Izračun energijskih nivojev v približku tesne vezi za primer FCC kristala

Peter Jakopič

11.12.2007

1 Naloga:

Izpelji izraz za energijske pasove v približku tesne vezi za ploskovno centirano mrežo. Obravnavaj primere za majhne ka. Nariši disperzijsko zvezo v smeri simetrijskih osi Brillouinove cone FCC mreže.

2 Približek tesne vezi

V približku tesne vezi (PTV) obravnavamo gradnike kristala kot posamezne atome, pri čemer vpliv sosednjih atomov opišemo kot motnjo. Zapišemo hamiltonjan kot:

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})$$

pri čemer je

$$H_{at}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r})$$

Upoštevamo Blochov teorem

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

V primeru, da bi bil ΔU zanemarljivo majhen ter funkcije $\psi_n(\mathbf{r})$, povsem lokalizirane okoli svojega atoma, lahko posamezno funkcijo razširimo v izraz:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

Ta izraz očitno ustreza Blochovemu kriteriju:

$$\begin{aligned}
\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}') &= A\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}+\mathbf{R}') \\
&= Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\psi(\mathbf{r}-(\mathbf{R}-\mathbf{R}')) \\
&= Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\sum_{\bar{\mathbf{R}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\bar{\mathbf{R}}}\psi_n(\mathbf{r}-\bar{\mathbf{R}}) \\
&= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

V tem primeru so energijski nivoji kar enaki nivoji enodelčniega stanja $E_{n,k}$.

V realnem primeru moramo upoštevati še potencial zaradi periodičnih ponovitev. Uporabimo zgoraj zapisani izraz, pri čemer definiramo nove enodelčne funkcije ϕ_n, ki jih v bistvu ne poznamo:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

(Vnaprej bomo pisali $E_{n,\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}$, , pri čemer se zavedamo, da enačbe veljajo za vsak nivo posebej.)

Popravek energije $\Delta E_{\mathbf{k}}$ zapišemo s pomočjo perturbacije:

$$\Delta E_{\mathbf{k}} = \langle\psi_{\mathbf{k}}|\Delta U|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$$

Dobimo:

$$\Delta E_{\mathbf{k}} = A^2 \int d^3\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\left(\mathbf{R}-\mathbf{R}'\right)} \Delta U\left(\mathbf{r}\right)\phi^*\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}'\right)\phi\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}\right)$$

Postavimo se v enega od atomov ter uporabimo približek tesne vezi, kjer upoštevamo, da nam v vsoti ostanejo le integrali produktov valovne funkcije z njenimi najbližjimi sosedi (označeni z R_n). Dobimo:

$$\Delta E_{\mathbf{k}} = \int d^3\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \Delta U\left(\mathbf{r}\right)\phi^*\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n\right)\phi\left(\mathbf{r}\right)$$

(Normalizacijski faktor A smo izpustili, pri čemer smo v normalizaciji zanemarili tudi najbližje sosede)

Definiramo še oznake.

$$\begin{aligned}
\gamma\left(\mathbf{R}_n\right) &= \int d^3\mathbf{r}\Delta U\left(\mathbf{r}\right)\phi^*\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n\right)\phi\left(\mathbf{r}\right) \;\; \text{(na predavanjih: -t)} \\
\beta &= -\int d^3\mathbf{r}\Delta U\left(\mathbf{r}\right)\left|\phi\left(\mathbf{r}\right)\right|^2
\end{aligned}$$

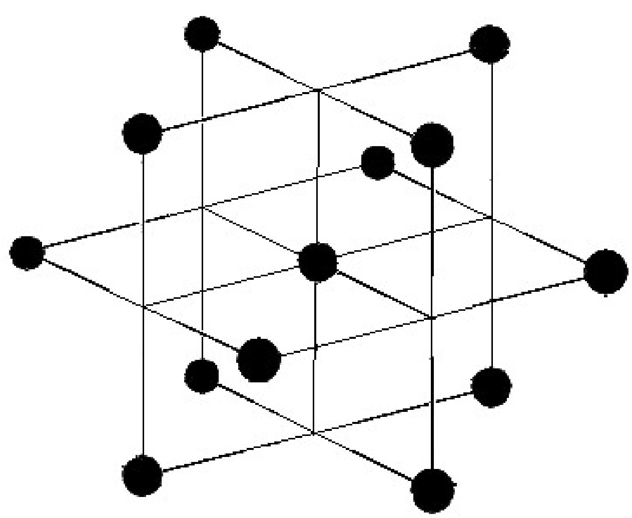
Tako dobimo:

