



Aalto University  
School of Science

# PHYS-C0240 Materiaalifysiikka (5op), Kevät 2019

Emppu Salonen  
Martti Puska  
Kristoffer Simula

Luento 4, torstai 9.5.2019  
OSA 1: Tiukan sidoksen approksimaatio

# Kurssin aiheet

1. Kiinteiden materiaalien ominaislämpö, Druden teoria klassiselle elektronikaasulle (~ jatkuvan aineen teoriaa) **[Simon 2-3 (+1)]**
  2. Sommerfeldin vapaiden elektronien teoria **[Simon 4]**
  3. Atomien ja molekyylien väliset sidokset **[Simon 6 (+5, 7)]**
  4. Hilavärähtelyt 1D:ssä **[Simon 8-10]**
- 
5. Tiukan sidoksen approksimaatio kiteissä (tight-binding, TB-) **[Simon 11]**
  6. Kiinteiden materiaalien kiderakenne ja käänteishila **[Simon 12-13 ja/tai lisämateriaali]**
  7. Sironna kiteisistä materiaaleista **[Simon 14 ja/tai lisämateriaali]**
  8. Blochin teoreema, melkein vapaiden elektronien teoria, vyörakenteet **[Simon 15-16 ja/tai lisämateriaali]**

# Aiheet tällä viikolla

- Tiukan sidoksen malli (tight binding) 1D-atomiketjun tapauksessa
- Energiavyöt, metallit, eristeet ja puolijohteet
- Hila, alkeiskopit ja yksikkökopit, Wigner-Seitz-koppi
- Kiderakenteet = Hila + kanta (Myös HCP- ja wurtsiittikiteet)



Aalto University  
School of Science

# Tiukan sidoksen approksimaatio

# Osaamistavoitteet

- Osaat selittää tiukan sidoksen (*tight binding*) mallin perusoletukset.
- Osaat johtaa tarkastellulle 1D-ketjulle ( $N$  identtistä atomia, yksi orbitaali per atomi) Schrödingerin yhtälön matriisimuodossa, tulkita sen eri termit sekä ratkaista kyseisen yhtälön tasoaltoyritteen avulla. Toisin sanoen, ymmärrät mallin ominaisuudet ja sen Schrödingerin yhtälön ratkaisuperiaatteen.
- Osaat selittää, miten tiukan sidoksen 1D-ketjumallin tapauksessa elektronien energiavöiden miehittäminen tekee materiaalista joko metallin, eristeen tai puolijohteen.

# Luentokalvojen logiikka

- Mihin seuraavaksi pyritään Esim. tässä yhteydessä:
- Esitys korostaa syy-seuraus –suhteita ja päättelyä oletuksista tuloksiin.

## Oletuksen otsikko

Oletukset tai lähtökohdat ovat vihreissä laatikoissa tai alleviivattu vihreällä

[Kaavanumerot kirjoissa]

[S(11.5), G(16.7)]

S: Simon  
G: Griffiths, Quantum M.

Sivuhuomautukset ovat punaisella taustalla

→ Tulosten tekninen johto ja päättelyn välivaiheet ovat vihreällä taustalla

## Tuloksen otsikko

→ Tulokset ja johtopäätökset ovat punaisissa laatikoissa tai alleviivattu punaisella

[S(11.6)]

Käytä Powerpointin slide-show -moodia seurataksesi päättelyn etenemistä

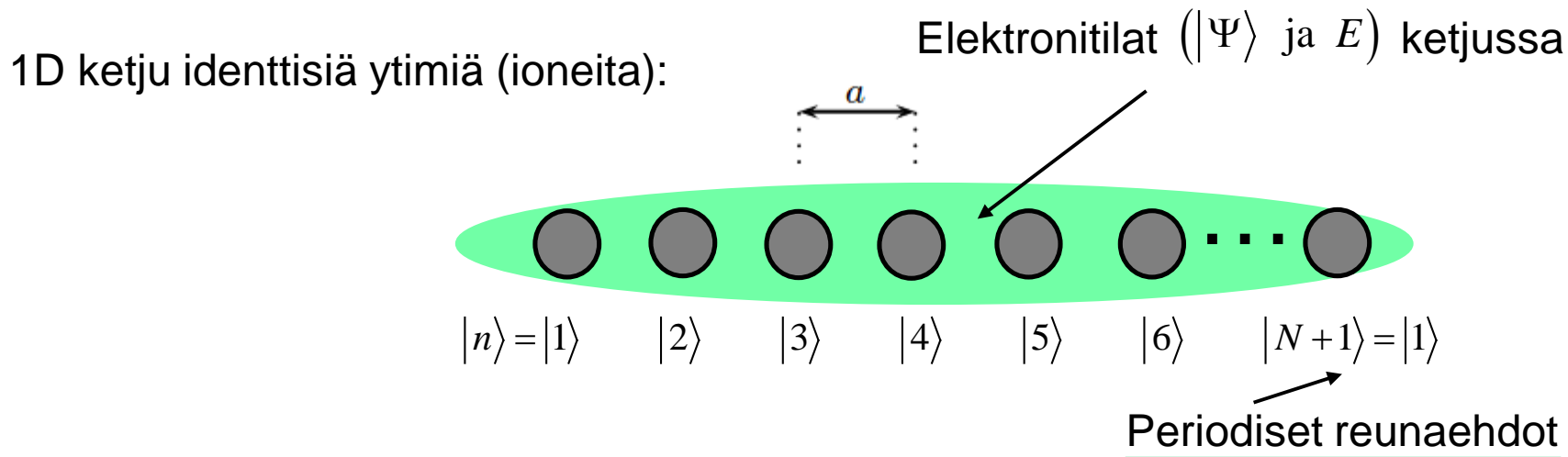
Lue kirjaa ymmärtääksesi kalvojen sisällön! Kertaa kalvojen avulla!

# Atomistiset 1D-mallit mallit, Elektronien tiukan sidoksen approksimaatio

Miten selitetään metallien, eristeiden ja puolijohteiden olemassaolo?

Vapaiden elektronien malli → metallit. Tarvitaan atomirakenne!

Yksinkertaisin malli: 1D tiukan sidoksen approksimaatio atomien ylimmille sidoksia muodostaville valenssielektroneille. Kuorielektronien tilat samoja kuin vapaissa atomeissa.



Atomeihin liitetyt orbitaalit

$|n\rangle$  yksi/atomi (esim. sama  $|nlm_l\rangle$  aaltofunktio)

→  $|\Psi\rangle$  ja  $E$

Lisäoletus

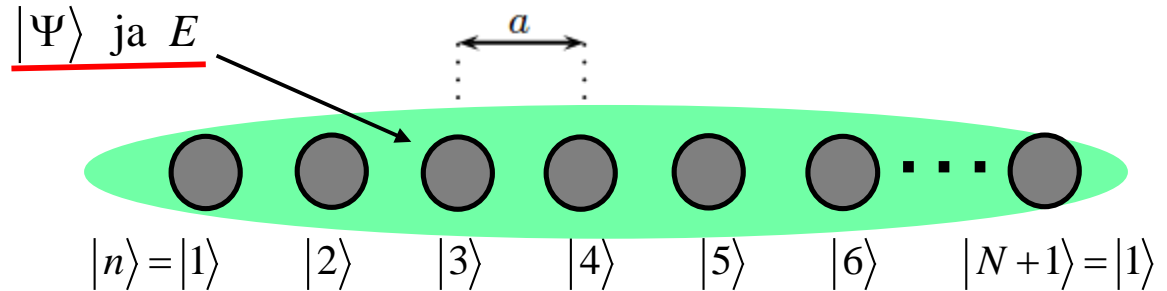
$\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$  ortonormaalisuus

