

# ¿CUAN SENSIBLE ES LA ESTRUCTURA DE BANDAS (CALCULADA EN LA APROXIMACION DE SU ENLACE FUERTE) AL SOLAPAMIENTO ENTRE ORBITALES VECINOS?

D.A. Mirabella y C.M. Aldao

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)*

*Universidad Nacional de Mar del Plata y CONICET*

*Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata.*

R.R.Deza

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,*

*Universidad Nacional de Mar del Plata, Funes 3350, 7600 Mar del Plata.*

En este trabajo se destaca el notable efecto que tiene, en el esquema de enlace fuerte, el solapamiento entre orbitales vecinos (aunque sea pequeño) sobre la *forma* del espectro energético de un electrón, y en particular sobre las *masas efectivas*.

## I. INTRODUCCION

Cuando en los libros de texto de física del Sólido se introduce la aproximación de *enlace fuerte* para el cálculo del espectro de un electrón en un cristal, usualmente se aproxima el estado del electrón como una *combinación lineal de orbitales atómicos* (CLOA). Otra aproximación muy común es considerar que dichos orbitales forman una base ortogonal. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que orbitales pertenecientes a átomos distintos no tienen por qué ser ortogonales si éstos interactúan. En la mayoría de los textos clásicos,<sup>1,2</sup> se soslaya la cuestión aduciendo por lo general la pequeñez de la integral de *solapamiento*  $S_{ij} = \langle i | j \rangle$ . La pregunta que surge naturalmente es "¿Qué se entiende por pequeño?". En la literatura es común encontrar valores de S alrededor de 0,3:<sup>3,4</sup> ¿es este un solapamiento pequeño como para ser despreciado?

Por supuesto, se puede construir una base ortogonal por medio de una combinación lineal de orbitales atómicos no ortogonales. Sin embargo, los "orbitales" ortogonales resultantes son creados mediante una manipulación matemática y no tienen, por lo tanto, una clara interpretación física. Por otro lado, dichos orbitales resultantes más extendidos de modo que surgirán interacciones a vecinos más distantes. En nuestro modelo, estas interacciones surgen de modo natural.

En estos trabajos anteriores<sup>5,6</sup> y motivados por uno de los pocos trabajos que muestran preocupación por el tema,<sup>7</sup> hemos estudiado el efecto de la no-

ortogonalidad (NO) entre orbitales de *primeros vecinos* (NOOV) sobre el espectro energético de un electrón calculado en el esquema de enlace fuerte. Se mostró la correspondencia entre dicho modelo y uno con interacciones a vecinos distantes cuya magnitud depende del solapamiento S, así como la manera de eliminar las *inestabilidades* que aparecen cuando se limita el rango de la interacción.

En este trabajo mostramos (en un modelo simple de una sola banda) el notable efecto que tiene un solapamiento finito entre primeros vecinos sobre la *forma* del espectro y en particular sobre las *masas efectivas*. Se observa que aun para valores realmente pequeños de S el fondo de la banda se vuelve más plano mientras que el tope se hace más agudo, manteniéndose invariable en  $k = \pi/2a$ . Esto ocurre tanto para bandas como  $p^8$ , consecuentemente (siempre en el modelo de una banda) las masas efectivas de huecos resultan *menores* que las de electrones.

Como ya dejáramos entrever<sup>5</sup>, la aproximación de primeros vecinos lleva a un comportamiento no físico del *espectro* para  $S=0,5$ ; en este trabajo mostramos además que ya para valores de  $S > 0,125$  la *masa efectiva* presenta un comportamiento oscilatorio. Estos problemas son resueltos (en el marco de un modelo simple que permite un tratamiento completamente analítico) al tomar en cuenta interacciones y solapamientos entre vecinos más distantes que el primero<sup>8</sup>.

## II. MODELO

Por simplicidad se elige como modelo de cristal una

cadena infinita de átomos idénticos son interacciones restringidas a primeros vecinos. El hamiltoniano efectivo para un electrón en dicho sistema, escrito en la representación de sitios y despreciando la no-ortogonalidad (NO) del conjunto de la base es:

$$H = \alpha \sum_j |j\rangle\langle j| - \gamma \sum_j (|j\rangle\langle j+1| + |j+1\rangle\langle j|). \quad (1)$$

Cuando el estado del electrón en el cristal se escribe como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) de la forma  $|\psi\rangle = \sum_j c_j |j\rangle$ , el problema de autovalores  $(E - H)|\psi\rangle = 0$  da como resultado un conjunto infinito de ecuaciones en diferencias de segundo orden acopladas a la forma:

