

# Física d'estat sòlid i superfícies

---

## ELECTRONS EN UN POTENCIAL PERIODIC. TEORIA DE BANDES.

---

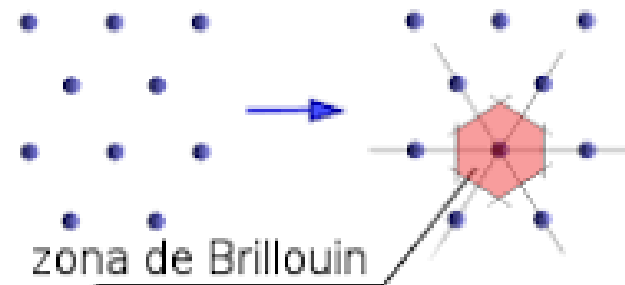
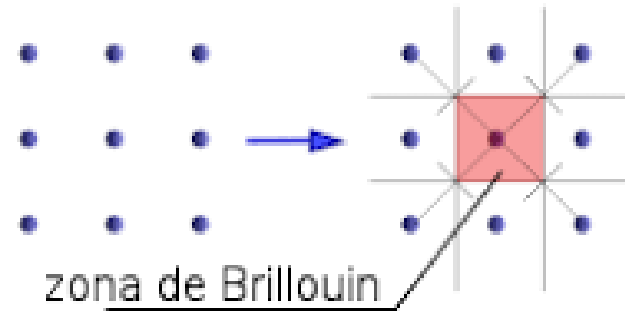
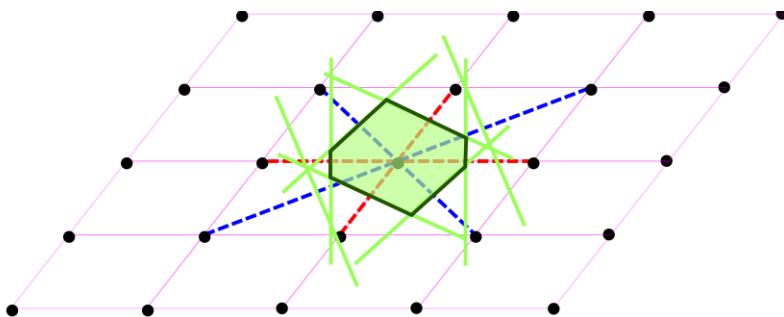
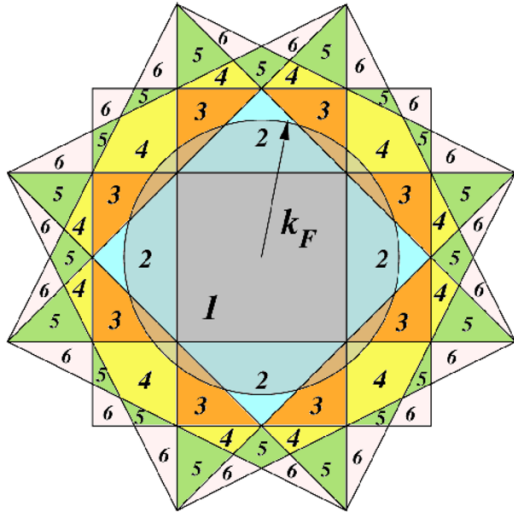
**Grau d'Enginyeria Matemàtica i Física**



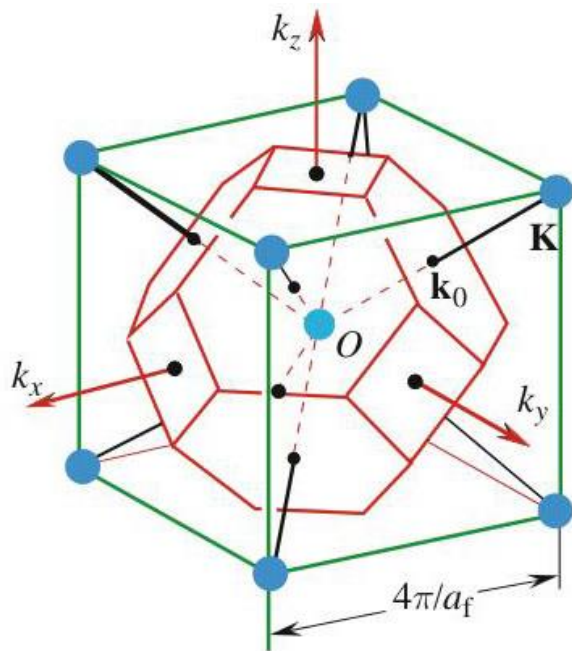
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR  
D'ENGINYERIA  
Universitat Rovira i Virgili



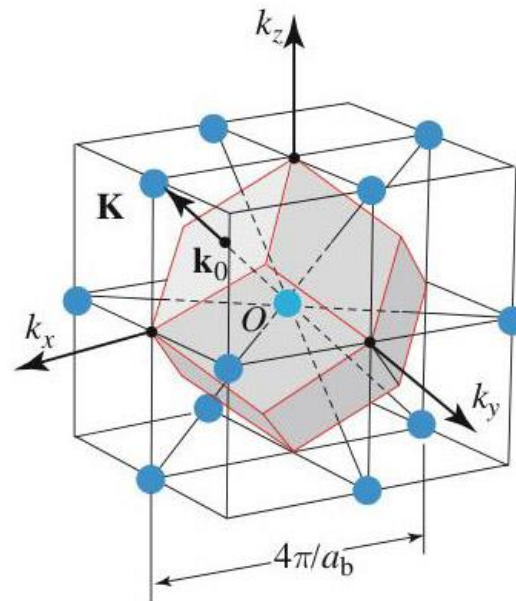
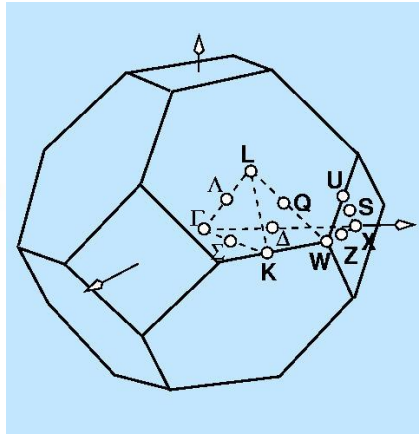
# Zones de Brillouin



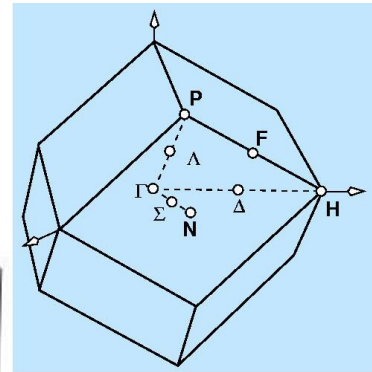
# Zones de Brillouin



primera zona de Brillouin  
de la red fcc



primera zona de Brillouin  
de la red bcc



# Zones de Brillouin diferents punts

Diversos punts d'alta simetria són els anomenats punts crítics.

Símbol	Descripció
$\Gamma$	Centre de la zona de Brillouin

Cub simple	
M	Punt mig d'una aresta
R	Vèrtex
X	Centre d'una cara

Centrat en la cara quadrada	
K	Punt mig d'una aresta que uneix dues cares hexagonals
L	Centre d'una cara hexagonal
U	Punt mig d'una aresta que uneix una cara hexagonal i una cara quadrada
W	Vèrtex
X	Centre d'una cara quadrada

Cos centrat cúbic	
H	Vèrtex que uneix quatre cares
N	Centre d'una cara
P	Vèrtex que uneix tres arestes

Hexagonal	
A	Centre d'una cara hexagonal
H	Vèrtex
K	Punt mig d'una aresta que uneix dues cares rectangulars
L	Punt mig d'una aresta que uneix una cara hexagonal i una cara quadrada
M	Centre d'una cara rectangular

Per tractar de millorar les prediccions que dona el model de electrons com a “gas de Fermi”, sobretot en materials no metàl·lics i feblement conductors i una vegada desenvolupada quasi-totalment la mecànica quàntica es desenvolupa la **teoria de bandes**.

- Electrons independents (es manté aquesta premissa).
- S’incorpora el realisme de la periodicitat en la xarxa reticular

$$V_p(\mathbf{r}) = V_p(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

- Apliquem la teoria quàntica a un estat estacionari.

El teorema de Bloch és un principi fonamental en la teoria dels sòlids, especialment en l'estudi dels semiconductors i els materials cristal·lins.

Va ser proposat per Felix Bloch el 1928 i estableix que les solucions de l'equació de Schrödinger per a electrons en un potencial periòdic (com el que presenten els cristalls) tenen una forma especial. El teorema diu el següent:

En un cristall, **el potencial elèctric** és periòdic (repeteix a tot el material). Segons el teorema de Bloch, la funció d'ona  $\phi(\mathbf{r})$  d'un electró en aquest vidre es pot escriure com a:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$$

Aquí:

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  és una **fase d'ona plana** (amb  $\mathbf{k}$  sent el **vector d'ona**)

$u_k(\mathbf{r})$  és **una funció** que té el **mateix període** que el **potencial del cristall**.

**Comportament de les bandes energètiques:** El teorema de Bloch és clau per entendre l'estructura de bandes als sòlids. A causa de la periodicitat del potencial, els electrons no es comporten com a partícules lliures, sinó que **es comporten com a ones** que es propaguen dins de les **bandes d'energia** del material.

**Estructura de bandes:** Les solucions de l'equació de Schrödinger (on el potencial té simetria periòdica) donen lloc a allò que es coneix com a **bandes d'energia**. Això vol dir que els electrons poden ocupar diferents nivells d'energia (bandes), però no poden tenir energies intermèdies (gaps) a causa de les restriccions imposades per la periodicitat.

