

# EFFECTOS DE LA NO-ORTOGONALIDAD ENTRE ORBITALES SOBRE LA ESTRUCTURA DE BANDAS.

D.Mirabella y D.Deza,

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata,  
Deán Funes 3350, 7600, Mar del Plata.*

C.M.Aldao.

*Facultad de Ingeniería e INTEMA (CONICET), Universidad Nacional del Mar del Plata,  
Juan B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata.*

Se estudian las consecuencias que sobre el espectro energético de un electrón en una cadena con interacción a primeros vecinos y en el esquema de enlace fuerte, tiene relajar la hipótesis de ortogonalidad entre orbitales vecinos. El solapamiento entre orbitales vecinos introduce modificaciones en el espectro similares a las que se obtienen en un problema con interacciones a vecinos distantes con orbitales ortogonales. En particular aparecen extremos de banda fuera de los bordes de zona. Sin embargo, estos son eliminados al tomar en cuenta interacciones de mayor alcance.

## INTRODUCCION

Es frecuente que, en los cálculos de la estructura de bandas en la aproximación de enlace fuerte, se exprese el estado de un electrón en el cristal como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Si bien los orbitales atómicos pertenecientes a un átomo son ortogonales entre sí, lo mismo no puede afirmarse con respecto a orbitales que pertenecen a diferentes sitios. A pesar de esto, es conveniente tratarlos como ortogonales dado que la no-ortogonalidad no introduce términos no-diagonales dependientes de la energía en la ecuación secular. En este trabajo se muestra explícitamente cómo los efectos de la no-ortogonalidad entre orbitales de sitios adyacentes pueden corresponderse con un problema con interacciones a vecinos más distantes conservando la hipótesis de ortogonalidad<sup>1</sup>.

Se calculan las correcciones del nivel atómico y la masa efectiva en función del solapamiento  $S$  con especial atención sobre la corrección de primer orden y se muestra explícitamente su equivalencia con un problema de interacción extendida a segundos vecinos. La estructura de bandas muestra en este caso un comportamiento inestable para valores de  $|S| > 0.25$ , que da lugar a la aparición de extremos de la banda en puntos diferentes de  $r$  y  $x$  en la primera zona de Brillouin. Este resultado viola aparentemente el enunciado de Shockley según el cual los extremos de banda, en una dimensión, concuerdan con los bordes de zona<sup>2</sup>. Se verá, sin embargo, que las inestabilidades que aparecen al limitar el rango de las interacciones

son eliminadas cuando se tienen en cuenta interacciones de más largo alcance.

## EFFECTOS DE LA NO-ORTOGONALIDAD DE ORBITALES VECINOS

Si, en la aproximación de primeros vecinos, se considera  $S = \langle i | i \pm 1 \rangle \neq 0$ , los parámetros del sistema deben ser redefinidos de forma tal que absorban los efectos de la NO. Son varias las maneras de hacerlo:

- usar la aproximación extendida de Hückel, en la que los elementos de matriz de  $H$  entre orbitales vecinos resultan proporcionales al promedio de los autovalores de energía de los orbitales involucrados, y la constante de proporcionalidad es la responsable de incorporar los efectos de la NO<sup>3</sup>,
- tomar el valor de  $\gamma$  que resulta de medir el pico principal de reflectividad óptica<sup>4</sup>,
- ajustar los parámetros de las bandas obtenidas por CLOA con modelos más sofisticados como los obtenidos usando pseudopotenciales<sup>5</sup>,
- calcular los elementos de matriz a partir de orbitales atómicos tabulados, lo que lleva en general a resultados poco representativos de la situación en el cristal.

Si expresamos el estado del electrón como una CLOA de la forma

$$|\Psi\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle, \quad (1)$$

el problema de autovalores  $(E-H)|\Psi\rangle = 0$ , al tomar en cuenta el solapamiento de orbitales entre primeros vecinos, queda expresado en términos de

primeros vecinos, queda expresado en términos de un conjunto infinito de ecuaciones en diferencias acopladas de la forma

$$[(E-\alpha) S-\gamma] c_{j+1} + (E-\alpha) c_j + [(E-\alpha) S-\gamma] c_{j-1} = 0 \quad (2)$$

