

METODA CIASNEGO (silnego) WIAZANIA (TB)

W NFE elektrony traktujemy jak swobodne, tylko zaburzone słabym periodycznym potencjałem; dlatego NFE jest dobrym modelem metalu

w TB uważamy, że elektrony są **silnie związane** z macierzystymi atomami, a ich stany są tylko zaburzone przez obecność sieci = sąsiednich atomów

Założenie: funkcja falowa jest kombinacją liniową orbitali (atomowych) zlokalizowanych na węzłach sieci

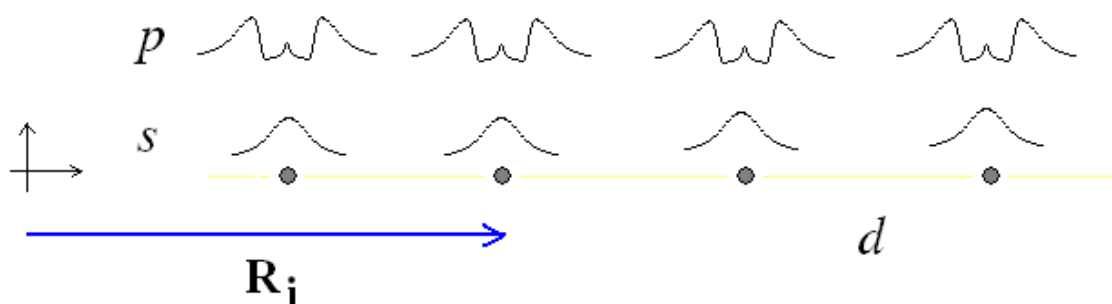
zakładamy, że obecność sieci (sąsiednich atomów) nieznacznie modyfikuje stany elektronów w izolowanych atomach

funkcja musi spełniać warunek Blocha

- założymy, że na każdym węźle (i) mamy P orbitali o różnej symetrii α (np. ns, np, nd, \dots)
- założymy też dla uproszczenia jeden atom w komórce elementarnej

$$\chi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

\mathbf{R}_i - wektory sieci



utwórzmy funkcje

$$\phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \chi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (\text{TB1})$$

UWAGA – indeks α

spełniające warunek Blocha (tzw. sumy Blocha),

- orbitale o charakterze zdelokalizowanym -

stanowią one bazę, w której rozwijamy funkcję falową (TB2)

(gdyż ze wzgl. na symetrię krystaliczną

symetria orbitali atomowych α – nie jest dłużej dobrą liczbą kwantową)

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{TB2})$$

(to jest postać funkcji w metodzie wariacyjnej, parametry – C_{α}

jeśli poziomy atomowe są dobrze energetycznie odseparowane, możemy w sumie (TB2) ograniczyć się do jednego wyrazu

podstawiając (TB2) do równania $\mathbf{H} \varphi = E \varphi$,

mnożąc z lewej strony przez kolejne ϕ_{α}^* i całkując po Ω ,

dostaniemy macierzowe równanie (**) $(\underline{\mathbf{H}} - \underline{\mathbf{S}}E) \underline{\mathbf{C}} = 0$

w bazie funkcji ϕ_{α}

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_P \end{bmatrix}$$

elementy macierzowe \mathbf{H} ,

$$H_{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | \mathbf{H} | \phi_{\beta} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathbf{H} \chi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}$$

\mathbf{S} - całki nakrywania

$$S_{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \chi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}$$

(oczywiście i funkcja i elementy macierzowe zależą od \mathbf{k})

dla silnie zlokalizowanych orbitali można założyć $\mathbf{S}_{ab} = \delta_{ab}$

(zakładając ortogonalność orbitali *na i między węzłami*),

Przybliżenie najbliższych sąsiadów

Ponieważ potencjał w hamiltonianie H jest periodyczny to możemy założyć, że w sumie w $H_{\alpha\beta}$ istotnie różne od zera będą tylko całki :

1. zawierające orbitale na danym węźle ($i=j$)
2. zawierające orbitale z sąsiednich (identycznych!) węzłów

w rezultacie N takich samych wyrazów „węzłowych”
i N takich samych par wyrazów międzywęzłowych

elementy macierzowe pomiędzy różnymi orbitalami z tego samego węzła możemy z dobrym przybliżeniem uznać za $= 0$

