

## 9. Periodiska potentialer

[HH 4, HH 11.3, AM 8-10, Riskas anteckningar]

För att beskriva materials elektroniska egenskaper realistiskt, måste vi ta i beaktande effekten av atomstrukturen på elektronernas vågfunktioner. I kristaller är detta relativt enkelt, då vi kan använda oss av kristallens kända periodicitet som hjälpmedel.

*På denna kurs går vi dock igenom de periodiska potentialerna relativt ytligt, utan rigorösa bevis för allting, med betoning på fysiken. Detta är i enlighet med den finska kursen KOF I. På kursen KOF II går man i större detalj in på bandstrukturberäkningarna.*

---

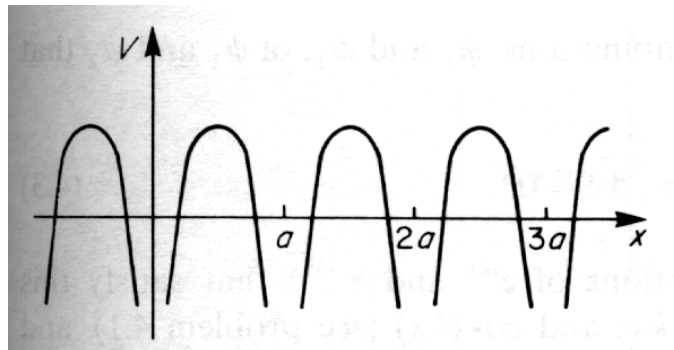
I allmänhet betraktar man i alla dessa modeller elektroner som rör sig i en potential  $U$  som har samma periodicitet som gittret.

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (1)$$

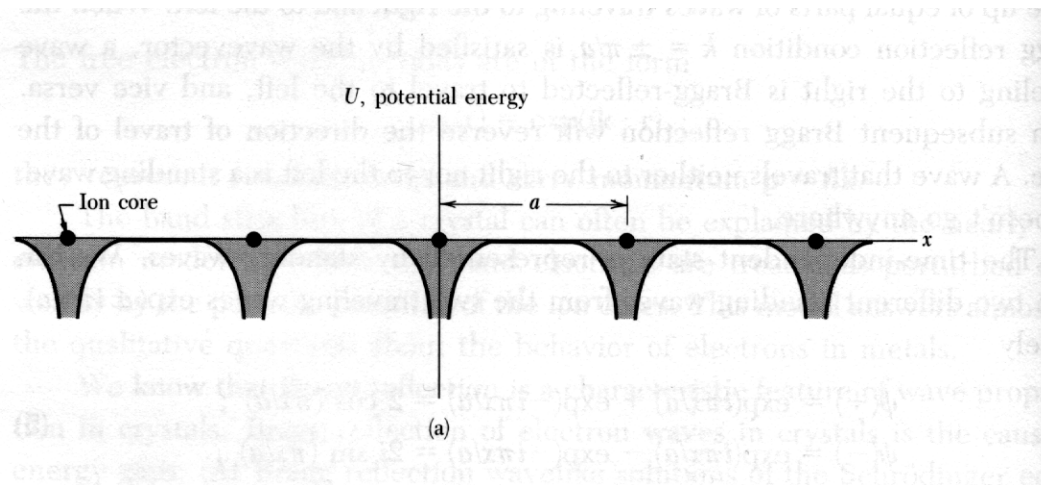
där  $\mathbf{R}$  är en vektor i det direkta Bravais-gittret  $\mathcal{B}$ .

Potentialen kommer uppenbart att ha minimum vid atomernas positioner, och maximum kring dem. Minimet kommer från attraktionen mellan den negativa elektronen och positiva atomkärnan.

Den periodiska potentialen kan antingen vara stark, dvs. ha branta sidor överallt:



eller relativt svag mellan atomerna:



I bägge fall bör elektronernas vågfunktioner  $\psi$  givetvis uppfylla Schrödinger-ekvationen

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi \quad (2)$$

## 9.1. Blochs teorem

Vi tar först och bevisar **Blochs teorem** om elektron- vågfunktioner i ett periodiskt system, som ger insikt i vad som sker, och dessutom utgör grunden för en massa moderna simuleringsmetoder i gitter.

**Teorem.** Egentillstånden  $\psi$  för en elektron i en periodisk potential  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{R} + \mathbf{r})$  för alla  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  kan väljas så att de har formen

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

och där  $u_{n\mathbf{k}}$  är en funktion med potentialens periodicitet:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

En våg av formen (3) är känd som en **Bloch-funktion**.

---

En helt ekvivalent formulering av teoremet är att varje lösning till  $H$  har någon vågvektor  $\mathbf{k}$  så att

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5)$$



för all vektorer  $\mathbf{R}$  i Bravaisgittret (bevis lämnas som räkneövningsuppgift).

Teoremet kan också uttryckas

Egenfunktionerna för vågfunktionen i en periodisk potential är produkten av en plan våg gånger en funktion som har samma periodicitet som gittret.

**Bevis.**

För att bevisa Bloch's teorem definierar vi en translationsoperator  $T_{\mathbf{R}}$ :

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) \equiv f(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (6)$$

Då Hamiltonoperatorn

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (7)$$

nu är periodisk gäller

$$T_{\mathbf{R}}H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (8)$$

$$= H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \quad (9)$$

---

Härav följer att  $T_{\mathbf{R}}$  och  $H$  kommuterar för alla  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$ :

$$T_{\mathbf{R}}H = HT_{\mathbf{R}} \quad (10)$$

Vidare gäller att

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}'), \quad (11)$$

och därigenom att

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad (12)$$

---

För ett energiegentillstånd gäller

$$H\psi = \epsilon\psi, \quad (13)$$

och då  $T$  och  $H$  kommuterar att

$$T_{\mathbf{R}}H\psi = HT_{\mathbf{R}}\psi = \epsilon T_{\mathbf{R}}\psi \quad (14)$$

---

Härav följer att om  $\psi$  är en lösning med energin  $\varepsilon$  så är också  $T_{\mathbf{R}}\psi$  en sådan lösning. Ifall energitillståndet inte är degenererat är då

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}), \quad (15)$$

där  $C(\mathbf{R})$  är en konstant som enbart beror av Bravaisgittervektorn  $\mathbf{R}$ .

---

Vidare är

$$T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi = C(\mathbf{R})T_{\mathbf{R}'}\psi = C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}')\psi, \quad (16)$$

och

$$T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi = C(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\psi. \quad (17)$$

---

Detta innebär att translationsoperatorns egenvärden  $C(\mathbf{R})$  måste satisfiera villkoret

$$C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}') = C(\mathbf{R} + \mathbf{R}'). \quad (18)$$

Härur följer uppenbart också

$$C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}')C(\mathbf{R}'') = C(\mathbf{R} + \mathbf{R}' + \mathbf{R}''). \quad (19)$$

---

Låt nu  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  vara tre primitiva vektorer i Bravaisgittret. Vi kan skriva om konstanterna

$$C(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i} \quad (20)$$

där  $x$  är ett komplextal som valts så att ekvationen uppfylls.

---

Nu om vi betraktar en godtycklig vektor  $\mathbf{R}$  i Bravaisgittret, som ju per definition kan skrivas

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (21)$$

där  $n_i$  är heltal så leder ekv. (19) till att

$$C(\mathbf{R}) = C(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = C(n_1\mathbf{a}_1)C(n_2\mathbf{a}_2)C(n_3\mathbf{a}_3) \quad (22)$$

och i.o.m. att  $n_i$  är heltal leder rekursiv användning av ekv. (18) till att

$$C(\mathbf{R}) = C(\mathbf{a}_1)^{n_1} C(\mathbf{a}_2)^{n_2} C(\mathbf{a}_3)^{n_3} \quad (23)$$

---

Ekvation (20) igen ger nu vidare

$$C(\mathbf{R}) = e^{2\pi i n_1 x_1} e^{2\pi i n_2 x_2} e^{2\pi i n_3 x_3} = e^{i 2\pi (n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3)} \quad (24)$$

Om vi påminner oss om att för de primitiva vektorerna i det reciproka gittret gällde

$$\mathbf{b}_i \mathbf{a}_i = 2\pi \quad (25)$$

kan vi skriva om detta

$$C(\mathbf{R}) = e^{i(n_1 x_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 + n_2 x_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 + n_3 x_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3)} = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (26)$$

där

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \quad (27)$$

är alltså en godtycklig vektor (inte nödvändigtvis en vektor i det reciproka gittret, ty  $x_i$  är inte nödvändigtvis heltal).

---

Alltså har vi visat att

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = C(\mathbf{R})\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (28)$$

som ju är ekvivalent med den senare definitionen av Blochs lag  $\square$

Bloch's teorem innebär att de fria elektronvågfunktionerna i ett periodiskt system  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  är modulerade med en funktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  som har gitterets periodicitet.

## 9.2. Nästan fria elektroners teori

[HH 4.1, Kittel 7]

## 9.2.1. En dimension

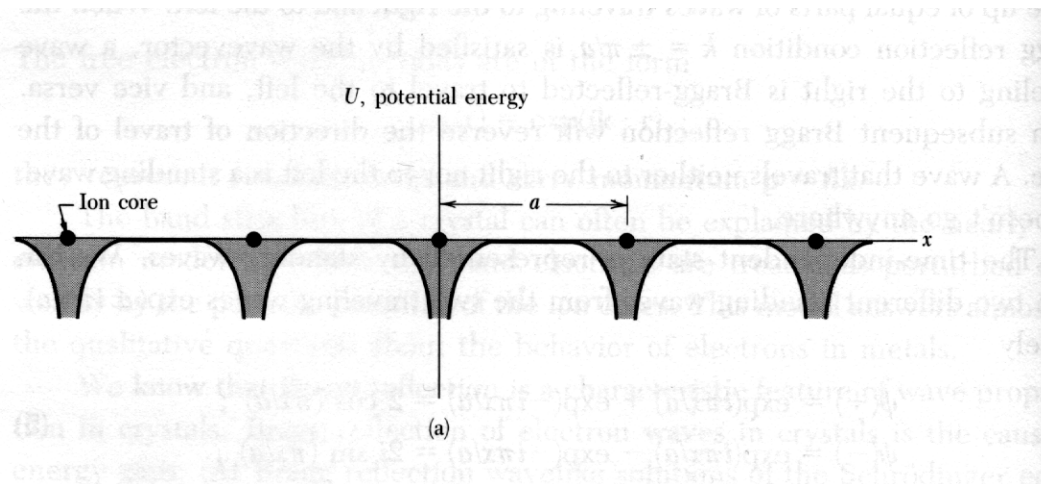
För att behandla periodiska system enkelt kan man ta sig till två olika diametralt motsatta approximativa metoder, som tillämpar sig på olika typer material. Den första av dessa är “nästan fria elektroners teori”, med vilken man menar en modell där man tänker sig att gittret leder till bara en svag modulation av de fria elektronernas egenskaper (som vi ju redan känner till). Den andra motpolen är “starkbindningsapproximationen” eller “tätbindningsapproximationen” (Tight binding) som antar att de yttre elektronerna är en svag modulation till vågfunktioner hos enskilda atomer.

---

Trots att teorierna har helt motsatta utgångspunkt, visar det sig trevligt nog att många av deras konklusioner är faktiskt kvalitativt helt samma !

“Nästan fria elektroners teori” motsvarar alltså bilden:





och visar sig fungera mycket bra i många fall. Speciellt metaller i grupp I, II, III och IV i periodiska systemet, som har några  $s$  och  $p$ -elektroner i sina yttersta skal, följer denna approximation bra. Orsaken är att efter att  $s$ - och  $p$ -valenselektronerna lokaliserats, finns det bara kvar en relativt liten atom med en stängd idealgas-elektronkonfiguration.

I transitionsmetallerna däremot är det  $d$ -elektronerna som är delokaliserade, och de icke-delokaliserade yttersta  $s$ -elektronerna leder till en relativt stor atomkärna.

---

Här skall vi också komma ihåg att vi nu pratar bara om de yttersta elektronerna. De inre elektronerna är i varje fall starkt bundna till sin atom, och minskar därmed på den attraktiva kraften mellan elektronerna och kärnan. Denna effekt kallas **avskärmning** (screening).

---

Vi använder oss av en 1-dimensionell modell för enkelhets skull. Då vi nu alltså antar att atomerna leder bara till en relativt svag perturbation till de fria elektronernas vågfunktioner, kan vi uppskatta energiskillnaden som atomerna leder till hos elektronerna från första ordningens perturbationsteori:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\int \psi^* V \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} \quad (29)$$

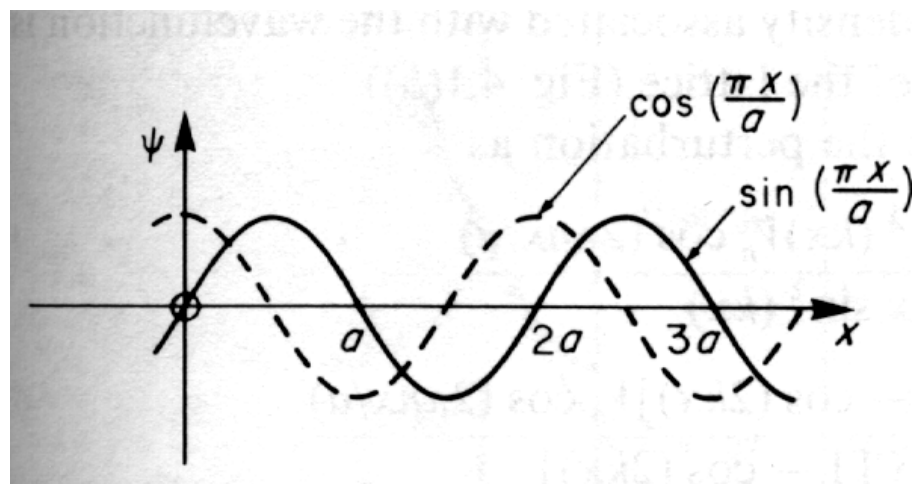
där  $V$  är skillnaden mellan den verkliga potentialen och den konstanta potentialen som antogs i fri-elektron-modellen, och  $\psi$  är vågfunktionen i den ostörda modellen.

