Fizika trdne snovi
2007/08

Gostota stanj za fcc v približku tesne vezi

Vid Agrež

January 10, 2008

V približku tesne vezi za ploskovno centrirano kubično mrežo numerično določi gostoto stanj in preveri korensko odvisnost za male energije.

Prvo izpeljimo izraz za gosoto stanj v približku tesne vezi. Celotna gostota stanj je enaka vsoti gostote stanj po posameznih točkah Brillouinove cone:

$$g(\epsilon) = \sum_n g_n(\epsilon) \tag{1}$$

$$g_n(\epsilon) = \sum_{\vec{k},s} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\vec{k})) = 2\sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\vec{k})) \tag{2}$$

Z upoštevanjem $\sum_{\vec{k}} = \int_{1BC} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}$ preoblikujemo v:

$$g_n(\epsilon) = 2\int_{1BC} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}\, \delta(\epsilon - \epsilon_n(\vec{k})) \tag{3}$$

Z razvojem $\epsilon_n(\vec{k})$ do prvega reda:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon + \delta\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}}\epsilon_n(\vec{k})|_{\vec{k}_0} \tag{4}$$

prevedemo na itegral po površini:

$$g(\epsilon) = \sum_n \int_{S_n(\epsilon_n)} \frac{dS}{4\pi^3} |\nabla_{\vec{k}}\epsilon_n(\vec{k})|^{-1} \tag{5}$$

kjer integriramo po površini S z energijo ϵ_n v porstoru $\vec{k}$. Direktno integrala(5) ne moremo reševati, saj ne poznamo gradienta energije v posamezni točki. Prvi način aprosimacije je tetraedrična metoda. Tu razdelimo prvo Brillouinovo na tetraedre in s pomočjo linearne interpolacje dločimo gradient. Drugi način je numerična integracija s pomočjo metode Monte Carlo, ki ga bom uporabil v nadaljevanju. Za to ponovno predelamo enačbe(5) s pomočjo Gauss-Ostrogradskega in dobimo integral v **k** prostoru :

$$g(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{1}{4\pi^3} \int_{1BC,\ \epsilon(k)} d\vec{k}^3 \qquad \epsilon < \epsilon(k) < \epsilon + d\epsilon \tag{6}$$

V nadaljnem postopku rabimo izraz za disperzijo za ploskovno centrirano kubično mrežo:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_s - \beta - 4\gamma[\cos(\frac{1}{2}k_x a)\cos(\frac{1}{2}k_y a) + \cos(\frac{1}{2}k_y a)\cos(\frac{1}{2}k_z a) + \cos(\frac{1}{2}k_z a)\cos(\frac{1}{2}k_x a)] \tag{7}$$

Njena podrobna izpeljava je narejena v domačni nalogi Petra Jakopiča: *Izračun energijskih nivojev v približku tesne vezi za primer FCC kristala.*

Faktor γ je za vse atome v celici enak in ga postavimo na ena. Tudi izhodišče energije si lahko postavimo na nič: $\epsilon_s - \beta = 0$. Tako dobimo brezdimnzijski energijski interval od -12 do 4. Razdelil sem ga na 500 predalčkov. Uvedemo brezidmezijsko spremenljivko za valovni vektor (a=1):

$$\mu = k\frac{a}{2\pi} \qquad 0 \leq \mu \leq 1 \tag{8}$$

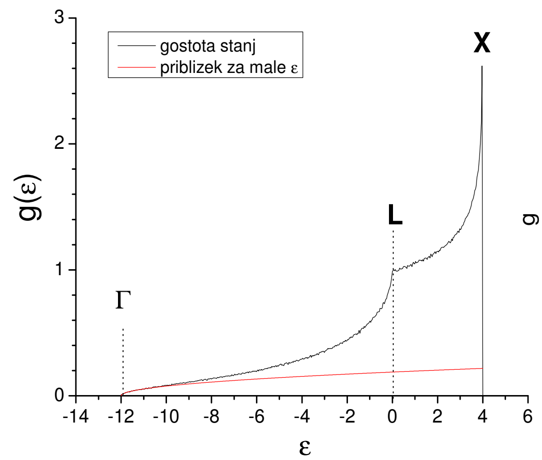
Zdaj naključno generirana, enakomerno porazdeljena števila [0,1) μ_x, μ_y in μ_z, vstavljamo v enačbo:

$$\epsilon(\mu) = -4[\cos(\mu_x\pi)\cos(\mu_y\pi) + \cos(\mu_y\pi)\cos(\mu_z\pi) + \cos(\mu_z\pi)\cos(\mu_x\pi)] \tag{9}$$

