   |
| $\lambda_c$        | 0.05800   |