**Propagació d'electrons:** La forma de la funció d'ona prediu que els electrons no es dispersen de manera simple com en un gas lliure d'electrons. La funció  $u_k(\mathbf{r})$  **descriu com es distribueixen les probabilitats de trobar l'electró** en les diferents posicions dins la cel·la unitària del cristall.

**Interaccions electró-fonó i transport d'electrons:** Les solucions del teorema també tenen importants implicacions en la **conductivitat** i en la manera com els **electrons interactuen amb els fonons** (vibracions de la xarxa cristal·lina), cosa que afecta la resistivitat i les  propietats tèrmiques de els materials.

L'estat estacionari de totes les partícules que componen el sòlid es descriu mitjançant l'equació de Schrödinger

$$H_s \phi_s = E_s \phi_s$$

On  $H_s$  és el Hamiltonià del sòlid,  $\phi_s$  és la funció d'ona corresponent a l'estat estacionari del sòlid i  $E_s$  és l'energia de tot el sòlid en aquest estat.

$$H_s = K_s + U_s \begin{cases} K_s = K_e + K_n \\ U_s = U_{ee} + U_{en} + U_{nn} \end{cases}$$

On  $K_e$  i  $K_n$  són els operadors d'energia cinètica d'electrons i nuclis, respectivament, i  $U_{ee}$ ,  $U_{en}$  i  $U_{nn}$  són els operadors d'energia potencial corresponents a les interaccions entre electrons, entre electrons i nuclis i entre nuclis, respectivament.

Resoldre una equació de Schrödinger que depengui de tantes variables es totalment **inviàble** de manera que cal fer algunes **aproximacions** que simplifiquen el problema.



Considerem, **en primer lloc**, l'aproximació de Born-Oppenheimer, que consisteix a suposar que els nuclis es troben en repòs respecte al moviment dels electrons.

Això es basa en el fet que la massa dels nuclis,  $M$ , és molt més gran que la massa dels electrons,  $m_e$  i, per tant, la velocitat típica d'aquests últims ha de ser molt més gran que la dels nuclis.

D'acord amb això:  $H_s = K_e + U_{ee} + U_{en}$

Considerem, **en segon lloc**, l'aproximació de valència, que consisteix a suposar que els electrons de les capes internes de l'àtom es troben units als nuclis formant un ió en repòs.

D'acord amb aquesta aproximació, només els electrons més extens o de valència intervenen en el hamiltonià del sòlid. Encara es massa complexa.

Considerem, **en tercer lloc**, l'aproximació d'electrons independents, que també es fa servir per estudiar els nivells d'un àtom multieletrònic.

Suposem que l'energia potencial d'interacció,  $U_s$ , es pot escriure com el sumatori sobre tots els electrons de valència del sòlid,

$$U_s = \sum_i [U_i(\mathbf{r}_i) + W_i(\mathbf{r}_i)],$$

On  $U_i(\mathbf{r}_i)$  és l'energia potencia mitjana creada pels nuclis iònics sobre l'electró de valència i-èsim, i  $W_i(\mathbf{r}_i)$  és l'energia potencial d'interacció de l'electró i-èsim amb un camp efectiu creat per la resta d'electrons de valència, en què cada electró es mou de manera independent. Això es coneix com **aproximació de Hartree**.

D'acord amb aquesta aproximació, l'hamiltonià del sòlid es pot escriure com una **suma d'hamiltonians monoelectrònics independents**, cadascun del quals actua sobre un electró de valència:

$$H_s = \sum_i H_i = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + W_i(\mathbf{r}_i) \right]$$

## Equació de Schrödinger per al sòlid

La solució de l'equació de Schrödinger corresponent a aquest hamiltonià es pot escriure com un producte de funcions d'ona monoelectròniques

$$\phi_s = \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n)$$

Cadascuna de les quals és solució de l'equació Schrödinger monoelectrònica

$$H_i \phi_i = E_i \phi_i$$

I l'energia tota del sistema es simplement

$$E_s = \sum_i E_i$$

Si el cristall és perfecte, és a dir, si els nuclis iònics es distribueixen de manera periòdica i regular, és raonable suposar que **el potencial** en que es mou cada electró, **haurà de tenir la periodicitat subjacent al cristall**, o el que és el mateix la periodicitat de la xarxa de Bravais:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \text{ on el potencial efectiu } V(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

On  $n_i \in \mathbb{Z}$  ( $i=1,2,3$ ) i  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  son els vectors primitius de la xarxa de Bravais

En conseqüència,  $V(\mathbf{r})$  es podrà desenvolupar en sèrie de Fourier de la forma

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \cdot \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})$$

On el sumatori s'estén sobre tots els vectors  $\mathbf{G}$  de la xarxa recíproca, i els coeficients,  $V_{\mathbf{G}}$ , venen donats per

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{c,cel\cdot la}} \int d\mathbf{r} \cdot V(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r})$$

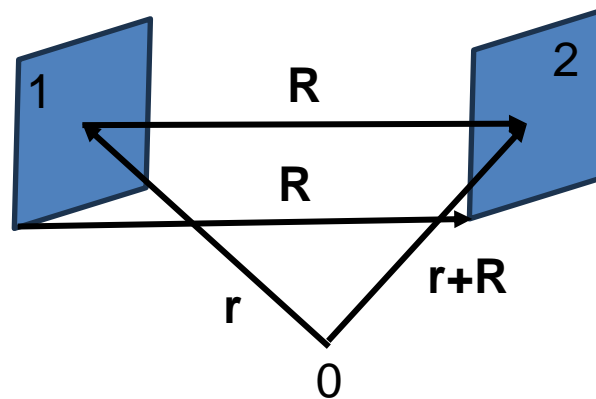
La integral s'estén sobre una cel·la unitària i  $V_c$ , es el volum d'aquest cel·la

El fet de poder escriure el potencial de qualsevol sòlid cristal·lí d'aquesta manera general simplificarà notablement la resolució del problema de trobar els estats electrònics del sòlid.

El fet que el potencial total a què es veuen sotmesos els electrons de valència en un sòlid,  $V(\mathbf{r})$ , tingui la periodicitat de la xarxa de Bravais, fa que la densitat de probabilitat corresponent als estats estacionaris hagi de tenir també aquesta periodicitat:

$$|\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\phi(\mathbf{r})|^2 \quad \forall \mathbf{R} \in \text{xarxa de Bravais}$$

Això és així perquè totes les cel·les primitives del cristall són equivalents, de manera que, els punt  $\mathbf{r}$  i  $\mathbf{r} + \mathbf{R}$  són punts equivalents en les cares de les cel·les primitives 1 i 2 i, per tant, la probabilitat de trobar un electró en qualsevol d'aquests dos punt ha de ser la mateixa.



Les funcions d'ona més generals que representen estats estacionaris i que verifiquen la condició anterior son de la forma

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{i\alpha(\mathbf{r})} \cdot u(\mathbf{r})$$

## Teorema de Bloch. Funcions de Bloch

On  $u(\mathbf{r})$  és una funció amb la periodicitat de la xarxa de Bravais de la retícula.

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{R} \in \text{xarxa de Bravais}$$

i el prefactor  $e^{i\alpha(\mathbf{r})}$  té mòdul unitat, com requereix la condició imposada sobre la densitat de probabilitat si  $\alpha(\mathbf{r})$  es una funció real

$$\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \neq \alpha(\mathbf{r}) \text{ amb } \mathbf{R} \in \text{xarxa de Bravais}$$

Les funcions d'ona amb la forma anterior NO tenen periodicitat de la xarxa de Bravais, ja que no son invariants sota translacions de vector  $\mathbf{R}$  de la xarxa de Bravais

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{r})} \cdot u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{r})} u(\mathbf{r}) \neq \phi(\mathbf{r})$$

Ara bé, el fet que totes les cel·les primitives del cristall siguin equivalent suggereix que  $\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  s'hauria de poder escriure com el producte de  $\phi(\mathbf{r})$  per una fase que només depengui de la posició  $\mathbf{R}$  de cada cel·la unitat, de manera que el canvi de cel·la només ha de provocar un canvi de fase. Això implica

$$\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \alpha(\mathbf{r}) + \alpha(\mathbf{R})$$

Es a dir, si és una funció lineal de manera que

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{r})} \cdot u(\mathbf{r}) = e^{i\alpha(\mathbf{R})} e^{i\alpha(\mathbf{r})} u(\mathbf{r}) = e^{i\alpha(\mathbf{R})} \phi(\mathbf{r})$$

La condició de linealitat de la funció  $\alpha(\mathbf{R})$  es pot escriure de manera general com

$$\alpha(\mathbf{R}) = AR_x + BR_y + CR_z$$

On A, B i C són constants independents de  $\mathbf{R}$ .

Això es pot escriure de forma compacta com el producte escalar d'un vector constant, que anomenarem  $\mathbf{k}$ , pel vector  $\mathbf{R}$ , de manera que  $\alpha(\mathbf{R}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$  i per tant

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \cdot \phi(\mathbf{r})$$

Aquesta expressió es coneix amb el nom de Teorema de Bloch, i defineix la forma en que transformem les funcions de Bloch  $\phi(\mathbf{r})$ , quan es fa una translació segons un vector  $\mathbf{R}$  de la xarxa de Bravais.

Per tant, les funcions d'ona que descriuen els estats estacionaris dels electrons en un sòlid són funcions de Bloch de la forma

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Cada **funció de Bloch** és, per tant, una **ona plana modulada**, i s'identifica pel vector d'ona  $\mathbf{k}$  que caracteritza la seva variació de fase al canviar la cel·la primitiva.