---

Om vi antar att fria elektroners potential är medelvärdet av den verkliga potentialen (som helt enkelt sätts till 0), kan vi skriva perturbationen som en Fourier-serie

$$V = - \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos\left(\frac{2\pi n x}{a}\right) \quad (30)$$

vilket klart har samma periodicitet som gittret. Om nu koefficienterna  $V_n$  är positiva, kommer denna potential att ha minimum vid atompositionerna:



Från Blochs teorem vet vi att vågfunktionerna bör ha formen

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

där nu  $u$  motsvarar funktionen  $V$ , som ju har periodiciteten som krävs. Den exponentiella delen  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  blir i en dimension  $e^{ikx}$

Om vi nu använder potentialen  $V$  och sätter in plana vågen  $\psi = e^{ikx}$  i ekvationen 29 får vi p.g.a att  $|\psi^2| = 1$  svaret  $\Delta\varepsilon = 0$ , som inte är speciellt informativt.

För att få lösningar som inte försvinner, bör man ta vågfunktioner i ekv. (29) som är ortogonala linjära kombinationer  $\phi_1$  och  $\phi_2$  av två degenererade lösningar,  $e^{ikx}$  och  $e^{-ikx}$ , och har egenskapen

$$\int \phi_1^* V \phi_2 dx = 0 \quad (32)$$

De enda möjliga kombinationerna av  $e^{ikx}$  och  $e^{-ikx}$  som uppfyller detta villkor är  $\sin(kx)$  och  $\cos(kx)$ -funktionerna.

Nu kan vi skriva perturbationsutvecklingen för  $\psi = \sin(kx)$  som

$$\Delta \varepsilon = - \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \int \sin^2(kx) V_n \cos(2\pi nx/a) dx}{\int \sin^2(kx) dx} \quad (33)$$

$$= - \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \int (1 - \cos(2kx)) V_n \cos(2\pi nx/a) dx}{\int (1 - \cos(2kx)) dx} \quad (34)$$

Integranden i täljaren oskilleter kring 0, och man kan visa att den försvinner om inte periodiciteten

hos  $\cos(2kx)$  och  $\cos(2\pi nx/a)$  sammanfaller, dvs. om inte

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (35)$$

Detta är ju bara villkoret för att  $k$  är en reciprok gittervektor, dvs. perturbationen avviker från noll exakt då vektorerna  $k$  är reciproka gittervektorer. Då kommer alltså vågfunktionerna att vara stående vågor i gittret, och vi får ifall  $k = n\pi/a$

$$\Delta\varepsilon = -\frac{\sum_{m=1}^{\infty} (1 - \cos(2n\pi x/a)) V_m \cos(2\pi mx/a) dx}{\int (1 - \cos(2n\pi x/a)) dx} \quad (36)$$

$$= -\frac{\int (\cos(2n\pi x/a)) V_n \cos(2\pi nx/a) dx}{\int dx} \quad (37)$$

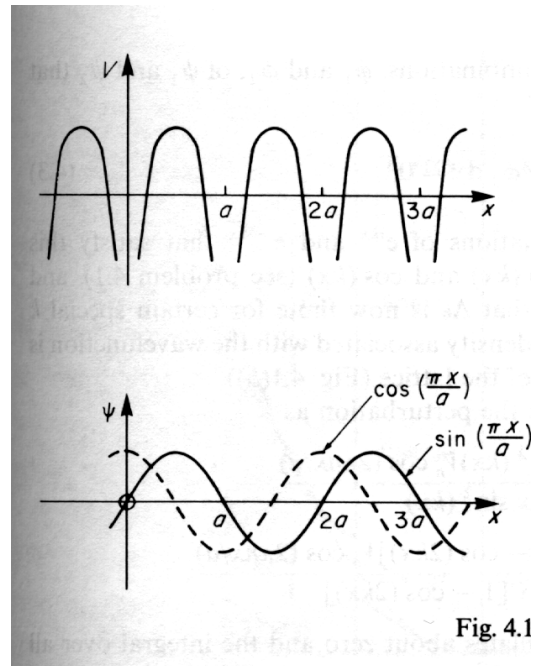
$$= \frac{1}{2} V_n \quad (38)$$

ty alla andra termer integreras till 0.

På motsvarande sätt kan perturbationsutvecklingen för  $\psi = \cos(kx)$  och  $k = n\pi/a$  integreras till

$$\Delta\varepsilon = -\frac{1}{2} V_n \quad (39)$$

Orsaken till detta beteende kan förstås ut bilden:



$\cos$ -funktionen har maxima och minima där som atomerna befinner sig, så elektrondensiteten kommer att vara större vid atomernas positioner. I.o.m. att potentialen är attraktiv här (pga. atomernas positiva laddning), är detta energetiskt fördelaktigt och energin kommer att minska.  $\sin$ -funktionen har minima och maxima där som potentialen är repulsiv, vilket betyder att elektronernas laddningsdensitet kommer att öka mellan jonerna, så dess energi kommer att öka.

---

Om man nu betraktar energikurvan för fria elektroner,

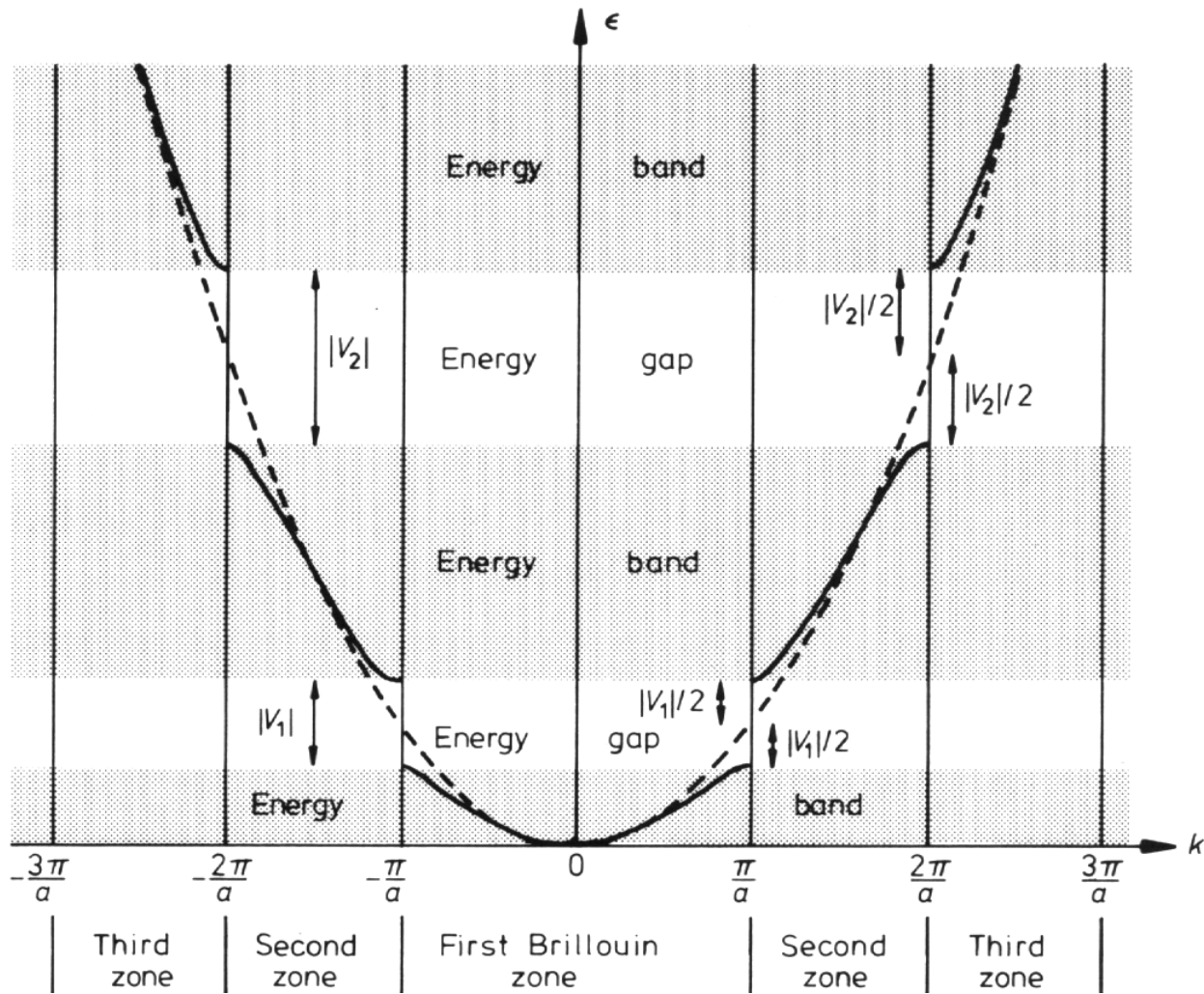
$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (40)$$

ser vi nu alltså att perturbationen modifierar denna kurva. T.e.x. vid punkterna  $k = \pm\pi/a$  kommer modifikationen alltså att vara

$$\Delta\varepsilon = \pm\frac{1}{2}V_1 \quad (41)$$

och vi får två möjliga energi-värden, en ovanom och en under. Man kan också visa att perturbationen faktiskt är märkbar bara nära Bragg-reflektionerna.

Nu får vi alltså följande bild av funktionen  $\varepsilon(k)$ , där de fullständiga linjerna visar den verkliga energikurvan, och de streckade linjerna den för fria elektroner.



Vi ser alltså att det finns energi-områden som helt saknar möjliga vågtal. Dessa områden kallas



**energigap.** De mörka områden där det kan finnas elektroner kallas **energiband.** Hela strukturen av energiband kallas **bandstrukturen.**

---

Detta resultat, att vissa energier är “förbjudna” i gittret, är av central betydelse i den kvantmekaniska teorin för fasta ämnen.

---

Men ser också att om man rör sig längs med  $k$ -axeln, delas den reciproka rymden naturligt i olika zoner. Dessa zoner är kända som **Brillouin-zonerna.** Den första Brillouin-zonen är alltså den som ligger mellan de minsta reciproka gittervektorerna, och är alltså Wigner-Seitz-cellen för det reciproka gittret kring  $\mathbf{K} = 0$

De olika energi-gapenas vidd kommer att vara koefficienterna  $V_n$  i serie-utvecklingen ovan.

## 9.2.2. Tre dimensioner

### 9.2.2.1. Dispersionsrelationens periodicitet

[HH 11.4.1, AM 9]

Vi såg tidigare på kursen för fononer att alla vågtal utanför den första Brillouin-zonen kan beskrivas med en annan innanför. Detta resultat gäller i själva verket också i tre dimensioner, och för alla vågor som kan röra sig i ett gitter.

Detta kan uttryckas med följande teorem.

**Teorem.** Vilken som helst Bloch-vågfunktion i en kristall som har ett vågtal  $\mathbf{k}$ , kan också beskrivas med en funktion med samma form, men med ett annat vågtal  $\mathbf{k}'$ , som har sambandet

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (42)$$

där  $\mathbf{G}$  är vilken som helst vektor i det reciproka gittret.

---

**Bevis.**

Vi betraktar vågfunktioner av typen

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (43)$$

som alltså är en tidsberoende Bloch-vågfunktion (jämför med ekv. 3).

Om vi nu betraktar en en-dimensionell periodisk funktion med perioden  $a$ , kan vi ju skriva den som en Fourier-serie som en summa av funktioner av typen  $\exp(iG_n x)$  och  $\exp(-iG_n x)$ , dvs.

$$u(x) = \sum_G a_G e^{iG_n x} \quad (44)$$

där

$$G_n = \frac{2\pi n}{a} \quad (45)$$

$G$  är alltså reciproka gittervektorer.

---

Nu är det naturligt att en tredimensionell periodisk funktion kan på motsvarande sätt utvecklas i formen

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (46)$$

Om vi nu sätter in detta i ekv. (43) får vi

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad (47)$$

och använder oss av  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{G}_0$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}' - \mathbf{G}_0) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i((\mathbf{k}' - \mathbf{G}_0)\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (48)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}' - \mathbf{G}_0) e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}_0)\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (49)$$

$$(50)$$

---

Men nu är ju  $\mathbf{G}' = \mathbf{G} - \mathbf{G}_0$  också bara en reciprok gittervektor, och i.o.m. att summan är över

alla reciproka gittervektorer, kan vi galant ersätta summan över  $\mathbf{G}$  med en summa över  $\mathbf{G}'$ , och får

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}'} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}' - \mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (51)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}'} b'_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (52)$$

där vi ersätt Fourier-koefficienterna  $a_{\mathbf{G}}$  med andra koefficienter  $b'_{\mathbf{G}}$ . Nu ser vi att ekv (52) är av samma form som ekv. (43), dvs.

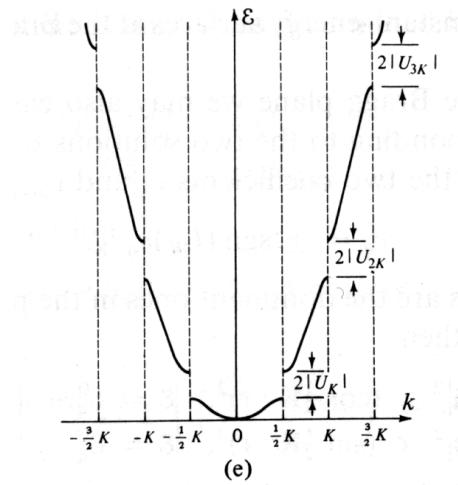
$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \times \left( \begin{array}{l} \text{Funktion av } r \text{ med} \\ \text{ursprungliga gittrets} \\ \text{periodicitet} \end{array} \right) \times e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (53)$$

utom att den representeras av vågvektorn  $\mathbf{k}'$  istället för  $\mathbf{k}$ . Detta var ju exakt vad vi ville visa  $\square$ .