Yleisesti, tiukan sidoksen approksimaatio

Semiempiirinen, tehokas menetelmä,  
systemin fysiikan ymmärrystä

# Tiukan sidoksen approksimaatio

1) Schrödingerin yhtälö  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  orbitaalikannassa / matriisimuodossa



Tavoite

Määritettävät kertoimet

$$E, |\Psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle$$

Atomiorbitaalien superpositio

vrt.  $H_2^+$

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Identiteettioperaattori

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$$

$$\hat{H} \sum_m |m\rangle\langle m| |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Annotations:  $\phi_m$  points to  $|m\rangle$ ;  $\langle n|$  points to  $\langle m|$ .

$$\sum_m \langle n|\hat{H}|m\rangle \phi_m = E\phi_n$$

Matriisiyhtälö

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E\phi_n \quad (1)$$

Hamiltonin matriisielementit

Oletettu täydellinen kanta, jos ei ole  
 → Approksimaatio (Variaatioperiaate, vrt.  $H_2^+$  -molekyylin ratkaisu)  
 E-spektrille ja aaltofunktioille

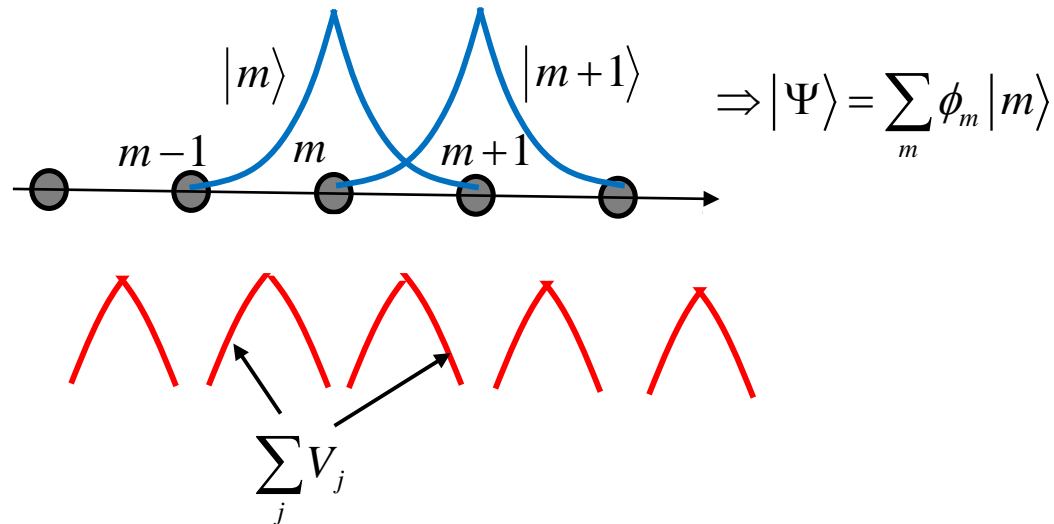


## 2) Tiukan sidoksen Hamilton

Hamiltonin operaattori ketjun elektroneille

Superpositio ytimien (ioneiden) potentiaaleista vapaissa atomeissa

$$\hat{H} = \hat{K} + V(\vec{r}) \quad , \quad \hat{K} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad , \quad V(\vec{r}) = \sum_j V_j(\vec{r}) \quad , \quad V_j(\vec{r}) = V_{atomic}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)$$



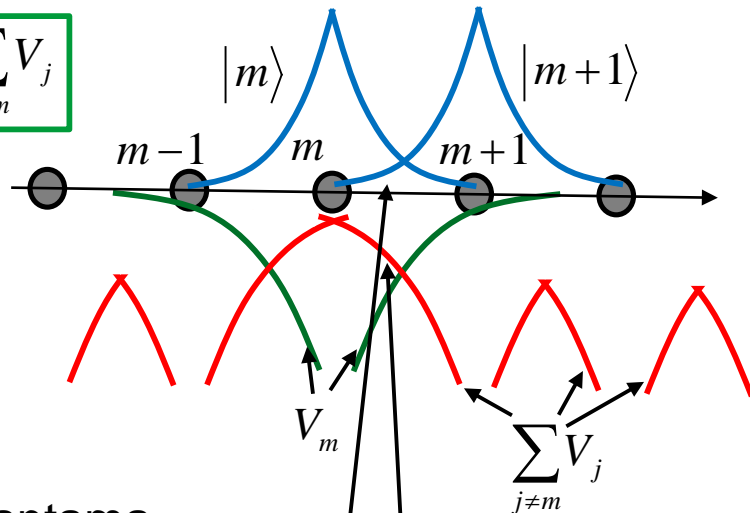
## 2) Tiukan sidoksen Hamilton

Hamiltonin matriisielementit

$$H_{nm} = \langle n | \hat{H} | m \rangle$$

$$V = \sum_j V_j = V_m + \sum_{j \neq m} V_j$$

$$\begin{aligned} H_{nm} &= \langle n | (\hat{K} + V_m) | m \rangle + \langle n | \sum_{j \neq m} V_j | m \rangle \\ &= \varepsilon_{atomic} \delta_{n,m} + \langle n | \sum_{j \neq m} V_j | m \rangle \end{aligned}$$



Atomiorbitaalin ominaisenergia

Käytännön  $|m\rangle$ :n kantama

Energiataso laskee naapurien takia

Hypyt lähinaapureihin

Ei-diagonaalitermi kytkee atomitilat  $|m\rangle$  ja  $|n\rangle$  atomiketjun ratkaisussa

$$\langle n | \sum_{j \neq m} V_j | m \rangle = \begin{cases} V_0 & n = m \\ -t & n = m \pm 1 \\ 0 & \text{muulloin} \end{cases}$$

TB-Hamilton-matriisi:

$$H_{nm} = \underbrace{(\varepsilon_{atomic} + V_0)}_{\varepsilon_0} \delta_{n,m} - t (\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}) \quad (2)$$

(tridiagonaalimatriisi)

Elektroni tunneloituu, "hyppää" madaltuneen potentiaalivallin läpi  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$

# 3) Tiukan sidoksen aaltofunktiot

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n$$

$N$  yhtälöä,  $N$  tuntematonta, raskas lasku



Suora ratkaisuyrite 1D-ketjulle

$$|\Psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle \leftrightarrow \sum_n \phi_n \varphi_n(x)$$

Matriisielementit (esim.)

$$\langle n | \sum_{j \neq m} V_j | m \rangle = \int dx \varphi_n^*(x) \sum_{j \neq m} V_j(x) \varphi_m(x)$$



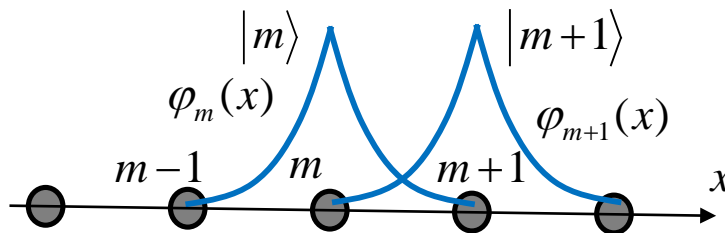
Vapaan atomin aaltofunktio  $\varphi_n(x)$

Vaihetekijä( $n,k$ ), ratkaisuyrite

$$\phi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

Aaltovektori  $k$

(vrt. hilavärähtely)



Periodisuus

$$\varphi_{N+1}(x) = \varphi_1(x)$$

Värähtely: Klassinen, 2. kertaluvun diff. (aalto-) yhtälö  $t$ :n suhteen,  $\Re(\varphi_n)$  fysiikkaa.

