

BLOC I

CRISTAL·LOGRAFIA I DIFRACCIÓ ELÀSTICA

PROBLEMA I.1 En un model teòric útil de sòlid, els àtoms es descriuen com esferes rígides de radi R en contacte entre si (empaquetament compacte). En aquest model, la fracció del volum total del sòlid ocupada per àtoms s'anomena fracció d'empaquetament. Calculeu la fracció d'empaquetament de cadascuna de les següents estructures:

- a) cúbica simple
- b) cúbica centrada en el cos
- c) cúbica centrada en les cares
- d) diamant

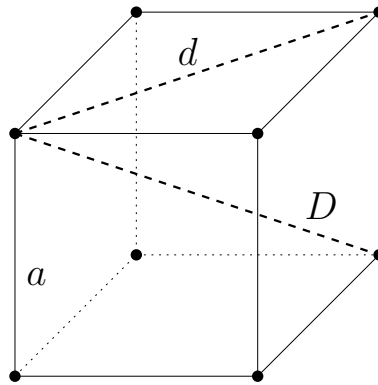


Figura I.1: Cel·la convencional d'una xarxa cristal·lina cúbica.

► **a)**

En una xarxa cúbica simple (sc) els àtoms es troben únicament en els vèrtex del cub de la cel·la convencional. Així, els primers veïns es troben a una distància a i el radi dels àtoms rígids en contacte és $R = a/2$. El volum de la cel·la convencional és $V_{cc} = a^3$.

En una sc hi ha un sol àtom per cel·la convencional, per tant el volum ocupat és

$$V_{oc} = \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{4\pi}{3} \frac{a^3}{8} = \frac{\pi}{6} a^3 \quad (\text{I.1.1})$$

i la fracció d'empaquetament,

$$f = \frac{V_{oc}}{V_{cc}} = \frac{\pi}{6} \simeq 0.524 . \quad (\text{I.1.2})$$

► **b)**

En una xarxa cúbica centrada en el cos (bcc) els àtoms es troben en els vèrtex del cub de la cel·la convencional i en el centre geomètric: el punt mig de la diagonal major $D = \sqrt{3}a$. Així, els primers veïns es troben a una distància $\sqrt{3}a/2 < a$ i el radi dels àtoms rígids en contacte és $R = \sqrt{3}a/4$.

En una bcc hi ha dos àtoms per cel·la convencional, per tant el volum ocupat és

$$V_{oc} = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{8\pi}{3} \frac{3\sqrt{3}a^3}{64} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi a^3 \quad (\text{I.1.3})$$

i la fracció d'empaquetament,

$$f = \frac{V_{oc}}{V_{cc}} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi \simeq 0.680 . \quad (\text{I.1.4})$$

► **c)**

En una xarxa cúbica centrada en les cares (fcc) els àtoms es troben en els vèrtex del cub de la cel·la convencional i en el centre de les cares: el punt mig de la diagonal menor $d = \sqrt{2}a$. Així, els primers veïns es troben a una distància $\sqrt{2}a/2 < a$ i el radi dels àtoms rígids en contacte és $R = \sqrt{2}a/4$.

En una fcc hi ha quatre àtoms per cel·la convencional, per tant el volum ocupat és

$$V_{oc} = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{16\pi}{3} \frac{2\sqrt{2}a^3}{64} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi a^3 \quad (\text{I.1.5})$$

i la fracció d'empaquetament,

$$f = \frac{V_{oc}}{V_{cc}} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \simeq 0.740 . \quad (\text{I.1.6})$$

► **d)**

En una xarxa tipus diamant els àtoms es troben en els vèrtex del cub de la cel·la convencional i en el centre de les cares (com en una fcc) i, a més a més, en un punt sobre la diagonal major, a una distància $D/4$ del vèrtex més proper. Així, els primers veïns es troben a una distància $\sqrt{3}a/4 < \sqrt{2}a/2 < a$ i el radi dels àtoms rígids en contacte és $R = \sqrt{3}a/8$.

En una diamant hi ha vuit àtoms per cel·la convencional, per tant el volum ocupat és

$$V_{oc} = 8 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{32\pi}{3} \frac{3\sqrt{3}a^3}{512} = \frac{\sqrt{3}}{16} \pi a^3 \quad (\text{I.1.7})$$

i la fracció d'empaquetament,

$$f = \frac{V_{oc}}{V_{cc}} = \frac{\sqrt{3}}{16} \pi \simeq 0.340 . \quad (\text{I.1.8})$$

PROBLEMA I.2 Determineu:

- a) El volum de la cel·la primitiva de la xarxa recíproca en funció del volum de la cel·la primitiva de la xarxa directa corresponent.
 - b) La densitat superficial de punts d'un pla de la xarxa directa en funció de l'espaiat entre plans paral·lels veïns de la família a la qual pertany.
-

► **a)**

Una xarxa directa està definida pel conjunt de vectors primitius $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$. Llavors el volum de la cel·la primitiva de la xarxa directa és

$$V_{\text{dir}} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (\text{I.2.1})$$

i els vectors primitius de la xarxa recíproca corresponent són

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{dir}}}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{dir}}}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{dir}}}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) . \quad (\text{I.2.2})$$

Usant la identitat vectorial

$$(\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_3 \times \vec{v}_4) = (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_3) \cdot (\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_4) - (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_4) \cdot (\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_3) \quad (\text{I.2.3})$$

i recordant la propietat

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} , \quad (\text{I.2.4})$$

calculem el volum de la cel·la primitiva de la xarxa recíproca:

$$V_{\text{rec}} = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (\text{I.2.5})$$

$$= \left| \frac{2\pi}{V_{\text{dir}}}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \right| \quad (\text{I.2.6})$$

$$= \frac{2\pi}{V_{\text{dir}}} \left| (\vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2) \cdot (\vec{a}_3 \cdot \vec{b}_3) - (\vec{a}_2 \cdot \vec{b}_3) \cdot (\vec{a}_3 \cdot \vec{b}_2) \right| \quad (\text{I.2.7})$$

$$= \frac{2\pi}{V_{\text{dir}}} |2\pi \cdot 2\pi - 0 \cdot 0| \quad (\text{I.2.8})$$

$$= \frac{8\pi^3}{V_{\text{dir}}} . \quad (\text{I.2.9})$$

► **b)**

Considerem una porció Δ d'un pla cristal·lí de la xarxa directa. Definim la seva densitat superficial com

$$\sigma = \frac{\text{nombre de nusos continguts en } \Delta}{\text{àrea de } \Delta} . \quad (\text{I.2.10})$$

El pla cristal·lí en qüestió queda definit per dos vectors directors, per exemple \vec{a}_1 i \vec{a}_2 (vectors primitius de la xarxa directa), que són, també, generadors de tots els plans de la mateixa família, caracteritzada per un espaiat d .

En particular escollim la porció Δ definida pels vectors \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , que té àrea $S = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ i conté només un nus (per la definició de cel·la primitiva). El volum de la cel·la primitiva, que és un paral·lelepípede definit pels paràmetres de xarxa, es pot calcular amb (I.2.1) però també amb $V_{\text{dir}} = S \cdot d$. Per tant, la densitat superficial és

$$\sigma = \frac{1}{S} = \frac{d}{V_{\text{dir}}} , \quad (\text{I.2.11})$$

que depèn de la família de plans, mitjançant l'espaiat d^1 .

És interessant notar que la densitat de nusos és major per a famílies de plans amb un espaiat major. En l'estudi de la difracció de raigs X s'observa el primer pic de Bragg per a la família de plans amb l'espaiat més gran: la que té una densitat de nusos més gran (tot quadra!).

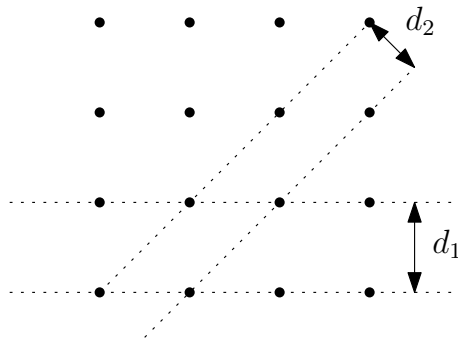


Figura I.2: Projecció d'una xarxa sc en el pla xy .

Com a exemple il·lustratiu prenem una sc, de paràmetre de xarxa a (la figura I.2 en mostra una projecció en el pla xy). El volum de la cel·la primitiva és $V_{\text{dir}} = a^3$ i els espaiats de les dues famílies indicades són $d_1 = a$ i $d_2 = a/\sqrt{2}$. Llavors les densitats superficials són

$$\sigma_1 = \frac{1}{a^2} \quad \sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}a^2} , \quad (\text{I.2.12})$$

i comprovem que $d_1 > d_2 \Rightarrow \sigma_1 > \sigma_2$.

¹ El volum de la cel·la primitiva de la xarxa directa és, òbviament, la mateixa per a totes les famílies de plans cristal·lins.

PROBLEMA I.3 Es diu xarxa de Bravais hexagonal a la generada pels tres vectors primitius següents:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad \vec{a}_3 = c\hat{z} .$$

- Calculeu el volum de la cel·la de Wigner-Seitz d'aquesta xarxa de Bravais en funció dels paràmetres de la xarxa, a i c .
 - Demostreu que la xarxa recíproca és també hexagonal.
 - Determineu l'expressió que dona l'espaiat d'una família de plans en funció dels índex de Miller (hkl) i dels paràmetres de la xarxa.
-

► **a)**

La cel·la de Wigner-Seitz d'una xarxa hexagonal (sh) és un prisma de base hexagonal (en el pla xy) i altura c . La base està formada per 6 triangles equilàters² d'altura $h = a/2$ i base $b = 2h \tan(30^\circ) = a/\sqrt{3}$. El volum de la cel·la de Wigner-Seitz és

$$V_{\text{WS}} = 6 \cdot \frac{hb}{2} \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c . \quad (\text{I.3.1})$$

Alternativament es podria calcular directament el volum de la cel·la convencional, ja que aquesta és també primitiva

$$V_{\text{cp}} = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} a \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c . \quad (\text{I.3.2})$$

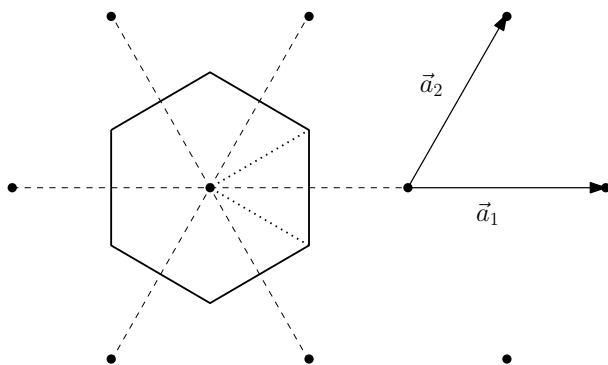


Figura I.3: Projecció d'una xarxa sh en el pla xy , amb els vectors primitius i un esquema de la construcció per obtenir la base de la cel·la de Wigner-Seitz.