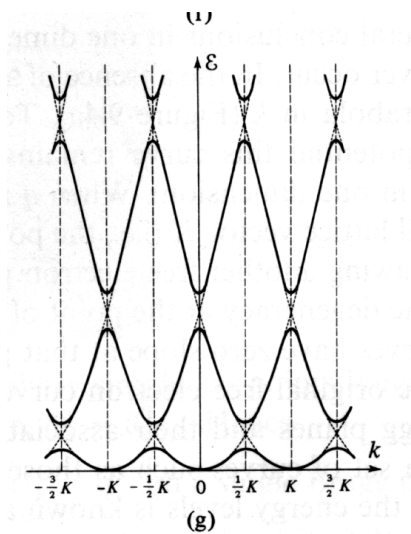
Nu får vi tre mycket viktiga följder av denna sats.

**1.** Vilken som helst gren av dispersionsrelationen  $\varepsilon(k)$  är periodisk i  $\mathbf{k}$ -rymden med samma periodicitet som det reciproka gittret.

I en dimension kan detta illustreras på följande sätt. Om vi betraktar dispersionsrelationen som "härleddes" i förra kapitlet, ser vi att den kan beskrivas som upprepade periodiska grenar. Alltså istället för



kan man använda bilden

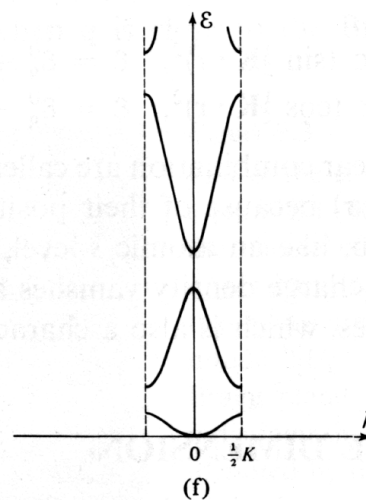


Den förra uttrycksformen är känd som **förlängda zoners schema** (“extended zone scheme”), den senare som **upprepade zoners schema** (“repeated-zone scheme”).

---

2. I.o.m. att vilken som helst gren av dispersionsrelationen kan alltid förflyttas med en reciprok gittervektor, kan man alltid förflytta vilken som helst gren inom relationen till Wigner-Seitz cellen kring den reciproka gitterpunkten  $\mathbf{0}$ , dvs. till den första Brillouin-zonen. Detta kan också uttryckas att alla tänkbara grenar av dispersionsrelationen kan uttryckas inom den första Brillouin-zonen.

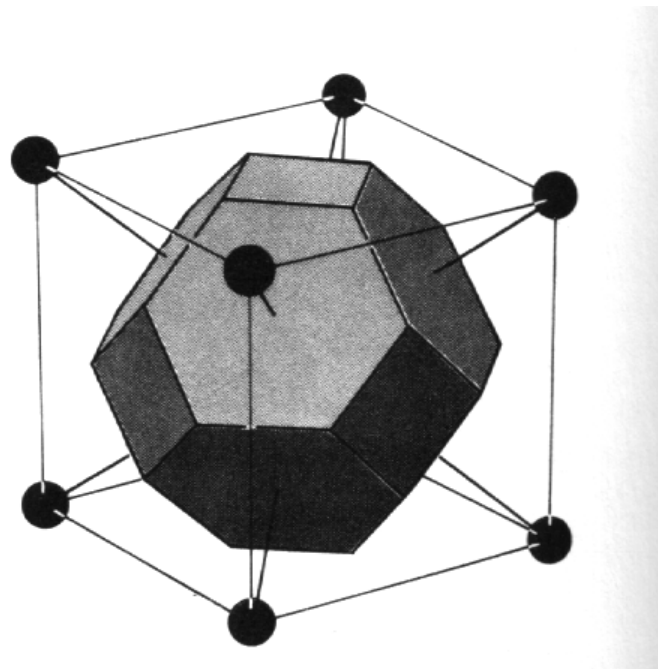
I vårt en-dimensionella exempel räcker alltså följande representation att fullständigt beskriva relationen:





Denna uttrycksform är känd som **reducerade zonens schema** (“reduced zone scheme”).

I tre dimensioner kommer alltså alla grenar att ligga inom Wigner-Seitz-cellen för det reciproka gittret. T.ex. för ett FCC-gitter är ju det reciproka gittret BCC, och Wigner-Seitz-cellen för BCC-gittret är en stympad dodekaeder:



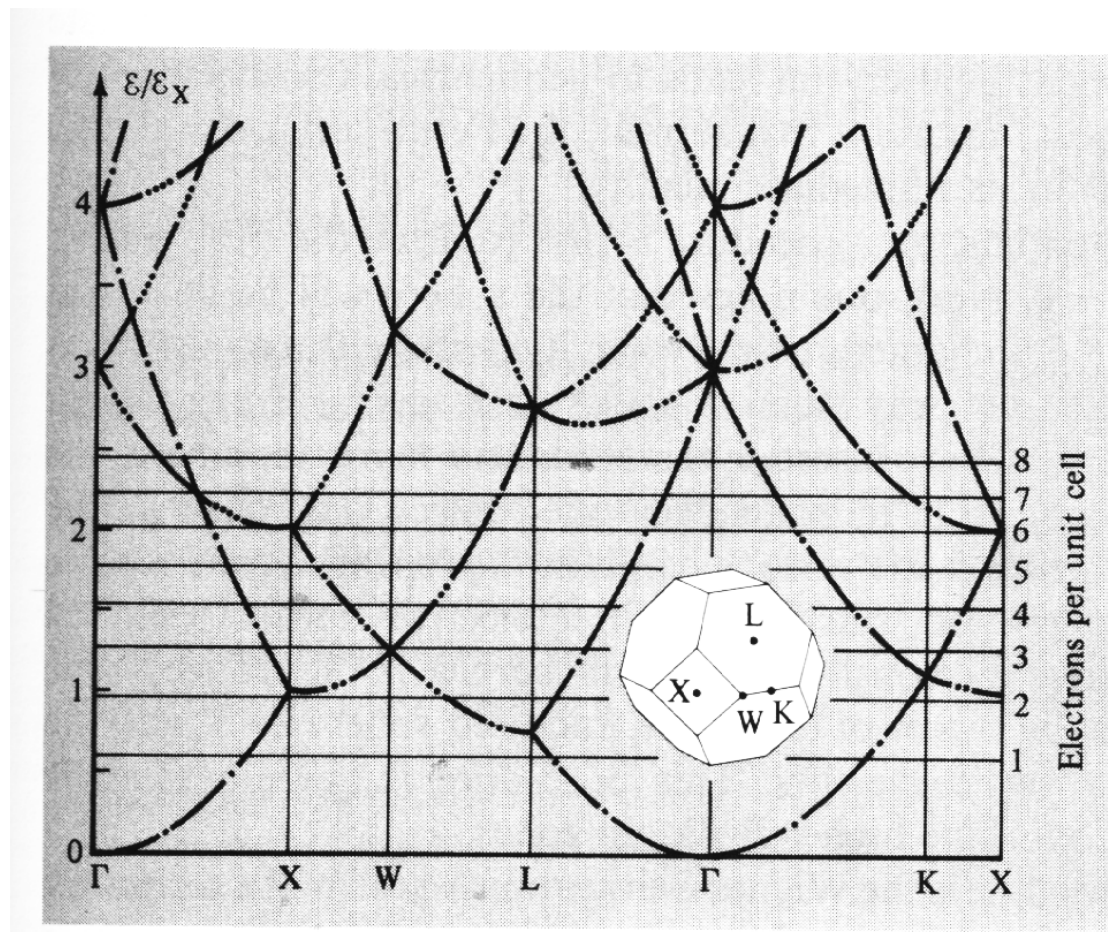
För enkelhets skull uttrycks dispersionsrelationen ofta i ett endimensionellt reducerat zon-schema, helt enkelt för att alla andra schema skulle bli alldeles för komplicerade. Man använder sig

då av olika högsymmetriska punkter i den tredimensionella Wigner-Seitz-cellen, och uttrycker dispersionsrelationen som kurvor då man rör sig längs med linjer mellan dessa punkter.

Den viktigaste av dessa punkter är  **$\Gamma$ -punkten**, som helt enkelt är punkten  $\mathbf{k} = 0$ .

---

Här är ett exempel: dispersionsrelationen för *fria elektroner* i ett FCC-gitter:



Då man går från vänster till höger på x-axeln, rör man sig alltså från mitten av Wigner-Seitz-cellen ( $\Gamma$ -punkten) till punkten X till W till K till mitten igen till K till X.

Om detta ännu ser enkelt ut, notera att antalet punkter på de svarta linjerna berättar hur

många dispersionsrelationer ligger på varandra längs med linjen. Energinivåerna är alltså i hög grad degenererade !

Om man nu skulle tillämpa en svag periodisk potential på bilden ovan, skulle en del av de degenererade nivåerna delas upp, vilket skulle kompliceras bilden ytterligare.

---

**3.** Betrakta igen en gång en en-dimensionell kristall med  $N$  primitiva enhetsceller och längden  $L$  där  $N$  är ett jämt tal. För att räkna tillstånd tillämpar vi periodiska gränsvillkor. Nu vet vi att endast  $k$ -värden inom den första zonen är oberoende. Alltså är dessa  $k$ -värden

$$k = 0; \quad \pm \frac{2\pi}{L}; \quad \pm \frac{4\pi}{L}; \quad \dots \quad ; \pm \frac{(N-2)\pi}{L}; \quad \frac{N\pi}{L}; \quad (54)$$

där vi alltså inte räknar gränspunkten  $-N\pi/L$  för att den är ekvivalent med den första. Vi ser alltså att hela antalet möjliga  $k$ -värden är exakt  $N$ , antalet primitiva enhetsceller. Detta resultat kan lätt generaliseras till tre dimensioner. För elektroner bör vi dessutom betrakta de två möjliga spin-värden, och kan då uttrycka detta som

Antalet möjliga orbitaler i ett energiband är exakt två gånger antalet primitiva enhetsceller i kristallen.

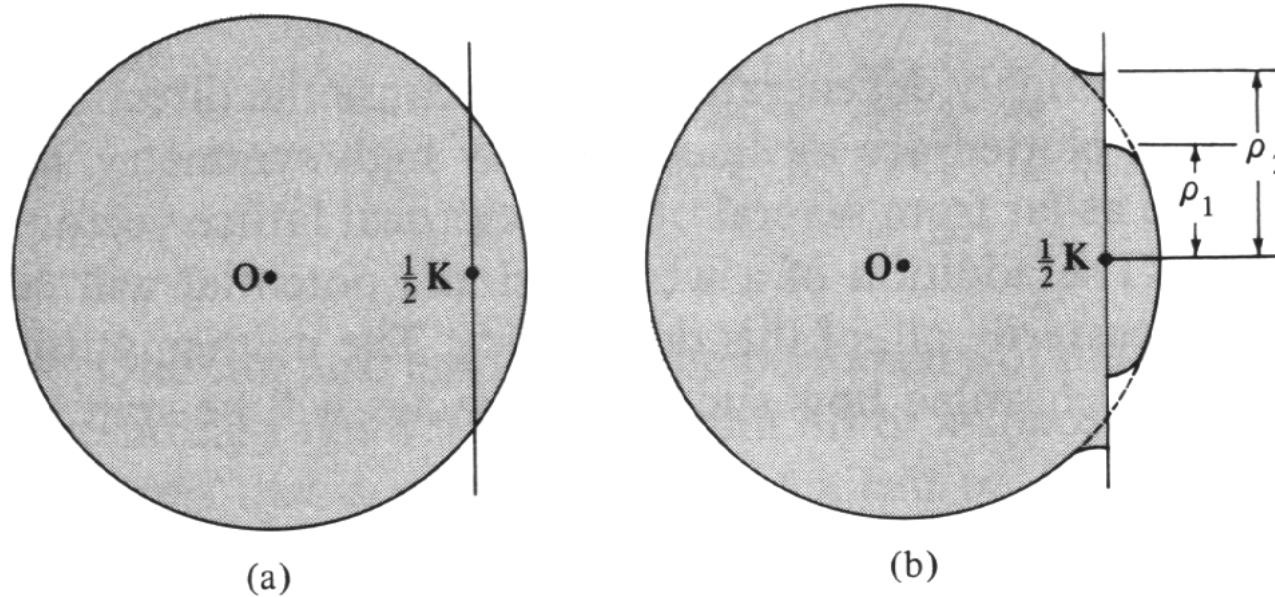
### 9.2.3. Brillouin-zoner och Fermi-ytan

Det man oftast vill härleda sig till är Fermi-ytan för elektronerna, dvs. de yttersta fyllda elektron-nivåerna vid 0 K. Detta möjliggör sedan beräkningar som liknar Sommerfeld-modellens räkningar, men med mer realistiska elektrondistributioner.

I tre dimensioner kommer gränsen mellan de olika zonerna att utgöras av Bragg-plan. På liknande sätt som i en dimension, kommer också i tre dimensioner fria elektronernas dispersionsrelation att deformeras i närheten av Bragg-planen så att energigap bildas.

---

Detta kan illustreras i två dimensioner på följande sätt. Den vänstra sidan visar fri-elektron-sfären, den högra deformationen som induceras av ett Bragg-plan som skär sfären. Deformationen definieras av att ytan bör skära Bragg-planet vinkelrätt:



För att betrakta energi-gaps egenskaper är det ofta nyttigt att använda sig av förlängda zoners schema och Brillouin-zonerna.

Brillouin-zonerna i tre dimensioner kan konstrueras på följande sätt:

1. Den först Brillouin-zonen är området i det reciproka gittret som kan nås från origo utan att korsa ett enda Bragg-plan (detta är ju ekvivalent med den tidigare definitionen av området som är närmast origo).

