Física d’estat sòlid i superfícies

ELECTRONS EN UN POTENCIAL PERIODIC.
TEORIA DE BANDES.

Grau d’Enginyeria Matemàtica i Física

Prof.: Francesc Díaz

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D’ENGINYERIA
Universitat Rovira i Virgili

❑ Electrons sotmesos a un potencial periòdic. Teoria de bandes.

Per tractar de millorar les prediccions que dona el model de gas de Fermi, sobretot en materials no metàl·lic i feblement conductors ($\sigma_{metall} \doteq 10^{7}\,\Omega^{-1}m^{-1}$; $\sigma_{semiconductors} \doteq 10^{-4}\,\Omega^{-1}m^{-1}$), i una vegada desenvolupada quasi-totalment la mecànica quàntica es desenvolupa la teoria de bandes

- electrons independents (es manté aquesta premisa)
- s'incorpora el realisme de la periodicitat en la xarxa reticular $E_p(\vec{r}) = E_p(\vec{r} + \vec{R})$
- apliquem teoria quàntica a un estat estacionari.

$$(*) \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec r)+E_p(\vec r)\,\psi(\vec r)=E\,\psi(\vec r)$$

eq. Schrödinger indep. del temps

Sigui $\vec R$ un vector de periodicitat de la xarxa reticular i que

$$E_p(\vec r)=E_p(\vec r+\vec R)$$

Llavors si $\psi(\vec r)$ es solució de (*) també ho serà $\psi(\vec r+\vec R)$.

Per tant entre elles

$$\psi(\vec r+\vec R)=C(\vec R)\cdot\psi(\vec r), \quad C\in\mathbb{C}$$

però ha de continuar normalitzada $\Rightarrow |C|=1 \Rightarrow C=e^{i\phi(\vec R)}$

Aquesta ϕ ha de complir

$$\phi(2\vec R)=\phi(\vec R)+2\pi$$
$$\phi(3\vec R)=\phi(\vec R)+2\cdot 2\pi=\phi(2\vec R)+2\pi$$

per tant $\phi(\vec R)=\phi=\vec k\cdot\vec R$, $\quad \vec k=\dfrac{2\pi}{\vec R}$

Una manera de fer que $\vec{r} \Rightarrow \vec{r}+\vec{R}$

$$\psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\phi}\,\psi(\vec{r})$$

i que a la ψ l'incrementi 2π radiants en la fase

Expressar el ϕ de la constant com $\phi = \vec{k}\cdot\vec{R}$

essent

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\vec{R}}$$

Per tant $\psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\cdot\psi(\vec{r})$

Teorema de Bloch

I les ones planes amb amplitud "modulada"

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

amb $u_k(\vec{r}+\vec{R}) = u_k(\vec{r})$

són una bona base de solucions de l'eq. de Schrödinger ind. del t:

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = \underbrace{u_k(\vec{r})}_{\text{amplitud modulada}}\cdot\underbrace{e^{i\vec{k}\vec{r}}}_{\text{ona plana}}}$$

Demostració?

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\psi(r+\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})} =$$

$$= u_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot \underbrace{e^{i\vec{k}\vec{R}}}_{e^{i2\pi}} \; ; \text{ c.e.v.d.}$$

$\psi(\vec{r})$ i $\psi(\vec{r}+\vec{R})$ són dos complexos que solament canvien la fase en 2π. Per tant serà el mateix a l'hora de $|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r}+\vec{R})|^2$

Conseqüentment les solucions són

$$\boxed{\begin{array}{l} \psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \\ \text{amb } u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}+\vec{R}) \\ \text{funcions de Bloch} \end{array}}$$

I això constitueix el Teorema de Bloch

Anem ara a demostrar la existència de bandes d'energia dels e,s separades per bandes prohibides (gap,s d'energia) en l'espectre energètic.

El potencial periòdic $E_p(\vec{r})$, es pot escriure com una sèrie de Fourier per ser periòdic

$$E_p(\vec{r}) = \sum_{G} E_G e^{i \vec{r} \underbrace{\frac{2\pi}{\vec{R}}}_{\text{pulsació espacial!}}} = \sum_{G} E_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$\vec{G}$: vector de periodicitat en la xarxa recíproca.

(Recordem: $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$)

L'energia cinètica per cada e^- ha de complir:

$$\mathcal{H}_{E_c} \cdot \psi(\vec{r}) = E_c\,\psi(\vec{r}) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(r)$$

$$\Downarrow$$

$$u_k\, e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

pel conjunt d'e^-'s:

$$\sum_i \mathcal{H}_{E_c})_i\, \psi_i(\vec{r}) = \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}\psi_i(\vec{r})$$

$$\Downarrow$$

$$(*)(1) \quad E_c \sum_k u_k\, e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} u_k \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

L'energia potencial per cada e^- ha de complir

$$\mathcal{H}_{E_p}\cdot\psi(\vec r) = E'_{p_k}\,\psi(\vec r) \Rightarrow E'_p\cdot\psi(\vec r) = \sum_{\vec G} E_{\vec G}\, e^{i\vec G\cdot\vec r}\cdot\underbrace{\psi}_{u_k e^{i\vec k\vec r}}$$

unitari

pel conjunt d'e^-s:

(**) (2)
$$\boxed{\underbrace{\sum_{\vec k} E_p\cdot u_k e^{i\vec k\vec r}}_{E_p \sum_k u_k e^{i\vec k\vec r}} = \sum_{\vec k}\sum_{\vec G} E_{\vec G}\, e^{i\vec G\cdot\vec r}\cdot u_{\vec k}\, e^{i\vec k\vec r}}$$

Ara sumem (1) i (2)

$$\boxed{\underbrace{(E_c+E_p)}_{E}\, u_{\vec k}\, e^{i\vec k\vec r} = \sum_{\vec k} e^{i\vec k\vec r}\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}u_{\vec k} + \sum_{\vec G} E_{\vec G}\, e^{i\vec G\cdot\vec r}\cdot u_{\vec k}\right)}$$

• també:

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\left[\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E\right)u_{\vec{k}}+\sum_{\vec{G}}E_{\vec{G}}\,e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\cdot u_{\vec{k}}\right]=0 \qquad \forall\vec{r}$$

per tant:

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E\right)u_{k}+\sum_{\vec{G}}E_{\vec{G}}\,e^{i\vec{G}\vec{r}}\,u_{\vec{k}}=0}$$

Ara bé, $u_{\vec{k}}$ es periòdica en l'espai $\vec{r}$ $\Rightarrow$ serie de Fourier

$$u_{\vec{k}}(\vec{r})=\sum_{G}C_G\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$\sum_{G}e^{i\vec{G}\vec{r}}\,C_G\cdot u_k=\sum_{G}C_G\,e^{i\underbrace{(\vec{G}+\vec{k})}_{\vec{k}'}}=u_{k'}=u_{\vec{k}-\vec{G}}$$

Consegüentment podem escriure

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) u_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} E_{\vec{G}} \cdot u_{\vec{k}-\vec{G}} = 0}$$

Aquest és un sistema de infinites equacions, donat que podem recorrer tots els valors de $\vec{k}$ i $\vec{G}$

este es un sistema de ∞ equacions, al variar $\vec{k}$ i $\vec{G}$,
però per interpretar basta amb plantejar algunes,

EXEMPLE:
per exemple, suposem 1D $\Rightarrow \vec{r} \to x$

El nivell d'energia el agafem en el mínim de E_p

$$E_p(x) = \sum_n E_{p,n}\, e^{i n g x}, \quad \begin{array}{l} n = 1,2,3,\dots \\ n = -1,-2,-3,\dots \end{array} \quad \begin{array}{l} E_{p,1} = E_{p,-1} \\ \dots\dots \end{array}$$

i llavors podem escriure la (*) per u_k, u_{k-g}, u_{k+g}
suposem que termes superiors ja són menyspreables

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\hbar^2 (k-g)^2}{2m} - E \right) u_{k-g} + E_p\, u_k = 0 \\[2ex] \left(\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) u_k + E_p\, u_{k-g} = 0 \\[2ex] \left(\dfrac{\hbar^2 (k+g)^2}{2m} - E \right) u_{k+g} + E_p\, u_k = 0 \end{cases}$$