² Les línies puntejades de la figura I.3 delimiten un d'aquests triangles.

► **b)**

Calculant els vectors de la xarxa recíproca a partir de les definicions

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{WS}}}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a^2c} \left(\frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \times c\hat{z} \right) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\hat{x} \times \hat{z} + \sqrt{3}\hat{y} \times \hat{z}) \quad (\text{I.3.3})$$

$$= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \frac{1}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \quad (\text{I.3.4})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{WS}}}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a^2c}(c\hat{z} \times a\hat{x}) = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(\hat{z} \times \hat{x}) \quad (\text{I.3.5})$$

$$= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y} \quad (\text{I.3.6})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{WS}}}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a^2c} \left(a\hat{x} \times \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \right) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}c}(\hat{x} \times \hat{x} + \sqrt{3}\hat{x} \times \hat{y}) \quad (\text{I.3.7})$$

$$= \frac{2\pi}{c}\hat{z} \quad (\text{I.3.8})$$

identifiquem la xarxa recíproca com a una hexagonal amb paràmetres $a^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ i $c^* = \frac{2\pi}{c}$.

► **c)**

Sabem que qualsevol vector de la xarxa recíproca $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ és perpendicular a la família de plans definit per (hkl) , amb espaiat $d = 2\pi/|\vec{G}|$.

$$\vec{G} = h \left(\frac{2\pi}{a}\hat{x} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y} \right) + k \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y} + l \frac{2\pi}{c}\hat{z} = \frac{2\pi}{a} \left(h\hat{x} + \frac{2k-h}{\sqrt{3}}\hat{y} + l\frac{a}{c}\hat{z} \right) \quad (\text{I.3.9})$$

$$|\vec{G}| = \frac{2\pi}{a} \left(h^2 + \frac{(2k-h)^2}{3} + \frac{a^2}{c^2}l^2 \right)^{1/2} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{4}{3}(h^2 - hk + k^2) + \frac{a^2}{c^2}l^2 \right)^{1/2} \quad (\text{I.3.10})$$

Finalment l'espaiat dels plans és

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 - hk + k^2) + \frac{a^2}{c^2}l^2}}. \quad (\text{I.3.11})$$

PROBLEMA I.4 L'estructura cristal·lina hexagonal compacta (hcp) es defineix com una xarxa de Bravais hexagonal (problema I.3, pàgina 6) amb una base de dos àtoms idèntics situats a $\vec{r}_0 = \vec{0}$ i $\vec{r}_1 = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3 + \vec{a}_3/2$.

- a) Calculeu el factor geomètric d'estructura per aquesta estructura cristal·lina, tot determinant en quines condicions hi ha cancel·lacions sistemàtiques.
- b) Un cas particular interessant d'aquesta estructura cristal·lina és el cas ideal en què es considera que els àtoms són esferes rígides en condicions d'empaquetament compacte (problema I.1, pàgina 2). Determineu, en aquest cas particular:
 - i) La raó $r = c/a$.
 - ii) La fracció d'empaquetament i compareu-la amb la corresponent a un cristall de xarxa fcc i base monoatòmica.

NOTA: Quan es tracta d'un cristall amb xarxa hexagonal i base monoatòmica l'estructura cristal·lina rep el nom de hexagonal simple (sh).

► **a)**

Recordant la propietat $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, apliquem la fórmula pel factor d'estructura

$$S = \sum_j f_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) = f_0 \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_0) + f_1 \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_1) \quad (\text{I.4.1})$$

$$= f \left[\exp(0) + \exp\left(i(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot ((\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3 + \vec{a}_3/2)\right) \right] \quad (\text{I.4.2})$$

$$= f [1 + \exp(2\pi i((h+k)/3 + l/2))] \quad (\text{I.4.3})$$

Per a que hi hagi extincions sistemàtiques l'argument de l'exponencial ha d'ésser un múltiple senar de π

$$2\pi \left(\frac{h+k}{3} + \frac{l}{2} \right) = (2n+1)\pi \rightarrow \frac{2}{3}(h+k) + l = 2n+1 \quad (\text{I.4.4})$$

Observem que $h+k$ ha d'ésser múltiple de 3 i l senar.

► **b)**

Els veïns en el pla xy es troben a una distància $d_1 = a$, els veïns en la direcció z a una distància $d_2 = c$ i els veïns “interiors” a una distància

$$d_3 = \left| \frac{1}{3} \left(a\hat{x} + \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \right) + \frac{c}{2}\hat{z} \right| = \left| \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{y} + \frac{c}{2}\hat{z} \right| = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2} . \quad (\text{I.4.5})$$

En condicions d’empaquetament compacte es compleix una de les següents igualtats

$$1) \quad d_1 = d_2 = 2R \quad (\text{I.4.6})$$

$$2) \quad d_2 = d_3 = 2R \quad (\text{I.4.7})$$

$$3) \quad d_3 = d_1 = 2R \quad (\text{I.4.8})$$

sempre i quan sigui compatible amb la distància que no hi intervé.

$$1) \quad d_1 = d_2 \rightarrow a = c \rightarrow d_3 = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{7}{3}} < a \rightarrow d_3 < d_1 = d_2 \rightarrow R = \frac{d_3}{2} = \frac{a}{4} \sqrt{\frac{7}{3}} \quad (\text{I.4.9})$$

$$2) \quad d_2 = d_3 \rightarrow c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2} \rightarrow c = \frac{2}{3}a < a \rightarrow d_2 = d_3 < d_1 \rightarrow R = \frac{d_2}{2} = \frac{a}{3} \quad (\text{I.4.10})$$

$$3) \quad d_3 = d_1 \rightarrow \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2} = a \rightarrow c = \sqrt{\frac{8}{3}}a > a \rightarrow d_1 = d_3 < d_2 \rightarrow R = \frac{d_1}{2} = \frac{a}{2} \quad (\text{I.4.11})$$

Una possible manera per determinar quina situació correspon a l’empaquetament compacte és comparar els valors de R i seleccionar el més gran, però ens estariem oblidant del volum de la cel·la... Per assegurar-nos analitzem el nombre d’àtoms en contacte.

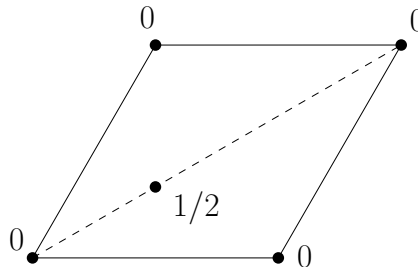


Figura I.4: Projecció d’una xarxa hcp en el pla xy .

De la figura I.4 veiem que ens podem centrar en el triangle que conté el veï “interior”. Afegint la dimensió en z tenim amb un total de set àtoms: tres a la base inferior (anomenem-los 1, 2 i 3), tres a la base superior (4, 5 i 6) i un a l’interior (7).

- 1) Els àtoms (1, 2, 3) i (4, 5, 6) només estan en contacte amb el 7. Els àtoms (1, 2, 3) no es toquen entre si ni amb els àtoms (4, 5, 6); els àtoms (4, 5, 6) tampoc es toquen entre si. En total hi ha 6 connexions.
- 2) Hi ha els contactes “interiors” de la situació 1), afegint les connexions 1-4, 2-5 i 3-6. Els àtoms (1, 2, 3) no es toquen entre si i els (4, 5, 6) tampoc. En total hi ha 9 connexions.
- 3) Hi ha els contactes “interiors” de la situació 1), afegint les connexions 1-2, 2-3, 3-1, 4-5, 5-6 i 6-4. Els àtoms (1, 2, 3) no es toquen amb els àtoms (4, 5, 6). En total hi ha 12 connexions.

Concloem que la situació 3) correspon a l'empaquetament compacte, amb

$$r = \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} . \quad (\text{I.4.12})$$

El volum de la cel·la primitiva és³

$$V_{\text{cp}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \sqrt{2} a^3 . \quad (\text{I.4.13})$$

En una hcp hi ha dos àtoms per cel·la, per tant el volum ocupat és

$$V_{\text{oc}} = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{8\pi}{3} \frac{a^3}{8} = \frac{\pi}{3} a^3 \quad (\text{I.4.14})$$

i la fracció d'empaquetament

$$f = \frac{V_{\text{oc}}}{V_{\text{cp}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.740 , \quad (\text{I.4.15})$$

que coincideix amb la d'una fcc monoatòmica⁴.

Si no convenç el comptatge de contactes es poden calcular les fraccions d'empaquetament per les situacions 1) i 2)

$$1) \quad V_{\text{cp}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^3, V_{\text{oc}} = \frac{7}{72} \sqrt{\frac{7}{3}} \pi a^3 \rightarrow f = \frac{7\sqrt{7}}{108} \pi \simeq 0.539 \quad (\text{I.4.16})$$

$$2) \quad V_{\text{cp}} = \frac{a^3}{\sqrt{3}}, V_{\text{oc}} = \frac{8}{81} \pi a^3 \rightarrow f = \frac{8\sqrt{3}}{81} \pi \simeq 0.537 \quad (\text{I.4.17})$$

i comprovar que són menors. És interessant notar que la situació 2), tot i tenir un nombre més gran d'àtoms en contacte, té una fracció d'empaquetament més petit.