(orbitale atomowe są f. własnymi H_{at} , a V_{per} mało różni się od V_{at} w pobliżu węzłów atomowych)

każdą różną całkę traktujemy jako **parametr metody**

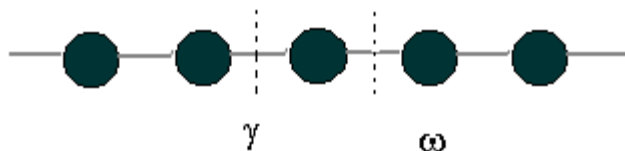
przykład:

1D, 1 atom / komórkę, 1 orbital / atom,

w (TB2) tylko jeden wyraz $\varphi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r})$

liczba parametrów = 2 (całka na węźle, całka międzywęzłowa)

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \chi(x - na)$$



$$\langle \chi_1 | \mathbf{H} | \chi_1 \rangle = \omega, \quad \langle \chi_1 | \mathbf{H} | \chi_2 \rangle = -\gamma$$

$\omega \sim$ energia orbitalna, γ - „całka rezonansowa”

w pot. cryst.

(*hopping parameter*)

uwaga:

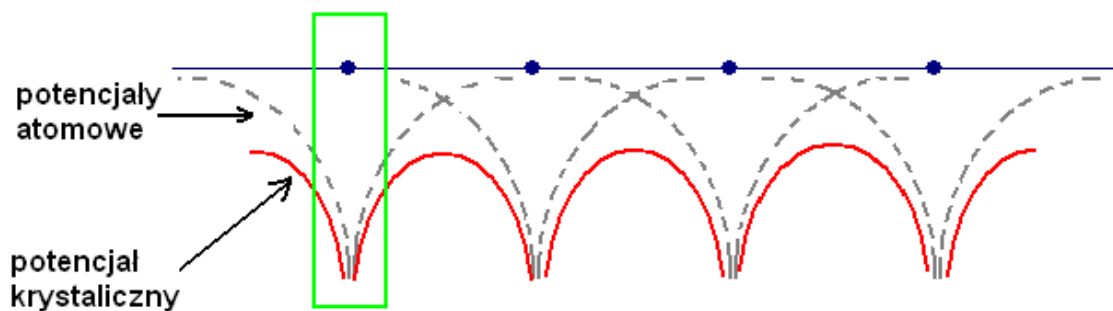
w całce γ mamy

$$\gamma = \int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + \mathbf{V}_{per}(\mathbf{r}) \} \chi_2 d\mathbf{r} =$$

$$\int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + V_{at}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \} \chi_2 d\mathbf{r} = \int \chi_1^* U(\mathbf{r}) \chi_2 d\mathbf{r}$$

U – różnica pomiędzy pot V_{per} a potencjałem V_{at}
- mała w pobliżu atomu, czyli tam gdzie orbitale atomowe są różne od zera

$$U(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{per}(\mathbf{r}) - V_{at}(\mathbf{r})$$



$\gamma < 0$, a

$$\omega = \int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + \mathbf{V}_{per}(\mathbf{r}) \} \chi_1 d\mathbf{r} =$$

$$\int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + V_{at}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \} \chi_1 d\mathbf{r} =$$

$$\int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + V_{at}(\mathbf{r}) \} \chi_1 d\mathbf{r} = \varepsilon + \int \chi_1^* U(\mathbf{r}) \chi_1 d\mathbf{r}$$

$$\omega = \varepsilon + \int \chi U \chi d\mathbf{r} = \varepsilon + \alpha$$

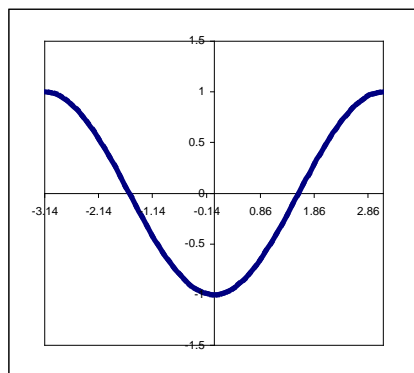
ε - energia orbitalna

w rezultacie (w 1D : $r \rightarrow x$)

$$E(k) = \varepsilon + \alpha - 2\gamma \cos(ka) \quad (\text{A})$$

$\varepsilon + \alpha$ - można traktować jako jeden parametr

strefa Brillouina ($-\pi/a, \pi/a$) ($\varepsilon + \alpha$ tylko przesuwa skalę energii)



dla $\varepsilon + \alpha = 0$, $a = 1$ – (pewne jednostki),
jedno pasmo

Co to znaczy „pasmo dozwolonych energii”?