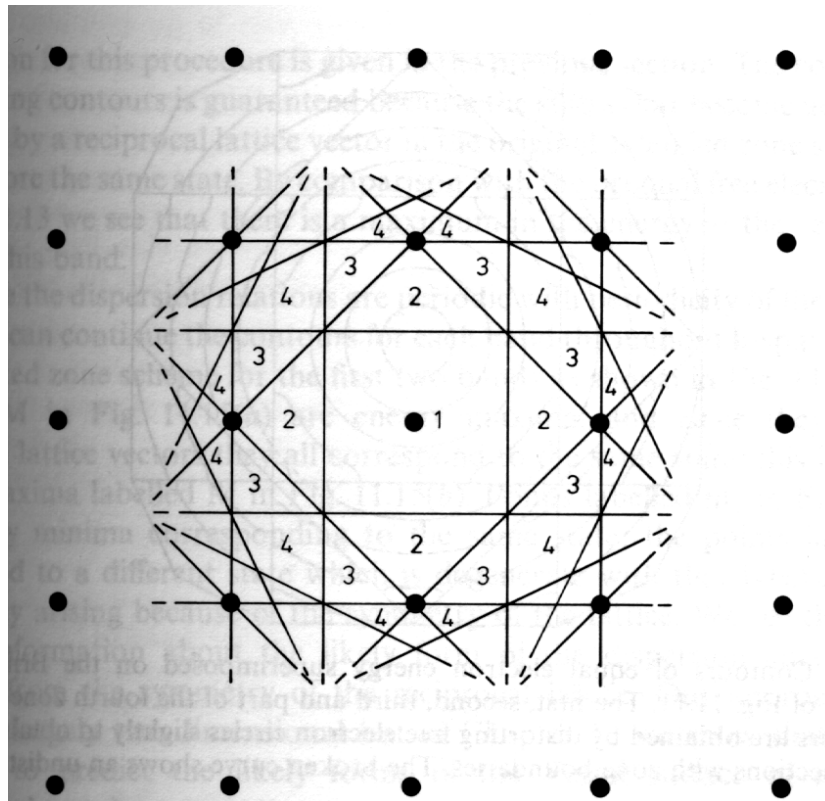
**2.** Den andra Brillouin-zonen är området i det reciproka gittret som kan nås från origo med att korsa exakt ett Bragg-plan.

och så vidare tills

**n.** Den  $n$ :te Brillouin-zonen är området i det reciproka gittret som kan nås från origo med att korsa exakt  $n - 1$  Bragg-plan.

Om vi nu börjar konstruera Brillouin-zoner i ett 2-dimensionellt enkelt kvadratisk reciprokt gitter, fås följande bild:

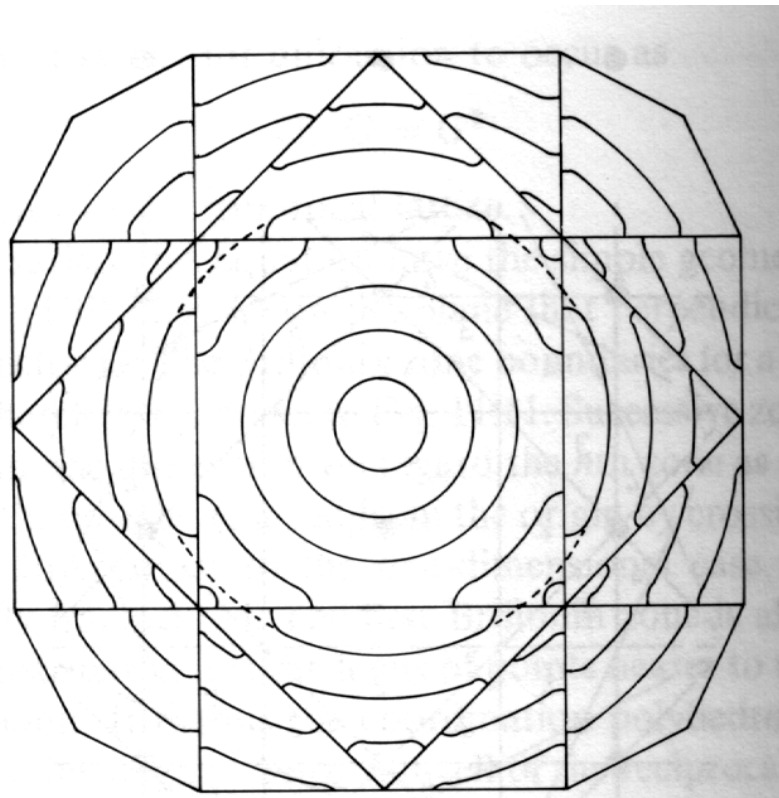




där siffrorna anger vilken zon som är vilken. Om vi ser t.ex. på zon 4 ser vi att den redan består av flera element av olika form.

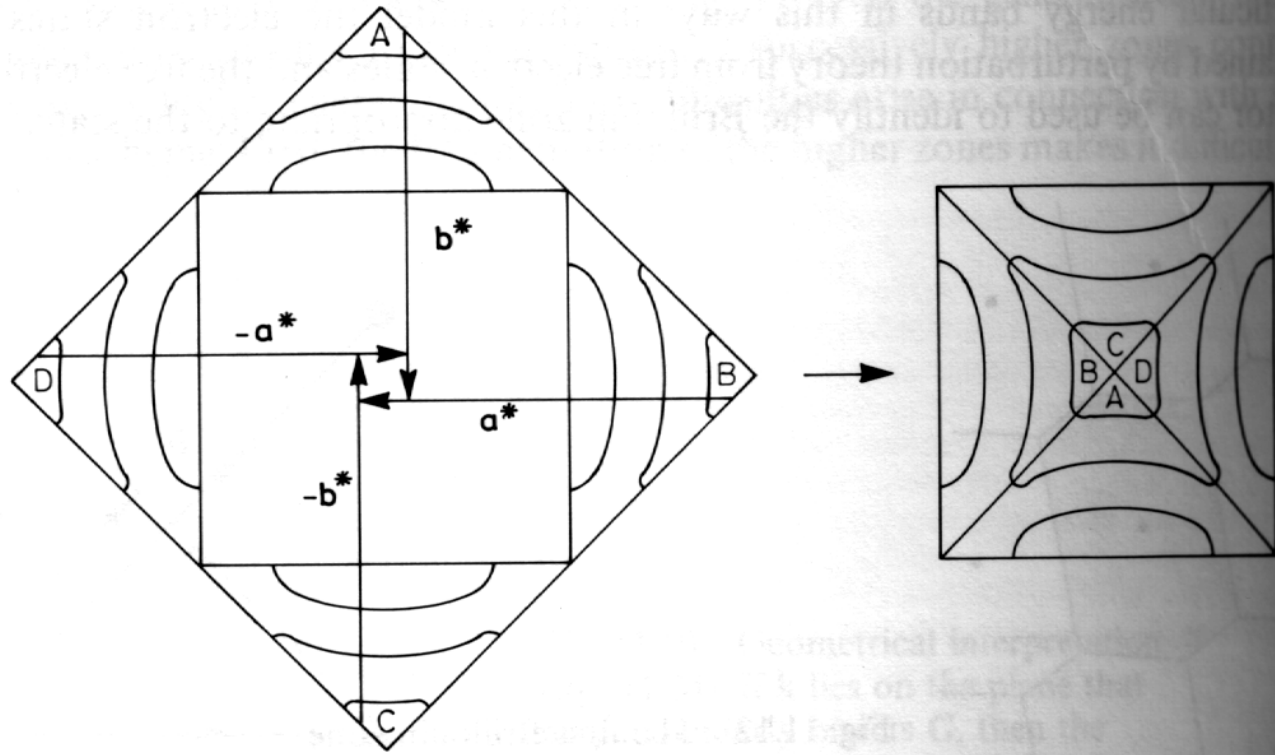
Om man nu vill konstruera deformerade elektron-energi-kurvor bör vi alltså ta denna modell, rita den över fria elektroners cirklar, och deformera dem så att **de skär planena vinkelrätt**. Resultatet ser ut på följande vis, för Brillouin-zonerna 1, 2, 3 och en del av 4:



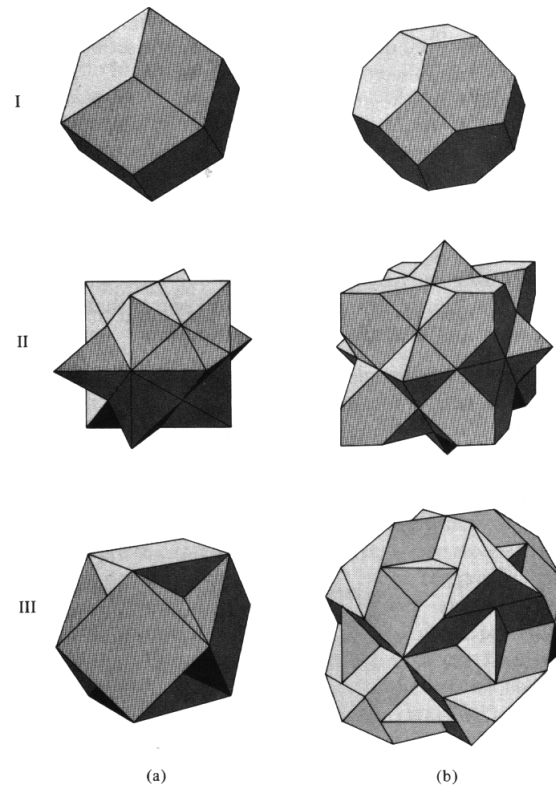


Om man vill slippa den fragmenterade naturen av dessa band, kan man alltid rita in de yttre zonerna i denna förlängda zoners schema in i den första för att få ett reducerat zons schema.

Om man gör detta för den *andra* zonen i föregående bild får vi:



I tre dimensioner kan vi naturligtvis göra samma sak, och resultatet ganska så spektakulära ytor. T.ex. för BCC och FCC-metaller ser de yttre ytorna för de tre första Brillouin-zonerna ut på följande sätt:

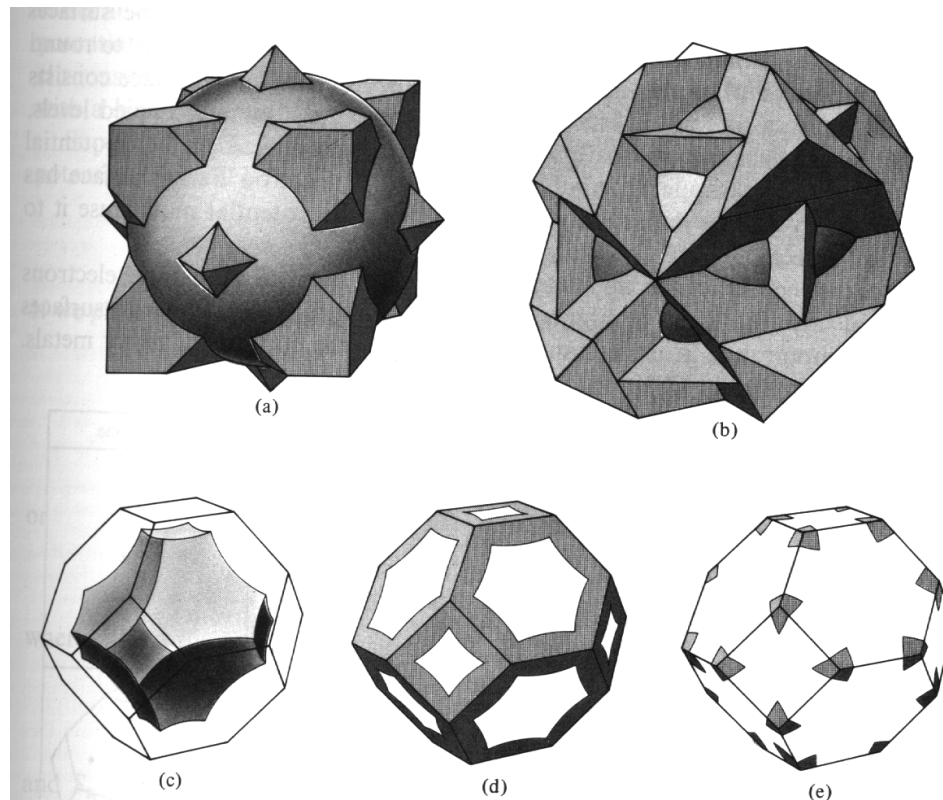


För att få den verkliga elektronstrukturen i tre dimensioner, skall man alltså ta Fermi-sfären för fria elektroner tre dimensioner, och deformera den kring Brillouin-zonernas ytor. Resultatet av denna procedur kommer att bero på hur långt ute Fermi-sfären ligger i reciproka gittret. Sfären hade ju radien

$$k_F = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}, \quad (55)$$

där  $n$  är elektron-tätheten. Alltså kommer inom samma kristall-struktur den slutliga Fermi-ytans form att bero på antalet valens-elektroner per atom.

För en FCC-metall med valensen 4 får vi följande bild:



Den första Brillouin-zonen visar sig ligga helt innanför sfären, och deformerar den inte alls. Den fjärde Brillouin-zonen igen ligger helt utanför Fermi-sfären.

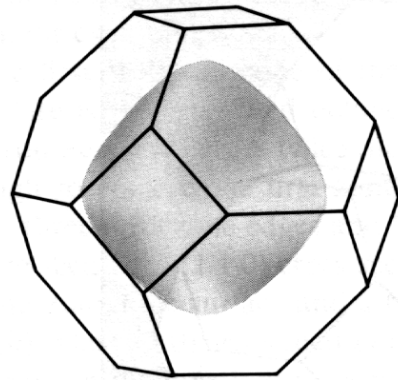
(a) visar Fermi-sfären och hur den andra Brillouin-zonen skär sfären. Om man nu tar de delar av Fermi-sfären som ligger innanför den andra Brillouin-zonen, och flyttar den innanför den första Brillouin-zonen (för att få reducerade zonens bild), får man ytan som visas i (c). Detta är **andra zonens Fermi-yta**. Den är också känd som en "hål-yta" för att den har högre energi än de yttre ytorna.

Om man sedan tar de delar av Fermi-ytan som inte låg innanför andra Brillouin-zonen, men nog ligger innanför den tredje, och flyttar denna yta in i den första zonen, får vi bild (d). Detta är alltså **tredje zonens Fermi-yta**.