³ equació (I.3.2), pàgina 6

⁴ equació (I.1.6), pàgina 3

PROBLEMA I.5 El sulfur de zinc es troba a la naturalesa en dues formes cristal·logràfiques: la blenda ($a_b = 0.541$ nm) i la wurtzita ($a_w = 0.381$ nm, $c_w = 0.623$ nm) [vegeu-ne l'estructura cristal·lina a la figura I.5].

- Determineu-ne la xarxa de Bravais i els vectors de la base adequats per tal de descriure, amb el mínim nombre d'àtoms, les estructures cristal·lines corresponents.
- Sabent que les masses atòmiques del sofre i del zinc són $A_S = 32.065$ g/mol i $A_{Zn} = 65.39$ g/mol, respectivament, compareu les densitats d'ambdues estructures.
- Calculeu les distàncies a primers veïns en cada cas.
- Mitjançant un experiment de difracció de raigs X, de longitud d'ona $\lambda = 0.70$ Å, volem conèixer si una mostra natural conté alguna d'aquestes fases. A quin angle hauria d'aparèixer el primer pic de difracció d'intensitat no nul·la de cada estructura?

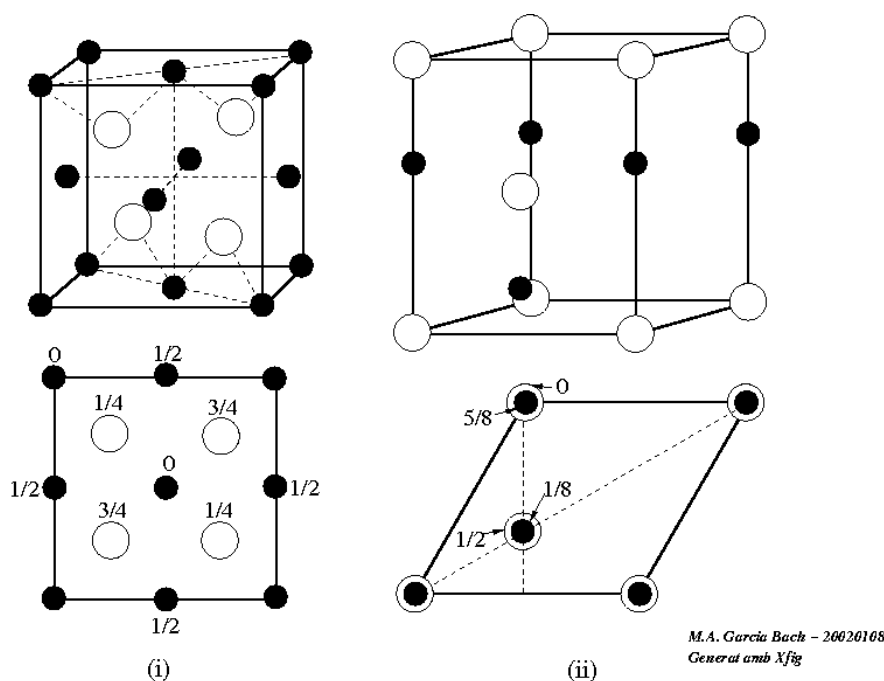


Figura I.5: (i) blenda, (ii) wurtzita

► **a)**

La blenda és una xarxa fcc amb base diatòmica: un àtom de S (negre) situat en un nus de la xarxa i un àtom de Zn (blanc) situat sobre la diagonal major de la cel·la convencional, a un quart de distància del nus més proper (com en una diamant). Usant els vectors primitius de la fcc $\{\vec{a}_1 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y}), \vec{a}_2 = (a/2)(\hat{y} + \hat{z}), \vec{a}_3 = (a/2)(\hat{z} + \hat{x})\}$ tenim els vectors de la base

$$\vec{r}_1 = \vec{0} \quad (\text{I.5.1})$$

$$\vec{r}_2 = (a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{4} . \quad (\text{I.5.2})$$

La wurtzita és una xarxa sh amb base quadriatòmica: dos àtoms de Zn (1 i 2) i dos àtoms de S (3 i 4). Usant els vectors primitius de la sh $\{\vec{a}_1 = a\hat{x}, \vec{a}_2 = (a/2)(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \vec{a}_3 = c\hat{z}\}$ tenim els vectors de la base

$$\vec{r}_1 = \vec{0} \quad (\text{I.5.3})$$

$$\vec{r}_2 = \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2} \quad (\text{I.5.4})$$

$$\vec{r}_3 = \frac{5}{8}\vec{a}_3 \quad (\text{I.5.5})$$

$$\vec{r}_4 = \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{8} . \quad (\text{I.5.6})$$

► **b)**

Usant la cel·la convencional (sc i sh, respectivament)

$$\rho = \frac{M_{cc}}{V_{cc}} . \quad (\text{I.5.7})$$

La massa molecular del ZnS és $A_{\text{ZnS}} = A_{\text{Zn}} + A_{\text{S}} = 97.455$ g/mol i la massa continguda en una cel·la convencional és $M_{cc} = nA_{\text{ZnS}}/N_A$, on n és el nombre de molècules contingudes en la cel·la convencional i N_A el nombre d'Avogadro.

El volum d'una xarxa sc és $V_{sc} = a^3$ i d'una sh⁵, $V_{sh} = (\sqrt{3}/2)a^2c$. En la blenda hi ha 4 molècules per cel·la convencional i en la wurtzita, 2. Treballant en grams i centímetres

$$\rho_{\text{blenda}} = \frac{4 \cdot 97.455}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (5.41 \cdot 10^{-8})^3} \simeq 4.088 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I.5.8})$$

$$\rho_{\text{wurtzita}} = \frac{2 \cdot 97.455}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (\sqrt{3}/2) \cdot (3.81 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (6.23 \cdot 10^{-8})} \simeq 4.133 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I.5.9})$$

► **c)**

En la blenda, prenent com a referència un àtom de S situat en un nus, el veí més proper és l'àtom de Zn, que es troba a una distància

$$d_{\text{blenda}}^{\text{nn}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3} \cdot 0.541}{4} \simeq 2.343 \text{ Å} . \quad (\text{I.5.10})$$

El segon veí és un àtom de S situat en el centre d'una cara, que es troba a una distància

$$d_{\text{blenda}}^{\text{nnn}} = \frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2} \cdot 0.541}{2} \simeq 3.825 \text{ Å} . \quad (\text{I.5.11})$$

En la wurtzita, prenent com a referència un àtom de Zn situat en un nus, el veí més proper és l'àtom de S “interior” (4), que es troba a una distància

$$d_{\text{wurtzita}}^{\text{nn}} = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c}{8}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.381}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.623}{8}\right)^2} \simeq 2.333 \text{ Å} . \quad (\text{I.5.12})$$

⁵ equació (I.3.2), pàgina 6

El segon veí és un àtom de S situat sobre l'aresta (per sota!), que es troba a una distància

$$d_{\text{wurtzita}}^{\text{nnn}} = \frac{3}{8}c = \frac{3 \cdot 0.623}{8} \simeq 2.336 \text{ Å} . \quad (\text{I.5.13})$$

► **d)**

Per estudiar els pics de difracció cal analitzar l'epaiat interplanar i les extincions sistemàtiques (factor d'estructura nul). Per la blenda és més fàcil usar la cel·la convencional, amb vectors primitius $\{\vec{a}_1 = a\hat{x}, \vec{a}_2 = a\hat{y}, \vec{a}_3 = a\hat{z}\}$ i 8 àtoms (4 de S (1-4) i 4 de Zn (5-8)), situats a

$$\vec{r}_1 = \vec{0} = \vec{\rho}_0 \quad \vec{r}_5 = \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \vec{\rho}_0 + \vec{R} \quad (\text{I.5.14})$$

$$\vec{r}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2 = \vec{\rho}_1 \quad \vec{r}_6 = \frac{a}{4}(3\hat{x} + 3\hat{y} + \hat{z}) = \vec{\rho}_1 + \vec{R} \quad (\text{I.5.15})$$

$$\vec{r}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) = (\vec{a}_2 + \vec{a}_3)/2 = \vec{\rho}_2 \quad \vec{r}_7 = \frac{a}{4}(\hat{x} + 3\hat{y} + 3\hat{z}) = \vec{\rho}_2 + \vec{R} \quad (\text{I.5.16})$$

$$\vec{r}_4 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) = (\vec{a}_3 + \vec{a}_1)/2 = \vec{\rho}_3 \quad \vec{r}_8 = \frac{a}{4}(3\hat{x} + \hat{y} + 3\hat{z}) = \vec{\rho}_3 + \vec{R} \quad (\text{I.5.17})$$

amb $\vec{R} = (a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)/4$. El factor d'estructura és

$$S = \sum_j f_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{I.5.18})$$

$$= f_S \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_2} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_3} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_4} \right) + f_{\text{Zn}} \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_5} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_6} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_7} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_8} \right) \quad (\text{I.5.19})$$

$$= \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_0} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_2} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_3} \right) \cdot \left(f_S + f_{\text{Zn}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \right) \quad (\text{I.5.20})$$

$$= S_{\text{fcc}} \cdot \left(f_S + f_{\text{Zn}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \right) . \quad (\text{I.5.21})$$

Els àtoms S i Zn no s'assemblen massa i tenen factors de forma diferents; per tant el segon terme no s'anula mai. El primer terme és molt similar al factor d'estructura d'una fcc monoatòmica (només falta un factor f) i sabem que s'anula quan els índex de Miller no tenen tots la mateixa paritat⁶.