Considerem un cristall que contingui un nombre enter de cel·les primitives,  $N$

$$\phi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \phi(\mathbf{r}) \quad \text{per } i = 1, 2, 3$$

On  $\{\mathbf{a}_i\}$  són els vector primitius i  $N_i$  indica el nombre de cel·les primitives segons cadascuna de les tres dimensions donades pels vectors  $\mathbf{a}_i$ .

$$N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

D'acord amb el teorema de Bloch,

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \cdot \phi(\mathbf{r}) \rightarrow \phi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \phi(\mathbf{r})$$

Per tant la condició periòdica de contorn es tradueix en

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1$$

Si expressem el vector d'ona  $\mathbf{k}$  en funció dels vectors primitius de la xarxa recíproca

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \quad \text{per } x \in \mathbb{R}$$

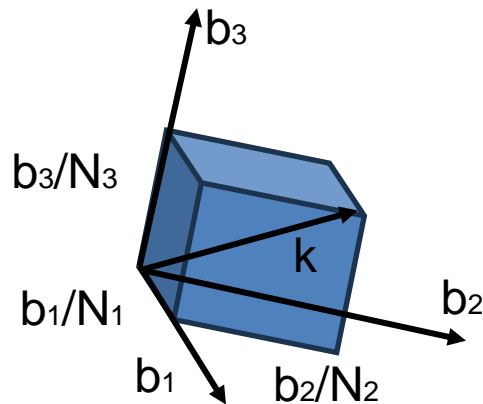


i utilitzant la propietat que relaciona els vectors primitius de la xarxa directa i de la xarxa recíproca  $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , l'exponencial s'escriu com  $e^{2\pi i N_i x_i} = 1$

Es a dir,  $x_i = \frac{m_i}{N_i}$  on  $m_i$  és un nombre enter.

La forma general dels vector d'ona  $\mathbf{k}$ , que defineixen les funcions de Bloch són compatibles amb les condicions periòdiques de contorn, és

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad ; m_i \in \mathbb{Z}$$



Aquesta expressió indica que en l'espai  $\mathbf{k}$ , els vectors d'ona permesos formen una xarxa constituïda per petits paral·lelepípedes els costats  $\mathbf{b}_i / N_i$

Per un cristal·lí macroscòpic, l'espaiat d'aquesta xarxa és molt més petit que l'espaiat dels nusos de la xarxa recíproca

El volum recíproc que conté un d'aquests vectors d'ona permesos, és a dir, el volum d'un d'aquests paral·lelepípedes elementals es

$$\Delta \mathbf{k} = \left| \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) \right| = \frac{1}{N} |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)|$$

El volum de la cel·la primitiva en l'espai recíproc, que es pot escriure en termes del volum de la cel·la primitiva com

$$|\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| = \frac{8\pi^3}{V}$$

I de manera que el volum del paral·lelepípede elemental es pot escriure com

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{1}{N} \frac{8\pi^3}{V_c} = \frac{8\pi^3}{V} \quad V = N \cdot V_c$$

La densitat d'estats en l'espai  $\mathbf{k}$  no depèn de la xarxa de Bravais i ve donada per

$$\frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = \frac{V}{8\pi^3}$$

El nombre de vectors d'ona permeses que caben dins una cel·la primitiva de l'espai recíproc és igual al nombre de cel·les primitives del cristall  $\frac{1}{\Delta \mathbf{k}} = N$

Les funcions d'ona que descriuen els estats estacionaris d'un electró dins del sòlid es poden escriure com

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

On  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  és una funció que té la periodicitat de la xarxa de Bravais directa

Si  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  té la periodicitat de la xarxa directa, es pot escriure com una superposició d'ones planes amb vectors d'ona pertanyents a la xarxa recíproca:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \cdot \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

El signe negatiu està inclòs per conveniència ja que si  $\mathbf{G}$  és un vector de la xarxa recíproca  $-\mathbf{G}$  també ho és. Substituint aquest desenvolupament en l'expressió de la funció de Bloch.

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Modificant els coeficients de  $C$  perquè sigui més compacta la notació.

La funció de Bloch s'utilitzarà per resoldre l'equació Schrödinger

Aquesta expressió  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  de les funcions de Bloch es poden escriure com a superposició d'ones planes, que només contenen vectors d'ona que difereixen entre si en un vector de la xarxa recíproca.

L'equació de Schrödinger independent del temps de la qual les funcions de Bloch són solució

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Si substituïm  $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} \cdot \exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r})$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} \cdot \exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}) \right] \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

$$\nabla^2 [e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}] = -|\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Es pot reagrupar com

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = 0$$

Com que aquesta expressió s'ha de verificar per a qualsevol valor de  $\mathbf{r}$ , cadascun dels coeficients que multipliquen les exponencials s'ha d'anular per separat.

Amb el primer terme  $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ , els exponencials apareixen quan el sumatori  $\mathbf{G}$  es consideri vector del  $\mathbf{G}+\mathbf{G}'$ :

$$\left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0$$

Si fem  $\mathbf{G}+\mathbf{G}'=\mathbf{G}''$

$$\left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} = 0$$

De la equació anterior:

$$\left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} = 0$$

L'equació de Schrödinger transformada a l'espai de vectors d'ona es converteix en un **simple sistema d'equacions lineals**, on les incògnites són els coeficients  $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  que apareixen en les funcions de Bloch.

Hi ha tantes equacions com coeficients  $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  hi ha en el desenvolupament de la  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ .

Aquest sistema d'equacions s'anomena **equació central** i constitueix la **base per al càlcul dels estats electrònics del sòlid**.

## Exemple 1 (1/2):

Sistema de  $\infty$  equacions, al valor  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{G}$  però per interpretar podem suposar el cas 1D:  $\mathbf{r} \rightarrow x$ ,  $V = \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} \cdot \exp(in\mathbf{G}x)$

I llavors podem escriure la equació per  $k$ ,  $k-G$  i  $k+G$  suposant que termes superior ja son menyspreables.

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(k-G)|^2}{2m} - E_k \right] C_{k-G} + V C_{k-G} = 0$$

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(k)|^2}{2m} - E_k \right] C_k + V C_k = 0$$

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(k+G)|^2}{2m} - E_k \right] C_{k+G} + V C_{k+G} = 0$$

Per a cada  $k \rightarrow$  una energia diferent

## Exemple 1 (2/2):

Per  $V=0$

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(k - G)|^2}{2m} - E_k \right] = 0 \rightarrow E(k) \text{ paràbola centrada en } k = -G$$

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(k)|^2}{2m} - E_k \right] = 0 \rightarrow E(k) \text{ paràbola centrada en } k = 0$$

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(k + G)|^2}{2m} - E_k \right] = 0 \rightarrow E(k) \text{ paràbola centrada en } k = -G$$

Depenent del valor de  $G$  i de la profunditat dels pous periòdics de potencial pot quedar compromesa la continuïtat energètica entre bandes, generant així GAPs (bandes prohibides), valors d'energia que els electrons no poden posseir.



**Exemple 2: (1/4)**

En l'estructura de bandes d'un cristall amb xarxa cúbica simple considerem la direcció pel vector d'ona  $\mathbf{k} = \xi \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$  amb  $0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$  (primera zona de Brillouin), vector de la xarxa recíproca  $\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$

En el model de xarxa buida ( $V=0$ ) doneu l'expressió de les dues primeres bandes d'energia al llarg d'aquesta direcció

$$\left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] = 0$$

$$E_{hkl}(\xi) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 [(\xi - h)^2 + (\xi - k)^2 + (\xi - l)^2]$$

Els primes valors de índex de Miller per calcular les primeres bandes d'energia

$$(hkl) = (000) \rightarrow E_{000}(\xi) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 (3\xi^2)$$

$$(hkl) = (100) \rightarrow E_{100}(\xi) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 [(\xi - 1)^2 + 2\xi^2]$$

## Exemple 2: (2/4)

Doneu els valors del tres vectors de la xarxa recíproca per al vector

$$\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$$

Els índex de Miller seran (100), (010) i el (001) de manera que la segona banda es triplement degenerada per als vectos

$$\mathbf{G}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{i}$$

$$\mathbf{G}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{j}$$

$$\mathbf{G}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{k}$$

Ara considerem que el cristall te associat un potencial  $V_{\mathbf{G}}$ , del Desenvolupament en sèrie de Fourier que es pot expressar en índex de Miller el vector  $\mathbf{G}' = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(h'\hat{x} + k'\hat{y} + l'\hat{z})$  com  $V_{h'k'l'} = \frac{2U}{h'^2 + k'^2 + l'^2}$  amb  $V_{000} = 0$

## Exemple 2: (3/4)

Escriuiu l'equació central per a la segona banda d'energia:.

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k} - \mathbf{G})|^2}{2m} - E_k \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} = 0$$

$$E^0 = \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k} - \mathbf{G})|^2}{2m}$$

$$(E^0 - E) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} + V_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_1} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} + V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} + V_{\mathbf{G}_3-\mathbf{G}_1} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_3} = 0$$

$$(E^0 - E) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} + V_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} + V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} + V_{\mathbf{G}_3-\mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_3} = 0$$

$$(E^0 - E) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_3} + V_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_3} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} + V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_3} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} + V_{\mathbf{G}_3-\mathbf{G}_3} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_3} = 0$$

$$(G_1 - G_1) = (G_2 - G_2) = (G_3 - G_3) = 0$$

$$G' = (G_1 - G_2) = -(G_2 - G_1) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\hat{i} - \hat{j}) \rightarrow V_{\mathbf{G}'} = V_{1\bar{1}0} = V_{-\mathbf{G}'} = V_{\bar{1}10} = U$$

$$G'' = (G_1 - G_3) = -(G_3 - G_1) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\hat{i} - \hat{k}) \rightarrow V_{\mathbf{G}''} = V_{10\bar{1}} = V_{-\mathbf{G}''} = V_{\bar{1}01} = U$$

$$G''' = (G_2 - G_3) = -(G_3 - G_2) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(\hat{j} - \hat{k}) \rightarrow V_{\mathbf{G}'''} = V_{01\bar{1}} = V_{-\mathbf{G}'''} = V_{0\bar{1}1} = U$$

## Exemple 2: (4/4)

Escriuiu l'equació central per a la segona banda d'energia.

$$\begin{cases} (E^0 - E)C_{k-G1} + UC_{k-G2} + UC_{k-G3} = 0 \\ UC_{k-G1} + (E^0 - E)C_{k-G2} + UC_{k-G3} = 0 \\ UC_{k-G1} + UC_{k-G2} + (E^0 - E)C_{k-G3} = 0 \end{cases}$$

Resoleu l'equació central i trobeu les expressions de les bandes d'energia

$$\begin{vmatrix} (E^0 - E) & U & U \\ U & (E^0 - E) & U \\ U & U & (E^0 - E) \end{vmatrix} = 0 \rightarrow -(U - \Delta E)[(\Delta E)^2 + U\Delta E - 2U^2] = 0$$

$$\begin{aligned} U - \Delta E = 0 &\Rightarrow E_1 = E^0 - U \\ \Delta E = U &\Rightarrow E_2 = E^0 - U \\ \Delta E = -2U &\Rightarrow E_3 = E^0 + 2U \end{aligned}$$

Tenim degeneració de la banda per E1 i E2

# Conseqüències del teorema de Bloch

El teorema de Bloch comporta una sèrie de conseqüències per a les diferents funcions d'ona i per a l'energia dels electrons dins d'un sòlid cristal·lí.