periodyczne warunki brzegowe

$$k = n / N, \quad n=0,1,2,\dots$$

ale w danym pasmie (określonym granicami zmienności k do IBZ)

k : $-\pi/a$ do π/a - dyskretnie (j.w.), co $1/N$

a energie jak
$$\frac{\hbar^2 \left(\frac{n}{N}\right)^2}{2m}$$

PASMO = prawie continuum gęsto położonych poziomów energetycznych jednoelektronowych

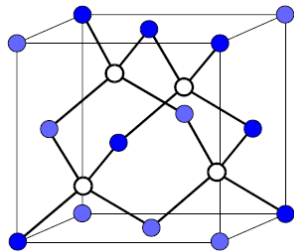
co to znaczy „przerwa energii wzbronionych”?

to znaczy, że są przedziały energii niedostępne dla elektronów –

- nie mogą w kryształach istnieć elektrony o energiach z przerwy

Kryształy 3D – metoda TB

Rozważmy przykład półprzewodnika krystalizującego w strukturze „belendy cynkowej” – fcc z bazą dwuatomową (InAs, GaAs, ZnS,...) [dwie przenikające się sieci fcc]



- dwa różne atomy w komórce elementarnej, zatem więcej sum Blocha ($2x$) – dodatkowy indeks „s” = 1,2 – dla anionu i kationu

$$\phi_{\alpha,s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \chi_{\alpha,s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\tau}_s)$$

jeśli wybierzemy na każdym atomie orbitale atomowe $\alpha = s, p_x, p_y, p_z$, (dla $s=1$ i 2) to będziemy mieć bazę 8-mio funkcyjną;

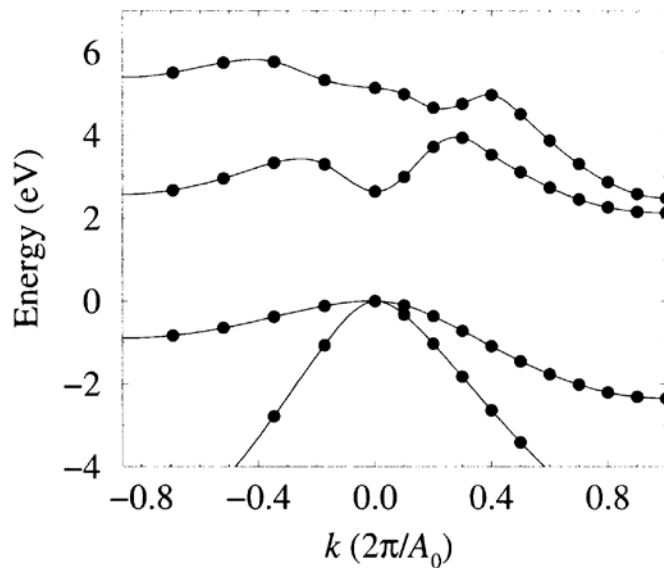
macierz hamiltonianu w takiej bazie będzie miała wymiar 8×8

ale będzie zależała od \mathbf{k} , $(\underline{\mathbf{H}}(\mathbf{k}) - \underline{\mathbf{S}}\mathbf{E})\underline{\mathbf{C}} = \mathbf{0}$

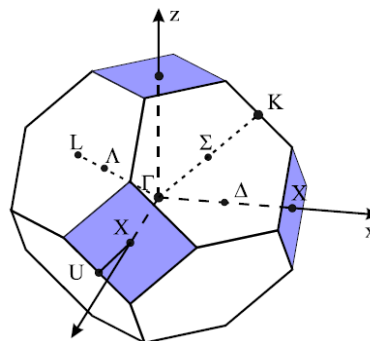
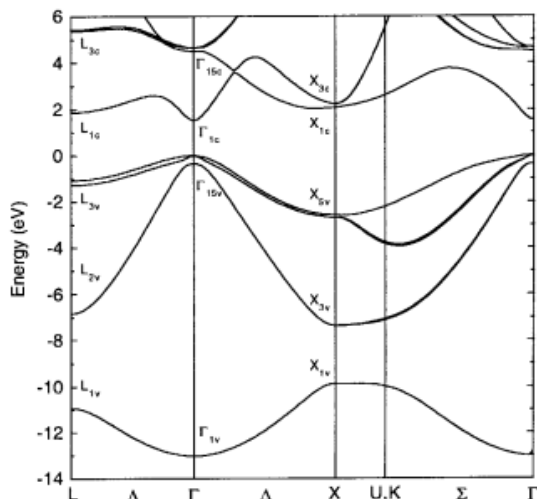
w rezultacie E też jest $E(\mathbf{k})$,