L'espaiat interplanar d'una xarxa sc és $d = a/\sqrt{N}$ amd $N = h^2 + k^2 + l^2$. De la llei de Bragg, $2d \sin(\theta) = \lambda$, aïllem els pics de difracció $\theta = \sin^{-1}(\lambda/2d)$. Tenint en compte les extincions, els primers pics són

h	k	l	N	d	θ
± 1	± 1	± 1	3	3.123 Å	6.434°
± 2	0	0	4	2.705 Å	7.434°
0	± 2	0	4	2.705 Å	7.434°
0	0	± 2	4	2.705 Å	7.434°
± 2	± 2	0	8	1.913 Å	10.54°
± 2	0	± 2	8	1.913 Å	10.54°
0	± 2	± 2	8	1.913 Å	10.54°

Repetim els càlculs per la wurtzita, reescriuint els vectors de la base

$$\vec{r}_1 = \vec{0} = \vec{\rho}_0 \quad \vec{r}_3 = (5/8)\vec{a}_3 = \vec{\rho}_0 + \vec{R} \quad (\text{I.5.22})$$

$$\vec{r}_2 = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3 + \vec{a}_3/2 = \vec{\rho}_1 \quad \vec{r}_4 = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3 + (9/8)\vec{a}_3 = \vec{\rho}_1 + \vec{R} \quad (\text{I.5.23})$$

⁶ fet a teoria

amb $\vec{R} = (5/8)\vec{a}_3$. El factor d'estructura és

$$S = \sum_j f_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{I.5.24})$$

$$= f_{\text{Zn}} \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_2} \right) + f_{\text{S}} \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_3} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_4} \right) \quad (\text{I.5.25})$$

$$= \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_0} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_1} \right) \cdot \left(f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \right) \quad (\text{I.5.26})$$

$$= S_{\text{hcp}} \cdot \left(f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \right) . \quad (\text{I.5.27})$$

Novament, el segon terme no s'anula. En canvi, el primer terme és pràcticament el factor d'estructura d'una hcp⁷ (falta un factor f), que s'anula quan l és senar i $h + k$ múltiple de 3.

Ara l'espaiat interplanat⁸ és $d = a/\sqrt{\eta}$ amb $\eta = (4/3)(h^2 - hk + k^2) + (al/c)^2$. Aplicant la llei de Bragg i tenint en compte les extincions, els primers pics de difracció són

h	k	l	d	θ
± 1	0	0	3.300 Å	6.089°
0	± 1	0	3.300 Å	6.089°
1	1	0	3.300 Å	6.089°
-1	-1	0	3.300 Å	6.089°
0	0	± 2	3.115 Å	6.451°
± 1	0	± 1	2.916 Å	6.894°
0	± 1	± 1	2.916 Å	6.894°
1	1	± 1	2.916 Å	6.894°
-1	-1	± 1	2.916 Å	6.894°

Concloem que en un experiment de difracció de raigs X apareixerà un pic en $\theta \simeq 6.434^\circ$ si la mostra de ZnS conté fase blenda i un pic en $\theta \simeq 6.089^\circ$ si conté fase wurtzita.

⁷ equació (I.4.3), pàgina 8

⁸ equació (I.3.11), pàgina 7

PROBLEMA I.6 Determineu el quocient entre les intensitats dels dos primers anells de difracció de raigs X d'una mostra polvoritzada de NaCl, de paràmetre de xarxa $a = 5.6 \text{ \AA}$. En aquest experiment s'utilitza radiació monocromàtica de longitud d'ona $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ i sabem que els factors de forma atòmics dels ions Cl^- i Na^+ , en funció de l'angle de Bragg, vénen donats per funcions de la forma

$$f(\theta) = A \exp(-b \sin(\theta)/\lambda) ,$$

essent els valors dels paràmetres $A = 18.0$ i $b = 1.50 \text{ \AA}$ per al Cl^- , i $A = 10.0$ i $b = 1.70 \text{ \AA}$ per al Na^+ .

La intensitat d'un pic és proporcional a la seva multiplicitat i al quadrat del mòdul del factor d'estructura $I \propto M \cdot |S|^2$. La constant de proporcionalitat és independent del pic, per tant

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{M_1 |S_1|^2}{M_2 |S_2|^2} . \quad (\text{I.6.1})$$

El clorur de sodi té estructura fcc amb base diatòmica. La cel·la convencional (cúbica), generada pels vectors primitius $\{\vec{a}_1 = a\hat{x}, \vec{a}_2 = a\hat{y}, \vec{a}_3 = a\hat{z}\}$, conté 8 ions (4 de Na^+ (1-4) i 4 de Cl^- (5-8)), situats a

$$\vec{r}_1 = \vec{0} = \vec{\rho}_0 \quad \vec{r}_5 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \vec{\rho}_0 + \vec{R} \quad (\text{I.6.2})$$

$$\vec{r}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2 = \vec{\rho}_1 \quad \vec{r}_6 = \frac{a}{2}(2\hat{x} + 2\hat{y} + \hat{z}) = \vec{\rho}_1 + \vec{R} \quad (\text{I.6.3})$$

$$\vec{r}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) = (\vec{a}_2 + \vec{a}_3)/2 = \vec{\rho}_2 \quad \vec{r}_7 = \frac{a}{2}(\hat{x} + 2\hat{y} + 2\hat{z}) = \vec{\rho}_2 + \vec{R} \quad (\text{I.6.4})$$

$$\vec{r}_4 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) = (\vec{a}_3 + \vec{a}_1)/2 = \vec{\rho}_3 \quad \vec{r}_8 = \frac{a}{2}(2\hat{x} + \hat{y} + 2\hat{z}) = \vec{\rho}_3 + \vec{R} \quad (\text{I.6.5})$$

amb $\vec{R} = (a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)/2$. El factor d'estructura és

$$S = \sum_j f_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{I.6.6})$$

$$= f_{\text{Na}^+} \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_2} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_3} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_4} \right) + f_{\text{Cl}^-} \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_5} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_6} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_7} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_8} \right) \quad (\text{I.6.7})$$

$$= \left(e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_0} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_2} + e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_3} \right) \cdot \left(f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \right) \quad (\text{I.6.8})$$

$$= S_{\text{fcc}} \cdot \left(f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \right) . \quad (\text{I.6.9})$$

El clor i el sodi tenen factors de forma diferents: el segon terme no s'anul·la, però hi ha les extincions degudes a la xarxa fcc. El primer pic correspon al conjunt $\{111\}$, amb espaiat $d_1 = a/\sqrt{3}$ i multiplicitat 8: (111) , $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. El segon pic correspon al conjunt $\{200\}$, amb espaiat $d_2 = a/2$ i multiplicitat 6: (200) , $(\bar{2}00)$, (020) , $(0\bar{2}0)$, (002) , $(00\bar{2})$.

En ambdós casos $S_{\text{fcc}} = 4$ i $\vec{G} \cdot \vec{R} = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)/2 = \pi(h + k + l)$, on hem usat la identitat $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Per calcular el factor d'estructura

$$S = 4[f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-} \exp(i\pi(h + k + l))] \quad (\text{I.6.10})$$

⁹ taula d'extincions

només ens cal determinar els factors de forma. Usem la llei de Bragg per determinar

$$2d \sin(\theta) = \lambda \rightarrow \sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d} \quad (\text{I.6.11})$$

$$\sin(\theta_1) = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2a} \rightarrow \sin(\theta_1)/\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2a} \quad (\text{I.6.12})$$

$$\sin(\theta_2) = \frac{\lambda}{a} \rightarrow \sin(\theta_2)/\lambda = \frac{1}{a} \quad (\text{I.6.13})$$

i calculem

$$f_{\text{Na}^+}(\theta_1) = 18 \cdot \exp(-(1.5 \cdot \sqrt{3})/(2 \cdot 5.6)) \simeq 14.27 \quad (\text{I.6.14})$$

$$f_{\text{Cl}^-}(\theta_1) = 10 \cdot \exp(-(1.7 \cdot \sqrt{3})/(2 \cdot 5.6)) \simeq 7.688 \quad (\text{I.6.15})$$

$$f_{\text{Na}^+}(\theta_2) = 18 \cdot \exp(-1.5/5.6) \simeq 13.77 \quad (\text{I.6.16})$$

$$f_{\text{Cl}^-}(\theta_2) = 10 \cdot \exp(-1.7/5.6) \simeq 7.382 . \quad (\text{I.6.17})$$

Per les famílies corresponents al primer pic l'argument de l'exponencial és múltiple senar de π i

$$S_1 = 4 [f_{\text{Na}^+}(\theta_1) - f_{\text{Cl}^-}(\theta_1)] \simeq 26.34 ; \quad (\text{I.6.18})$$

per les famílies corresponents al segon pic l'argument de l'exponencial és múltiple parell de π i

$$S_1 = 4 [f_{\text{Na}^+}(\theta_2) + f_{\text{Cl}^-}(\theta_2)] \simeq 84.61 . \quad (\text{I.6.19})$$

Finalment

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{8 \cdot (26.34)^2}{6 \cdot (84.61)^2} \simeq 0.129 . \quad (\text{I.6.20})$$

PROBLEMA 1.7 En un experiment de difracció de raigs X de longitud d'ona $\lambda = 0.715 \text{ \AA}$, realitzat amb un cristall on els àtoms estan situats sobre els nusos d'una xarxa de Bravais del sistema cúbic, s'obté una figura de difracció on els angles corresponents als cinc primers anells són els següents:

2θ	20.16°	28.72°	35.34°	41.03°	46.27°
-----------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

- a) Indexeu els anells i digueu si aquests pics són compatibles amb que la xarxa sigui:
- i) cúbica simple
 - ii) cúbica centrada en les cares
 - iii) cúbica centrada en el cos
- b) Si la densitat de la mostra és $\rho = 7.86 \text{ g/cm}^3$ i la massa molecular $A = 55.847 \text{ g/mol}$, determineu la xarxa de Bravais i el paràmetre de xarxa d'aquest material que concorda millor amb les mesures anteriors.
-

► **a)**

L'espaiat interplanar d'una xarxa sc és $d = a/\sqrt{N}$ amb $N = h^2 + k^2 + l^2$. De la llei de Bragg

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{N} \rightarrow \sin^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 N. \quad (\text{I.7.1})$$

No coneixem el paràmetre de xarxa... Usem un truquet per oblidar-nos d' a

$$\frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)} = \frac{N_i}{N_1} \rightarrow N_i = N_1 \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)}. \quad (\text{I.7.2})$$

Farem els càlculs d' N_i suposant $N_1 = 1, 2, 3$. ALERTA! La taula dóna 2θ .