Per cada $k \longrightarrow E_1, E_2, E_3$

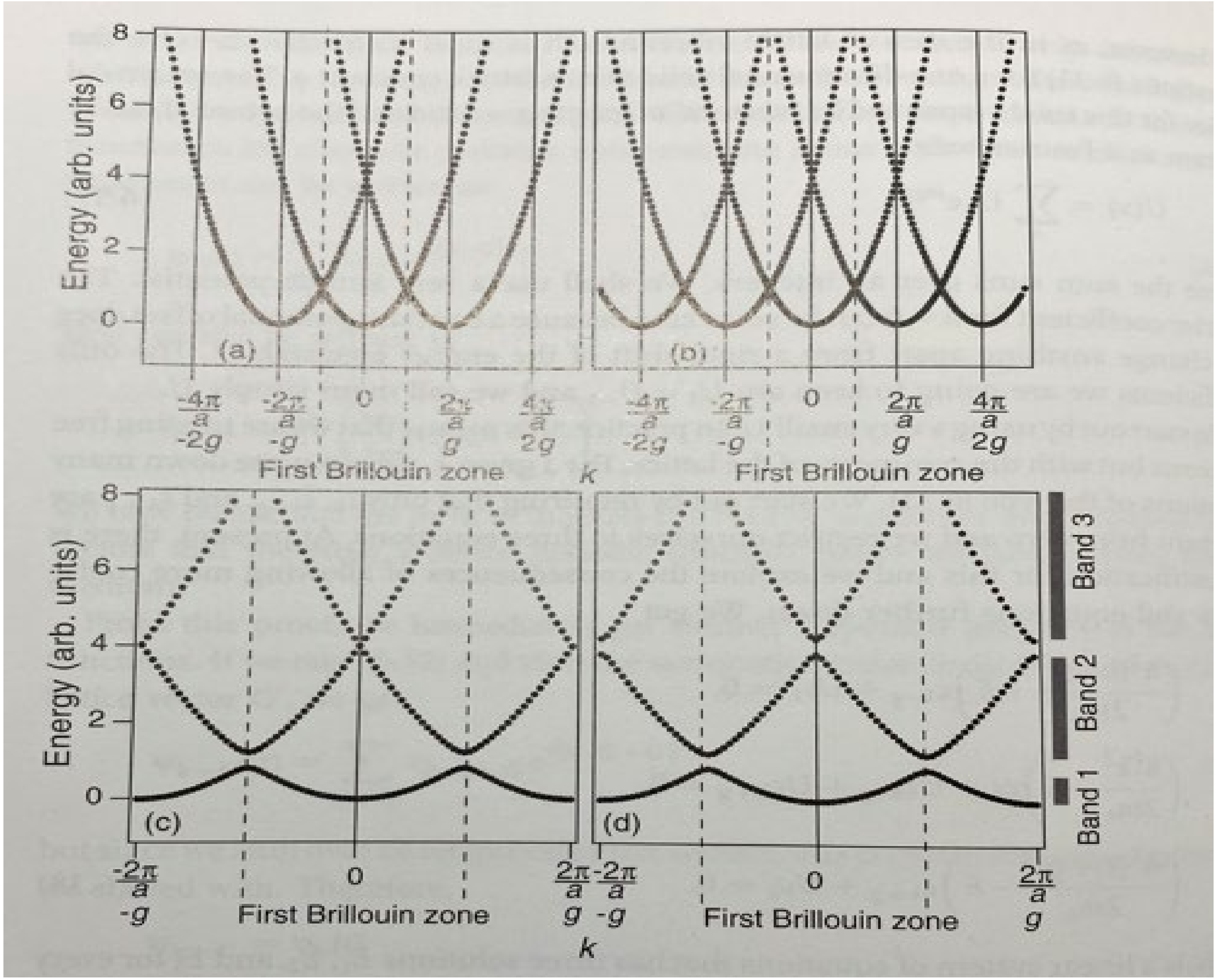
Exemple per $E_p \simeq 0$

$$\frac{\hbar^2(k-g)^2}{2m} - E = 0 \Rightarrow$$ $E(k)$ paràbola centrada en $(k=g)$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E = 0 \Rightarrow$$ $E(k)$ paràbola centrada en $k=0$

$$\frac{\hbar^2(k+g)^2}{2m} - E = 0 \Rightarrow$$ $E(k)$ paràbola centrada en $k=g$

Depenent del valor de g i de la profunditat dels pous periodics de potencial pot quedar compromesa la continuïtat energètica entre bandes, generant així gaps (bandes prohibides), valors d'energies que els e^-s no poden poseir.


Energy (arb. units)
(a)
(b)
(c)
(d)
First Brillouin zone
k
Band 3
Band 2
Band 1

Teoria quàntica i conductivitat elèctrica.

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

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

Recordem també: $v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}$, 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, superposant diferents $\vec{k}$ i aquest paquet d'ones presenta una v_g.

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

$$dE = -e\vec{E}\cdot\vec{v_g}\,dt \Rightarrow \frac{dE}{dt} = -e\vec{E}\vec{v_g} \quad (*)$$

també

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

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

"El camp elèctric fa canviar als e^-'s de Bloch el seu k, i concretament $\vec{E}$ és $\propto$ a la "velocitat de canvi" d'aquest k"

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

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

$$dE = -e\vec{E}\cdot\vec{v_g}\,dt \Rightarrow \frac{dE}{dt} = -e\vec{E}\,\vec{v_g} \quad (*)$$

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

$$-e\vec{E}\,\vec{v_g} = \hbar v_g \frac{dk}{dt} \Rightarrow \hbar\frac{dk}{dt} = -e\vec{E}$$

"El camp elèctric fa canviar als e^-'s de Bloch el seu k, i concretament $\vec{E}$ és $\propto$ a la "velocitat de canvi" d'aquest k"

$\frac{dk}{dt}$.

Continuant amb aquest model dinàmic, de transport de càrrega

$$a = \frac{d v_g}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\,\frac{dE(k)}{dk}\right)$$

per tant

$$\left.\begin{array}{l} a = \dfrac{1}{\hbar}\cdot\dfrac{d^2E}{dk^2}\cdot\dfrac{dk}{dt} \\[2ex] \text{recordem: } \dfrac{dk}{dt} = -\hbar^{-1} e\vec{E} \end{array}\right\} \vec{a} = -\frac{1}{\hbar^2}\,\frac{d^2E}{dk^2}\cdot e\vec{E}$$

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

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

és la "massa efectiva"

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

Aquest model quàntic explica la existència de bandes prohibides que ni Drude ni el gas de Fermi no expliquen, però també és compatible amb les expressions de la conductivitat de Drude i gas de Fermi.

$$\sigma = N' e^2 \frac{\tau_{Fe}}{m_{ef}}$$

$\tau_{Fe} \rightarrow$ en el nivell de Fermi

$m_{ef} \rightarrow$ en el nivell de Fermi

mitjançant el concepte de massa efectiva