TB: QM, 1. kertaluvun ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö, kompleksinen vaihe etenee, todennäköisyystiheys stationaarinen. Kuljettavatko tilat sähköä?

Etenevä aalto

$$|\Psi\rangle = \sum_n e^{-ikna} |n\rangle / \sqrt{N} = |k\rangle$$

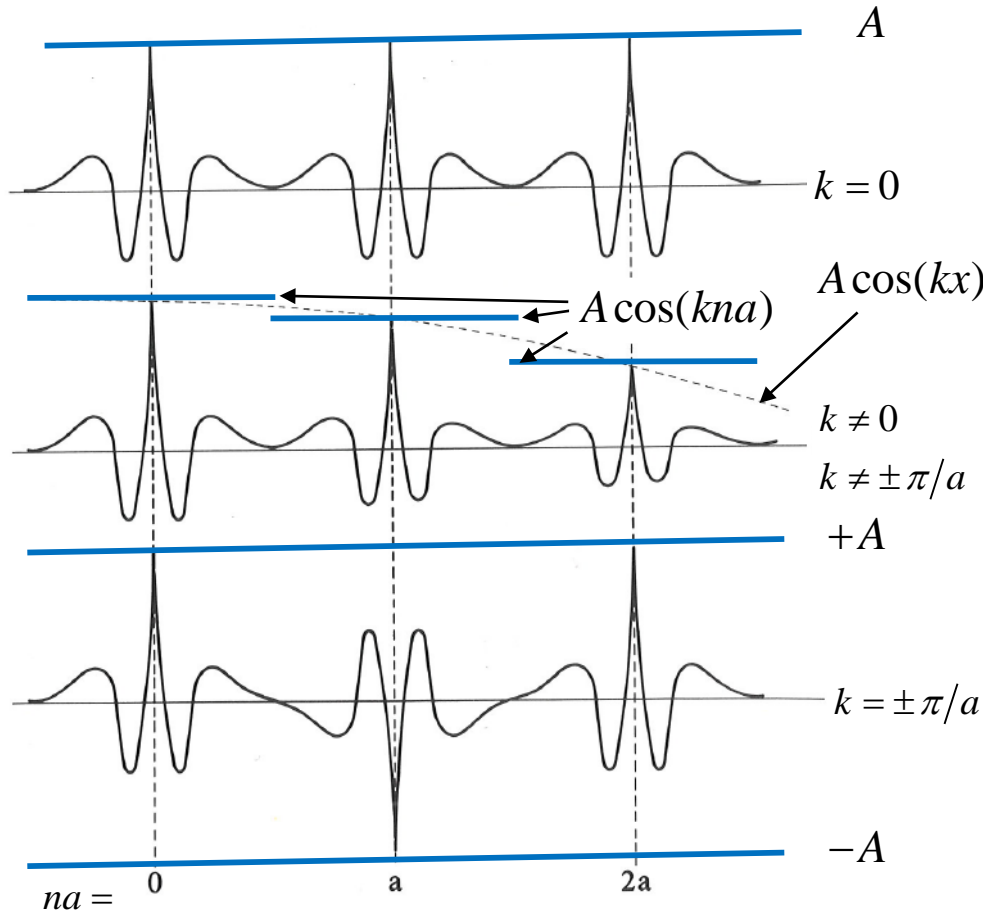
Energiavyö

$$\hat{H} |k\rangle = E |k\rangle$$

$$E = E(k)$$

### 3) Tiukan sidoksen aaltofunktiot

$$|\Psi\rangle = |k\rangle = \sum_n e^{-ikna} |n\rangle / \sqrt{N}$$



Atomiorbitaalien superpositio

$$\sum_n |n\rangle / \sqrt{N}$$

Aaltofunktion reaaliosa

$$\Re \left( \sum_n e^{-ikna} |n\rangle / \sqrt{N} \right)$$

Reaalinen aaltofunktio

$$\sum_n (-1)^n |n\rangle / \sqrt{N}$$

$$|\Psi\rangle = \Re(|\Psi\rangle) + i\Im(|\Psi\rangle)$$

Periodisuus



$$||\Psi\rangle(x+a)|^2 = ||\Psi\rangle(x)|^2$$

Esimerkki Blochin aaltofunktiosta

# 1), 2) ja 3) → Tiukan sidoksen energiavyö

$$H_{n,m} = \varepsilon_0 \delta_{n,m} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}) \quad (2)$$

$$\phi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n \quad (1) \text{ Schrödingerin yhtälö kannassa / matriisimuoto}$$

$$\varepsilon_0 e^{-ikna} - t(e^{-ik(n+1)a} + e^{-ik(n-1)a}) = E e^{-ikna}$$

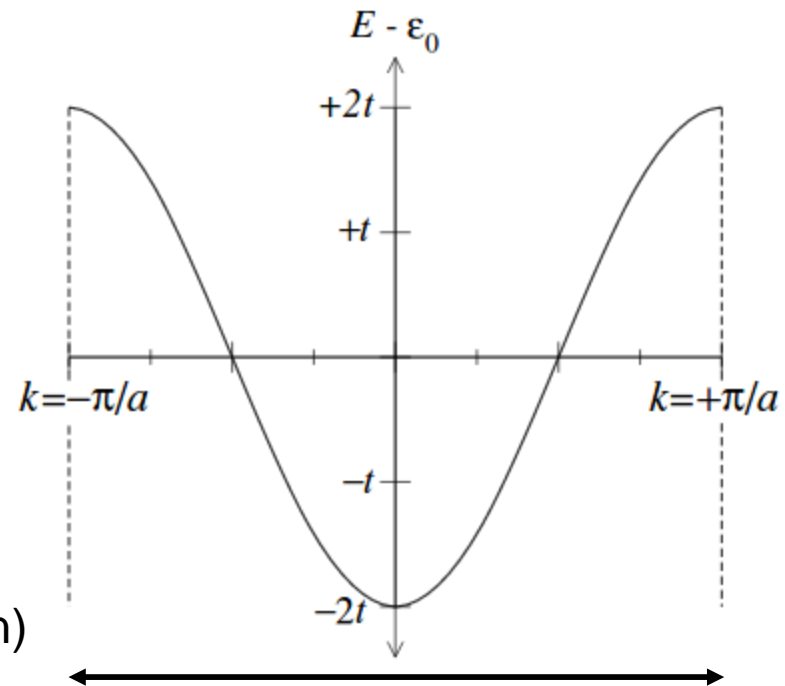
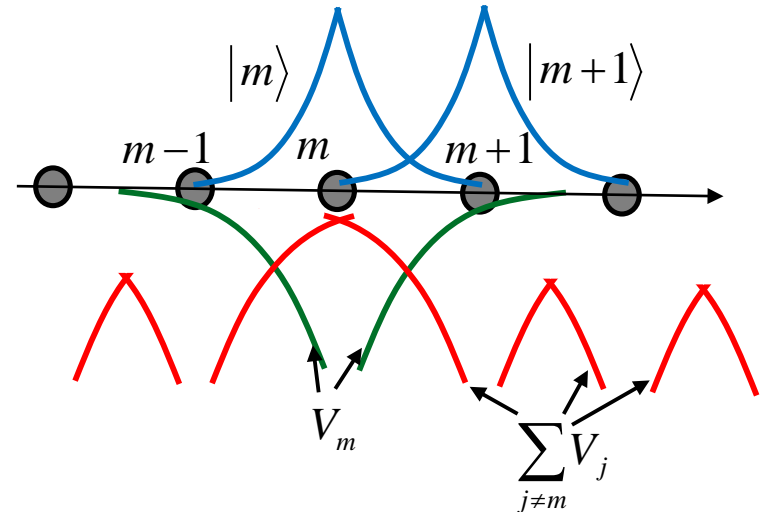
Elektronin energiavyö