2θ	θ	$\sin^2(\theta)$	$\frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	$2 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	$3 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$
20.16°	10.08°	0.03063	1	2	3
28.72°	14.36°	0.06151	$2.008 \approx 2$	$4.016 \approx 4$	$6.024 \approx 6$
35.34°	17.67°	0.09213	$3.008 \approx 3$	$6.015 \approx 6$	$9.023 \approx 9$
41.03°	20.52°	0.1228	$4.009 \approx 4$	$8.016 \approx 8$	$12.03 \approx 12$
46.27°	23.14°	0.1544	$5.039 \approx 5$	$10.08 \approx 10$	$15.12 \approx 15$

La primera columna ($N_1 = 1$) correspondria a una xarxa sc, ja que el primer pic es dóna per $N = 1$. En una sc no hi ha extincions sistemàtiques per tant han d'aparèixer tots els pics: és el cas, no podem descartar la sc.

La segona columna ($N_1 = 2$) correspondria a una xarxa bcc, ja que el primer pic es dóna per $N = 2$. En una bcc hi ha extincions sistemàtiques per N imparell, han d'aparèixer tots els pics amb N parell: és el cas, no podem descartar la bcc.

La tercera columna ($N_1 = 3$) correspondria a una xarxa fcc, ja que el primer pic es dóna per $N = 3$. En una fcc hi ha extincions sistemàtiques¹⁰ i només apareixen pics per $N = 3, 4, 8, 11, 12, \dots$, veiem que els valors experimentals no s'hi corresponen: descartem la fcc. Tot i que l'enunciat no ho demana, podria correspondre a una diamant, ja que el seu primer pic es dóna també per $N = 3$. No obstant, els pics no es corresponen als d'una diamant ($N = 3, 8, 11, 16, 19, \dots$).

Els resultats de l'experiment de difracció són compatibles amb una sc i amb una bcc.

► **b)**

Amb els valors trobats de N calculem el paràmetre de cel·la

$$a = \frac{\lambda\sqrt{N}}{2\sin(\theta)} , \quad (\text{I.7.3})$$

tant per la sc com la bcc.

2θ	θ	$\sin(\theta)$	N_{sc}	a_{sc}	N_{bcc}	a_{bcc}
20.16°	10.08°	0.1750	1	2.043 Å	2	2.889 Å
28.72°	14.36°	0.2480	2	2.039 Å	4	2.883 Å
35.34°	17.67°	0.3035	3	2.040 Å	6	2.885 Å
41.03°	20.52°	0.3505	4	2.040 Å	8	2.885 Å
46.27°	23.14°	0.3929	5	2.035 Å	10	2.877 Å

Calculem la mitjana: $a_{\text{sc}} \simeq 2.040 \text{ Å}$ i $a_{\text{bcc}} \simeq 2.884 \text{ Å}$.

Amb el valor del paràmetre de xarxa calculem el volum de la cel·la convencional $V_{\text{cc}} = a^3$ i la densitat $\rho = M_{\text{cc}}/V_{\text{cc}}$. La massa continguda en la cel·la convencional és $M_{\text{cc}} = nA/N_{\text{A}}$ on N_{A} és el nombre d'Avogadro i n el nombre d'àtoms continguts en la cel·la convencional: 1 per la sc i 2 per la bcc. Treballant en grams i centímetres

$$\rho_{\text{sc}} = \frac{1 \cdot 55.847}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (2.04 \cdot 10^{-8})^3} \simeq 10.92 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I.7.4})$$

$$\rho_{\text{bcc}} = \frac{2 \cdot 55.847}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (2.884 \cdot 10^{-8})^3} \simeq 7.732 \text{ g/cm}^3 . \quad (\text{I.7.5})$$

Concloem que la mostra té estructura bcc i paràmetre de xarxa $a \simeq 2.884 \text{ Å}$.

¹⁰ taula d'extincions

PROBLEMA 1.8 En un experiment de difracció de Debye-Scherrer, realitzat sobre una mostra policristal·lina amb una xarxa del sistema cúbic, s'obtenen quatre anells que corresponen als angles de la taula adjunta

2θ	42.8°	73.2°	89.0°	115°
-----------	-------	-------	-------	------

on θ és l'angle de Bragg.

- Indexeu els anells i determineu quina és la xarxa de Bravais de la mostra.
 - Comproveu que la base atòmica associada a aquesta xarxa de Bravais està formada per dos àtoms iguals situats $(0, 0, 0)$ i $(1/4, 1/4, 1/4)$ (referits a la cel·la convencional cúbica). Com se'n diu d'aquesta classe d'estructura cristal·lina?
 - Si els dos àtoms que formen la base atòmica fossin diferents i el paràmetre de la xarxa de la cel·la convencional cúbica fos el mateix, en quines posicions angulars apareixerien els quatre primers anells de difracció?
-

► **a)**

L'espaiat interplanar d'una xarxa sc és $d = a/\sqrt{N}$ amb $N = h^2 + k^2 + l^2$. De la llei de Bragg

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d} = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{N} \rightarrow \sin^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 N. \quad (\text{I.8.1})$$

No coneixem el paràmetre de xarxa... usem el truquet habitual per oblidar-nos d' a

$$\frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)} = \frac{N_i}{N_1} \rightarrow N_i = N_1 \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)}. \quad (\text{I.8.2})$$

Farem els càlculs d' N_i suposant $N_1 = 1, 2, 3$. ALERTA! La taula dona 2θ .

2θ	θ	$\sin^2(\theta)$	$\frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	$2 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	$3 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$
42.8°	21.4°	0.1331	1	2	3
73.2°	36.6°	0.3555	2.670	5.340	8.010 \approx 8
89.0°	44.5°	0.4913	3.690	7.380	11.07 \approx 11
115°	57.5°	0.7113	5.343	10.69	16.03 \approx 16

Els valors corresponents a $N_1 = 1$ i $N_1 = 2$ no s'apropen gens a nombre enters... ens quedem amb $N_1 = 3$. El primer pic correspon a $N = 3$: és una fcc.

► **b)**

En una fcc hi ha pics de difracció per $N = 3, 4, 8, 11, 12, \dots$. Els resultats de l'experiment, però, indiquen que hi ha extincions addicionals, deguda a la base atòmica. Els pics que s'observen corresponen a una estructura tipus diamant¹¹.

¹¹ deducció feta als apunts

► c)

Si els àtoms de la base fossin diferents, només hi hauria les extincions associades a la xarxa fcc; i.e. apareixaria també un pic per $N = 4$ a la posició

$$\sin^2(\theta) = \frac{4}{3} \sin^2(\theta_1) \rightarrow \theta = \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{4}{3}} \sin(21.4^\circ) \right) \simeq 24.9^\circ . \quad (\text{I.8.3})$$

Per tant, els quatre primers pics apareixerien en les posicions $\theta \simeq 21.4^\circ, 24.9^\circ, 36.6^\circ, 44.5^\circ$.

PROBLEMA I.9 Si una xarxa de Bravais hexagonal verifica la relació ideal $c = \sqrt{8/3}a$:

a) Demostreu que es pot fer la indexació del seu espectre de difracció mitjançant la relació

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda\sqrt{N}}{\sqrt{96}a},$$

essent N un nombre enter, i especifiqueu els quatre valors més petits de N .

b) Es vol estudiar l'estructura cristal·lina d'un cristall metàl·lic que presenta simetria hexagonal. Sobre una mostra polvoritzada del metall es realitza un experiment de difracció pel mètode de Debye-Scherrer, utilitzant raigs X de longitud d'ona $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. Els angles de Bragg, θ , per als que s'obté difracció són a la taula adjunta:

θ	\parallel	7.34°	7.79°	8.32°	10.74°
----------	-------------	-------	-------	-------	--------

i) Indexeu l'espectre de difracció i determineu els valors dels paràmetres a i c .

ii) Decidiu si la base del cristall té un o més àtoms i raoneu la vostra resposta.

NOTA: Vectors primitius de la xarxa recíproca de la xarxa hexagonal:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{1}{2}\hat{y} \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\hat{z}$$

► **a)**

L'espaiat interplanar d'una xarxa sh és¹²

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 - hk + k^2) + \frac{a^2}{c^2}l^2}}, \quad (\text{I.9.1})$$

que amb la relació ideal $c = \sqrt{8/3}a$ esdevé

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 - hk + k^2) + \frac{3}{8}l^2}}. \quad (\text{I.9.2})$$

Podem arreglar l'expressió anterior per deixar els índex enters

$$d = \frac{\sqrt{24}}{\sqrt{N}}a, \quad (\text{I.9.3})$$

amb $N = 32(h^2 - hk + k^2) + 9l^2$. De la llei de Bragg

$$2d \sin(\theta) = \lambda \rightarrow \sin(\theta) = \frac{\lambda\sqrt{N}}{2\sqrt{24}a} = \frac{\lambda\sqrt{N}}{\sqrt{96}a} \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{I.9.4})$$

¹² equació (I.3.11), pàgina 7

Els primers valors possibles de N són

h	k	l	N
0	0	± 1	9
± 1	0	0	32
0	± 1	0	32
1	1	0	32
-1	-1	0	32
0	0	± 2	36
± 1	0	± 1	41
0	± 1	± 1	41
1	1	± 1	41
-1	-1	± 1	41
± 1	0	± 2	68
0	± 1	± 2	68
1	1	± 2	68
-1	-1	± 2	68
0	0	± 3	81

► **b)**

Usem el truquet habitual per eliminar els paràmetres de xarxa

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2 N}{96a^2} \rightarrow \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)} = \frac{N_i}{N_1} \rightarrow N_i = N_1 \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)} . \quad (\text{I.9.5})$$

En aquest cas suposarem $N_1 = 9, 32, 36$ ja que són els valors que corresponen als primers possibles pics.