- Periodicitat en l'espai recíproc
- Bandes d'energia
- Model de xarxa buida
- Aproximació electrons quasi lliures

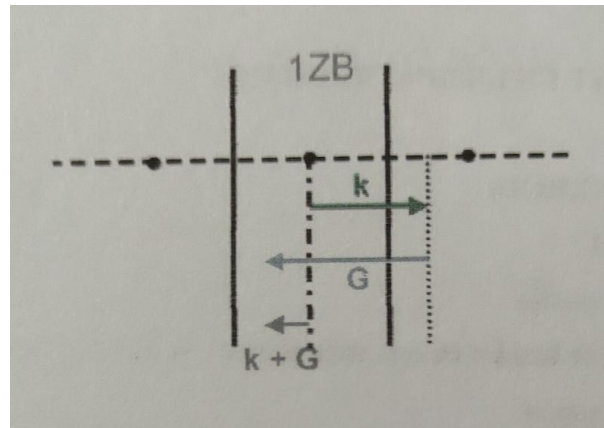
## Conseqüències teorema Bloch : Periodicitat en l'espai recíproc

El teorema de Bloch comporta una sèrie de conseqüències per a les funcions d'ona i per l'energia dels electrons dins del sòlid.

1. La funció de Bloch caracteritzada pel vector d'ona  $k$  es igual a la funció de Bloch caracteritzada pel vector d'ona  $k+G$ , on  $G$  és qualsevol vector de la xarxa recíproca

$$\phi_{k+G}(r) = \phi_k(r)$$

2. El vector d'ona  $k$  que caracteritza una certa funció de Bloch no és únic, però sempre es pot escollir dins de la primera zona de Brillouin o de qualsevol altra cel·la primitiva de l'espai recíproc que s'esculli de manera adient. Sempre es pot trobar un vector de la xarxa recíproca  $G$  de manera que  $k+G$  sigui un vector d'ona contingut en la primera zona de Brillouin.



3. Els valors propis del Hamiltonià, corresponents a les funcions de Bloch tenen periodicitat de la xarxa

$$E_k = E_{k+G} \quad \forall G \in \text{xarxa recíproca}$$

## Conseqüències teorema Block : Bandes d'energia

L'equació central és:

- Equació de Schördinger en aproximació electrons independents.
- Transformada a vectors d'ona.
- Valors energia  $E_k$  i de coeficients  $C_{k-G}$  defineix estats estacionaris electrònics del sòlid.

Si es fixa el valor del vector d'ona  $\mathbf{k}$ , s'obté un conjunt discret de valors d'energia que corresponen a estats físicament acceptables dins del sòlid.

Les funcions d'ona  $\rightarrow$  valors d'energia forma general  $\rightarrow$  funcions de block.

Es poden escriure com una superposició de les mateixes ones planes, amb vectors d'ona  $\mathbf{k}-\mathbf{G}$  ( on  $\mathbf{G}$  es qualsevol vector de la xarxa recíproca).

A cada valor del vector d'ona  $\mathbf{k}$ :

- Pertany a la primera zona de Brillouin
- Compleix condicions de contorn
- Correspon un conjunt de funcions de Block
- Superposició de les mateixes ones planes  $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}}$
- Diferents valors dels coeficients  $C_{k-G}$

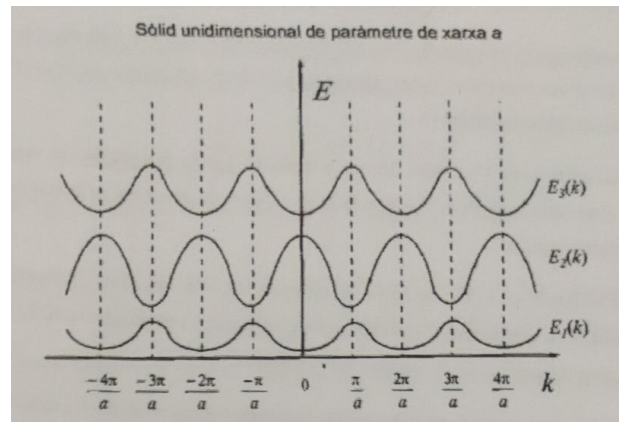
## Conseqüències teorema Block : Bandes d'energia

Com que les funcions d'ona que pertanyen a un d'aquest conjunts s'etiqueten amb el mateix valor del vector d'ona  $\mathbf{k}$ , s'ha d'afegir un nombre quàntic addicional per distingir-les.

En conseqüència la forma general de les funcions de Block passa a incorporar l'etiqueta  $n$ ,

$$\begin{cases} \phi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \\ H\phi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk}\phi_{nk}(\mathbf{r}) \end{cases}$$

Per a cada valor del vector d'ona  $\mathbf{k}$  que pertany a la 1ZB surten  $n$  conjunts de valors dels coeficients  $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ , que donen lloc a  $n$  funcions de Block  $\phi_{nk}(\mathbf{r})$ , i  $n$  valors de l'energia  $E_{nk}$ .



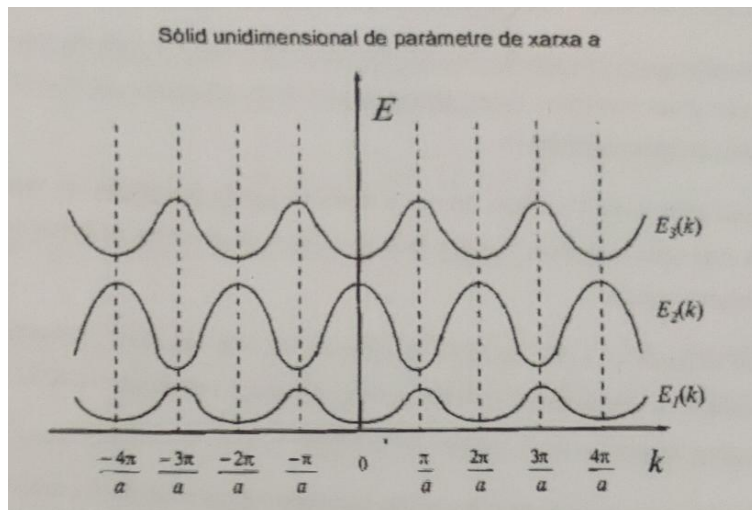


## Conseqüències teorema Block : Esquemes zonals

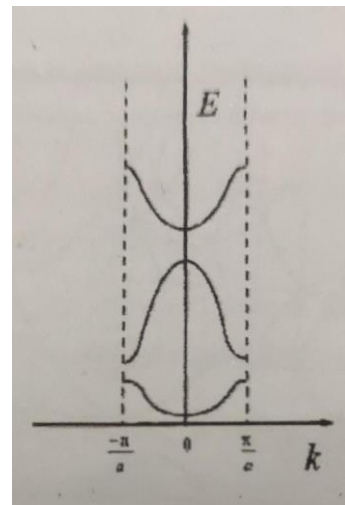
Si representem els valors de l'energia que són solucions de l'equació central en funció dels valors dels vectors d'ona  $k$ , obtindrem un esquema de nivells electrònics del sòlid.

En conseqüència 3 del teorema de Block l'energia dels estats permesos té la periodicitat de la xarxa recíproca.