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

En la Tabla 1 resumimos las principales modificaciones que introduce un solapamiento  $S$  finito entre orbitales vecinos (por simplicidad usamos  $\alpha=0$ ), y en la Fig. 1 mostramos cómo se modifica la forma del espectro:

#### BASE ORTOGONAL NO A 1ros. VECINOS

$$S_{ij} = \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad S_{i,i+1} = S_{i,i-1} = S$$

Espectro

$$E(k) = -2\gamma \cos(ka) \quad (3a)$$

$$E(k) = -\frac{2\gamma \cos(ka)}{1 + 2S \cos(ka)} \quad (3b)$$

Densidades de estados (DOS)

$$\Omega = \frac{1}{2 \sin(ka)} \quad (4a)$$

$$\Omega = \frac{1 + 2S \cos(ka)^2}{2 \sin(ka)} \quad (4b)$$

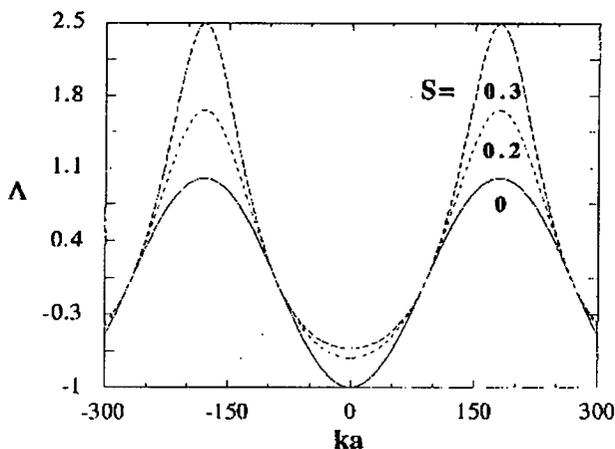
Masas efectivas (adimensionalizadas)

$$m^* = \frac{1}{2 \cos(ka)} \quad (5a)$$

$$m^* = \frac{[1 + 2S \cos(ka)]^3}{4S + 2 \cos(ka) + 4S \sin^2(ka)} \quad (5b)$$

**Tabla 1:** Correcciones introducidas por la NO entre orbitales primeros vecinos

Como puede verse en la Ec. (3b), la NO introduce un factor  $1/[1+2S \cos(ka)]$  en el espectro. Este factor es mayor que la unidad para  $\pi/2 < ka < \pi$  de modo que estira la banda y en cambio la comprime para  $0 < ka < \pi/2$ . Por tanto (como muestra la Fig. 1) no solo se amplía en ancho de banda en un factor  $[1-4S]^{-1}$  siendo que esta se vuelve asimétrica, corrigiendo las masas efectivas en el fondo y en el tope por factores  $[1+2S]^2$  y  $[1-2S]^2$  respectivamente.



**Fig. 1:** Relación de dispersión como función de  $S$  (Ec.3b con  $\alpha=0$ ). Se puede observar cómo a medida que aumenta  $S$ , el fondo de la banda se vuelve más plano mientras que el tope se hace más agudo (las unidades de  $ka$  están en grados).

### III. INTERACCIONES A VECINOS DISTANTES

Para comodidad del lector, resumidos y ampliamos en esta sección el resultado principal de nuestro trabajo anterior,<sup>5</sup> referente a la derivación de interacciones efectivas entre vecinos distantes a partir de la NO entre orbitales primeros vecinos. Si se desarrolla el denominador de la Ec. (3b) en potencias de  $x = -2S \cos(ka)$  y se usa la notación  $\Lambda = E/2$  (energía reducida), se obtiene:

$$\Lambda = S - \cos ka + \cos 2ka, \quad (1er \text{ orden en } S)$$

$$\Lambda = S - (1 + 3S^2) \cos ka + \cos 2ka, \quad (2do \text{ orden en } S)$$

$$\Lambda = S + 3S^3 + (1 + 3S^2) \cos ka + (S + 4S^3) \cos 2ka - S^3 \cos 3ka. \quad (2do \text{ orden en } S)$$

Como se sigue del desarrollo anterior, el precio que se paga al tratar de simular los efectos de la NO entre orbitales vecinos considerando interacciones a vecinos distantes es que éstas se vuelven funciones de parámetro  $S$ . Al limitar el rango de las interacciones a un número par de vecinos aparecen *inestabilidades*, causadas por la *competencia de interacciones*.<sup>5</sup>

En el límite de considerar los infinitos términos del desarrollo en serie, las interacciones a vecinos distantes

coinciden con los coeficientes de Fourier del espectro:

$$K_n = -(1/S) [1/(1-4S^2)]^{1/2} \{ [(1-4S^2)^{1/2} - 1]/2S \}^n$$

$$K_0 = -(2/S) \{ 1 - [1/(1-4S^2)]^{1/2} \}.$$

En la Fig.2 se compara el valor exacto de  $K_1$  (el coeficiente de coska) con los resultados de las aproximaciones de 3ros y 5tos vecinos.