θ	$\sin^2(\theta)$	$9 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	$32 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	$36 \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta_1)}$	a
7.34°	0.01632	9	32	36	3.209 Å
7.79°	0.01837	10.13	36.02 \approx 36	40.52	3.208 Å
8.32°	0.02094	11.55	41.05 \approx 41	48.18	3.207 Å
10.74°	0.03473	19.15	68.08 \approx 68	76.60	3.207 Å

Els valors de $N_1 = 9$ i $N_1 = 36$ no s'ajusten a nombres enters. La indexació adequada és la de $N_1 = 32$. La última columna conté els valors del paràmetre de xarxa a , calculats amb els valors de N corresponents a $N_1 = 32$. Calculant-ne la mitjana: $a \simeq 3.207$ Å i $c \simeq 5.238$ Å.

El primer pic que hauria d'aparèixer ($N = 9$) no hi és, lo que ens indica que hi ha extincions associades a la base atòmica: la base del cristall té dos o més àtoms. Recordant els resultats del problema I.4 (pàgina 8) podria tractar-se d'una hcp.

BLOC II

ESTATS ELECTRÒNICS

PROBLEMA II.1 Considereu un gas d'electrons lliures bidimensional de densitat superficial al n .

- a) Determineu-ne l'energia de Fermi i la densitat d'estats.
 - b) Calculeu la dependència amb la temperatura del potencial químic, tot igualant el nombre d'electrons del gas de Fermi a la integral sobre tots els valors de l'energia de la densitat d'estats multiplicada per la funció de distribució.
-

► **a)**

L'energia monoparticular d'un gas d'electrons lliures és

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad (\text{II.1.1})$$

amb $m = m_e$. La densitat d'estats en l'espai recíproc (espai de k) és constant i val $(L/2\pi)^d$, amb d la dimensió del sistema. Quan tractem estats electrònics (espai real) hem de tenir en compte la degeneració d'spin¹³ g_s .

El nivell de Fermi es calcula a $T = 0$, amb tots els estats $k < k_F$ ocupats. Per un sistema bidimensional el volum de Fermi és un cercle de radi k_F i el nombre d'electrons és

$$N_e = g_s \cdot \frac{L^2}{4\pi^2} \cdot \pi k_F^2 = \frac{S k_F^2}{2\pi} , \quad (\text{II.1.2})$$

on $L^2 = S$. Com que la densitat superficial és $n = N_e/S$,

$$n = \frac{k_F^2}{2\pi} \rightarrow k_F = \sqrt{2\pi n} . \quad (\text{II.1.3})$$

D'aquí calculem l'energia de Fermi

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi n}{m} . \quad (\text{II.1.4})$$

El nombre d'estats electrònics amb moment menor o igual a k és¹⁴

$$N = g_s \cdot \frac{L^2}{4\pi^2} \cdot \pi k^2 = \frac{S k^2}{2\pi} . \quad (\text{II.1.5})$$

Lògicament aquesta expressió es converteix en el nombre d'electrons totals N_e quan prenem $k = k_F$ (II.1.2). La densitat d'estats electrònics amb moment k és

$$D(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{S k}{\pi} . \quad (\text{II.1.6})$$

¹³ Per electrons $g_s = 2$.

¹⁴ ALERTA! $N \neq N_e$

Per calcular la densitat d'estats electrònics amb energia ε apliquem la regla de la cadena

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\varepsilon} . \quad (\text{II.1.7})$$

De (II.1.1)

$$k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \rightarrow 2kdk = \frac{2m}{\hbar^2} d\varepsilon \rightarrow \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{m}{\hbar^2 k} , \quad (\text{II.1.8})$$

i finalment tenim

$$D(\varepsilon) = \frac{Sk}{\pi} \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{Sm}{\pi \hbar^2} = \text{cte} . \quad (\text{II.1.9})$$

► **b)**

De la física estadística sabem

$$N_e = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon , \quad (\text{II.1.10})$$

amb f la funció distribució de Fermi-Dirac

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)} . \quad (\text{II.1.11})$$

Treballant amb la densitat superficial d'electrons n

$$n = \frac{N_e}{S} = \frac{1}{S} \int_0^\infty \frac{Sm}{\pi \hbar^2} f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{1 + \exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)} . \quad (\text{II.1.12})$$

Per calcular la integral fem un canvi de variable

$$\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = x \rightarrow d\varepsilon = k_B T dx \quad (\text{II.1.13})$$

$$\varepsilon = 0 \rightarrow x = -\mu/k_B T \equiv a \quad (\text{II.1.14})$$

$$\varepsilon = \infty \rightarrow x = \infty \quad (\text{II.1.15})$$

i consultant un llibre de taules

$$n = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \int_a^\infty \frac{dx}{e^x + 1} = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} [-\ln(e^{-x} + 1)]_a^\infty = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln(e^{-a} + 1) \quad (\text{II.1.16})$$

$$= \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln(\exp(\mu/k_B T) + 1) . \quad (\text{II.1.17})$$

De (II.1.4) tenim $n = m\varepsilon_F/\pi \hbar^2$ i aïllant el potencial químic

$$\mu(T) = k_B T \ln(\exp(\varepsilon_F/k_B T) - 1) . \quad (\text{II.1.18})$$

En la majoria de casos $\varepsilon_F \gg k_B T \rightarrow \exp(\varepsilon_F/k_B T) \gg 1$ i podem aproximar $\mu \approx \varepsilon_F$.

PROBLEMA II.2 Considereu un cristall amb els àtoms situats sobre els punts d'una xarxa de Bravais unidimensional de paràmetre a . Alguns electrons de cada àtom es poden propagar al llarg de la cadena sotmesos al potencial dels ions, que és de la forma

$$U(x) = \chi \cos(bx)$$

on $b = 2\pi/a$ és el paràmetre de la xarxa recíproca i χ és molt petit en comparació amb l'energia d'electrons lliures de vector d'ona $k = b$.

- Determineu, en primer ordre d'aproximació, l'expressió per a ε en aquest cas i especifiqueu el seu comportament en els límits de la primera zona de Brillouin.
 - Representeu de forma esquemàtica la densitat d'estats, $D(\varepsilon)$, corresponent a les dues primeres bandes d'energia.
-

► **a)**

Els límits de la primera zona de Brillouin són $\pm\pi/2$, amb els punts característics Γ (centre, $\vec{k}_\Gamma = \vec{0}$) i X (frontera, $\vec{k}_X = (\pi/a)\hat{x}$). Considerem el vector d'ona $\vec{k} = (2\pi/a)\eta\hat{x}$, amb $0 \leq \eta \leq 1/2$ (limitat a la primera zona de Brillouin). Els vectors de la xarxa recíproca són $\vec{G} = h\vec{b}$, amb $\vec{b} = (2\pi/a)\hat{x}$ el vector primitiu corresponent. A ordre zero (xarxa buida), l'energia és

$$\varepsilon_{\Gamma X}^{(0)}(h) = \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 (\eta - h)^2. \quad (\text{II.2.1})$$

Com que l'energia depèn del signe de h , no hi ha cap banda degenerada (totes les bandes tenen degeneració 1). Definim $A = 2\hbar^2\pi^2/ma^2$ i fem una taula amb les expressions de les primeres bandes i els valors en el centre ($\eta = 0$) i en la frontera ($\eta = 1/2$).

h	$\varepsilon_{\Gamma X}^{(0)}$	$\varepsilon_\Gamma^{(0)}$	$\varepsilon_X^{(0)}$
0	$A\eta^2$	0	$A/4$
1	$A(\eta - 1)^2$	A	$A/4$
-1	$A(\eta + 1)^2$	A	$9A/4$
2	$A(\eta - 2)^2$	$4A$	$9A/4$
-2	$A(\eta + 1)^2$	$4A$	$25A/4$

Observem que la primera i la segona banda estan degenerades en la frontera, la segona i la tercera en el centre, la tercera i la quarta en la frontera, etc. Aquesta degeneració es pot trencar per l'efecte del potencial cristal·lí $U(x)$.

Ja que χ és molt petit podem usar el model d'electrons feblement lligats. Primer cal identificar els coeficients del desenvolupament en serie de Fourier, que per una xarxa unidimensional es pot reescriure com

$$U(\hat{x}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \cdot \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}) = \sum_h U_h \cdot e^{ihbx}. \quad (\text{II.2.2})$$

Escrivim el cosinus en forma d'exponencials complexes

$$U(x) = \chi \cos(bx) = \frac{\chi}{2} (e^{ibx} + e^{-ibx}) , \quad (\text{II.2.3})$$

d'on identifiquem els únics coeficients no nuls $U_{\pm 1} = \chi/2$.

Si calculéssim la taula de diferències per a tots els punts degenerats trobaríem que el potencial cristal·lí només afecta a la degeneració de la primera i la segona banda¹⁵. Escrivim la taula de diferències $\vec{G}'' - \vec{G}$ (files menys columnes) per aquest cas.

	0	1
0	0	1
1	1	0

De l'equació central

$$(\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)}) C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}''} U_{\vec{G}''-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}''} = 0 , \quad (\text{II.2.4})$$

definint $\Delta = \varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)}$ obtenim el sistema d'equacions

$$\Delta C_0 + \frac{\chi}{2} C_1 = 0 \quad (\text{II.2.5})$$

$$\Delta C_1 + \frac{\chi}{2} C_0 = 0 . \quad (\text{II.2.6})$$

Per a que tingui solució cal que el determinant dels coeficients s'anul·li

$$\begin{vmatrix} \Delta & \chi/2 \\ \chi/2 & \Delta \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \Delta = \pm \chi/2 \quad (\text{II.2.7})$$

i obtenim la correcció a primer ordre de la primera i la segona banda en la frontera de la primera zona de Brillouin

$$\varepsilon_X^{(1)}(h=0) = \frac{A}{4} - \frac{\chi}{2} \quad (\text{II.2.8})$$

$$\varepsilon_X^{(1)}(h=1) = \frac{A}{4} + \frac{\chi}{2} . \quad (\text{II.2.9})$$

Com ja hem comentat, la correcció a primer ordre és nul·la per la resta de bandes.