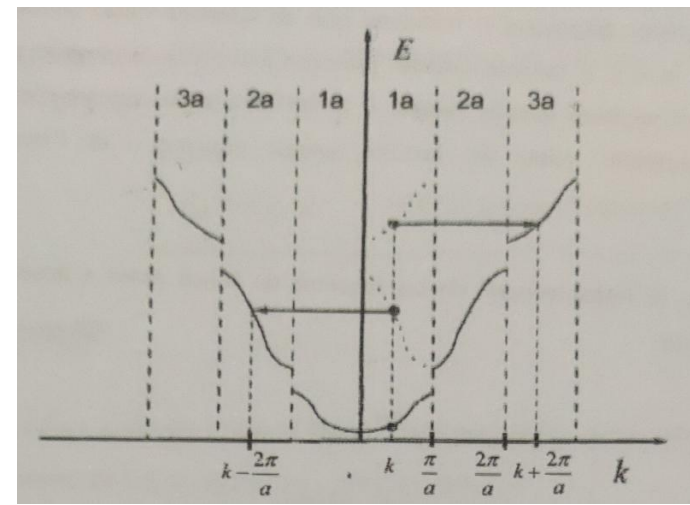
Hi ha tres maneres diferents, però equivalents, de representar el diagrama de bandes d'un sòlid en funció del vector  $k$ . En esquemes:



zonals periòdics  
(tot espai recíproc)



reduït  
(una cel·la primitiva)



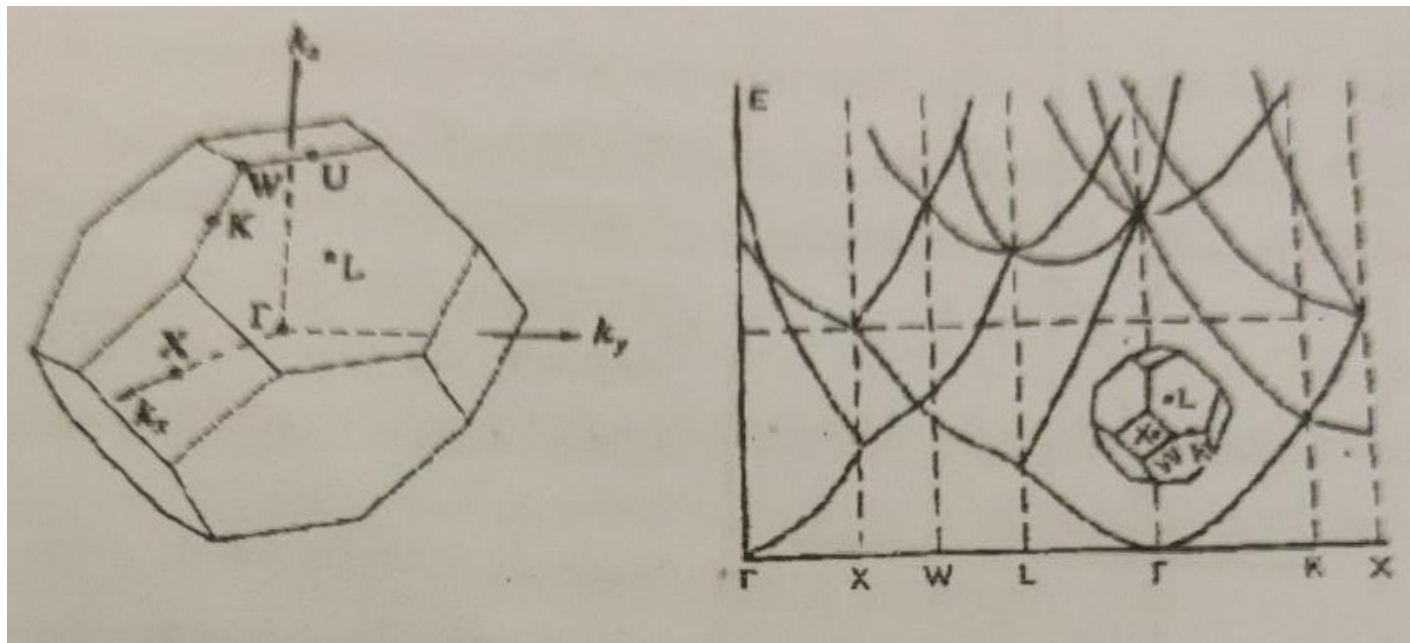
ampliat

## Conseqüències teorema Bloch : Estructura de bandes en 3 dimensions

Les superfícies  $E(\mathbf{k})$  d'un sòlid tridimensional són molt complicades, de manera que els diagrames de bandes se solen representar al llarg d'algunes direccions escollides dins la primera zona de Brillouin (esquema zonal reduït)

Exemple bandes d'energia amb una xarxa de Bravais FCC.

Energies representades a l'interior de la zona de Brillouin al llarg de línies que uneixen els punts  $\Gamma (k = 0)$ ,  $K$ ,  $L$ ,  $W$  i  $X$

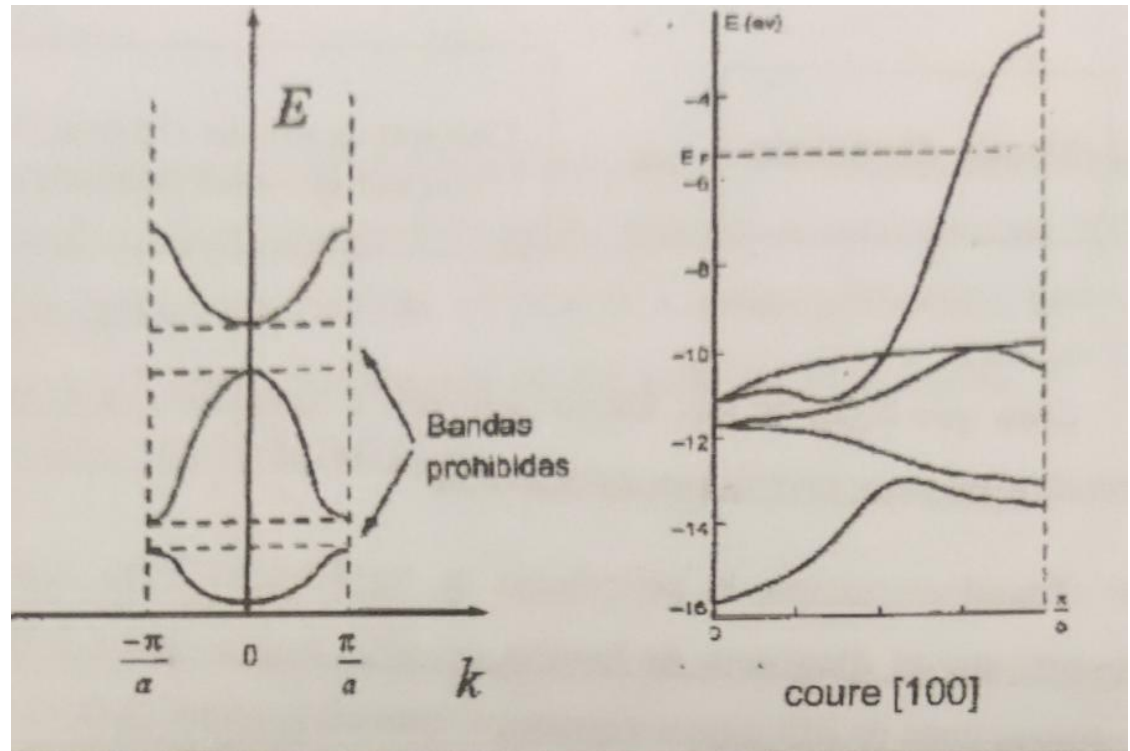


## Conseqüències teorema Bloch : Banda prohibida

Per donar-se el cas que les bandes d'energia per a una direcció determinada del vector d'ona  $\mathbf{k}$  es trobin separades per un cert interval d'energia, el qual no hi ha estats electrònics permesos.

Dona lloc a l'aparició de la **banda prohibida** (en anglès, **gap**) en l'espectre electrònics permesos. En el cas del sòlid unidimensional de paràmetre de xarxa  $a$  apareixen sengles bandes prohibides entre la primera i la segona i entre la segona i la tercera

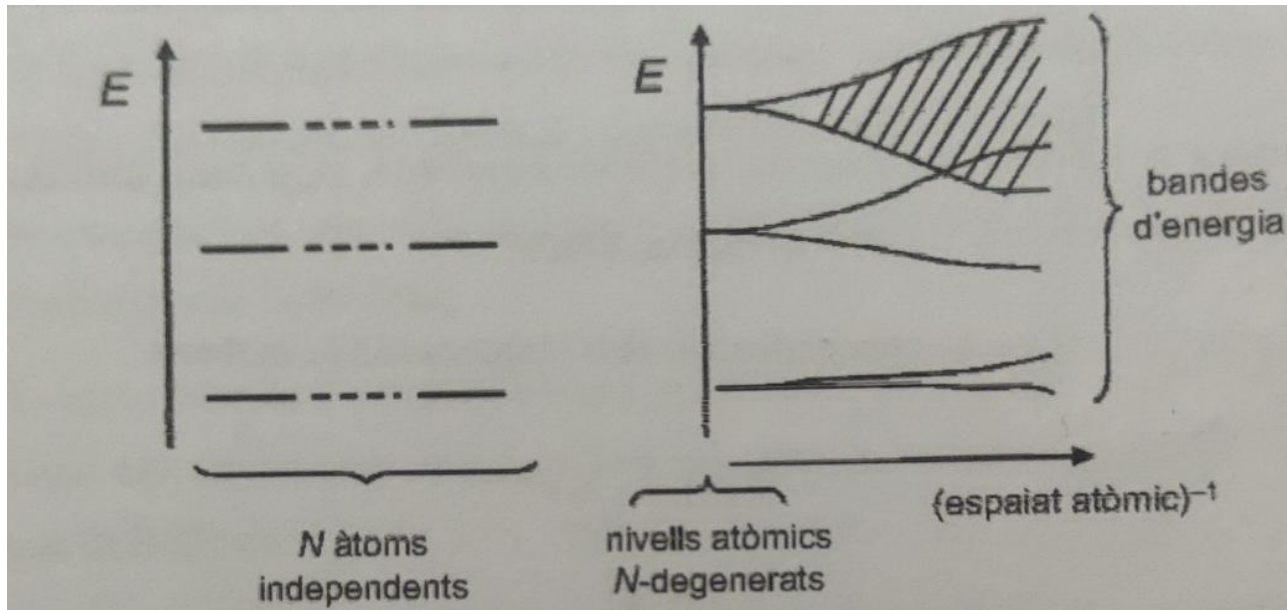
No sempre hi ha d'haver una banda prohibida entre dues bandes adjacents. Si el mínim d'energia d'una banda està per sota del màxim de la banda immediatament inferior, no hi haurà banda prohibida. En aquest cas, diem que tenim **solapament de bandes d'energia**.