Si se escribe  $c_j = r^j$ ,  $r = e^{i\theta}$ ,  $\theta = k + ik$  (tomamos parámetro de red  $a = 1$ ) se obtiene el siguiente espectro de banda

$$E = \alpha + 2\gamma \cos\theta / (1+2S\cos\theta), \quad (3)$$

que claramente tiende a la expresión usual cuando  $S \rightarrow 0$ . Nótese que la (3) sugiere una manera de incorporar la NO manteniendo el espectro  $E = \alpha + 2\gamma \cos\theta$ , pero ahora con un  $\gamma(\theta) = 1/(1+2S\cos\theta)$ . Si se reconoce que las integrales de solapamiento y de resonancia tienen signos opuestos y se desarrolla (3) en potencias de  $x = 2S\cos\theta$ , esto es:  $\lambda = (E-\alpha)/\gamma = (x/S) \sum x^n$ , se obtiene, a primer orden en  $S$ :

$$E = (\alpha - 2\gamma S) + 2\gamma \cos\theta - 2\gamma S \cos 2\theta. \quad (4)$$

Se observa que el solapamiento tiene dos efectos sobre el espectro: cambia tanto el nivel atómico como la masa efectiva. A partir de (4) se puede establecer la equivalencia de este problema con el de interacción a segundos vecinos sin solapamiento.

### INTERACCION A SEGUNDOS VECINOS.

Estudiamos a continuación el espectro del problema con interacción a segundos vecinos para establecer así su equivalencia con la corrección de primer orden en el desarrollo en  $S$ . El problema de autovalores de energía para un electrón, en la aproximación de enlace fuerte y con interacción sólo a segundos vecinos ( $K = \gamma/\gamma$ ) puede ser llevado a la forma

$$\lambda c_j = (c_{j+1} + c_{j-1}) + K (c_{j+2} + c_{j-2}) \quad (5)$$

que es una ecuación en diferencias de cuarto orden y tiene por ende cuatro soluciones linealmente independientes, que pueden encontrarse observando que el espectro es de la forma

$$\lambda = 2(\cos\theta + K\cos 2\theta) \quad (6)$$

Esto lleva a una ecuación cuadrática en  $\cos\theta$  cuyas soluciones son

$$\cos\theta = (-1/4K) \pm \sqrt{(1/4K)^2 + (\lambda + 2K)/4K} \quad (7)$$

Llamaremos  $(\theta_1, -\theta_1)$  y  $(\theta_2, -\theta_2)$  a las que corresponden a los signos (+) y (-).

La densidad de estados que se obtiene a partir de (6) es

$$d\theta/d\lambda = 1/2|\text{sen}\theta| + 4K\cos\theta. \quad (8)$$

Esta presenta singularidades de Van Hove en  $\theta = n\pi$  (bordes de zona  $\Gamma$  y  $X$ ) pero también en  $\theta = \arccos(-1/4K)$ . Este resultado muestra que para  $|K| > 0.25$  la relación de dispersión  $E(\theta)$  deja de ser monótona y da lugar a la aparición de extremos relativos en puntos interiores de la zona de Brillouin distintos de  $\Gamma$  (Fig. 1).

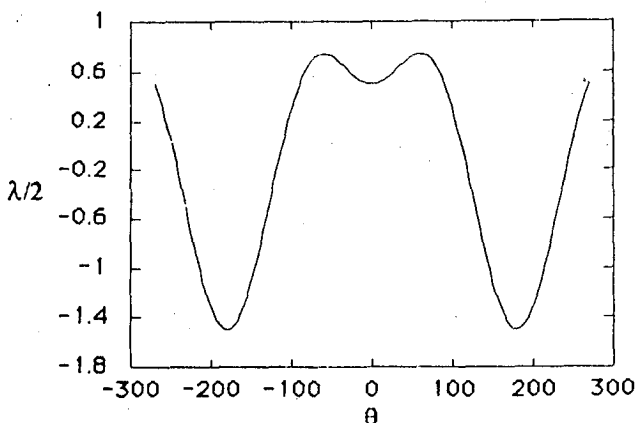


Figura 1: Relación de dispersión  $\lambda(\theta)$  para  $K=-0.5$  (problema con interacción a segundos vecinos). El máximo que para  $|K| \leq 0.25$  ocurría en  $\theta=0$  es ahora un mínimo relativo.