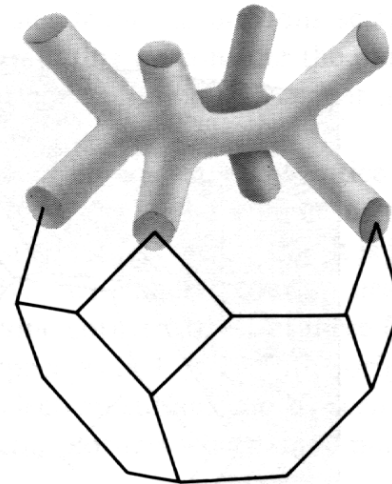
Om vi slutligen tar de delar av Fermi-ytan som är utanför tredje ytan (synliga i (b)), och flyttar dem inåt, får vi bild (e).

Ytorna i bilden har alltså ännu inte deformerats av den svaga potentialen. Om man gör detta, kommer de skarpa kanterna och hörnena att jämnas ut. Men potentialen kan också ha effekten att skära av tunna delar av Fermi-ytorna, eller rentav helt få små områden att försvinna.

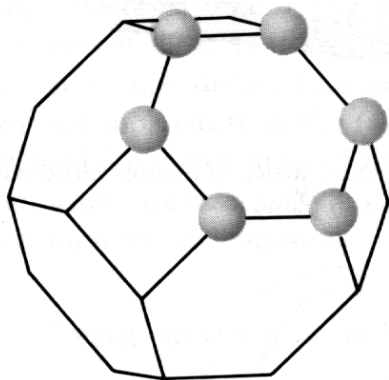
Ett exempel på de rundade ytorna ges här:



(a) Second zone holes



(b) Third zone monster



(c) Fourth zone electrons

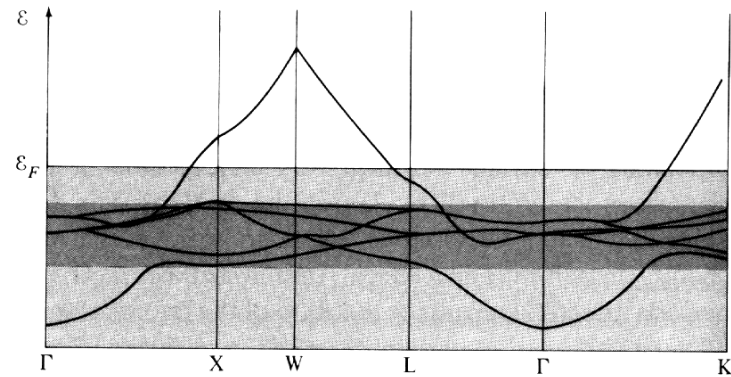
## 9.2.4. Verkliga metallers Fermi-ytor

[HH13.2, AM 15]

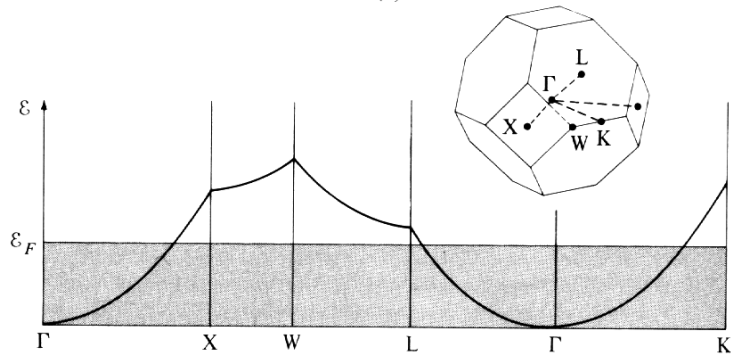
### 9.2.4.1. Ädla metaller

Det är fullt möjligt att mäta Fermi-ytan experimentellt. Vi går inte på denna kurs in på hur detta görs, men ger bara några exempel-resultat på verkliga Fermiytor.

I monovalenta metaller blir Fermi-ytan relativt enkel. Exempel på sådana metaller är de ädla metallerna Cu, Ag och Au, som alla har en yttersta  $s$ -elektron som delokaliseras lätt. Energi-banden för koppar ser ut på följande sätt:



(a)



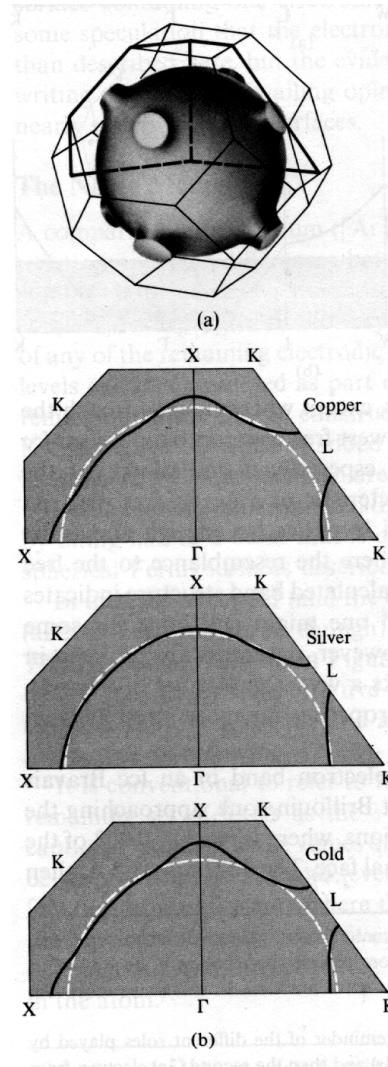
(b)

Här kallas det mörkaste området, som har mest grenar i dispersions-relationen, för ***d*-bandet**, och det mindre mörka området för ***s*-bandet**. Ovanför Fermi-energin  $\varepsilon_F$  kommer det inte att finnas några elektroner vid 0 K.

Notationen (som inte är helt entydig) kommer från att de fem grenarna inom *d*-bandet kan förstås komma från *d*-orbitaler hos atomerna, och den sista grenen kan förstås komma från en *s*-orbital.



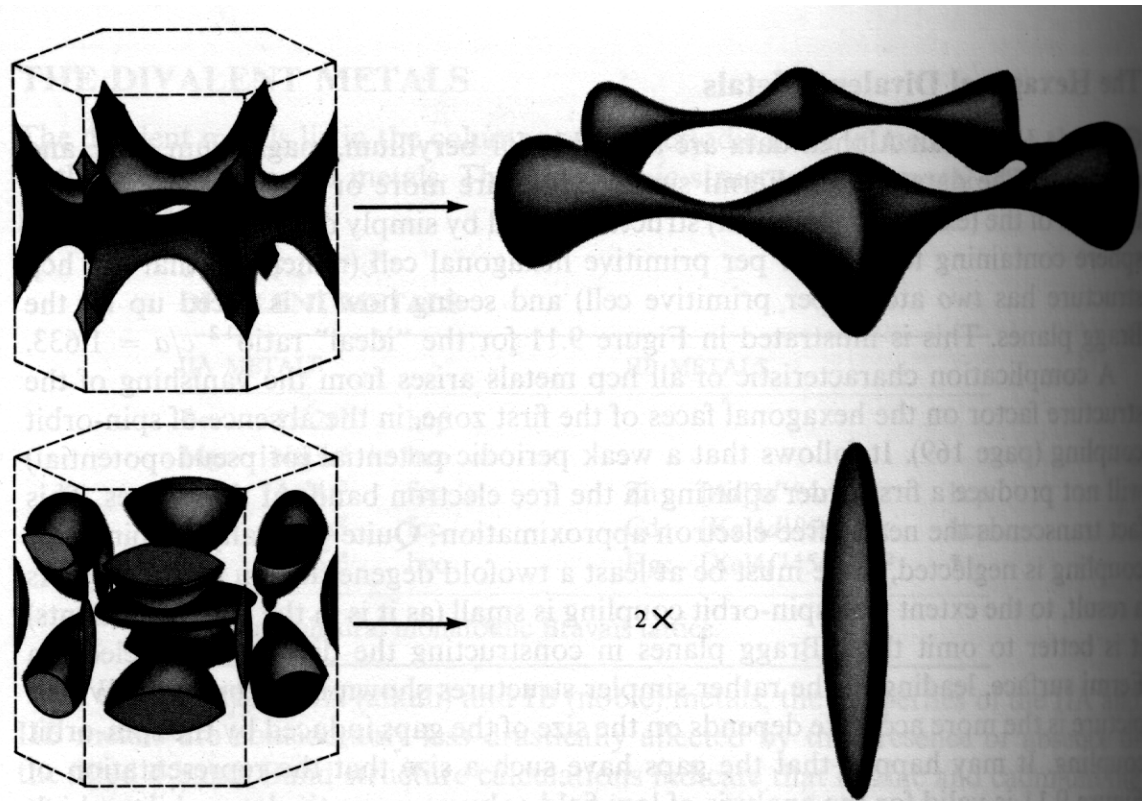
Metallernas Fermi-yta kommer att se ut ungefär på följande sätt:



Den nedre delen av bilden illustrerar skillnaderna mellan de tre olika metallerna, som alltså är mycket små.

#### **9.2.4.2. Life is not so simple**

Bara för att påminna om att naturen oftast inte är så enkel som man kunde tro från enkla exempel, är här Fermi-ytan hos Beryllium:



## 9.3. Metaller, semimetaller, halvledare och isolatorer

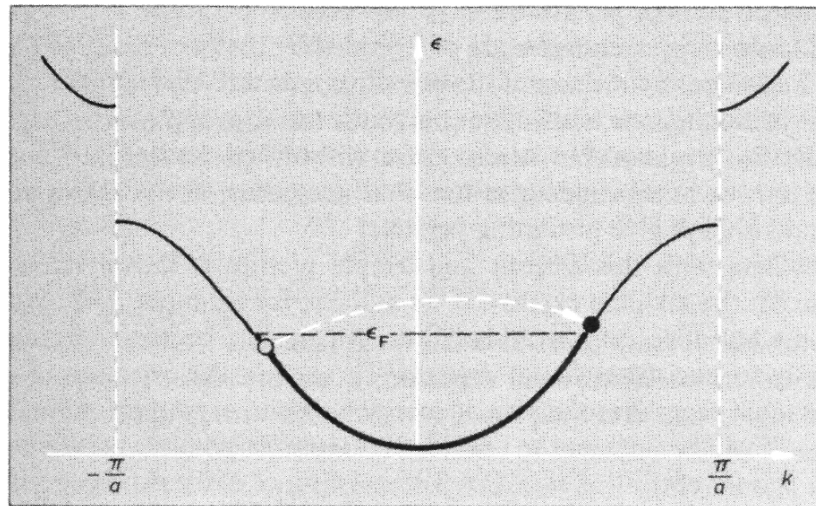
Kunskapen vi nu erhållit om elektron-struktur räcker till att förstå kvalitativt vilka (grund)ämnen som är metaller, halvledare och isolatorer.

Vi härledde ovan resultatet att antalet möjliga elektronorbitaler i ett energiband är exakt två gånger antalet primitiva enhetsceller. Om vi nu betraktar ett Bravais-gitter, som har en atom per enhetscell, ser vi att materialets beteende kommer att bero på hur energibanden är arrangerade jämfört med antalet elektroner.

---

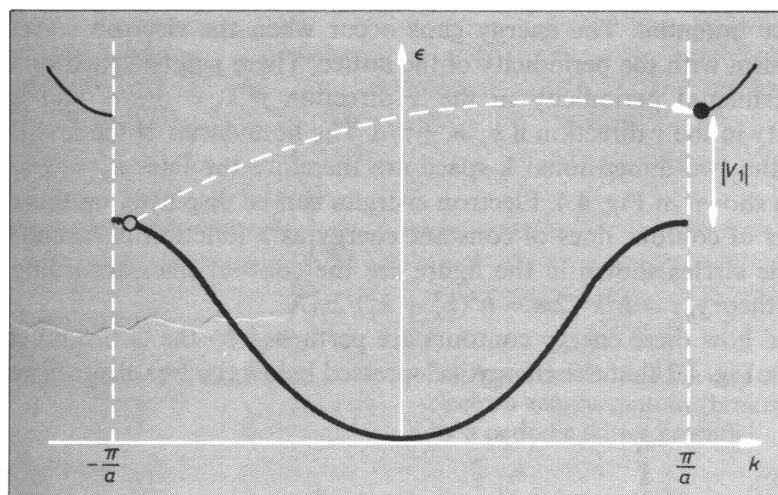
Vi påminner oss ännu här från diskussionen om fononer att villkoret för konduktivitet ju var att vågtalet för vågor kan förändras.

Betrakta först ett system med monovalenta atomer (dvs. sådana som har en valenselektron). För dem kommer det första energibandet att bara vara halvfyllt. Nu är det möjligt att flytta elektroner från den ena sidan av energibandet till den andra delen så att summan av vågtalen  $k$  ändras, och vi har alltså ett material som kan leda elektrisk ström.



Vi ser också att nu är elektronnivåerna  $\varepsilon(k)$  ännu ganska så nära fria elektroners parabel, så monovalenta metaller (alkali- och de ädla metallerna) kan förväntas bete sig mycket nära Sommerfeld-modellen. Detta var ju exakt vad som observerades i förra kapitlet!

Om vi nu till följande betraktar ett divalent material, ser vi att det lägsta energibandet kommer att vara exakt fyllt. För att materialet kunde leda elektricitet, krävs nu att elektroner flyttas över från det första till det andra energibandet. Detta kräver termisk energi, så åtminstone vid 0 K är ett sådant material inte en ledare, *ifall det övre energibandet faktiskt är ovanför det nedre överallt.*



På motsvarande sätt skulle man förvänta sig att trivalenta metaller är ledare, och fyrvalenta isolatorer. Ifall ett material har ett icke-heltals- antal valenselektroner per primitiv enhetscell, blir den givetvis också en ledare då elektroner kan förflytta sig inom samma band.