$$\Delta E_{\mathbf{k}} = -\beta - \sum_{\mathbf{R}_n} \gamma\left(\mathbf{R}_n\right) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$$

Celotna energija n-tega nivoja je torej:

$$\begin{aligned}
E_{\mathbf{k}} &= E_0 + \Delta E_{\mathbf{k}} = E_0 - \beta - \sum_{\mathbf{R}_n} \gamma\left(\mathbf{R}_n\right) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \\
E_{\mathbf{k}} &= E_0 - \beta - \sum_{\mathbf{R}_n} \gamma\left(\mathbf{R}_n\right)\cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n\right)
\end{aligned}$$

3 Približek tesne vezi za FCC



Slika 1: FCC mrea ima 12 najblijih sosedov.

Omejimo se na s orbitale enodelčnih funkcij, ki so sferno simetrične. Iz simetrije FCC torej sledi, da je γ za vse atome enak. Najbližje atome opišemo kot:

$$\mathbf{R}_{1-12} = \frac{a}{2}\left(\pm 1, \pm 1, 0\right), \frac{a}{2}\left(\pm 1, 0, \pm 1\right), \frac{a}{2}\left(0, \pm 1, \pm 1\right)$$

Za $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ dobimo:

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} = \frac{a}{2}\left(\pm k_x \pm k_y\right), \frac{a}{2}\left(\pm k_x \pm k_z\right), \frac{a}{2}\left(\pm k_y \pm k_z\right)$$

Dobimo:

$$\begin{aligned}
E_{\mathbf{k}} &= E_0 - \beta - \gamma \left(\begin{array}{c} \cos\left(k_x + k_y\right)\frac{a}{2} + \cos\left(-k_x + k_y\right)\frac{a}{2} + \cos\left(k_x - k_y\right)\frac{a}{2} + \cos\left(-k_x - k_y\right)\frac{a}{2} + \\ + \cos\left(k_x + k_z\right)\frac{a}{2} + \cos\left(-k_x + k_z\right)\frac{a}{2} + \cos\left(k_x - k_z\right)\frac{a}{2} + \cos\left(-k_x - k_z\right)\frac{a}{2} + \\ + \cos\left(k_y + k_z\right)\frac{a}{2} + \cos\left(-k_y + k_z\right)\frac{a}{2} + \cos\left(k_y - k_z\right)\frac{a}{2} + \cos\left(-k_y - k_z\right)\frac{a}{2} \end{array} \right) = \\
&= E_0 - \beta - \gamma \left(\begin{array}{c} 2\cos\left(k_x + k_y\right)\frac{a}{2} + 2\cos\left(k_x - k_y\right)\frac{a}{2} + 2\cos\left(k_x + k_z\right)\frac{a}{2} + 2\cos\left(k_x - k_z\right)\frac{a}{2} + \\ +2\cos\left(k_y + k_z\right)\frac{a}{2} + 2\cos\left(k_y - k_z\right)\frac{a}{2} \end{array} \right) \\
&= E_0 - \beta - \gamma \left(\begin{array}{c} 2\cos k_x\frac{a}{2}\cos k_y\frac{a}{2} - \sin k_x\frac{a}{2}\sin k_y\frac{a}{2} + 2\cos k_x\frac{a}{2}\cos k_y\frac{a}{2} + \sin k_x\frac{a}{2}\sin k_y\frac{a}{2} + \\ +2\cos k_x\frac{a}{2}\cos k_z\frac{a}{2} - \sin k_x\frac{a}{2}\sin k_z\frac{a}{2} + 2\cos k_x\frac{a}{2}\cos k_z\frac{a}{2} + \sin k_x\frac{a}{2}\sin k_z\frac{a}{2} + \\ +2\cos k_y\frac{a}{2}\cos k_z\frac{a}{2} - \sin k_y\frac{a}{2}\sin k_z\frac{a}{2} + 2\cos k_y\frac{a}{2}\cos k_y\frac{a}{2} + \sin k_y\frac{a}{2}\sin k_z\frac{a}{2} \end{array} \right) = \\
&= E_0 - \beta - 4\gamma\left(\cos\frac{1}{2}k_x a\cos\frac{1}{2}k_y a + \cos\frac{1}{2}k_x a\cos\frac{1}{2}k_z a + \cos\frac{1}{2}k_y a\cos\frac{1}{2}k_z a\right)
\end{aligned}$$