Mediante la Ec. (7) se puede estudiar gráficamente (Fig.2) la naturaleza de las soluciones  $\theta$  en función de la energía  $\lambda$ . Hay cuatro posibilidades: 1) todas reales (zona A); 2) dos reales y dos imaginarias puras (zonas B); 3) todas imaginarias puras (zona C); 4) todas complejas (zona D).

Puede notarse que en el caso  $K=0$  la banda de estados no localizados coincide con la zona B ( $|\lambda| \leq 2$ ). La región C corresponde a las prolongaciones analíticas de las soluciones del espectro de volumen que se despegan del tope y del fondo de la banda. Para  $|K| \leq 0.25$  la situación es similar

al caso anterior salvo que (para  $K \neq 0$ ) aparecen cuatro soluciones, dos de las cuales son imaginarias. La banda de estados permitidos corresponde en este caso a valores de  $E$  tales que  $|\lambda 2KI| \leq 2$ .

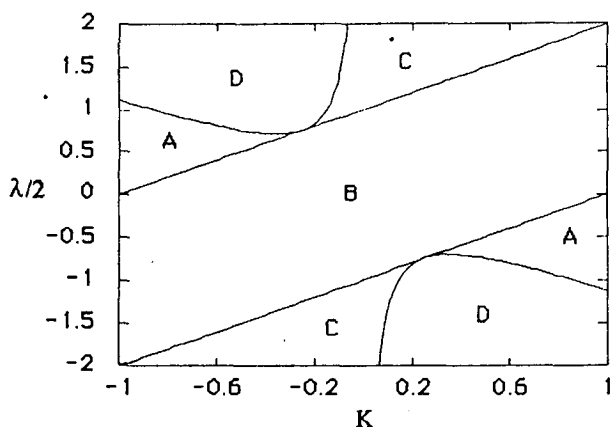


Figura 2: Naturaleza de las soluciones  $\theta(\lambda)$  como función del parámetro  $K$  de interacción a segundos vecinos. En la zona A las cuatro raíces son reales, en C las cuatro son imaginarias puras, en B dos son reales y dos imaginarias puras, en D las cuatro son complejas.

Cuando  $|K| > 0.25$  aparece una inestabilidad que hace crecer el ancho de banda. Para estudiar más cuidadosamente este fenómeno estudiamos la primera zona de Brillouin en el plano complejo  $\theta$  (Fig.3). Al analizar la inestabilidad en términos del parámetro de control  $K$  encontramos que para  $K = -0.25$  se produce una bifurcación en el punto  $X$  mientras que para  $K = 0.25$ , que es el caso que nos interesa, la inestabilidad ocurre en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin. En particular para  $K \leq -0.25$  el punto  $\theta = 0$  se bifurca en dos puntos que tienden a moverse hacia  $X$  conforme  $K$  disminuye. Las prolongaciones analíticas de los estados correspondientes a las zonas D tienen  $\theta$  complejo. Este resultado no debe sorprender dado que dichos estados se están despegando de los extremos de banda originados por la inestabilidad.

Si se escribe la Ec. (4) en términos de  $\lambda$

$$\lambda = 2(-S + \cos\theta - S\cos 2\theta), \quad (9)$$

se obtiene la equivalencia formal entre los problemas con interacción a segundos vecinos y de correlación a primer orden en  $S$ . Por simple comparación de (4) y (9) resulta  $K = -S$ , de modo que todo lo referido a  $K$  anteriormente es aplicable a

$S$ . Se debe esperar entonces que a primer orden se presenten inestabilidades para  $|S| > 0.25$ .

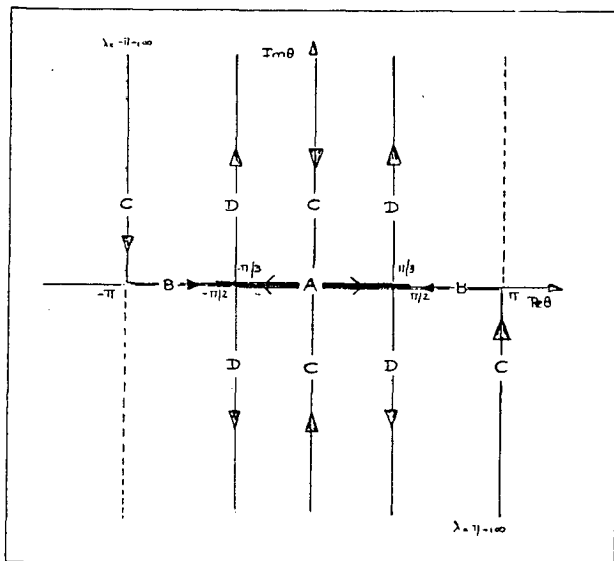


Figura 3: Evolución en el plano complejo de las cuatro soluciones  $\theta_i(\lambda)$ .