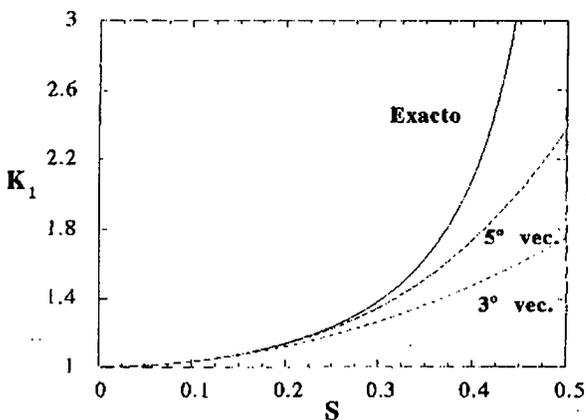


Fig. 2: Comparación entre el primer coeficiente de Fourier para el extracto y la aproximación obtenida al considerar interacciones entre vecinos distantes.

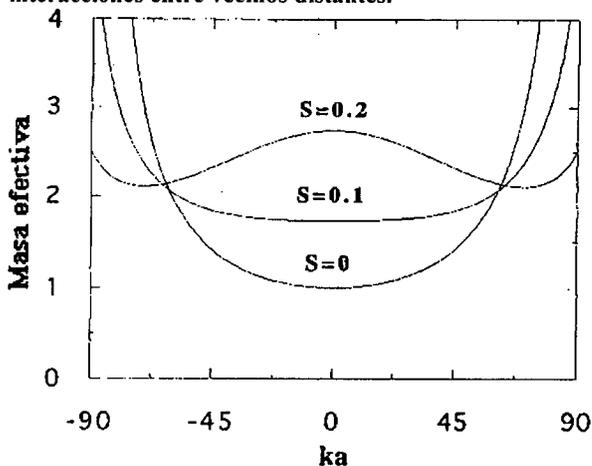


Fig. 3: Variación de la masa efectiva, calculada del espectro exacto (Ec. 5b), para distintos valores de S. Notar la aparición del comportamiento oscilatorio para S=0.2.2

#### IV. CONCLUSIONES

- 1) Cuando se incluye explícitamente en los cálculos la no-ortogonalidad entre orbitales vecinos, la estructura de bandas se vuelve *asimétrica*.<sup>7,8</sup>
- 2) Se encuentra sistemáticamente que las masas efectivas en el tope (X) de la banda son menores que la correspondiente al fondo ( $\Gamma$ ) tanto para bandas tipo s como p, como muestran los experimentos.<sup>[7,8]</sup>
- 3) Este trabajo, como anteriores, 5,6 muestra una forma sistemática en que los efectos de la ortogonalidad

pueden ser simuladas a través de interacciones entre vecinos distantes.

4) En particular debemos mencionar que en el modelo unidimensional, la masa efectiva en ( $\Gamma$ ) resultante al incluir la no-ortogonalidad entre orbitales vecinos se vuelve infinita para S=0,5. Hemos encontrado que la forma de resolver este problema es incluir solapamientos e interacciones entre vecinos más distantes<sup>9</sup>.

#### RECONOCIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo parcial del CONICET.

#### REFERENCIAS

1. F. Seitz, *The Modern Theory of solids* (Dover Publications, Inc, New York, 1987), pp.303-308.
2. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, NJ, 1976), pp. 176-184.
3. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), pp. 536-538.
4. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **181**, (1969) 25.
5. D.A. Mirabella, C.M. Aldao y R.R. Deza, *ANALES AFA* **3**, 323-326 (1992).
6. D.A. Mirabella, C.M. Aldao y R.R. Deza, *Orbital nonorthogonality in band structure calculations within the tight-binding scheme* (Enviado a American Journal of Physics).
7. J. Tejada and N.J. Shevchick, *Phys. Rev.B* **13**, 2548-2552 (1976).
8. S.M. Sze, *Physics of semiconductors Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981) Cap. 1.
9. D.A. Mirabella, C.M. Aldao y R.R. Deza, *Aproximación de enlace fuerte en el caso de altos solapamientos*, presentado en la 77ma Reunión y enviado a *ANALES AFA* **4** (1992).