4 Približek za majhne ka

V limiti majhnih k lahko izraz razvijemo (označimo še $\tilde{E} = E_0 - \beta$ in $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$):

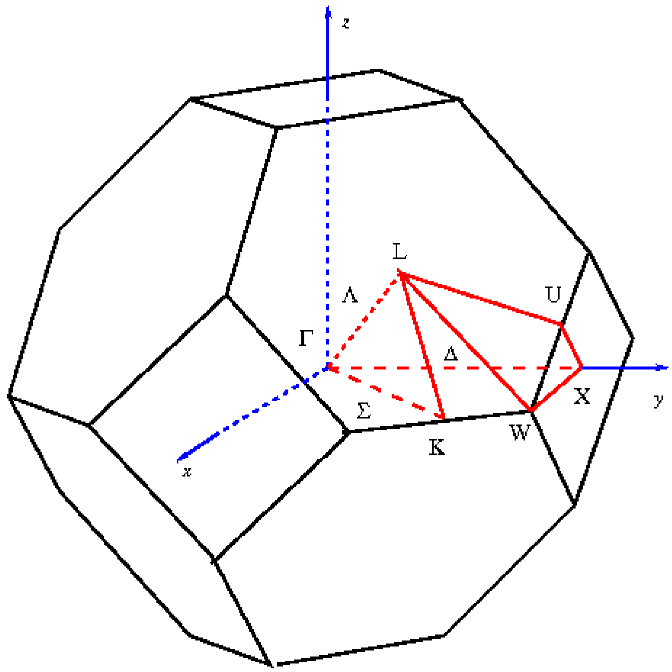
$$\begin{aligned}
E_{\mathbf{k}} &= \tilde{E} - 4\gamma\left(\left(1 - \frac{1}{8}k_x^2a^2\right)\left(1 - \frac{1}{8}k_y^2a^2\right) + \left(1 - \frac{1}{8}k_x^2a^2\right)\left(1 - \frac{1}{8}k_z^2a^2\right) + \left(1 - \frac{1}{8}k_y^2a^2\right)\left(1 - \frac{1}{8}k_z^2a^2\right)\right) = \\
&= \tilde{E} - 4\gamma\left(3 - \frac{1}{4}k_x^2a^2 - \frac{1}{4}k_y^2a^2 - \frac{1}{4}k_z^2a^2 + O\left(k^4\right)\right) = \tilde{E} - 12\gamma + \gamma a^2\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) \\
&= \tilde{E} - 12\gamma + \gamma a^2 k^2
\end{aligned}$$

Vidimo, da so ploskve konstantne energije za majhne k kar krogle v k-prostoru, kar spominja na prost delec. Počasni elektroni se v mreži torej obnašajo kot prosti in jim lahko določimo efektivno maso:

$$\begin{aligned}
E' &= \frac{\hbar^2k^2}{2m^*} = \gamma k^2a^2 \Rightarrow \\
&\Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}
\end{aligned}$$

5 Energija pasu znotraj Brillouinove cone FCC

Na sliki so označene simetrijske osi Brillouinove cone mreže FCC. Za vsako oznako derfiniramo ustrezen vektor $\mathbf{k}$ ter izračunamo spreminjanje energije vzdolž te osi:



Slika 2: Simetrijske osi Brillouinove cone.