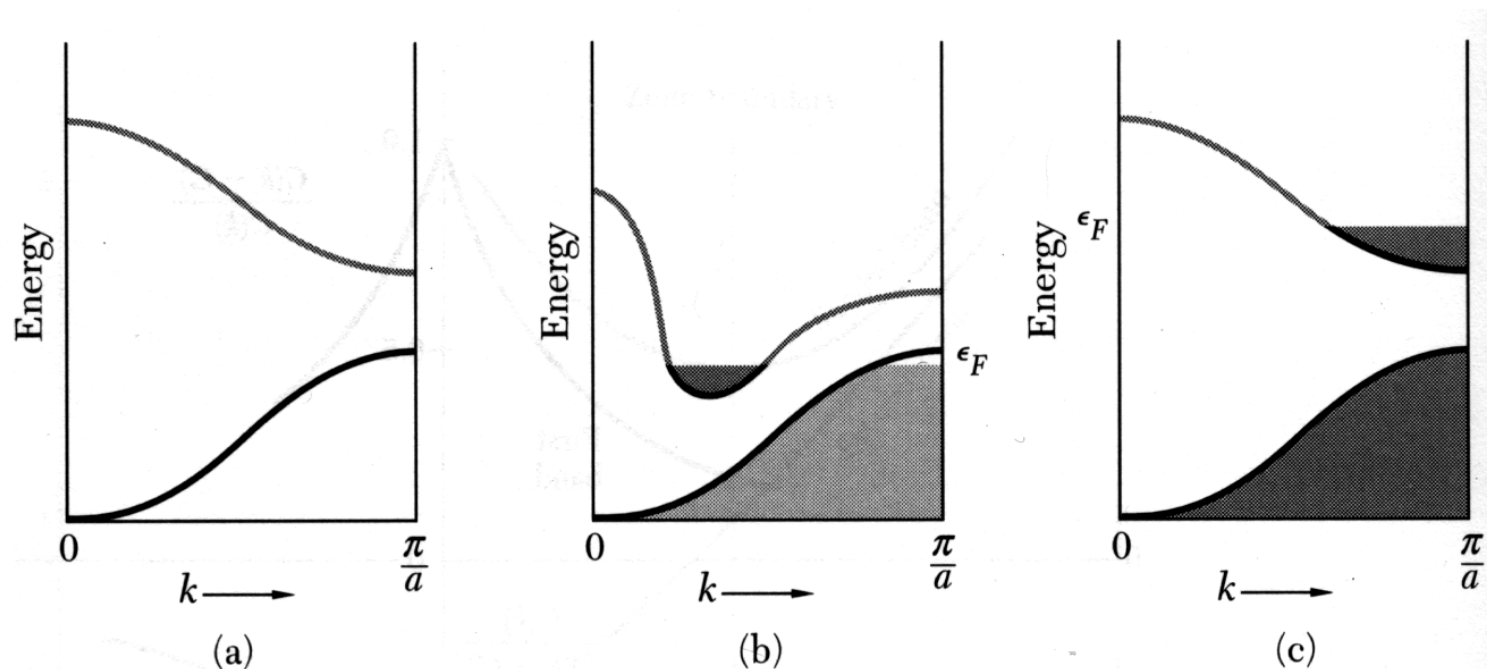
---

Denna enkla bild har dock det uppenbara problemet att jord-alkali-metallerna är divalenta. Orsaken till att de är ledande ligger i att i de komplexa tre-dimensionella bandstrukturerna är det fullt möjligt att någon del av en högre zon ligger *lägre* i energi än en annan i en lägre zon. Då kommer en del av elektronerna i den lägre zonen (som i den triviala bilden borde vara helt fylld) att flyttas över till den högre zonen, och ledning kan igen ske.



Vi måste alltså känna igen bandstrukturen för att kunna säkert förutspå om ett material är en isolator eller ledare.

Detta kan schematiskt illustreras på följande sätt:



Material a) kommer att vara en isolator. Material b) kommer att vara en metall eller semimetall p.g.a. att en del elektroner är i en högre zon som är lägre i energi än den första. Detta kunde alltså

vara en divalent ledare. Material c) kommer att vara en metall för att något energiband är bara delvis fyllt.

---

Definitionen på en **semimetall** är helt enkelt att den är en metall som leder mycket sämre än en vanlig metall. Detta kan vara ett material som har mycket få elektroner i ett ledande energiband i en nivå som har ett marginellt lägre minimum än en annan, nästan fylld zon (jfr. fall (b) i bilden ovan).

---

**Halvledare** igen är material som är material med ett klart energigap, som är isolatorer vid 0 K, men där energigapet är så litet att materialet blir ledande vid högre temperaturer.

---

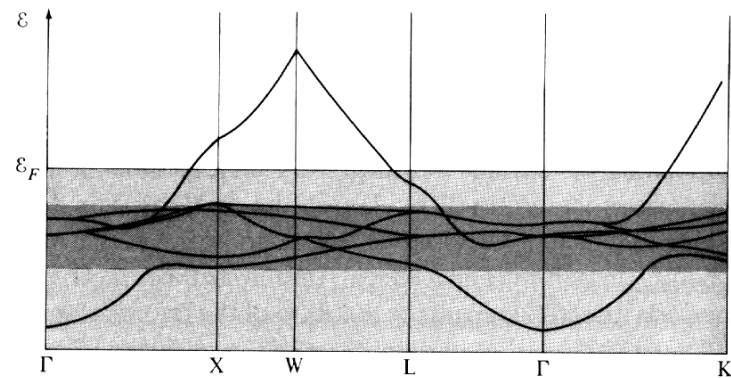
Vi ser dock att dessa definitioner är något godtyckliga, speciellt i att gränsen mellan en isolator och halvledare är bara en fråga om på ett hur brett energigap gränsen definieras.

Men skillnaden mellan en semi-metall och halvledare för rena material är klar: en semimetall är ledande vid 0 K, en halvledare är det inte.

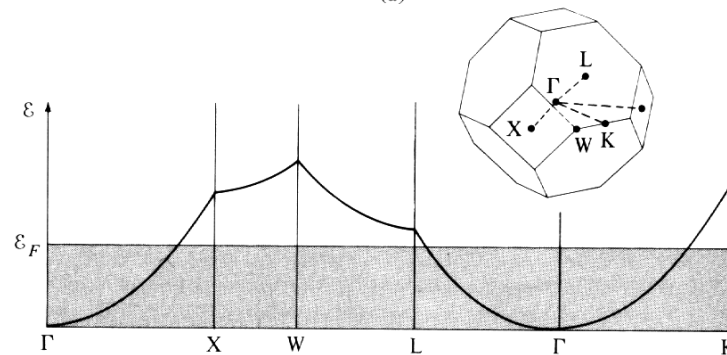
---



Detta innebär alltså att material med överlappande energiband (typ koppar) kan väntas vara ledande oberoende av valens:

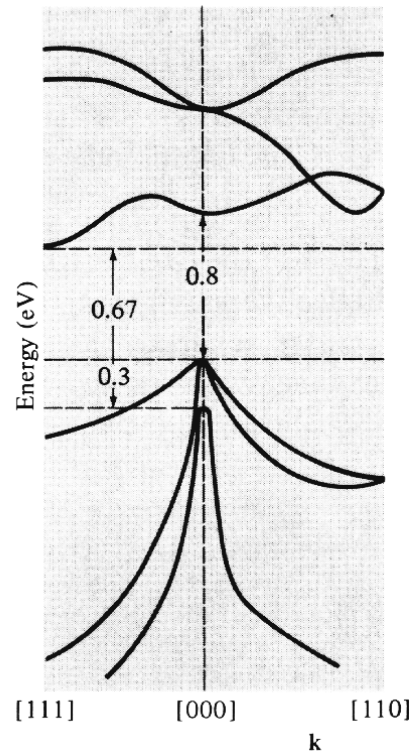


(a)



(b)

Ämnen med isolerade energiband *kan* vara isolatorer eller halvledare om de har ett jämt antal valenselektroner. Här är t.ex. bandstrukturen i Ge:



Dessa ganska skarpa kriterium förklarar varför så få grundämnen är halvledare eller isolatorer:

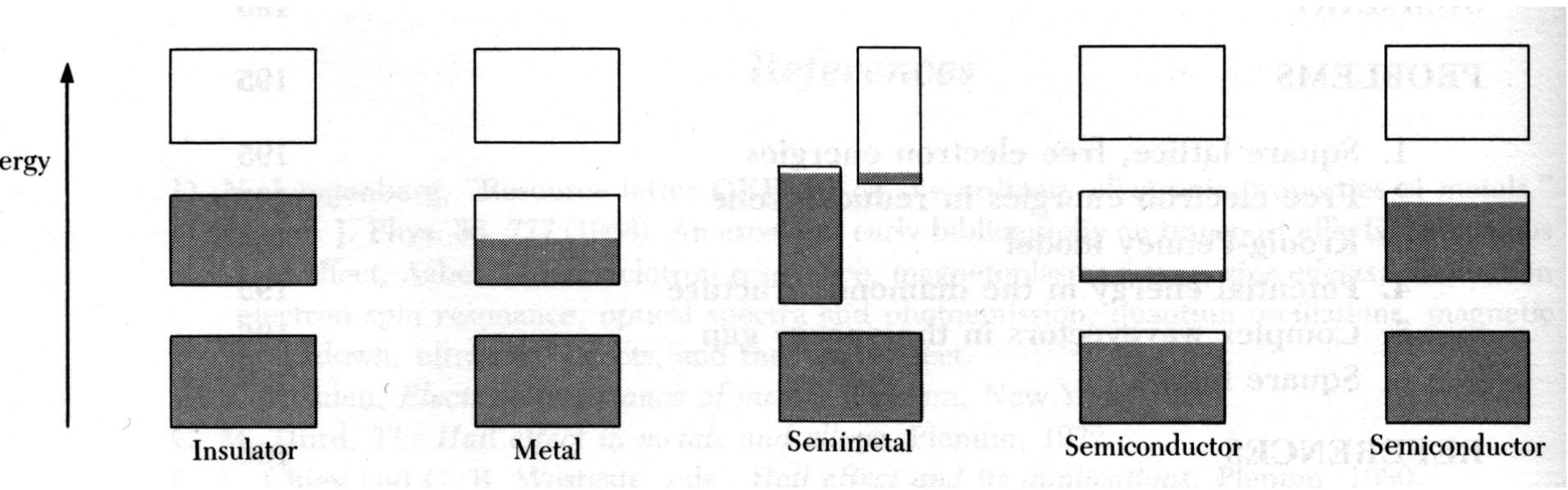
H	Quit Info																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112		114		116		118
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

---

Nu ser vi också en märklig konsekvens av denna förklaring av ledning. Betrakta ett material som har ett *nästan* fyllt elektronskal, t.ex. p.g.a. en valens på 1.9. Denna kommer då att ha ett tomrum i övre delen av skalet, och dessa "hål" i elektronskalet kan verka röra på sig, och leda elektricitet. Dessa hål är vad som syns i Hall-effekts-mätningar som visar på positiva laddningsbärare!

---

Denna materialklassificering kan sammanfattas i följande bild, som illustrerar schematiskt energiband och fyllda nivåer i dem, vid  $T > 0$  K.



Bilden mest till höger är en halvledare med ett ofyllt gap p.g.a. orenheter, som kunde förväntas leda elektricitet nästan enbart med hål.

## 9.4. Starkbindningsapproximationen

Vi lyckades ovan härleda många nyttiga egenskaper hos material med nästan fria elektroners teori, av vilka den viktigaste var materials bandsstruktur. För att se om bandstrukturen kan väntas förekomma i andra typs material också än metaller i grupp I, II, III och IV, skulle det vara bra om vi kan härleda bandstrukturen på annat sätt också.

För att göra detta tar vi oss till raka motsatsen till nästan fria elektroners teori. Vi antar att valenselektronernas vågfunktioner är bara en svag perturbation av atomära elektroners vågfunktioner. Denna modell kallas “**tight binding**” (TB), som kan översättas t.ex. **starkbindning** eller **tätbindning**. Starkbindningsmodellen är också bra att gå igenom för att många av idéerna som används i den är grunden för de flesta moderna elektronstrukturberäkningsmetoder.

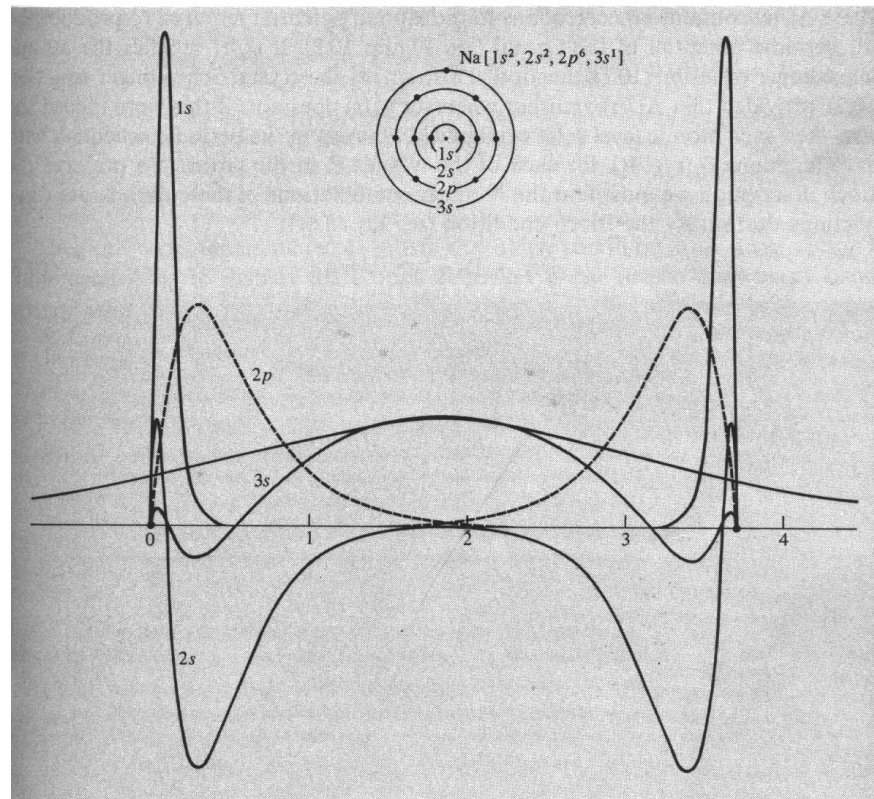
---

Starkbindningsapproximationen kan först verka vansinnig: varför skulle fasta materials elektronnivåer ha något att skaffa med de atomära nivåerna? Det har de i själva verket inte nödvändigtvis, men ofta kan man konstruera realistiska “molekylära” nivåer som en summa av flera olika atomära orbitaler. Denna modell kallas “Linear combination of atomic orbitals”, LCAO.