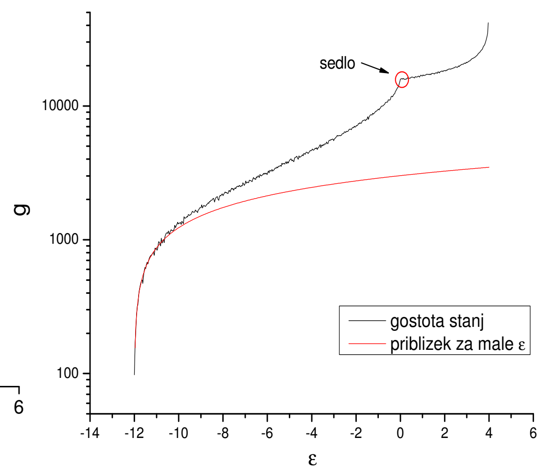
ter za vsako energijo pogledamo v kateri predalček paše. Takih trojic oziroma energij sem zgeneriral $N = 4 \cdot 10^6$. Tako dobimo potek funkcije $\tilde{g}(\epsilon)$. Seveda jo je potrebno še normalizirati, da dobimo potek gostote stanj. Normalizacijska konstanta je v tem primeru:

$$\alpha = \frac{V_{1BC}}{4\pi^3 \cdot (\epsilon_{max} - \epsilon_{min})}\frac{N_p}{N} = \frac{1}{2\gamma a^3}\frac{N_p}{N} \quad \Rightarrow \quad g(\epsilon) = \alpha\,\tilde{g}(\epsilon) \tag{10}$$

kjer je N_p število predalčkov in $V_{1BC} = (4\pi/a)^3/2$ volumen prve Brillouinove cone. Faktor $\epsilon_{max} - \epsilon_{min}$ pa sledi, iz levega dela enačbe(6), ko pointegriramo po vseh predalčkih. V našem primeru znaša 16γ. Naš brezdimenzijski koeficiet je tako: $\alpha = \frac{1}{2}\frac{N_p}{N}$.



Slika 1: *gostota stanj v odvisnosti od energije*



Slika 2: *slika(1) v logaritemski skali*

Korenska odvisnost za male energije.

Za počasne energije se elektroni obnašajo kot prosti, z efektivno maso m^*. Izracunamo jo iz razvoja disperzije okoli točke $\vec{k} = (0,0,0)$ (točke Γ), torej za male k. Iz enačbe(7) tako sledi:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_s - \beta - 4\gamma[3 - \frac{1}{4}k_x^2 a^2 - \frac{1}{4}k_y^2 a^2 - \frac{1}{4}k_z^2 a^2 + O(k^4)] \tag{11}$$

Poračunamo pri čemer zanemarimo člene s $k^4 a^4$ in dobimo:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_s - \beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2 \tag{12}$$

Za gostoto stanj prostih elektronov vemo da velja zveza:

$$g(\epsilon) = \frac{Vk^2}{\pi^2}\frac{dk}{de} \tag{13}$$

Iz(12) izrazimo k^2:

$$k^2 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\gamma a^2}, \qquad \epsilon_0 = \epsilon_s - \beta - 12\gamma \tag{14}$$

Potrebujemo še odvod, ki je:

$$\frac{de}{dk} = 2\gamma k a^2 \quad = \quad 2\gamma a^2 \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\gamma a^2}} \tag{15}$$

Vstavimo v (13) poračunamo in dobimo:

$$g(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2 a^3 \gamma^{3/2}} \sqrt{\epsilon - \epsilon_0} \tag{16}$$

To lahko prepisemo v obliko z efektivno maso:

$$g(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2}\,(m^*)^{3/2}\,\sqrt{\epsilon - \epsilon_0} \tag{17}$$

Z efektivno maso

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} \tag{18}$$

Torej velja zveza :

$$g(\epsilon) = \kappa \cdot \sqrt{\epsilon} \quad \Rightarrow \quad \kappa_{fit} = 0,051(1 \pm 0,02) \ ; \ \kappa_i = 0,05 \tag{19}$$

Kjer smo κ_{fit} dobili iz fitane krivulje in κ_i izracunali iz (15) torej $\kappa_i = (2\pi^2\gamma^{3/2})^{-1}$. Tukaj smo privzeli, da je $\gamma = 1$. Ker smo pri metodi Monte Carlo normalizirali volumen na ena , to napravimo tudi tukaj (V=1) in dobimo primerljive razultate.