### CORRECCIONES DEBIDAS A INTERACCIONES CON VECINOS MAS LEJANOS.

En lo que sigue se discute cómo los términos de mayor orden en la expansión en  $S$ , ésto es la extensión a vecinos más lejanos que el segundo, dan lugar a una estructura de bandas mas precisa y eliminan las inestabilidades originadas al limitar el rango de las interacciones. Con esta finalidad se estudia el problema para valores crecientes de  $S$  y los espectros generados por su equivalente con interacciones de mayor rango.

En la Fig.4 se muestra la banda obtenida a partir de la expresión exacta y las aproximaciones a segundos y terceros vecinos para  $S = 0.2$ . Es importante señalar que al limitar las interacciones a terceros vecinos en el rango  $0 < S < 0.3$  se obtiene un espectro cuyo ancho y masas efectivas difieren de lo exacto en menos de un 15%. El espectro de terceros vecinos presenta la forma

$$\lambda = 2[-S + (1 + 3S^2)\cos\theta - S\cos 2\theta + S^2\cos 3\theta], \quad (10)$$

que surge de las equivalencias  $K_1 = -S$  y  $K_2 = K_1^2 = S^2$ , donde  $K_1$  y  $K_2$  son las intensidades de las interacciones a segundos y terceros vecinos respectivamente. Este espectro no presenta inestabilidades en el rango de  $S$  considerado. Esto muestra cómo

los términos de mayor orden en el desarrollo van eliminando convenientemente las inestabilidades que originan extremos fuera de los bordes de zona, resultado que confirma lo enunciado por Shockley<sup>3</sup>.

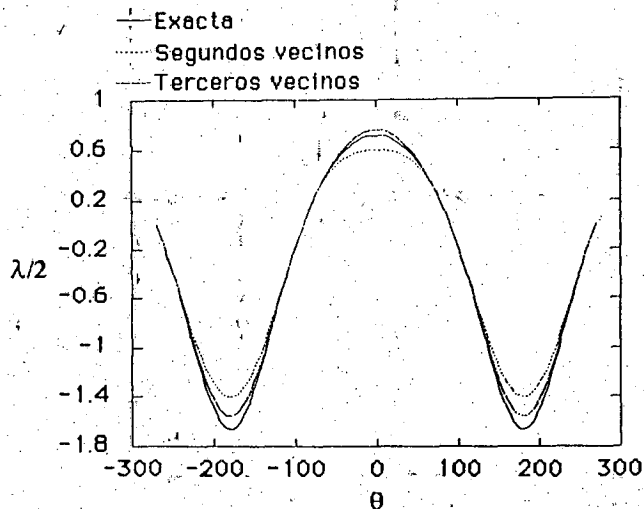


Figura 4: Relación de dispersión normalizada para el problema con solapamiento a primeros vecinos (ver Ec. 3) y las respectivas aproximaciones de segundos y terceros vecinos para  $S=0.2$ .

### CONCLUSIONES

1) Físicamente, problemas con interacciones a vecinos más distantes encuentran correspondencia en el problema de no-ortogonalidad.

2) Desde este punto de vista el usar la extensión de la interacción a vecinos más distantes como mecanismo para generar extremos de banda fuera de los bordes de zona en una dimensión no es más que un ejercicio académico<sup>6</sup>.

3) Cuanto mayor es el solapamiento considerado, se deben tomar interacciones de mayor alcance en el modelo equivalente sin solapamiento.

### RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONICET a través de subsidios de investigación y un contrato SAPIU.

### REFERENCIAS

1. J.Tejada y N.J.Shevchick, Phys. Rev. B **13**, 6 (1976).
2. W.Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, N.Y. (1950).
3. Hoffmann, J.Chem. Phys. **39** (1963).
4. W.Harrison y Ciraci, Phys. Rev. (1974).
5. S.Froyen y W.Harrison, Phys. Rev. B **20**, 2420 (1979).
6. G.F.Koster y J.C.Slater, Phys. Rev. **95**, 5 (1954).