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$$

vrt. 1D värähtelevän ketjun dispersiorelaatio:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad \rightarrow \quad \omega^2 = 4 \frac{\kappa}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega^2 = 2 \frac{\kappa}{m} - 2 \frac{\kappa}{m} \cos(ka) \quad (\text{Ominaisarvo-tehtävä } \omega^2\text{:n suhteen})$$



1. Brillouin'n vyöhyke

# Tiukan sidoksen energiavyö

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$$

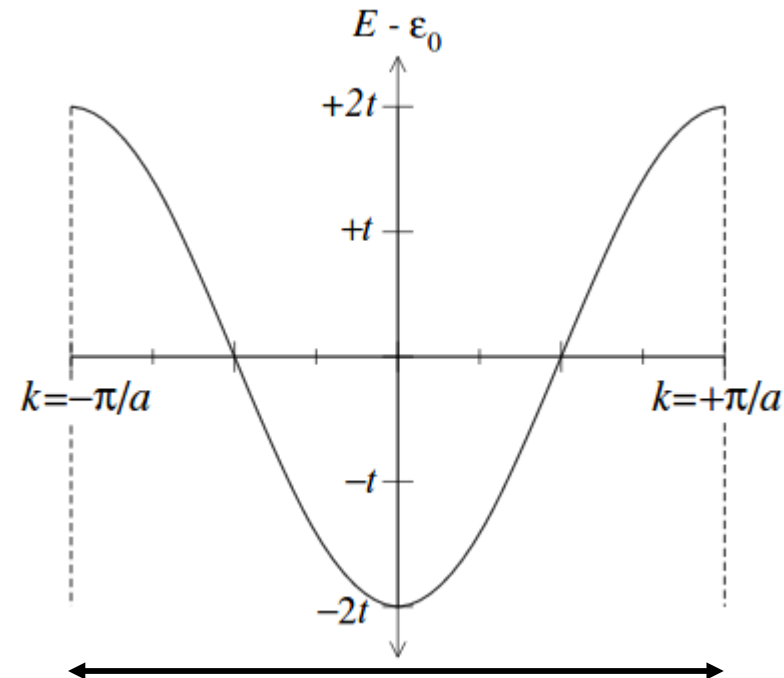
Tarkoittaa käyrää  $E(k)$  tai sallittua energiaväliä

## TULOKSIA :

- $k$  on kideliikemäärä, ei vapaan hiukkasen liikemäärä
- $k$  -periodisuus  $2\pi / a$
- $N$  kpl erilaisia sallittuja ratkaisuja ( $k$ -arvoja) 1. Bv:ssä
- Maksimi  $E = \varepsilon_0 + 2t$ , vrt. vapaat elektronit  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- Energiavyön leveys  $4t$
- Ryhmänopeus  $\frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = 0$ , kun  $k = \pm \frac{\pi}{a}$
- Vyön pohjan lähellä :

$$E = \text{vakio} + ta^2 k^2 = \text{vakio} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$\Rightarrow$  Efektiivinen massa  $m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}$  riippuu hyppytermin suuruudesta (ei vapaa elektroni)



1. Brillouinin vyöhyke

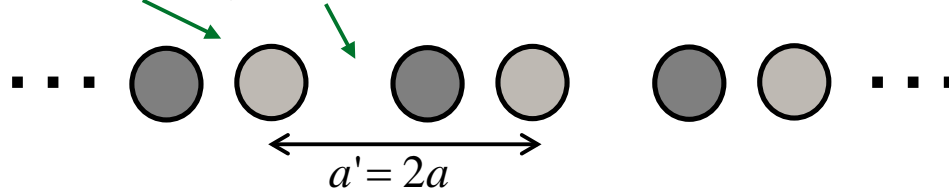
Tulokset kuvaavat monia materiaalien ominaisuuksia myös 2 ja 3D -todellisuudessa

# Elektronien tiukan sidoksen approksimaatio

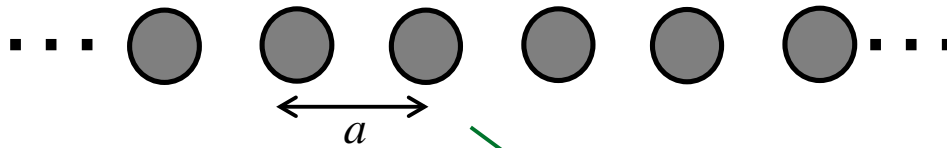
## Useita atomeita alkeiskopissa / kannassa