Vi kan uppskatta vilka elektronernivåer som sannolikt kommer att modifieras i ett fast ämne helt en-

kelt genom att rita elektrondensiteter för två enskilda, fria atomer när de ligger på jämviktsavståndet i en kristall från varann.

Här har detta gjorts för Na, vars elektronkonfiguration ju är  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .



Överlappningen mellan de inre 1s elektronerna är uppenbart negligierbar, så de modifieras säkert inte

mycket. Däremot överlappar  $3s$ -nivåerna starkt, så det är naturligt att anta att det att atomerna är nära varandra påverkas  $3s$ -elektronerna mycket.

I själva verket är det ju just den enda  $3s$ -elektronen i natrium som delokaliseras och bilda den fria elektrongasen!

Här ser vi samtidigt att perturbationen inte nödvändigtvis är speciellt svag. Men detta är inte nödvändigtvis heller ett problem i härledningen.



## 9.4.1. Härledning av starkbindningsapproximationen

[AM 10]

Vi bygger nu upp modellen börjandes från en isolerad atoms Hamilton-funktion  $H_{at}$ . Schrödingerekvation för de fria atomerna är

$$H_{at}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad (56)$$

där  $\psi_n(\mathbf{r})$  nu betecknar en lösning för de fria atomerna.  $H_{at}$  är den atomära Schrödingerekvationen

$$H_{at} = K + U_{at} \quad (57)$$

Om vi nu antar att kristallens inverkan är att modifiera de fria atomernas vågfunktioner något, kan vi skriva Hamiltonoperatören för systemet som

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}). \quad (58)$$

Här är  $\Delta U(\mathbf{r})$  en korrektion som tar i beaktande kristallens periodicitet, så att den totala potentialen

$$U = U_{at} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (59)$$

är en Bloch-vågfunktion, dvs.  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ .



$\Delta U(\mathbf{r})$  innehåller alltså alla förändringar till de atomära potentialerna.

---

Vi noterar att i extremfallet att  $\Delta U(\mathbf{r})$  avviker från noll bara där som  $\psi_n(\mathbf{r}) = 0$ , kommer  $\psi_n(\mathbf{r})$  att fortfarande satisfiera Schrödingerekvationen som beskrivs av  $H$  istället för  $H_{at}$ . I detta fall skulle vi för ett periodiskt system med  $N$  atomer ha  $N$  stycken vågfunktioner  $\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  för alla  $N$  stycken atomer i systemet.

---

För att bevara Bloch-beskrivningen av gittret, måste vi söka lösningar  $\psi_l$  till operatörn  $H$  som fyller Bloch-kriteriet

$$\psi^{lat}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi^{lat}(\mathbf{r}) \quad (60)$$

och är linjära kombinationer av de atomära orbitalerna  $\psi_n$ .

En sådan linjär kombination är

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (61)$$

Här löper summan över  $\mathbf{R}$  över alla positioner i Bravaisgittret, medan vektorn  $\mathbf{k}$  antar alla sådana värden i elementarcellen i det reciproka gittret som satisfierar de periodiska randvillkoren.

((Notera alltså beteckningarna:

- $\psi_n$  eller  $\psi_m$  för atomära vågfunktioner
- $\psi^{lat}$  eller  $\psi_{n\mathbf{k}}$  för vågfunktioner i gittret

))

\_\_\_\_\_

Denna ansats satisfierar Bloch's teorem ty

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (62)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \psi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) \quad (63)$$

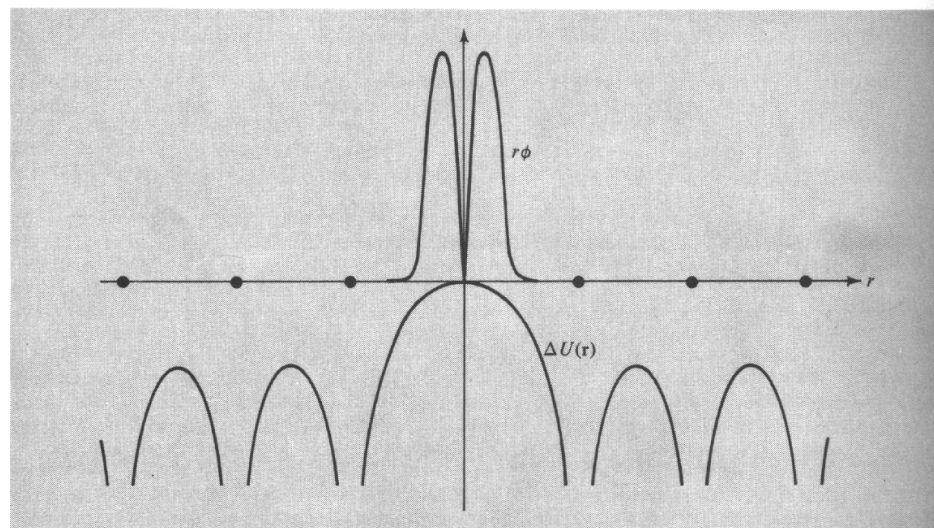
$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') \quad (64)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}). \quad (65)$$

För denna vågfunktionsapproximation är energierna  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  oberoende av  $\mathbf{k}$ , och deras nivåer är bara

de atomära nivåerna. Ett mera realistiskt antagande är att  $\psi_n$  blir litet, men inte exakt 0, då  $\Delta U$  blir märkbart stor.

Om vi har en atom vid  $r = 0$  kan detta fall se ut t.ex. på följande sätt:



Nu är  $\phi$  ickeförsvinnande då  $|\Delta U|$  är stort, och  $\Delta U$  har korrekt periodicitet. Hela den periodiska potentialen  $U$  kan fås med att addera en term kring atomen till  $\Delta U$ .

Detta leder till modellen att söka lösningar av typen

$$\psi^{lat}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (66)$$

Ansatsen är nu att funktionen  $\phi(\mathbf{r})$  istället för att vara en atomär vågfunktion, kan uttryckas som en linjär kombination av ett fåtal en-atomfunktioner:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (67)$$

Detta är LCAO-approximationen.

---

Schrödingerekvationen blir

$$[H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{r}). \quad (68)$$

Om vi multiplicerar detta med den *atomära* vågfunktionen  $\psi_m^*(\mathbf{r})$ , integrerar över alla  $\mathbf{r}$ , och använder oss av

$$\int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) H_{at} \psi(\mathbf{r}) d^3r = \int d^3r (H_{at} \psi(\mathbf{r}))^* \psi_m(\mathbf{r}) = E_m \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (69)$$

(från ekv. 56 där  $E_m$  är fria atomens  $m$  energi) får vi

$$\int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) [H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \varepsilon(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{r}) \quad (70)$$

eller

$$E_m \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) + \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (71)$$

som ger

$$[\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m] \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (72)$$

---

Nästa steg är att utveckla  $\psi(\mathbf{r})$  med LCAO-approximationen:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n, \mathbf{R}} b_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (73)$$

och insättning av detta i ekv. (72) ger

$$[\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m] \sum_{n, \mathbf{R}} \int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) b_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{n, \mathbf{R}} \int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) b_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (74)$$

Vi kan dela på summan över  $\mathbf{R}$  i termen  $\mathbf{R} = 0$  och alla övriga, och får

$$\begin{aligned} & [\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m] \sum_{n, \mathbf{R} \neq 0} \int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) b_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + [\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m] \sum_n \int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) b_n \psi_n(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{n, \mathbf{R} \neq 0} \int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) b_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \sum_n \int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) b_n \psi_n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (75)$$

P.g.a. de atomära vågfunktionernas ortogonalitet är

$$\int d^3 r \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = \delta_{mn}, \quad (76)$$

så i den första  $\mathbf{R} = 0$ -termen dör allting utom indexet  $b_m$ , och vi får

$$\begin{aligned}
 [\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m]b_m = & -[\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m] \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\
 & + \sum_n b_n \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) \\
 & + \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{77}$$

Denna ekvation är det centrala resultatet för starkbindnings-approximationen. Man kan lösa den numeriskt för  $\varepsilon(\mathbf{k})$  och  $b_n$ , vilket skulle ge en fullständig beskrivning av elektronsystemet inom starkbindningsapproximationen.

Att lösa ekvation 77 numeriskt är en modern metod av approximativa elektronstrukturberäkningsmetoder som kallas "Tight binding (TB)". Metoden är den effektivaste kvantmekaniska metoden som ger i många fall rimliga svar. Den kräver dock i praktiken anpassning av parametrar till experiment eller mer fundamental elektronstrukturberäkning.

---

Det karakteristiska i lösningen är integralerna av typen

$$\int d^3r \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad \mathbf{R} \neq 0 \quad (78)$$

som alltså är en integral över vågfunktioner som är *centrerade vid två olika atomer*. Dessa integraler är alltså ett mått på hur mycket vågfunktioner överlappar och är kända som **överlappningsintegraler** (“overlap integrals”).



## 9.4.2. Analys av approximationens följder

Vi analyserar lite vad ekvation (77) innebär. Alla termer i högra ledet kan antas vara små, då de innehåller integraler över produkter av vågfunktioner vid två olika atomer, eller för att de innehåller en produkt av  $\Delta U$  och  $\psi_n$ .

Alltså innebär detta att  $[\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m]b_m$  är alltid litet.  $E_m$  var ju en energinivå för fria atomer (jfr. ekv. (56)). Detta kan leda till två följder. Antingen är  $\varepsilon - E_m$  litet, eller är  $b_m$  det. Alltså måste

$$\varepsilon \approx E_m \quad (79)$$

och

$$b_m \approx 0 \text{ utom då } \varepsilon \approx E_m \quad (80)$$

Detta kan användas för att beräkna summan i ekv. (77) effektivt: vi kan låta summorna över  $n$  endast löpa över fall där  $\varepsilon \approx E_m$ . Om vi vill betrakta vad som händer för en enda atomär nivå  $E_0$ , kan vi dessutom endast betrakta energier kring denna nivå.

---

Här är några exempel:

1. För fallet av en atomär  $s$ -nivå, som ju är odegnererad, är antalet nivåer som behöver beaktas helt enkelt 1, så ekvationen reduceras till en enda ekvation som beskriver energibandet som härrör sig till  $s$ -nivån. Detta energiband kallas (surprise!) ett  **$s$ -band**
2. För en atomär  $p$ -nivå, som är trefaldigt degenererat, får vi ett system av tre ekvationer, vars egenvärden ger nivåernas energier, och beskriver ett  **$p$ -band**. I.o.m. att ekv. (77) involverar både index  $m$  och  $n$ , blir det matematiska problemet alltså att lösa ett  $3 \times 3$ -ekvationssystem, som skulle ge egenskaperna för ett  **$p$ -band**.
3. För de fem  $d$ -nivåerna i en atom skulle vi på motsvarande sätt få ett  $5 \times 5$ -ekvationssystem, som skulle ge egenskaperna för ett  **$d$ -band**.
4. För verkliga transitions-metaller behandlar man oftast ett system med både atomära  $s$  och  $d$ -nivåer, som kan blandas ihop. Detta p.g.a. att transitionsmetallerna typiskt har ett fyllt  $s$ -skal och flera delvis fyllda  $d$ -skal. Detta leder till ett  $6 \times 6$ -ekvationssystem. Denna lösningsmetod kallas  **$sd$ -blandning** eller  **$sd$ -hybridisering**.

#### 9.4.2.1. Förhållande till moderna bandstrukturmetoder

Detta drag, att lösningen av  $N$  stycken elektronnivåer leder till att man skall lösa ett  $N \times N$ -ekvationssystem, är för övrigt ett mycket allmänt drag också för mer avancerade kvantmekaniska elektronstruktursberäkningarna, och är inte bundet till en atom. Om man t.ex. tänker sig att man

vill beräkna elektronstrukturen i ett system med 1000 kiselatomer, som har 14 elektroner i 7 nivåer, borde man alltså i princip invertera en  $7000 \times 7000$  matris.

Matris-invertering är numeriskt en operation som kräver av ordningen  $O(M^3)$  operationer för en  $M \times M$ -matris, så detta skulle kräva av ordningen  $343 \times 10^9$  operationer på en dator. Då dagens snabbasta enprocessormaskiner klarar av typen  $1 \times 10^9$  operationer/sekund ser man att detta inte nödvändigtvis är orimligt.

---

I praktiken kommer det dock i bättre metoder snabbt in en prefaktor  $k$  framför  $M^3$ , där  $k \gg 1$  operation. Men redan utan prefaktorn ser vi att p.g.a.  $O(M^3)$  - beroendet kan man uppskatta att behandling av ett 100-atoms-system inte borde vara något större problem med dagens datorer, medan beräkning av ett 10000 atoms system verkar ganska så orimligt.

---

Denna enkla uppskattning stämmer faktiskt väl överens med dagens verklighet. I dagens läge kan de flesta kvantmekaniska beräkningsmetoderna behandla ung. 50-500 atoms system. Vissa linjära metoder, som alltså skalar som  $O(N)$ , har kommit upp till betydligt större antal atomer, men dessa använder sig av approximationer som gör deras pålitliga tillämpningsområde ganska snävt.

Mycket grovt sätt kan dagens bandstruktur-beräkningsmetoder klassificeras på följande sätt, börjandes från de mest realistiska till de minst realistiska.