A prop de la frontera les bandes es distorsionen (transiten suament de $\varepsilon^{(0)}$ a $\varepsilon^{(1)}$) i s'expressen com¹⁶

$$\varepsilon_{\text{RX}}^{(1)}(h=0) = \frac{A}{2}(2\eta^2 - 2\eta + 1) - \frac{1}{2}\sqrt{A^2(2\eta - 1)^2 + \chi^2} \quad (\text{II.2.10})$$

$$\varepsilon_{\text{RX}}^{(1)}(h=1) = \frac{A}{2}(2\eta^2 - 2\eta + 1) + \frac{1}{2}\sqrt{A^2(2\eta - 1)^2 + \chi^2} , \quad (\text{II.2.11})$$

per valors de η propers a $1/2$.

¹⁵ La resta de degeneracions involucren vectors de la xarxa recíproca amb coeficients nuls.

¹⁶ fet als apunts

La figura II.1 mostra l'energia de la primera i la segona banda a ordre zero i a primer ordre (per a que el gap es pugui apreciar correctament hem usat $\chi = 2A/25$).

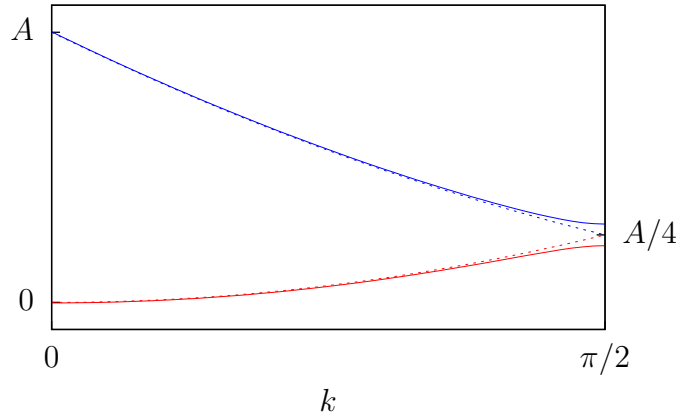


Figura II.1: Energia de la primera i la segona banda, a ordre zero (línia puntejada) i a primer ordre (línia contínua).

► **b)**

Per un sòlid unidimensional, en l'aproximació de xarxa buida, la densitat d'estats en energia és

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{2L}{\pi} \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad (\text{II.2.12})$$

A prop de la frontera, però, $d\varepsilon/dk$ tendeix a 0 i la densitat d'estats divergeix. La figura II.2 mostra de manera esquemàtica la densitat d'estats en la primera i la segona banda (el valor de χ és exageradament gran per a que es pugui apreciar correctament el gap).

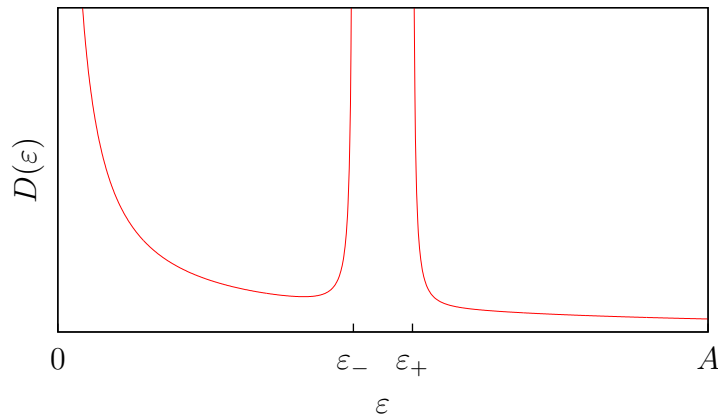


Figura II.2: Densitat d'estats electrònics en la primera i la segona banda ($\varepsilon_{\pm} = A/4 \pm \chi/2$).

Energies més grans que A corresponen a bandes superiors, que no són corregides pel potencial cristal·lí; la densitat d'estats és la d'una xarxa buida (II.2.12).

PROBLEMA II.3 Suposeu un sòlid bidimensional amb xarxa de Bravais hexagonal simple definida pels vectors primitius:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \quad \vec{a}_2 = a\hat{y} ,$$

on $a = 2\sqrt{3} \text{ \AA}$, amb dos electrons de valència per cel·la primitiva, de massa efectiva $m^* = 1.2m_e$.

a) Comproveu que els vectors primitius de la xarxa de Bravais recíproca són

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) ,$$

i digueu de quina xarxa de Bravais es tracta.

b) Feu un esquema de la xarxa recíproca i representeu-hi els vectors que la generen, la primera i la segona zona de Brillouin i els punts característics: Γ (centre de l'espai recíproc), X (centre d'una aresta, $\vec{k}_X = \vec{b}_1/2$) i M (vèrtex de la primera zona de Brillouin, $\vec{k}_M = (\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/3$).

c) En l'aproximació de xarxa buida:

i) Justifiqueu que la primera i la segona banda seran degenerades al llarg del camí de X a M i que la segona i la tercera ho seran al llarg del camí de Γ a M. Quina ha de ser la degeneració en el punt M?

ii) Trobeu quant val el moment de Fermi, k_F , compareu-lo amb k_X i k_M i digueu en quines bandes hi ha estats ocupats a $T = 0$.

iii) Representeu, en unitats d' $A \equiv (\hbar b)^2/2m^*$, la primera i la segona banda d'energia al llarg del camí M- Γ -X-M, tot situant-hi l'energia de Fermi.

d) En el model d'electrons feblement lligats, si les úniques components de Fourier no nul·les del potencial són $U_1 = U_{\pm 1,0} = U_{0,\pm 1} = -0.03A$ i $U_2 = U_{\pm 1,\pm 1} = -0.01A$, determineu el valor corregit de l'energia de la primera banda

i) en el punt X

ii) en el punt M

► **a)**

Per comprovar que els vectors indicats són els primitius de la xarxa recíproca podem usar la propietat $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \cdot \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} = \frac{a}{2} \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(\sqrt{3}\hat{x} \cdot \hat{x} - \hat{y} \cdot \hat{x}) = 2\pi \quad (\text{II.3.1})$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) = \frac{a}{2} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\sqrt{3}\hat{x} \cdot \hat{x} - \hat{y} \cdot \hat{x} + 3\hat{x} \cdot \hat{y} - \sqrt{3}\hat{y} \cdot \hat{y}) \quad (\text{II.3.2})$$

$$= 0 \quad (\text{II.3.3})$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = a\hat{y} \cdot \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} = a \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y} \cdot \hat{x} = 0 \quad (\text{II.3.4})$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = a\hat{y} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) = a \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\hat{y} \cdot \hat{x} + \sqrt{3}\hat{y} \cdot \hat{y}) = 2\pi . \quad (\text{II.3.5})$$

Els vectors indicats són efectivament els primitius de la xarxa recíproca, que és una hexagonal simple amb paràmetre $b = 4\pi/\sqrt{3}a$.

► **b)**

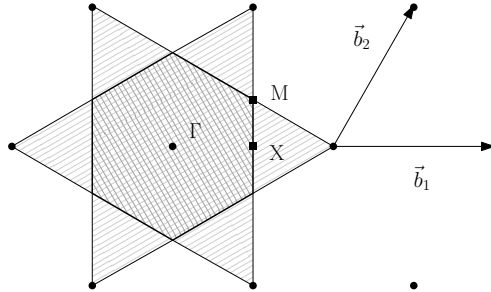


Figura II.3: Primera i segona zona de Brillouin (traçada fosc i clar, respectivament) d'una xarxa hexagonal simple, vectors primitius de la xarxa recíproca i punts característics Γ , X i M .

► **c.i)**

El punt Γ pertany únicament a la primera zona de Brillouin, per tant la primera banda en aquest punt tindrà degeneració 1. El punt X pertany a la primera i la segona zona de Brillouin: la primera banda tindrà degeneració 2. El punt M pertany a la primera, la segona i la tercera zona de Brillouin: la primera banda tindrà degeneració 3.

Per determinar la degeneració de les bandes al llarg d'un camí cal escriure l'expressió de l'energia en l'aproximació de xarxa buida

$$\varepsilon^{(0)}(h, k) = \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}|^2}{2m^*} . \quad (\text{II.3.6})$$

En aquest apartat no ens demana res sobre el camí ΓX , però en l'apartat c.iii) ho necessitem, així que també el calculem.

- camí ΓX

El vector d'ona al llarg d'aquest camí és $\vec{k} = (\eta/2)\vec{b}_1 = \eta(b/2)\hat{x}$, amb $0 \leq \eta \leq 1$. Un vector de la xarxa recíproca s'escriu $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$, així que

$$\vec{k} - \vec{G} = \eta \frac{b}{2} \hat{x} - \left(h b \hat{x} + k \frac{b}{2} (\hat{x} + \sqrt{3} \hat{y}) \right) = \frac{b}{2} \left((\eta - 2h - k) \hat{x} - k \sqrt{3} \hat{y} \right) \quad (\text{II.3.7})$$

$$\varepsilon_{\Gamma X}^{(0)}(h, k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{b^2}{4} \left((\eta - 2h - k)^2 + 3k^2 \right) . \quad (\text{II.3.8})$$

No hi ha un mètode sistemàtic per trobar els índex corresponents a cada una de les bandes... en general és recomenat començar pels conjunts $\{00\}$, $\{10\}$ i $\{11\}$. La primera banda correspon al (00) i la segona al (10) , ambdues amb degeneració 1.