## Conseqüències teorema Block : Banda prohibida

### Una altra forma de l'origen de la banda prohibida

- Quan els àtoms estan ben separats, i cadascun d'ells es pot considerar un sistema aïllat, l'energia dels nivells electrònics de cada àtom és exactament la mateixa.
- Quan s'apropin suficientment de manera que interaccionen entre si, s'han de considerar integrants d'un únic sistema i els estats energètics originals es desplacen els uns respecte els altres perquè no es violi el principi d'exclusió de Pauli.
- Si el sòlid esta format per  $N$  àtoms, cada estat atòmic es desdoblarà formant una banda que contindrà  $N$  nivell energètics. L'amplada i presència de bandes prohibides depèn del estats atòmics involucrats i de la separació entre els àtoms.



## Conseqüències teorema Bloch : Model xarxa buida

Com a aproximació d'ordre zero considerarem el model de xarxa buida:

1. Els electrons de conducció no interaccionen amb el potencial creat per la xarxa (interacció dèbil amb el potencial)
2. Si que hi ha una xarxa de Bravais que defineix simetria de translació

En aquest cas  $V_{\mathbf{G}} = 0 \quad \forall \mathbf{G} \in \text{xarxa recíproca}$

En cada estat estacionari el model de electrons lliures està representat per una ona plana

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

Resolen l'equació central per a la funció d'ona descrita

$$\left[ \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k} - \mathbf{G})|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0$$

Te dues solucions:

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \rightarrow \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{no és cap solució rellevant}$$

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \neq 0 \rightarrow E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k} - \mathbf{G})|^2}{2m}$$

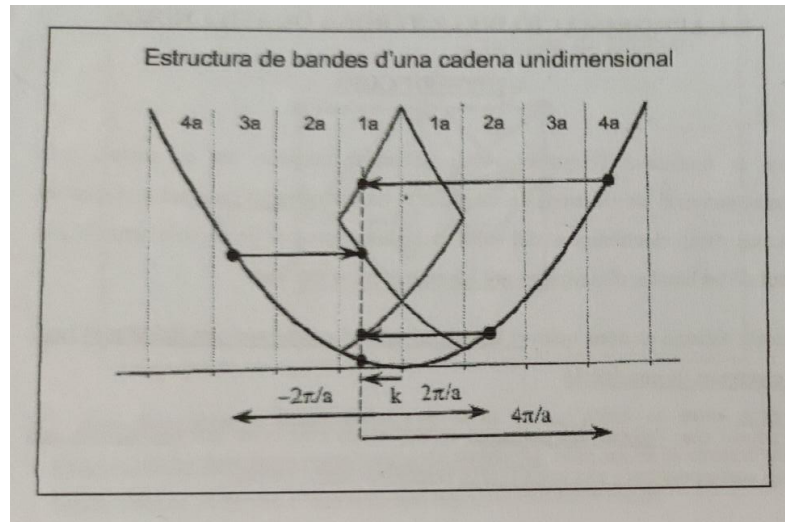
Per a un  $\mathbf{k}$  fix dins de la primera zona de Brillouin, cada valor  $\mathbf{G}$  dona lloc a un nivell energí en una banda diferent

## Conseqüències teorema Block : Estructura bandes d'una cadena unidimensional

Avaluant l'expressió anterior amb valors  $k$  dins de la primera zona de Brillouin  $-\pi/a < k < \pi/a$ ,..... I recorrent tots els valors  $\mathbf{G}$  e la xarxa recíproca,

$$G = 0, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{4\pi}{a}, \pm \frac{6\pi}{a}, \dots$$

S'obté una estructura de bandes com la que es mostra a la figura



Per al vector  $k - 2\pi/a$  un estat a la segona banda, per a  $k + 2\pi/a$  un estat a la tercera banda, per  $k - 4\pi/a$  un estat a la quarta banda, així succeïx

Cada valor de  $\mathbf{G}$  que seleccionem per construir un nou valor  $\mathbf{k}-\mathbf{G}$  es porta a una banda diferent

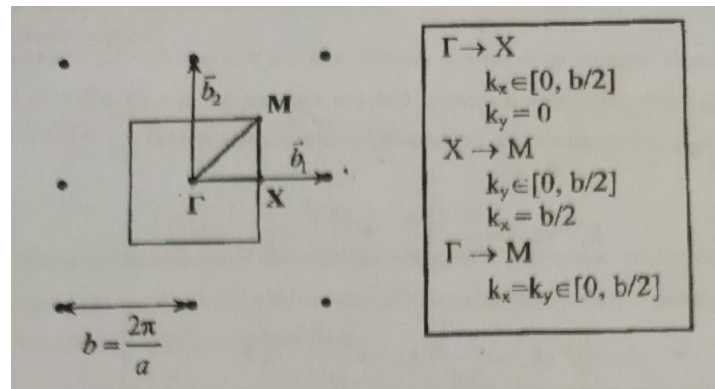


## Conseqüències teorema Bloch : Estructura de bandes d'una xarxa 2D quadrada

El model de xarxa buida aplicat a una xarxa quadrada dona resultats més complexos donat l'augment de la dimensionalitat

Alguns punt rellevant i algunes direccions i trajectòries concretes dins de la primera zona de Brillouin.

Per una xarxa bidimensional quadrada de paràmetre  $a$ , la xarxa recíproca de la qual és també quadrada, de paràmetre  $2\pi/a$

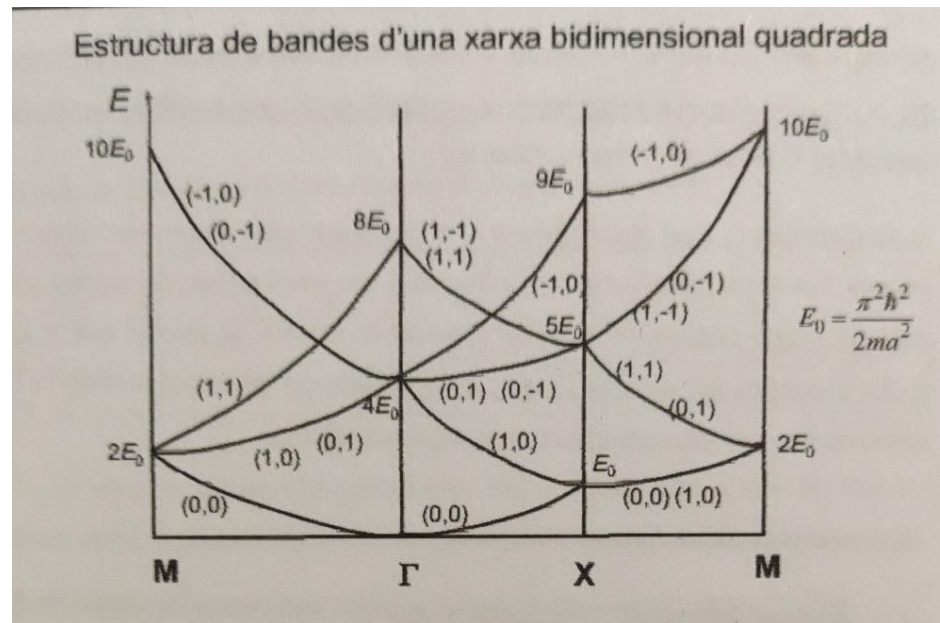


Si escrivim un vector qualsevol de la xarxa recíproca com a  $\mathbf{G} = (\frac{2\pi}{a})(h, l)$  l'energia avaluada per aquesta xarxa té l'expressió

$$E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = E_{hl}(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( k_x - h \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left( k_y - l \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right]$$

## Conseqüències teorema Block : Estructura de bandes d'una xarxa 2D quadrada

Donant valors al vector d'ona  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  al llarg de les direccions que formen la trajectòria descrita i variant  $h$  i  $l$  per recórrer els diferents vectors  $\mathbf{G}$  de la xarxa, s'obtenen fragment de paràboles que configuren el diagrama de bandes de la figura



Per a cada banda s'indiquen els vectors  $\mathbf{G}$  corresponents de la xarxa recíproca. Talls dels plans orientat en les direccions  $M \rightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow X$  i  $X \rightarrow M$

I a bandes que corresponen a més d'un vector  $\mathbf{G}$ , que dona **degeneració**.



Exemples de càlculs al llarg de la **direcció  $\Gamma X$** :

$$k_x \in \left[0, \frac{b}{2}\right], k_y = 0 \quad (b = \frac{2\pi}{a})$$

$$E_{hl}(k_x, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( k_x - h \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left( l \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] \quad \mathbf{G} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) (h, l)$$

$$\mathbf{G} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) (0, 0) \rightarrow E_{00}(k_x, 0) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \rightarrow \begin{cases} E_{hl}(0,0) = 0 \\ E_{00} \left( \frac{\pi}{a}, 0 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 = E_0 \end{cases}$$

$$\mathbf{G} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) (1, 0) \rightarrow E_{10}(k_x, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k_x - h \frac{2\pi}{a} \right)^2 \rightarrow \begin{cases} E_{10}(0,0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 = 4E_0 \\ E_{10} \left( \frac{\pi}{a}, 0 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 = E_0 \end{cases}$$

$$\mathbf{G} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) (0, 1) \rightarrow E_{01}(k_x, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k_x^2 + \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right) \rightarrow \begin{cases} E_{01}(0,0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 = 4E_0 \\ E_{01} \left( \frac{\pi}{a}, 0 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right) = 5E_0 \end{cases}$$

Exemples de càlculs al llarg de la **direcció  $\Gamma X$** :

$$\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(-1, 0) \rightarrow E_{10}(k_x, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x - h \frac{2\pi}{a}\right)^2 \rightarrow \begin{cases} E_{10}(0,0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 4E_0 \\ E_{10}\left(\frac{\pi}{a}, 0\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{a}\right)^2 = 9E_0 \end{cases}$$

$$\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)(1, 1) \rightarrow E_{11}(k_x, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(k_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2\right) \rightarrow \begin{cases} E_{11}(0,0) = \frac{\hbar^2}{2m} 2\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 8E_0 \\ E_{11}\left(\frac{\pi}{a}, 0\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2\right) = 5E_0 \end{cases}$$