Esim. 2 atomia / kanta, 1 sama orbitaali / atomi

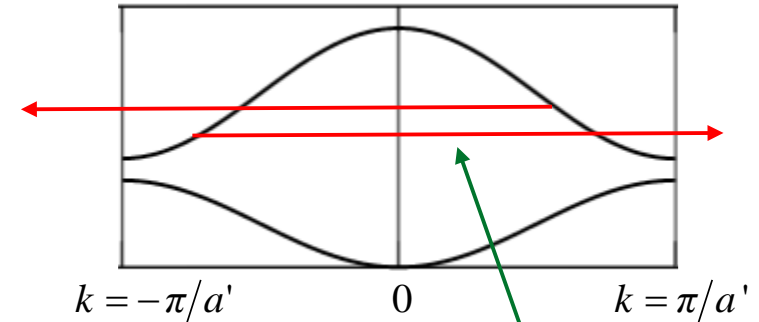
Vahva ja heikko sidos



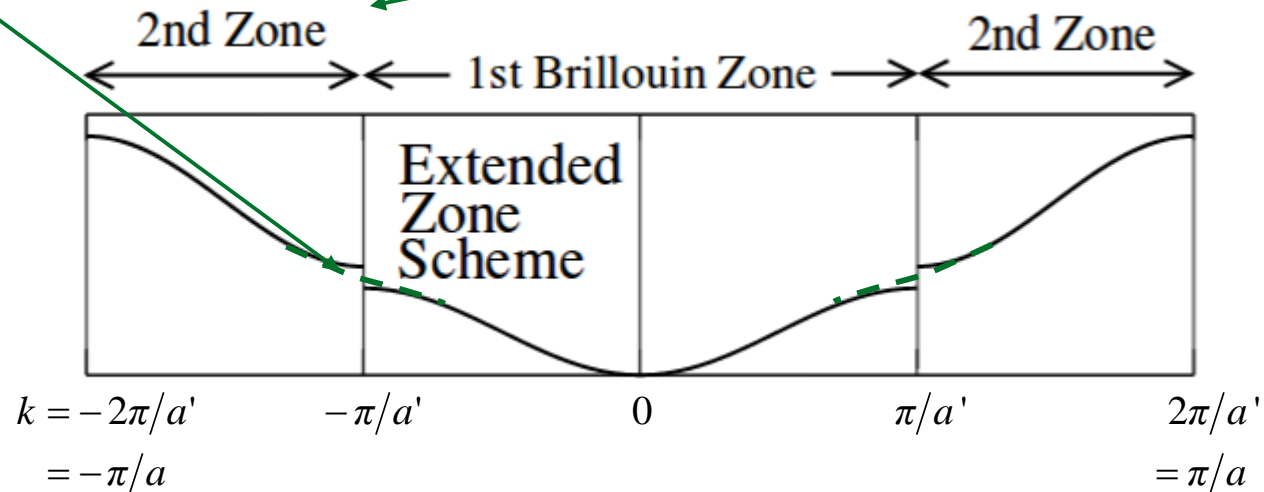
“Häiriö” poistuu → 1 atomi / kanta



Kuten hilavärähtelyjen tapauksessa



2. vyön haarojen siirto  $G = 2\pi/a'$  :lla

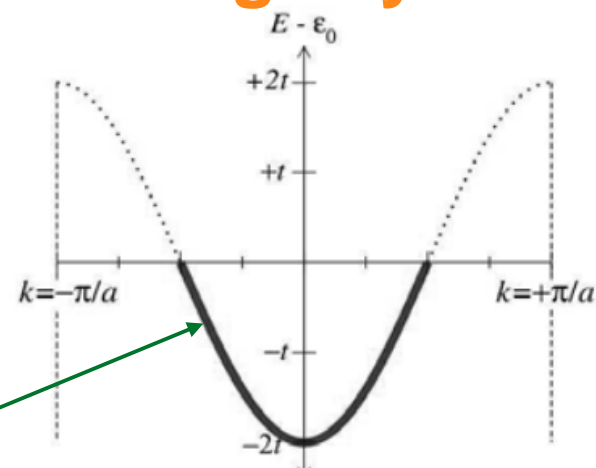


# Miehitetyt ja miehittämättömät tilat energiavyöllä

Jokaisella vyöllä  $E(k)$  on  $N$  sallittua  $k$ -arvoa tai  $|k\rangle$  tilaa  
Jokaista  $k$ -arvoa vastaa spin-ylös- ja spin-alas-tilat



1 valenssiel./alkeiskoppi (Esim. Li, Na ...)  
→ Ylin vyö on puoliksi täynnä Fermi-energiaa myöten  
→ Metall

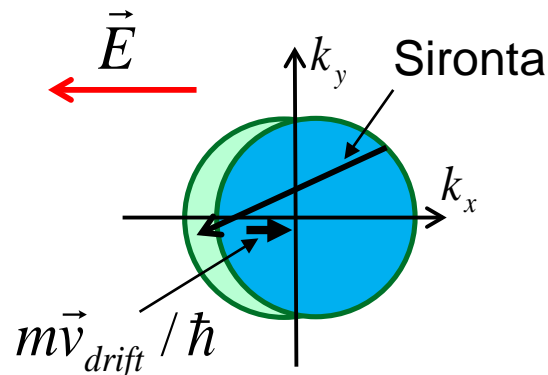


Ulkoinen sähkökenttä  $E$

→ Virityksiä Fermi-pinnan yläpuolelle  
→ epätasapaino → Sähkövirta

Vrt. Fermi-pallon siirtymien vapaiden elektronien mallissa

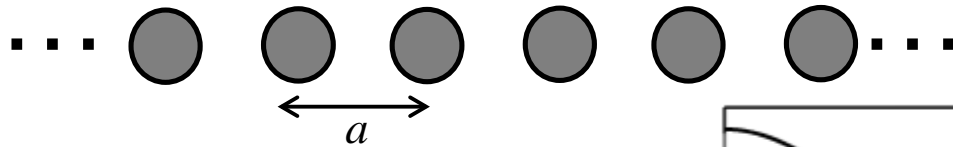
Parillinen määrä valenssiel./alkeiskoppi  
(Esim. C, NaCl, GaAs ...)  
→ ylin vyö on täynnä → eriste  
Poikkeus: ylimmät eri orbitaalien vyöt päällekkäin  
(Esim. Mg, Ca ...) → metalli



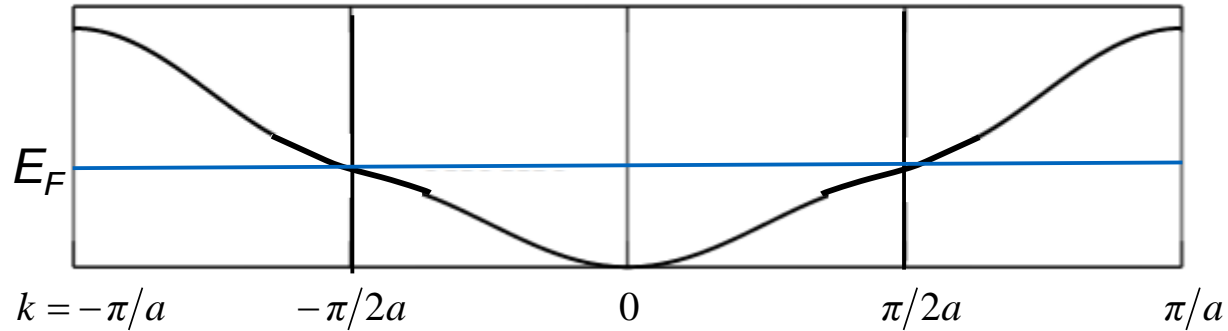


# Peiersin metalli-eriste -transitio

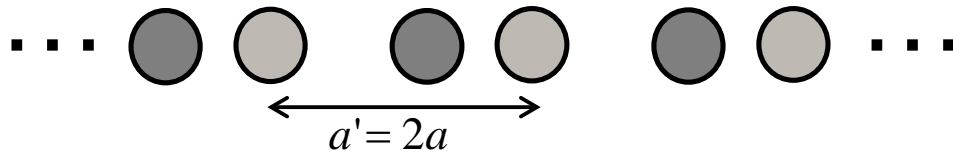
Atomiketju, 1 elektroni/atomi, 1 elektroni / alkeiskoppi



Miehitetyt tilat  $-\pi/2a < k < \pi/2a$



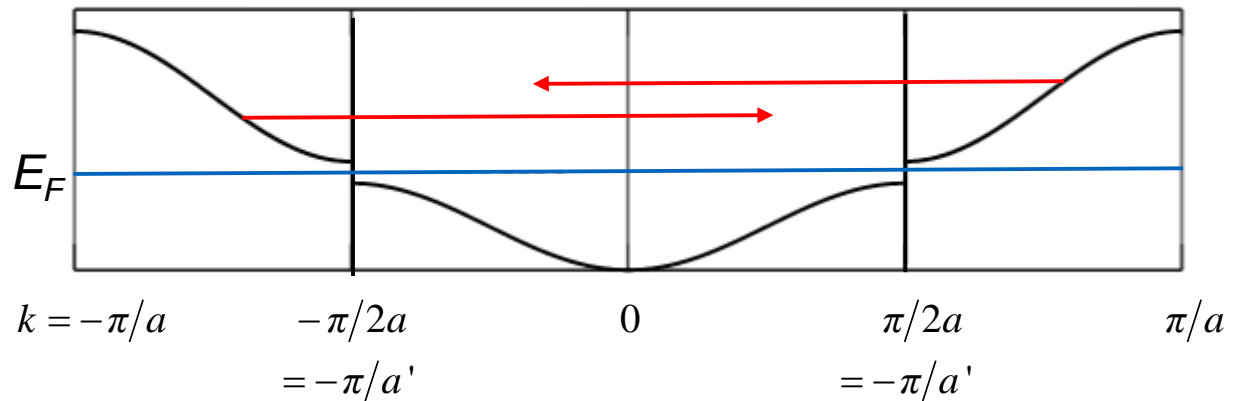
Atomit muodostavat pareja, 2 elektronia / alkeiskoppi