Metod på engelska	$O()$	Grundidé	$\sim N_{\text{at,max}}$
Hartree-Fock, HF	$N^{4-8}$	Direkt lösning av Schröd.	50
Density Functional Theory, DFT	$N^3$	Lokal approximation av $\rho_{el}$	200
Tight Binding, TB	$N^3$	Som ovan	1000
Linjär TB	$N$	TB + linjära approx.	10000

### 9.4.3. Exempel: ett enskilt $s$ -band i ett FCC-gitter

Vi betraktar som ett exempel en situation med ett atomärt  $s$ -tillstånd som är odegenerat och väl åtskiljt från övriga nivåer. Då blir summan över  $n$  bara över en term,  $b_n$  kan divideras bort ur ekv. (77) och vi kan skriva

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (81)$$

Nu om vi vidare inför beteckningarna

$$\beta = - \int d^3r \Delta U |\psi(\mathbf{r})|^2, \quad (82)$$

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (83)$$

$$\gamma(\mathbf{R}) = - \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (84)$$

kan vi skriva om ekv. (77) som

$$\varepsilon(\mathbf{k}) - E_s = -[\varepsilon(\mathbf{k}) - E_s] \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} - \beta - \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (85)$$

varur fås lösningen för  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{1 + \sum \alpha(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}, \quad (86)$$

Här har vi betecknat energin för den atomära  $s$ -nivån  $E_m = E_s$ .

---

Man kan förenkla detta ytterligare p.g.a. symmetrier i gittret. P.g.a. Bravais-gitters inversions-symmetri bör  $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(-\mathbf{r})$ , och då  $s$ -nivåer är reella och beror bara på magnituden av  $r$  kommer  $\alpha(\mathbf{R}) = -\alpha(-\mathbf{R})$  och därmed också  $\gamma(-\mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{R})$ .

Vidare kan man lämna bort  $\alpha$ -termen helt för att alla enskilda termer i ekv (77) ju var små, så  $\alpha$ -termen korrigerar täljaren bara lite. Slutligen kan man som en god första approximation anta att enbart närmaste grannars växelverkningar är signifikanta, så vi kan reducera summan över  $\mathbf{R}$  till de närmaste grannarna. Då fås

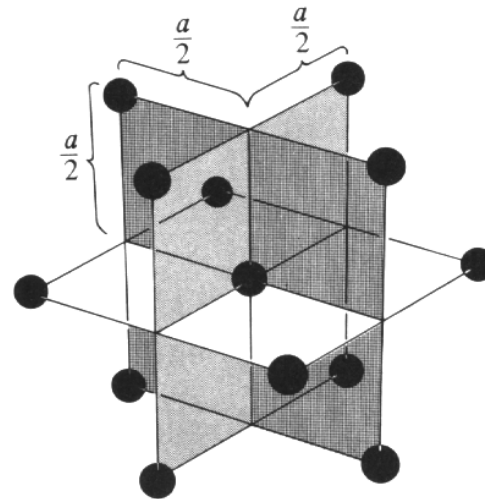
$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_s - \beta - \sum_{n.n.} \gamma(\mathbf{R}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (87)$$

Symbolen  $n.n.$  anger att  $\mathbf{R}$  värdena i summan enbart löper över de närmaste grannarna till atomen i origo.

För att göra detta ännu mera konkret, låt oss tillämpa detta på en atom i FCC-gittret.

Nu har vi 12 närmaste grannar till atomen i origo:

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \quad \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \quad \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1) \quad (88)$$



För en allmän  $\mathbf{k}$ -vektor  $(k_x, k_y, k_z)$  är nu värdena på  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm k_\alpha + \pm k_\beta) \quad \text{där paret } \alpha, \beta = x, y; y, z; z, x \quad (89)$$

Nu har  $\Delta U(\mathbf{R}) = \Delta U(x, y, z)$  den fulla symmetrin av gittret, och ändras därför inte om dess

index permuteras. Då nu dessutom  $s$ -vågfunktionen bara beror på magnituden av  $\mathbf{r}$ , kommer funktionen  $\gamma(\mathbf{r})$  att ge samma värde för alla de närmaste grannarna.

Då kan vi skriva

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 2\gamma & \left[ \cos\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2} - \frac{k_y a}{2}\right) \right. \\ & + \cos\left(\frac{k_y a}{2} + \frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2} - \frac{k_z a}{2}\right) \\ & \left. + \cos\left(\frac{k_z a}{2} + \frac{k_x a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2} - \frac{k_x a}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (90)$$

där vi använt oss av att  $\cos(x) = \cos(-x)$ . Detta kan ytterligare förenklas till (bevis som räkneövningsuppgift)

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 4\gamma \left[ \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] \quad (91)$$

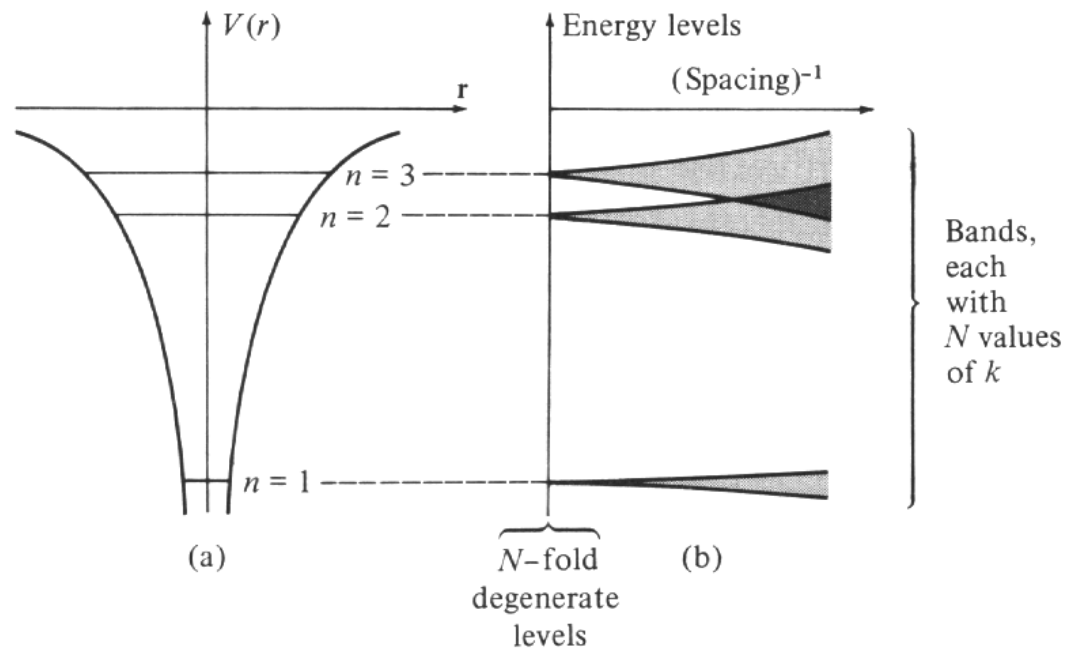
och där vi nu kan skriva  $\gamma$  t.ex. (beroende på vilken av de tolv ekvivalenta grannarna man väljer):

$$\gamma = - \int d^3 r \psi^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi\left(x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z\right) \quad (92)$$



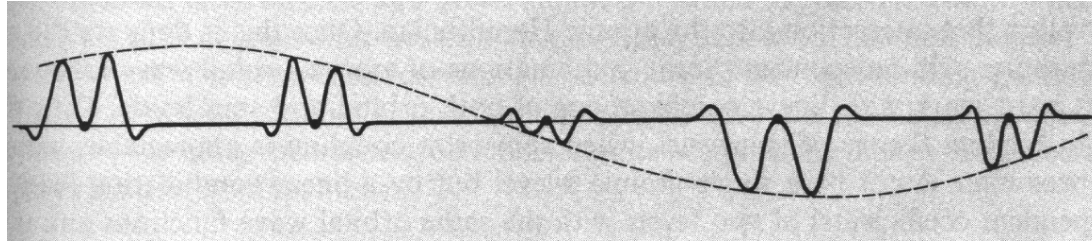
Nu ser vi ur dessa ekvationer vad starkbindnings-approximationen leder till. Den lilla termen  $\beta$  flyttar energinivåns mitt från den atomära nivån  $E_s$ .  $\gamma$ -termen igen leder en breddning av nivåerna som beror på vilket  $k$ -värde man befinner sig på. I.o.m. att summan över  $\cos$ -termer är bara beroende på  $a$  och  $k$ , kommer överlappningsintegralen  $\gamma$  att bestämma hur stark breddningen blir. Destom mindre överlapp, desto smalare band. I gränsfallet då vi har  $N$  isolerade atomer, får vi  $N$  degenererade nivåer. Annars kommer vi i ett band att få exakt  $N$  stycken möjliga energivärden i varje band.

Dessa observationer sammanfattas i följande bild:



Det viktiga här är alltså att vi har nu härlett oss till liknande energiband som i nästan fria elektroners teori utgående från en helt motsatt utgångspunkt !

Vågfunktionerna som härleds ur starkbindnings-approximationen är alltså lokaliserade kring atomerna. Men p.g.a. deras karaktär som Bloch-funktioner förändras de bara med en fasfaktor  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  då man rör sig från en atom till en annan. Detta illustreras i bilden nedan:



Här slutar vår allmänna betraktelse över starkbindnings-approximationen. Vi beskriver dock ännu ett mycket viktigt exempel, elektronstrukturen för material i grupp IV, som kan härledas och beskrivas bra med starkbindningsmodellen.

## 9.4.4. Hybridisering i C, Si och Ge

Kol, kisel och germanium förekommer alla i diamantstruktur. I denna struktur har ju atomerna fyra bindningar till de närmaste grannarna, med vinklar på  $109.47^\circ$  grader mellan bindningarna.

De yttersta elektronerna i dessa system är

- $2s^2 2p^2$  för C,
- $3s^2 3p^2$  för Si,
- $4s^2 4p^2$  för Ge,

Alla atomer har alltså två  $s$ -vågfunktioner och två  $p$ -vågfunktioner i det yttersta skalet.

---

$s$ -vågfunktionerna är ju radiellt symmetriska, dvs.  $s = s(r)$ , och  $p$ -funktionerna är tre funktioner orienterade vinkelrätt mot varandra, alltså t.ex.

$$p_x = x f(r); \quad p_y = y f(r); \quad p_z = z f(r); \quad (93)$$

Nu vet vi att de verkliga bindningar måste vara orienterade längs med fyra  $\langle 111 \rangle$ -riktningar. Detta är klart att de normala  $s$  och  $p$ -orbitalerna inte kan direkt konstruera dessa funktioner. Men

om man konstruera en summa

$$\phi = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \quad (94)$$

kommer denna vågfunktion att vara orienterad i  $[111]$ -riktningen. Helt enkelt genom att byta på tecken på  $p$ -termerna kan man konstruera de resterande funktionerna. Orsaken till att man behöver ta med  $s$ -funktionen är att vågfunktionerna inte annars kan göras ortogonala.

---

Denna kombination av atomära vågfunktioner kallas  $sp^3$ -**hybridisering** p.g.a. dess konstruktion av en  $s$  och tre  $p$ -funktioner.

De resulterande vågfunktionerna illustreras här, först för en enskild atom, sedan för två atomer då de överlappar.

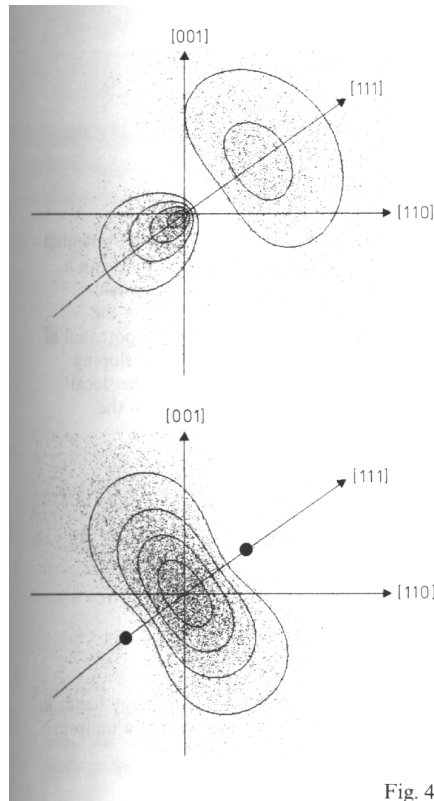


Fig. 4.12

Denna process ger alltså en bra beskrivning av tetraedrisk bindning i C, Si och Ge. Den beskriver dock ännu inte kol i grafitform (eller fullerener). I grafitform har kol tre bindningar med vinkeln  $120^\circ$  mellan dem; fullerenbindningen kan förstås som en svagt förvriden grafitbindning. För att konstruera

denna bindning, som ligger i ett plan, kan man kombinera en  $s$  och två  $p$ -funktioner i formerna

$$\phi^1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x \quad (95)$$

$$\phi^2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \quad (96)$$

$$\phi^3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \quad (97)$$

Detta kallas  $sp^2$ -**hybridisering**.

---

Slutligen kan man för kol i molekyler konstruera två bindningar i samma linje med en  $s$  och en  $p$ -funktion, som kallas  $sp$ -**hybridisering**, och är viktigt för många molekylers kemi.

Här kan man ännu till slut konstatera att strikt taget betyder alltså  $sp^2$ - resp.  $sp^3$ -hybridisering bara de ideala konfigurationerna. Men ofta kallar man slapt alla fyrfaldigt bundna kolatomerna för  $sp^3$ -hybridiserade och alla trefaldigt bundna för  $sp^2$ -hybridiserade.

## Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Du känner till begreppet periodisk potential
- Du kan räkna med Blochs teorem
- Du känner till de olika nivåerna av Brillouin-zoner
- Du vet definitionerna på metall, semimetall, halvledare och isolator utgående från bandsstrukturen i material.
- Du förstår den fysikaliska innebörden i nästan fria elektroners teori och tätbindningsapproximationen.
- Du känner till begreppet hybridisering och de vanligaste formerna av det.