De la mateixa manera per les **direccions**:

$$\mathbf{\Gamma M} \left(k_x = \frac{b}{2}; k_y \in \left[0, \frac{b}{2}\right]\right) \rightarrow E_{hl} \left(\frac{\pi}{a}, k_y\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a} - h \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(k_y - l \frac{2\pi}{a}\right)^2\right]$$

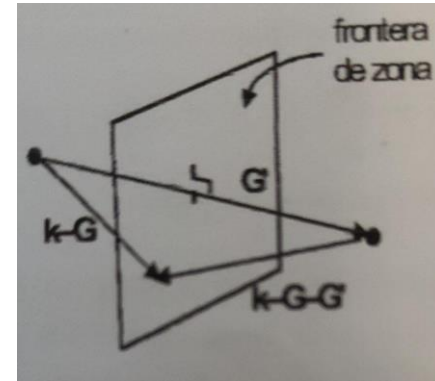
$$\mathbf{XM} \left(k_x \in \left[0, \frac{b}{2}\right]; k_y \in \left[0, \frac{b}{2}\right]\right) \rightarrow E_{hl}(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(k_x - h \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(k_y - l \frac{2\pi}{a}\right)^2\right]$$

## Conseqüències teorema Bloch : aproximació electrons quasilliers

Potencial periòdic en el cristall que interacciona amb els electrons de valència.  
Aquest potencial interacciona dèbilment amb els electrons de conducció.  
Metalls d'electrons quasilliers.

Es pot suposar una pertorbació dels estats dels electrons lliures (model de la xarxa buida).

$$\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$
$$\left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} = 0$$



$$\begin{cases} \left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} - E \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}+\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0 \\ \left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2}{2m} - E \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}+\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}+\mathbf{G}'-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0 \end{cases}$$

Si suposem  $V_0=0$  el sistema queda com:

$$\begin{cases} \left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} - E \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0 \\ \left[ \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2}{2m} - E \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} + V_{-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E & V_{\mathbf{G}'} \\ V_{-\mathbf{G}'} & \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \end{vmatrix} = 0$$

Tenint en compte que  $V_{\mathbf{G}} = V_{-\mathbf{G}}$  i que el potencial ha de ser una funció real s'obtenen dues solucions de l'energia, per aquells estats amb que  $\mathbf{k}-\mathbf{G}$  prop d'una frontera de zona. Cas quasi degenerat

$$\begin{cases} E_q = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} \\ E_{q-\mathbf{G}'} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2}{2m} \end{cases}$$

## Conseqüències teorema Bloch : aproximació electrons quasilliers

En el cas degenerat, quan el vector d'ona  $k-G$  està exactament sobre una frontera de zona

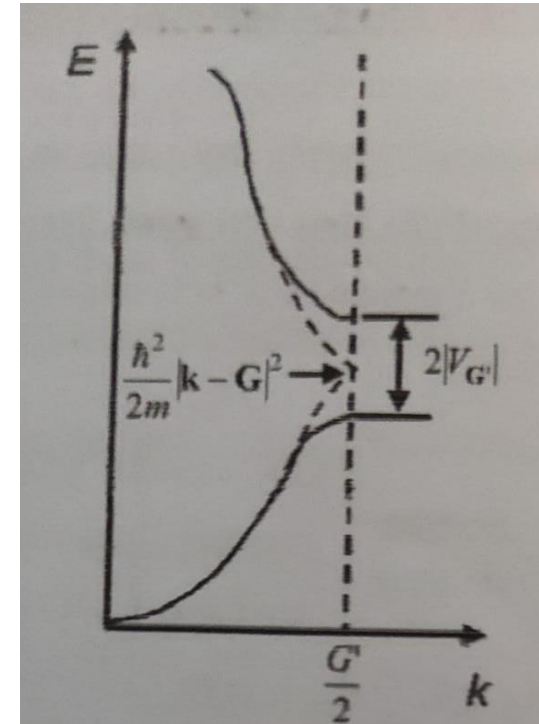
$$|k - G|^2 = |k - G - G'|^2 \text{ es a dir } |q|^2 = |q - G|^2$$

Les energies queden de la mateixa manera  $E_q = E_{q-G'}$

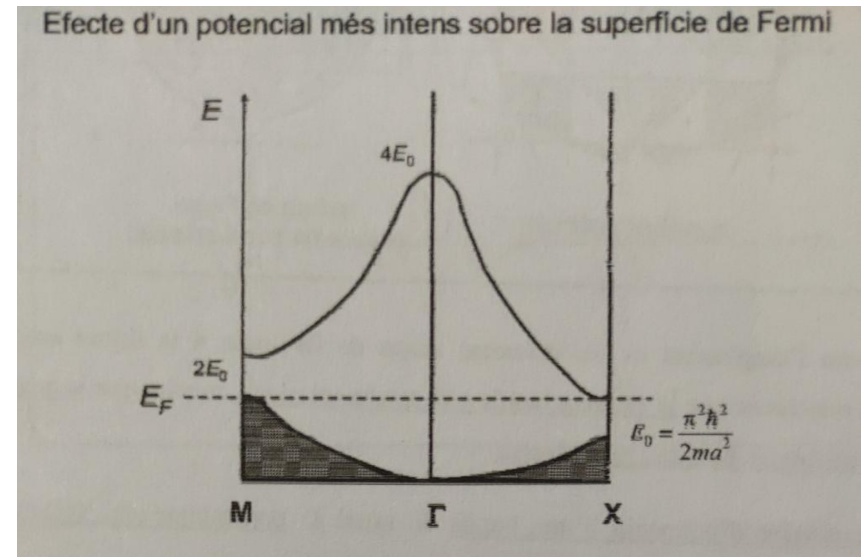
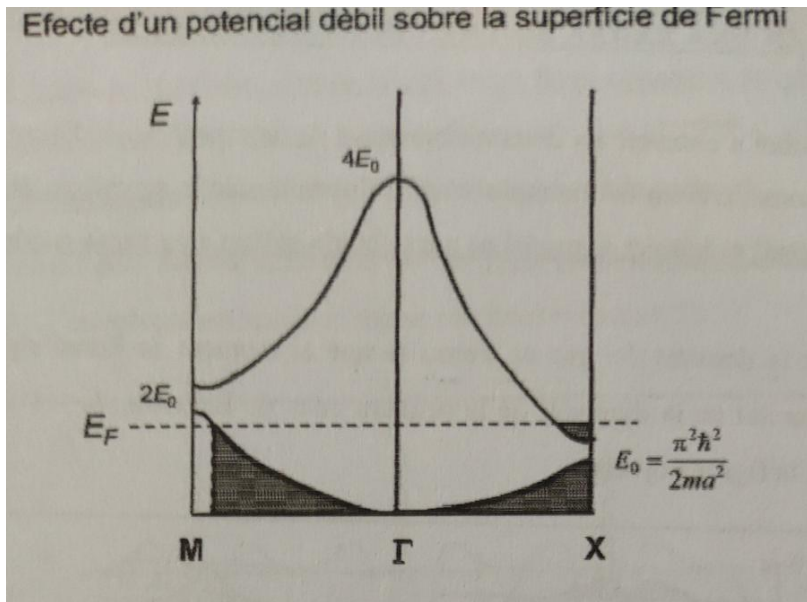
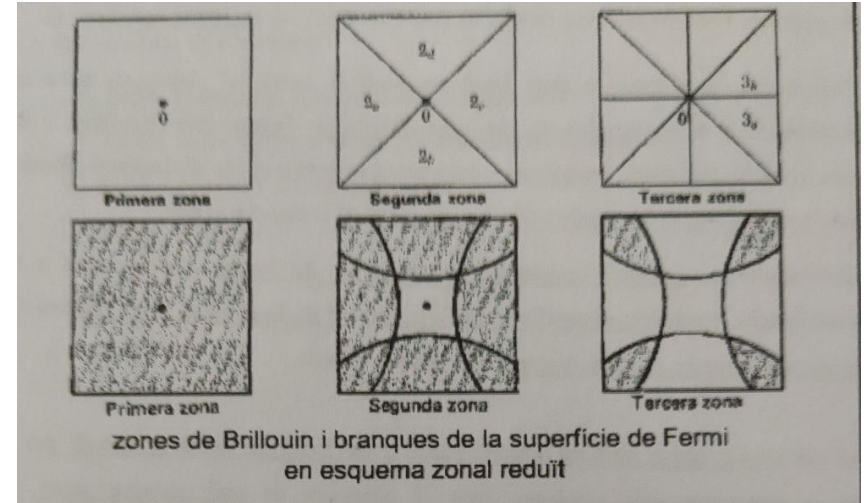
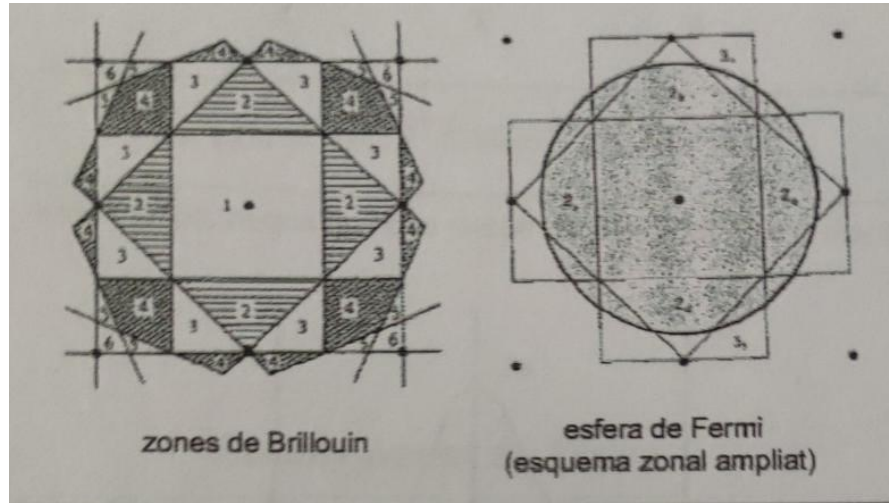
$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k}-\mathbf{G})|^2}{2m} \pm |V_{G'}| \quad \text{on } E_{(0)} = \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k}-\mathbf{G})|^2}{2m}$$