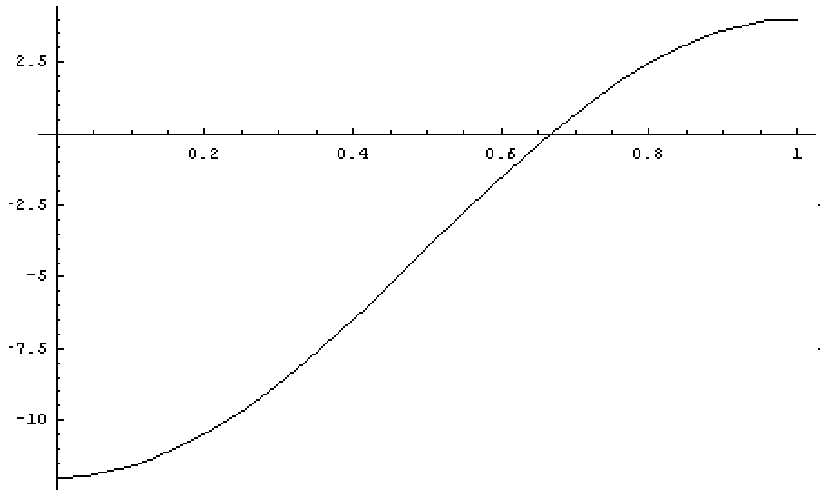
$$\begin{aligned}
\Gamma X &: \quad \left(k_x = k_z = 0, k_y = \frac{\mu 2\pi}{a}\right), (0 \leq \mu \leq 1) \\
\Gamma L &: \quad \left(k_x = k_y = k_z = \frac{\mu 2\pi}{a}\right), \left(0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}\right) \\
\Gamma K &: \quad \left(k_x = k_y = \frac{\mu 2\pi}{a}, k_z = 0\right), \left(0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}\right) \\
\Gamma W &: \quad \left(k_z = 0, k_x = \frac{1}{2}\frac{\mu 2\pi}{a}, k_y = \frac{\mu 2\pi}{a}\right), (0 \leq \mu \leq 1)
\end{aligned}$$

Izraz za energijo je:

$$E = \tilde{E} - 4\gamma \left(\cos\frac{1}{2}k_x a \cos\frac{1}{2}k_y a + \cos\frac{1}{2}k_x a \cos\frac{1}{2}k_z a + \cos\frac{1}{2}k_y a \cos\frac{1}{2}k_z a\right)$$

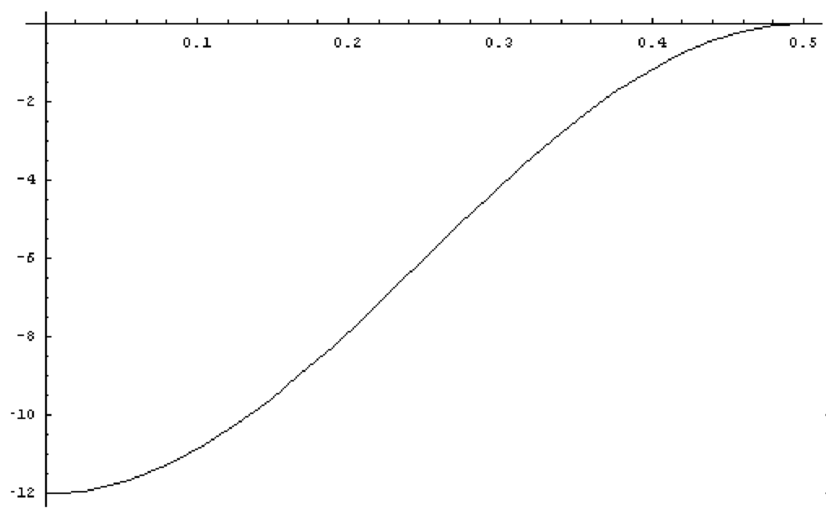
Dobimo:

$\Gamma X: \; E = \tilde{E} - 4\gamma\left(1 + 2\cos\mu\pi\right)$



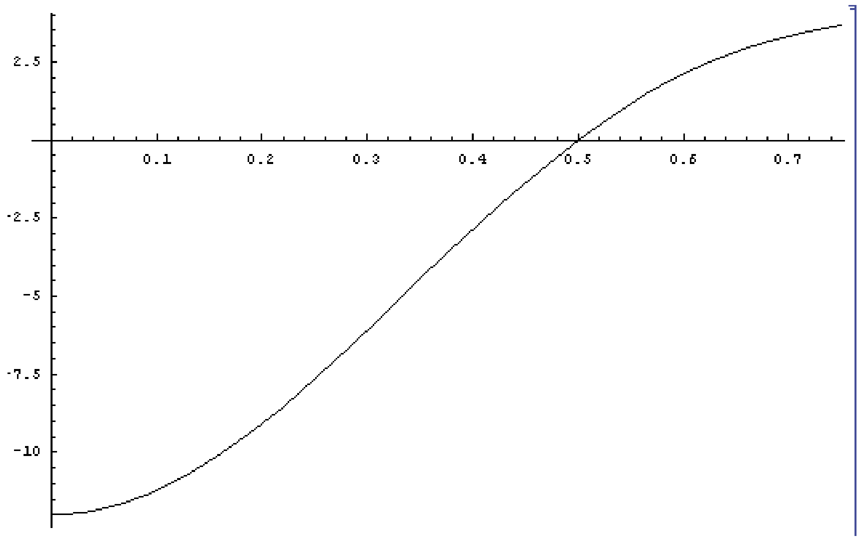
Slika 3: Energija v odvisnosti od k znotraj prve Brillouinove cone v smeri ΓX. $\tilde{E}$ smo postavili na 0, γ pa na vrednost 1. Na x osi je parameter μ.

$\Gamma L: \; E = \tilde{E} - 12\gamma\cos^2\left(\mu\pi\right)$



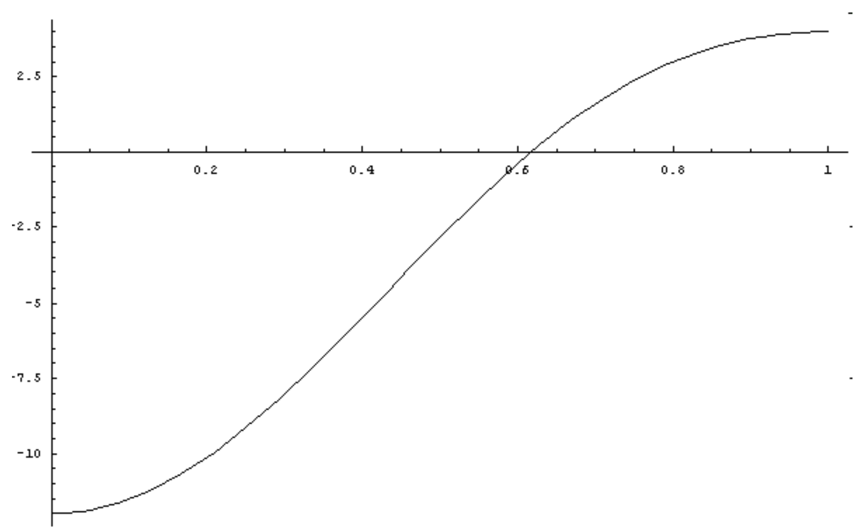
Slika 4: Energija v smeri ΓL. Na x osi je μ. ($\gamma = 1, \tilde{E} = 0$)

$\Gamma K: \; E = \tilde{E} - 4\gamma\left(\cos^2\mu\pi + 2\cos\mu\pi\right)$



Slika 5: Energija v smeri ΓK. Na x osi je μ. $(\gamma = 1, \tilde{E} = 0)$

$$\Gamma W: \quad E = \tilde{E} - 4\gamma \left(\cos \mu\pi + \cos \tfrac{1}{2}\mu\pi + \cos \mu\pi \cos \tfrac{1}{2}\mu\pi\right)$$



Slika 6: Energija v smeri ΓW. Na x osi je μ. $\left(\tilde{E} = 0, \gamma = 1\right)$