- dla każdego \mathbf{k} będzie 8 pierwiastków – niektóre zdegenerowane

- sukcesywnie znajdujemy pierwiastki (wartości własne, rozwiązania) dla kolejnych \mathbf{k} w IBZ – dostajemy Pasma

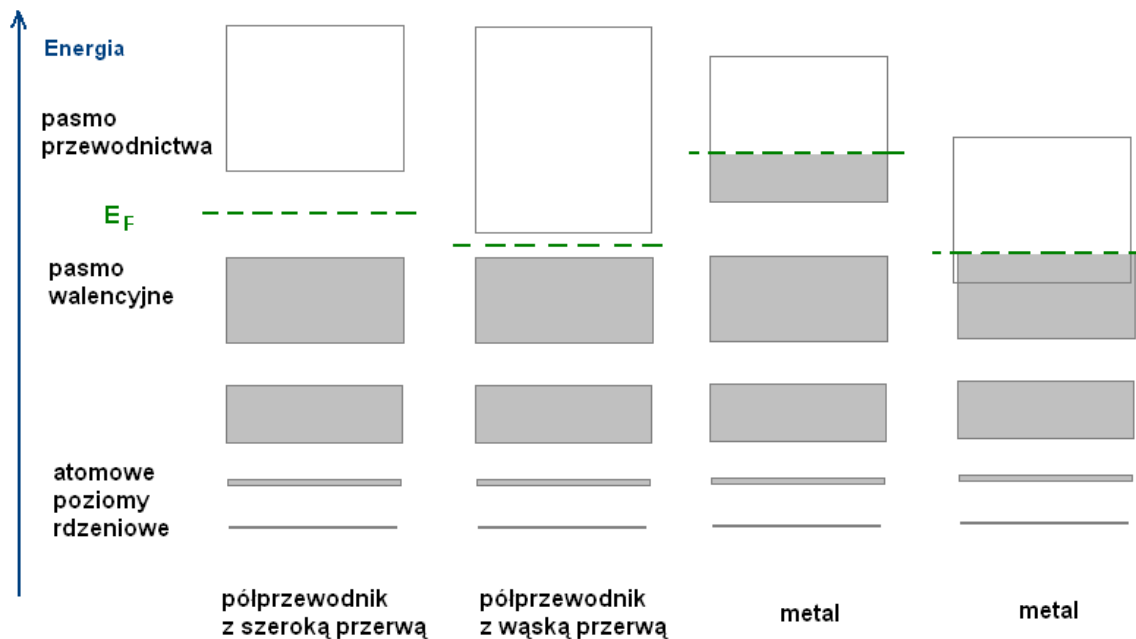


... a w konkretnym przypadku GaAs ...



Metale, półprzewodniki, izolatory

- 1D – naprzemienne pasma i przerwy
- 2D, 3D - charakter $E_n(k)$ w pasmie, może różnić się dla różnych kierunków k
- 2D lub 3D mogą nie istnieć „bezwzględne” przerwy
- jednoelektronowe stany w pasmach należy obsadzić elektronami
- poziom Fermiego :
jednoelektronowe poziomy w pasmach obsadzamy wszystkimi dostępnymi elektronami (po 2 na poziom)
(z tych powłok atomowych, które tworzą pasma)



np.: **W 1D**: 1 atom w komórce elementarnej,
 n elektronów w atomie \Rightarrow przy N komórkach
 $n \cdot N$ elektronów,
w pasmie mamy $2 \cdot N$ /spin/ stanów o różnych wart. k
 $n \cdot N$ elektronami obsadzamy kolejne stany w kolejnych
pasmach

- parzysta liczba elektronów \Rightarrow półprzewodnik / izolator
- nieparzysta \Rightarrow metal

(w 2D lub 3D niekoniecznie)

- metale, izolatory, półprzewodniki

poziom Fermiego:

- w metalu: najwyższy energetycznie stan obsadzony w $T=0K$
- w półprzewodniku – różnie;

Co to znaczy metal - przewodnik ?

Do przewodzenia prądu potrzebne są swobodne elektrony.
Swobodne to takie, które pod wpływem pola elektrycznego mogą być przyspieszane, tzn. ich energia może sukcesywnie – dowolnie mało - przyrastać. A to oznacza, że powyżej poziomu Fermiego musi istnieć continuum nieobsadzonych stanów.