El que l'amplada de banda depengui del coeficients  $V_{G'}$ , com dir que només apareixeran bandes prohibides en els límits de la zona per als quals els valors corresponents del coeficient  $V_{G'}$  del potencial sigui zero

Això fa que en la frontera de la zona aparegui una regió d'energies no permès, la banda prohibida d'amplada  $2|V_{G'}|$



# Conseqüències teorema Block : superfícies de fermi xarxa buida



La mecànica quàntica ens diu que un electró en moviment dins d'un sòlid es pot descriure mitjançant una funció d'ona, que no és més que el que s'anomena paquet d'ones, una superposició d'estats estacionaris, cadascun dels quals es una solució de l'equació de Schördinger mono particular independent del temps

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = E_k \phi_k(\mathbf{r})$$

Això permet introduir la velocitat de grup que es la velocitat a què tot el paquets es desplaça sense deformar-se i que assignem velocitat de l'electró

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Aquesta velocitat depèn de l'estructura de bandes (E) que conté els efectes que el potencial periòdic ocasiona sobre els moviment dels electrons.

Podem concloure que la descripció quàntica del col·lectiu electrònic d'un material està ben descrit per les funcions d'ona de Bloch

O sigui que la  $v_g$  d'aquestes ones vindrà donada per les pendents de les bandes

Podem pensar en paquets d'ones de Bloch, perposants diferents  $k$  i aquest paquets d'ones presenta una  $v_g$



En una dimensió la velocitat del paquet d'ones és:

$$v_g = \frac{dw}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Si durant un interval de temps  $t$ , actua una força externa  $F$  sobre l'electró, el treball realitzat serà

$$\delta E = F v_g \delta t$$

Si

$$\delta E = \frac{dE}{dk} \delta k = \hbar v_g \delta k$$

Comparant les dues expressions per a  $\delta k$  es pot escriure que

$$\delta k = \frac{F}{\hbar} \delta t$$

I generalitzant al cas tridimensional  $\rightarrow$

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

Si volem relacionar l'estudi quàntic amb el transport de carrega impulsat per un camp elèctric  $\vec{E}$ , podem valorar l'energia (treball) aportada per  $-e\vec{E} \Rightarrow$

$$dE = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g dt \Rightarrow \frac{dE}{dt} = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g (*)$$

també

$$\frac{dE}{dt} = \underbrace{\frac{dE}{dk}}_{\hbar v_g} \frac{dk}{dt} = \hbar v_g \frac{dk}{dt} (**)$$

$$-e\vec{E} \cdot \vec{v}_g = \hbar v_g \frac{dk}{dt} \Rightarrow \hbar \frac{dk}{dt} = -e\vec{E}$$

"El camp elèctric fa canviar els  $e_i$ s de Bloch en sen  $k$ , i constantment  $\vec{E}$  és  $\propto$  a la "velocitat de canvi" d'aquest  $k$ "

$\uparrow \frac{dk}{dt}$

## Camp elèctric estàtic

Si l'única força externa actua sobre un electró és originada per un camp elèctric uniforme i estàtic  $\mathbf{E}$ , l'evolució temporal del vector d'ona  $\mathbf{k}$  es pot escriure com:

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E}$$

La resolució d'aquesta equació  $\rightarrow \mathbf{k}(t) = \mathbf{K}(t = 0) - \frac{-e\mathbf{E}}{\hbar}t$

Els vector d'ona de tots els electrons d'una banda determinada varien en la mateixa quantitat

$$\delta k = \frac{-eE}{\hbar} \delta t$$

Si la banda esta totalment plena, no hi ha cap esta  $\mathbf{k}$  lliure  $\rightarrow$  no hi podrà haver variació temporal dels estats ocupat, no hi haurà transport del corrent

Com a conseqüència, per que una banda hi hagi transport net de corrent, cal que hi hagi estat buits

Continuant amb aquest model lineal, el transport de càrrega

$$a = \frac{d\vec{v}_d}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \right)$$

per tant

$$a = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt}$$

recordeu:  $\frac{dk}{dt} = -\frac{1}{\hbar} e \vec{E}$

$$\vec{a} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot e \vec{E}$$

Conseqüentment podem admetre la definició d'un nou concepte a partir de la quàntica que

Combinant l'expressió acceleració electró amb la segona llei de Newton s'obté la massa efectiva inversa.

La massa efectiva equival a la massa dinàmica, massa que respon en un potencial periòdic i esta relacionada directament amb l'invers de la curvatura de la banda corresponent de manera que en aquelles *regions on la curvatura de la banda augmenta la massa disminueix i viceversa*

D'un nou concepte a partir de la quàntica que

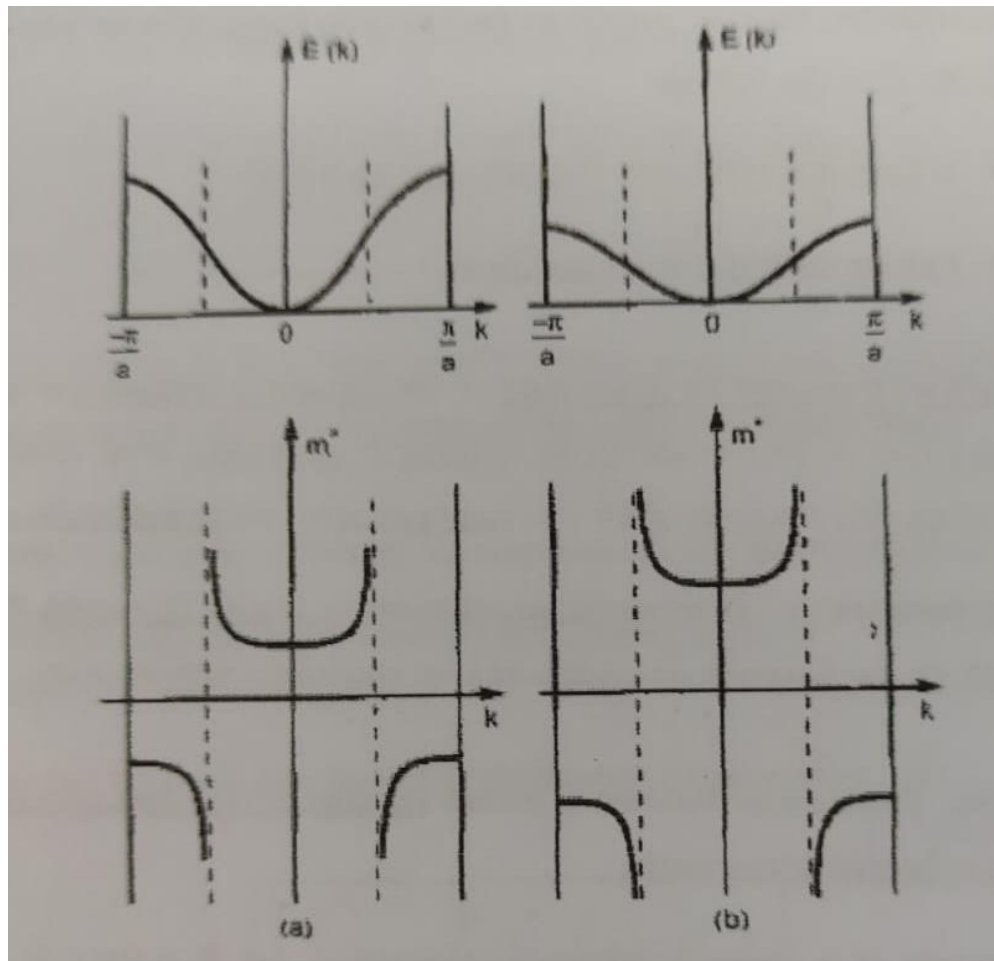
$$-e\vec{E} = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1} \cdot \vec{a}$$

es la "massa efectiva"

$$m_{ef} = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1}$$



# Conductivitat i transport. Massa efectiva



$$m_{ef} = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1}$$

Potencial dèbil

potencial més intens

## Camp magnètic estàtic

Si l'única força externa actua sobre un electró és originada per un camp magnètic uniforme i estàtic  $\mathbf{B}$ , l'evolució temporal del vector d'ona  $\mathbf{k}$  es pot escriure com:

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}$$

Si substituïm l'equació d'evolució temporal del vector de posició, la relació entre la velocitat dels electrons i l'expressió que descriu la banda d'energia (1D)

$$v_g(k) = \frac{dw}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Trobem que

$$\hbar \frac{dk}{dt} = \frac{-e}{\hbar} \frac{dE}{dk} \times B \quad 1D$$

O bé

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{-e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B} \quad 3D$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{-e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}$$

Aquesta expressió ens diu que en presència d'un camp magnètic  $\mathbf{B}$ , l'electró és mou en l'espai  $\mathbf{k}$  seguint una trajectòria continguda en un pla que es alhora perpendicular al camp magnètic  $\mathbf{B}$  i al gradient d'energia  $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ .

L'electró es mou en l'espai  $\mathbf{k}$  sobre una superfície d'energia constant, dins d'un pla perpendicular a  $\mathbf{B}$ .

L'òrbita de l'electró no té per que ser tancada. Segons l'orientació del camp magnètic es pot obtenir una òrbita oberta.