Hilavakio kaksinkertaistuu  
 → Brillouin'n vyöhyke puolittuu

Syntyy energia-aukko  
 → Kokonaisenergia laskee  
 → Metallieriste-transitio

Polymeereissa alhaisissa lämpötiloissa



# Energiavyön leveys atomien välisen etäisyyden funktiona

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$$

$$\rightarrow \text{Vyönleveys} = 4t$$

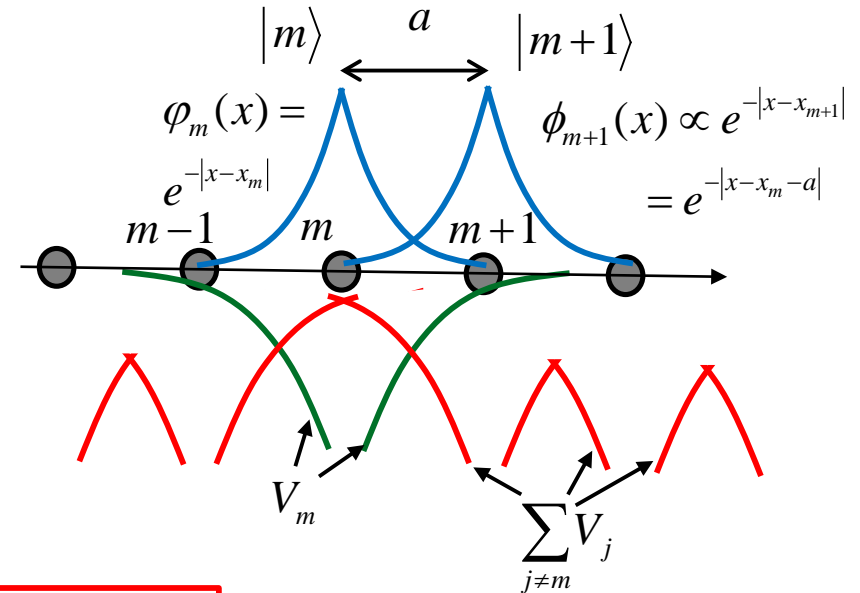
$$t = -\langle n | \sum_{j \neq m} V_j | m \rangle, \text{ kun } n = m \pm 1$$

$$\rightarrow t = -\int dx \varphi_{m \pm 1}^*(x) \sum_{j \neq m} V_j(x) \varphi_m(x)$$

$$\varphi_m(x) \propto e^{-|x-x_m|}$$



Integroitava ja integraali  $\propto e^{-a}$



$$\text{Energiavyön leveys} \propto t \propto e^{-a}$$

# Energiavyön leveys atomien välisen etäisyyden funktiona

"Gedanken experiment"

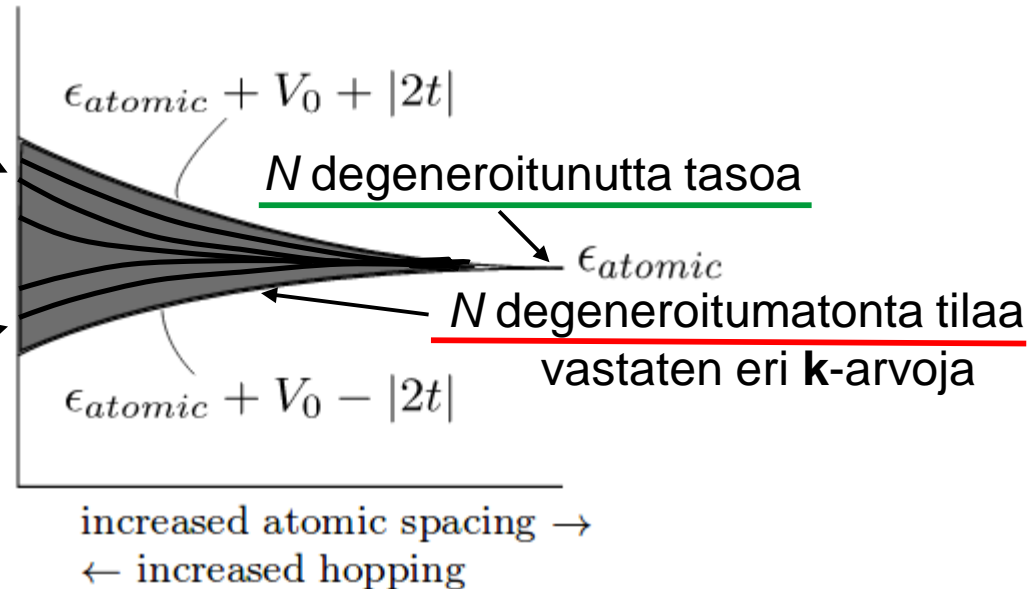
Pätee myös 2 ja 3D:ssa

$N$  atomia, yksi atomin energiataso erillään muista energiatasoista

Energiavyön leveys  $\propto t \propto e^{-a}$

Ei-sitovia tiloja,  
ylin  $k = \pi/a$

Sitovia tiloja,  
alin  $k = 0$



Metalli: Pariton määrä elektroneita / alkeiskoppi, 2 spin tilaa

→ Energiavyö on puoliksi täynnä

→ Miehitettyjen energiavöiden tilat lähinnä sitovia → Metallisidos

Seostetut puolijohteet: Suuri tiheys monovalentteja epäpuhtauksia puolijohteessa → Vajaa epäpuhtausvyö → Metallinen johtavuus

# Energiavyön leveys atomien välisen etäisyyden funktiona

Pätee myös 2 ja 3D:ssa

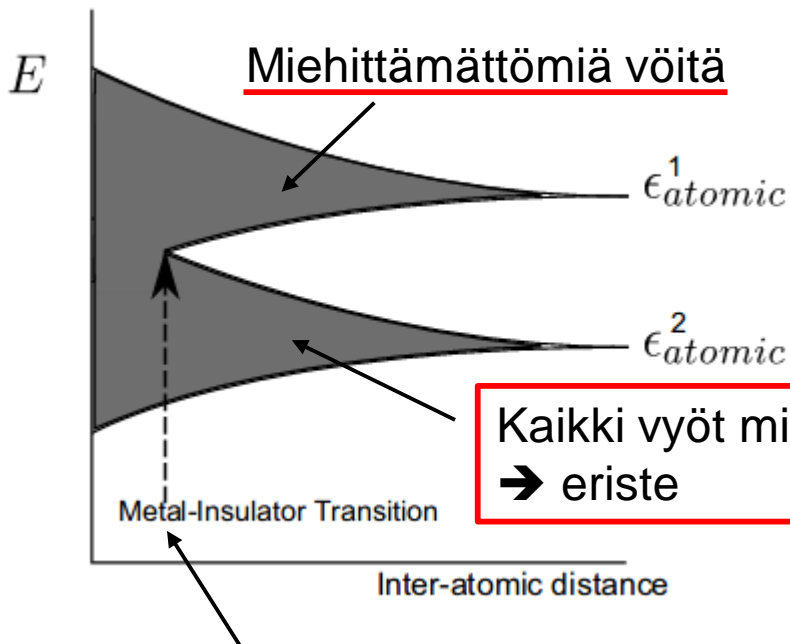
- Kaksi atomin energiatasoa lähellä toisiaan, täysi ja tyhjä elektroneista
- Parillinen määrä elektroneja / alkeiskoppi