Korenski približek dobro drži do energije: $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_s - \beta - 10,5\gamma$

Sedla

Na sliki(2) vidimo singularnost,ki je posledica sedla disperzijske funkcije. Nahaja se v točki L(slika(3)), kjer velja $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ Torej pri energiji: $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_s - \beta$. To dokažemo s pomočjo razvoja disperzije(7) v tej točki. Razvijemo kosinus:

$$\cos(\frac{a}{2}\delta k + \frac{\pi}{2}) = \cos\frac{\pi}{2} - \delta k \frac{a}{2}\sin\frac{\pi}{2} - \delta k^2 \frac{a^2}{4 \cdot 2!}\cos\frac{\pi}{2} \tag{20}$$

Poračunamo za posamezne komponente **k** in jo zapišemo kot:

$$\epsilon(\delta\vec{k})|_L = \epsilon_s - \beta - a^2\gamma[\delta k_x \delta k_y + \delta k_x \delta k_z + \delta k_y \delta k_z] \tag{21}$$

Pogoj za sedlo je, da morajo biti lastne vrednosti matrike drugih odvodov različno predznačene.

$$\begin{bmatrix} \delta k_x^2 & \delta k_x \delta k_y & \delta k_x \delta k_z \\ \delta k_y \delta k_x & \delta k_y^2 & \delta k_y \delta k_z \\ \delta k_z \delta k_x & \delta k_z \delta k_y & \delta k_z^2 \end{bmatrix} \Rightarrow \frac{-a^2\gamma}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{22}$$

Lastne vrednosti te matrike so $\lambda_{1,2} = -1$ in $\lambda_3 = 2$ oziroma pomnožene s predfaktorjem $\lambda_{1,2} = \frac{a^2\gamma}{2}$ in $\lambda_3 = -a^2\gamma$. Vidimo, da smo res dobili sedlo.

Pol

Na sliki(2) vidimo tudi pol, ki nastopi pri $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_s - \beta + 4\gamma$. Nastane kot posledica maksimuma disperzijske funkcije v točki X, torej za $\vec{k} = (0, \frac{2\pi}{a}, 0)$. To bomo ponovno dokazali na zgornji način. Razvijemo disperzijo(7) okoli točke X in dobimo:

$$\epsilon(\delta\vec{k})|_X = \epsilon_s - \beta + 4\gamma - a^2\gamma\delta k_y^2 \tag{23}$$

$$\frac{-a^2\gamma}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{24}$$

Lastne vrednosti te matrike so $\lambda_{1,3} = 0$ in $\lambda_2 = 1$ oziroma $\lambda_{1,3} = 0$ in $\lambda_3 = \frac{-a^2\gamma}{2}$

DODATEK

Gostota stanj po simetrijskih oseh Brillouinove cone

Vajo od zgoraj sem ponovil še za posamezne simetrijske osi za katere velja:

$$\Gamma X : k_x = k_z = 0,\ k_y = \frac{\mu 2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1 \tag{25}$$

$$\epsilon = -4(1 + 2\cos(\mu\pi))$$

$$\Gamma L : k_x = k_y = k_z = \frac{\mu 2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2} \tag{26}$$

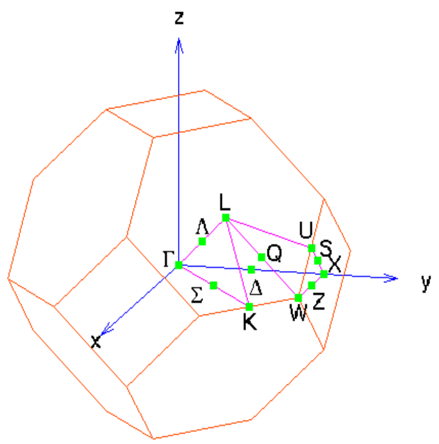
$$\epsilon = -12\cos(\mu\pi)^2$$

$$\Gamma K : k_x = k_y = \frac{\mu 2\pi}{a},\ k_z = 0 \quad 0 \leq \mu \leq \frac{3}{4} \tag{27}$$

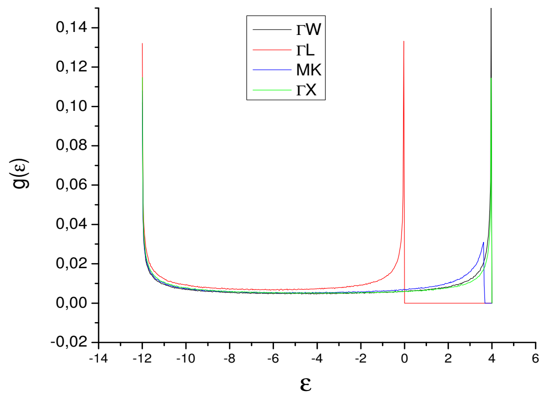
$$\epsilon = -4(\cos(\mu\pi)^2 + 2\cos(\mu\pi))$$

$$\Gamma W : k_z = 0,\ k_y = \frac{\mu\pi}{a},\ k_x = \frac{\mu 2\pi}{a} \quad 0 \leq \mu \leq 1 \tag{28}$$

$$\epsilon = -4(\cos(\mu\pi) + \cos(\frac{1}{2}\mu\pi) + \cos(\mu\pi)\cos(\frac{1}{2}\mu\pi))$$



Slika 3: *Simetrijske osi Brillouinove cone*



Slika 4: *Gostota stanj po simetrijskih oseh Brillouinove cone*