$$\text{Energiavyön leveys} \propto t \propto e^{-a}$$

Vöillä  $E(\mathbf{k})$  sama energia eri  $k$ -arvoilla

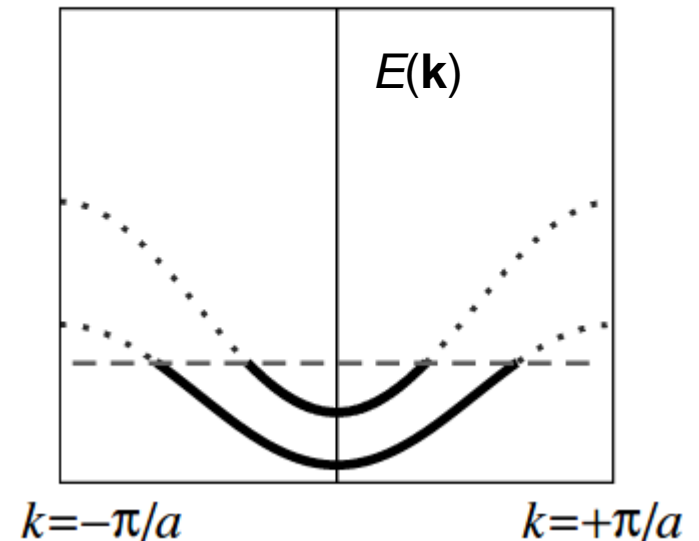
→ Energiavöiden peitto

Metal



Kaikki vöyt miehitetty  
→ eriste

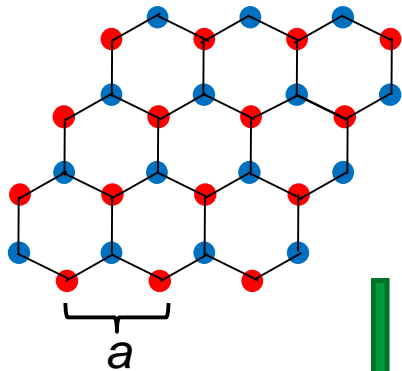
Etäisyydet pienenevät  
→ Energiavyöt peittävät toisiaan  
→ Semimetalli (Esim. Mg, Ca ...)



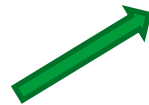
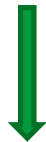
# Elektronien tiukan sidoksen approksimaatio

Mallinnetaan vain elektronirakennetta, molekyyli/  
kiderakenne ( $R_{12}$ ) oletetaan. Usein käytetty ensimmäinen  
malli uusille materiaaleille.

## 2D-esimerkki: grafeeni

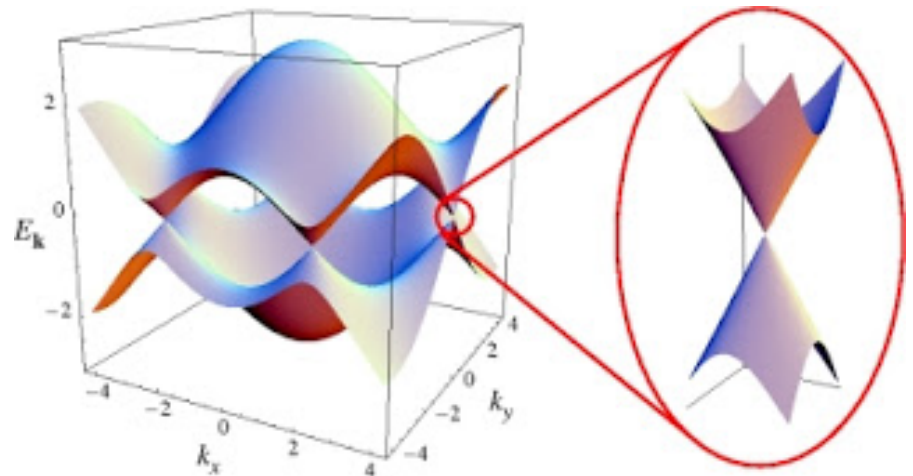


$$+ t = 2.7 \text{ eV}$$



$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}ak_x}{2} + 4 \cos^2 \frac{ak_x}{2}}$$

P.R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947)



condensedconcepts.blogspot.com

Ol. ortonormaali kanta,  
yleinen fysiikassa.

# Mitä opimme 1D- atomiketjun elektronirakenteista?

Tiukan sidoksen approksimaatio:

- Energiavyö:  $E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$
- Atomien etäisyydestä riippuva hyppytermi  $t \rightarrow$  Vyön leveys
- Aaltofunktio: Superpositio {vaihetekijä  $e^{-ikna}$  x atomiorbitaali}
- Pariton määrä elektroneita / alkeiskoppi  $\rightarrow$  ylin vyö vajaa  
 $\rightarrow$  metalli
- Parillinen määrä elektroneita / alkeiskoppi  
 $\rightarrow$  mahdollisesti eriste, riippuu vöiden päällekkäisyydestä

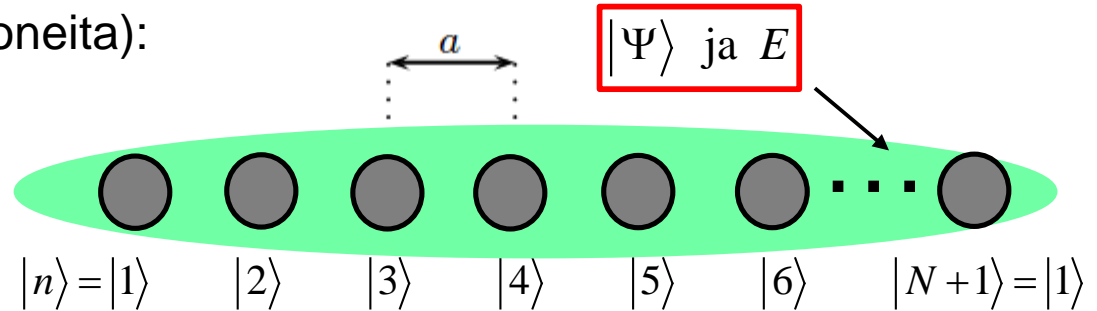


Aalto University  
School of Science

# Tiukan sidoksen approksimaatio, lyhyt yhteenveto

# Tiukan sidoksen menetelmä, rakennusaineet

Esim. 1D ketju identtisiä ytimiä (ioneita):



Tavoite Määritettävät kertoimet  
 $E, |\Psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle$  Atomiorbitaalien superpositio

Matriisiyhtälö

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n \quad (1)$$

TB-Hamilton-matriisi:

$$H_{nm} = \underbrace{(\varepsilon_{atomic} + V_0)}_{\varepsilon_0} \delta_{n,m} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}) \quad (2)$$

Vaihetekijä  $(n,k)$

$$\phi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} \quad \text{Ratkaisu-  
yrite} \quad (3)$$

1D atomiketju

$$\varepsilon_0 e^{-ikna} - t(e^{-ik(n+1)a} + e^{-ik(n-1)a}) = E e^{-ikna}$$

Elektronin energiavyö  $E(\mathbf{k})$

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$$



# Tiukan sidoksen menetelmä, tuloksia

1D ketju identtisiä ytimiä (ioneita):

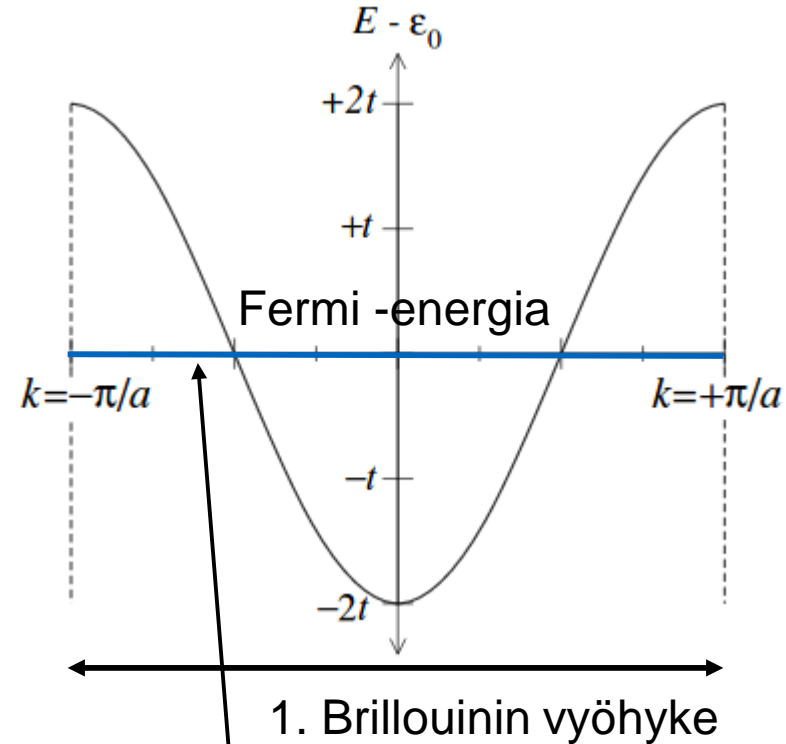
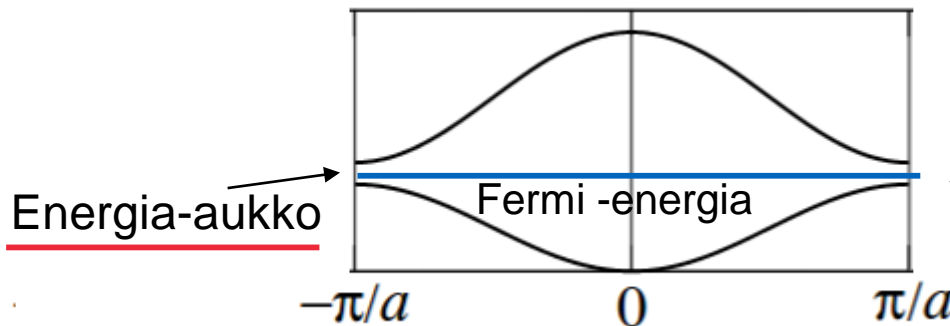
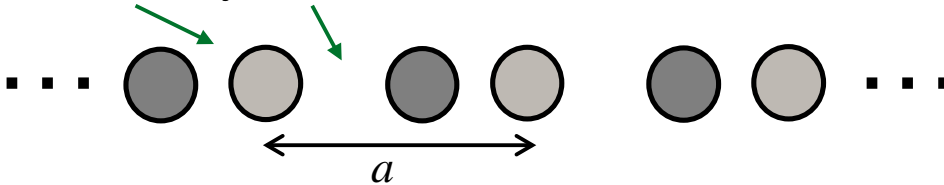
$$E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$$



- $N$  kpl erilaisia sallittuja ratkaisuja ( $k$ -arvoja)
- 1. Bv:ssä  $-\pi/2 < k < +\pi/2$
- Energiavyön leveys  $4t$

Kaksi samanlaista atomia alkeiskopissa

Vahva ja heikko sidos



Pariton määrä elektroneja/  
alkeiskoppi → Metalli

Parillinen määrä elektroneja/  
alkeiskoppi → Eriste

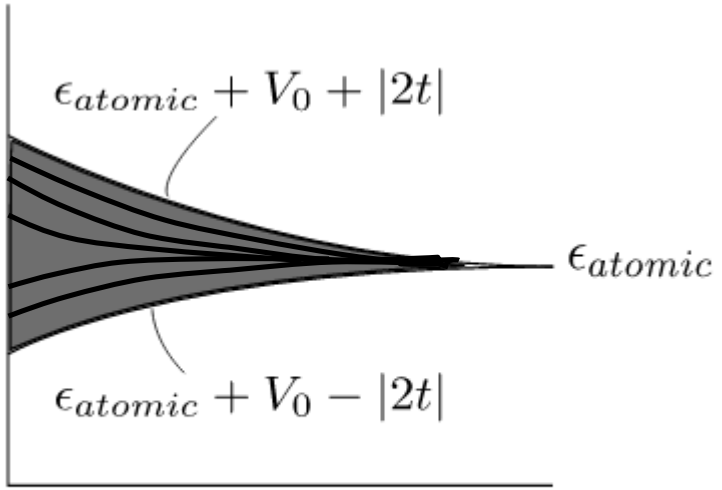
→ Samanlaista 2 ja 3D:ssä

# Tiukan sidoksen menetelmä, tuloksia

Energiavyön leveys  $\propto t \propto e^{-a}$

Atomien välimatka

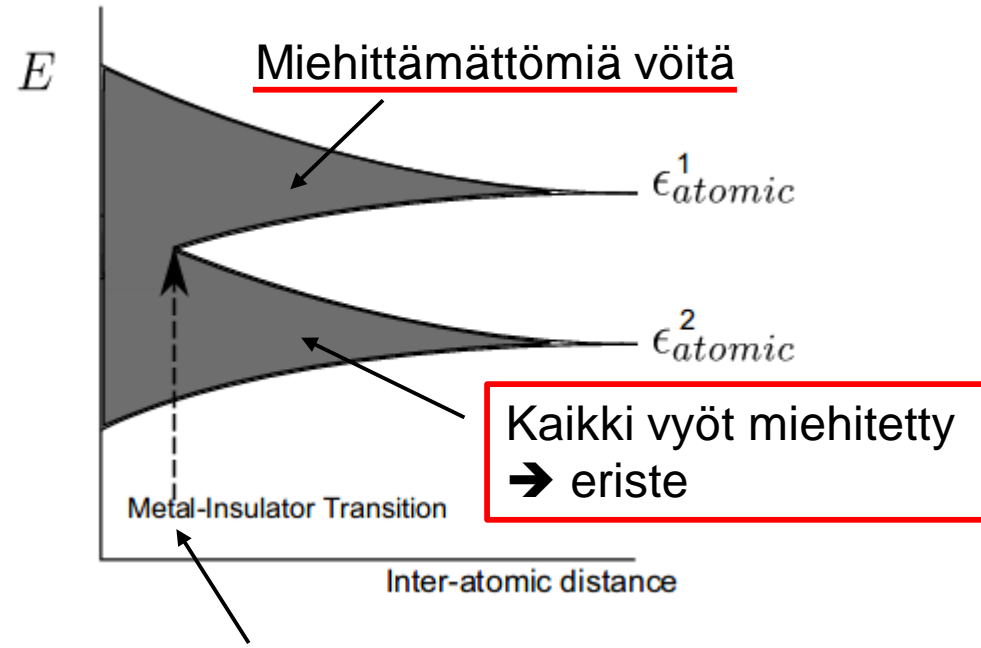
$N$  atomia, yksi atomin energiataso erillään muista energiatasoista



increased atomic spacing  $\rightarrow$   
 $\leftarrow$  increased hopping

Pätee myös 2 ja 3D:ssa

- Kaksi atomin energiatasoa lähellä toisiaan, täysi ja tyhjä elektroneista
- Parillinen määrä elektroneja / alkeiskoppi



Kaikki vöyt miehitetty  $\rightarrow$  eriste

Etäisyydet pienenevät  
 $\rightarrow$  Energiavyöt peittävät toisiaan  
 $\rightarrow$  Semimetalli (Esim. Mg, Ca ...)