- camí XM

El vector d'ona al llarg d'aquest camí és $\vec{k} = (b/2)\hat{x} + \nu(b/2\sqrt{3})\hat{y}$, amb $0 \leq \nu \leq 1$. Un vector de la xarxa recíproca s'escriu $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$, així que

$$\vec{k} - \vec{G} = \frac{b}{2} \left(\hat{x} + \frac{\nu}{\sqrt{3}}\hat{y} \right) - \left(hb\hat{x} + k\frac{b}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \right) \quad (\text{II.3.9})$$

$$= \frac{b}{2} \left((1 - 2h - k)\hat{x} + \sqrt{3} \left(\frac{\nu}{3} - k \right) \hat{y} \right) \quad (\text{II.3.10})$$

$$\varepsilon_{\text{XM}}^{(0)}(h, k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{b^2}{4} \left((1 - 2h - k)^2 + 3 \left(\frac{\nu}{3} - k \right)^2 \right) . \quad (\text{II.3.11})$$

La primera banda correspon al (00) i al (10) (amb degeneració 2) i la segona al (01) (amb degeneració 1)¹⁷.

- camí ΓM

El vector d'ona al llarg d'aquest camí és $\vec{k} = (\mu/3)(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) = \mu(b/2)\hat{x} + \mu(b/2\sqrt{3})\hat{y}$, amb $0 \leq \mu \leq 1$. Un vector de la xarxa recíproca s'escriu $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$, així que

$$\vec{k} - \vec{G} = \frac{b}{2} \left(\mu\hat{x} + \frac{\mu}{\sqrt{3}}\hat{y} \right) - \left(hb\hat{x} + k\frac{b}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \right) \quad (\text{II.3.12})$$

$$= \frac{b}{2} \left((\mu - 2h - k)\hat{x} + \sqrt{3} \left(\frac{\mu}{3} - k \right) \hat{y} \right) \quad (\text{II.3.13})$$

$$\varepsilon_{\Gamma\text{M}}^{(0)}(h, k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{b^2}{4} \left((\mu - 2h - k)^2 + 3 \left(\frac{\mu}{3} - k \right)^2 \right) . \quad (\text{II.3.14})$$

La primera banda correspon al (00) (amb degeneració 1), la segona al (10) i al (01) (amb degeneració 2) i la tercera al (1 $\bar{1}$) i al ($\bar{1}$ 1) (amb degeneració 2).

És fàcil comprovar que la primera banda té degeneració 1 en el punt Γ , degeneració 2 en el punt X i degeneració 3 en el punt M.

► c.ii)

El moment de Fermi en 2D és¹⁸ $k_F = \sqrt{2\pi n}$. La densitat d'electrons la calculem a partir de la cel·la primitiva, que té superfície $S = \sqrt{3}a^2/2$ i conté 2 electrons

$$n = \frac{2}{V_{\text{cp}}} = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} \rightarrow k_F = \sqrt{\frac{8\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{a}} \simeq 1.100 \text{ \AA}^{-1} . \quad (\text{II.3.15})$$

Calculem els límits de la primera zona de Brillouin

$$|\vec{k}_X| = \frac{b}{2} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{a} \simeq 1.047 \text{ \AA}^{-1} \quad (\text{II.3.16})$$

$$|\vec{k}_M| = \frac{b}{2} \sqrt{1^2 + (1/\sqrt{3})^2} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{a} \simeq 1.209 \text{ \AA}^{-1} . \quad (\text{II.3.17})$$

Ja que $|\vec{k}_X| < k_F < |\vec{k}_M|$, hi ha estats ocupats a la primera i segona zones de Brillouin. L'energia de Fermi és $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m^*$ i en unitats de $A \equiv \hbar^2 b^2 / 2m^*$

$$\varepsilon_F = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} A . \quad (\text{II.3.18})$$

¹⁷ L'enunciat està equivocat...

¹⁸ equació (II.1.3), pàgina 23

► **c.iii)**

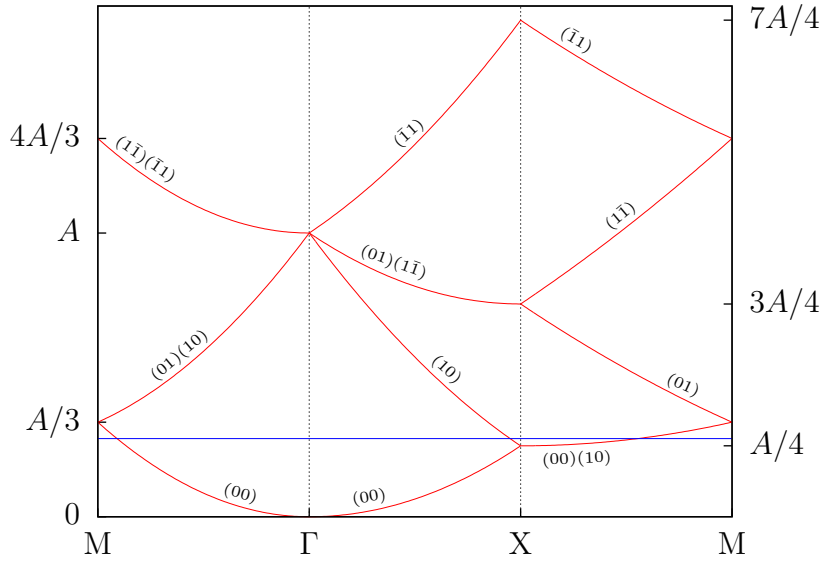


Figura II.4: Estructura de les primeres bandes (vermell) i nivell de Fermi (blau).

► **d.i)**

Per estudiar el trencament de la degeneració usem l'equació central

$$(\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)}) C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}''} U_{\vec{G}''-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}''} = 0 . \quad (\text{II.3.19})$$

En el punt X conflueixen els vectors (00) i (10). Construïm la taula de diferències $\vec{G}'' - \vec{G}$ (files menys columnes)

	00	10
00	00	$\bar{1}0$
10	10	00

i escrivim el sistema d'equacions corresponent

$$\Delta C_{00} + U_1 C_{10} = 0 \quad (\text{II.3.20})$$

$$\Delta C_{10} + U_1 C_{00} = 0 , \quad (\text{II.3.21})$$

on $\Delta = \varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)}$. Per a que tingui solució no trivial s'ha d'anul·lar el determinant dels coeficients

$$\begin{vmatrix} \Delta & U_1 \\ U_1 & \Delta \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \Delta = \pm U_1 \rightarrow \varepsilon_X^{(1)} = \varepsilon_X^{(0)} \pm 0.03A . \quad (\text{II.3.22})$$

De (II.3.11) tenim $\varepsilon_X^{(0)} = A/4$ i la primera banda correspon al valor més petit

$$\varepsilon_X^{(1)} = \frac{A}{4} - 0.03A = 0.22A . \quad (\text{II.3.23})$$

► **d.ii)**

En el punt M conflueixen tres vectors: (00), (01) i (10). Construïm la taula de diferències

	00	01	10
00	00	0 $\bar{1}$	$\bar{1}0$
01	01	00	$\bar{1}1$
10	10	1 $\bar{1}$	00

i escrivim el sistema d'equacions corresponent

$$\Delta C_{00} + U_1 C_{01} + U_1 C_{10} = 0 \quad (\text{II.3.24})$$

$$\Delta C_{01} + U_1 C_{00} + U_2 C_{10} = 0 \quad (\text{II.3.25})$$

$$\Delta C_{10} + U_1 C_{00} + U_2 C_{01} = 0 . \quad (\text{II.3.26})$$

Resolem el determinant dels coeficients, restant la segona fila a la tercera ($F3 = F3 - F2$) i sumant la tercera columna a la segona ($C2 = C2 + C3$)

$$\begin{vmatrix} \Delta & U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta & U_2 \\ U_1 & U_2 & \Delta \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} \Delta & U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta & U_2 \\ 0 & U_2 - \Delta & \Delta - U_2 \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} \Delta & 2U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta + U_2 & U_2 \\ 0 & 0 & \Delta - U_2 \end{vmatrix} = 0 . \quad (\text{II.3.27})$$

Desenvolupant l'última fila per menors

$$(\Delta - U_2) (\Delta(\Delta + U_2) - 2U_1^2) = 0 \quad (\text{II.3.28})$$

trobem les tres soluciones

$$\Delta_1 = U_2 = -0.01A \quad (\text{II.3.29})$$

$$\Delta_2 = \frac{-U_2 + \sqrt{U_2^2 + 8U_1^2}}{2} \simeq 0.04772A \quad (\text{II.3.30})$$

$$\Delta_3 = \frac{-U_2 - \sqrt{U_2^2 + 8U_1^2}}{2} \simeq -0.03772A . \quad (\text{II.3.31})$$

De (II.3.11) tenim $\varepsilon_M^{(0)} = A/3$ i la primera banda correspon al valor més petit

$$\varepsilon_M^{(1)} = \varepsilon_M^{(0)} - \Delta_2 \simeq 0.2856A . \quad (\text{II.3.32})$$

PROBLEMA II.4 En l'estructura de bandes d'un cristall amb xarxa fcc considerem la direcció [111] respecte la cel·la convencional cúbica, és a dir amb vector d'ona $\vec{k} = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\eta$, $0 \leq \eta \leq 1/2$ (vegeu la figura II.5).

- a) Demostreu que en l'aproximació de xarxa buida la tercera banda té degeneració tres i ve donada per

$$\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 [(\eta - h)^2 + (\eta - k)^2 + (\eta - l)^2] \quad (\text{II.4.1})$$

essent els tres vectors $\vec{G} = (2\pi/a)(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$, amb $(hkl) = (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1})$.

- b) Determineu en aquesta aproximació el valor de η que fa mínima l'energia i el valor de l'energia en el mínim.
- c) Es té ara un cristall en el que els àtoms es situen sobre els nusos d'una xarxa de Bravais fcc, de paràmetre $a = 2.70 \text{ \AA}$, els coeficients de Fourier del potencial del qual, per a $\vec{G} > 0$, vénen donats per

$$U_{\vec{G}} \equiv U_{(hkl)} = -\frac{1.92 \text{ eV}}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (\text{II.4.2})$$

essent $U_{(000)} = 0$. Determineu en aquest cas si la banda es desdoblarà, el valor de η que fa mínima l'energia i el valor de l'energia en el mínim.

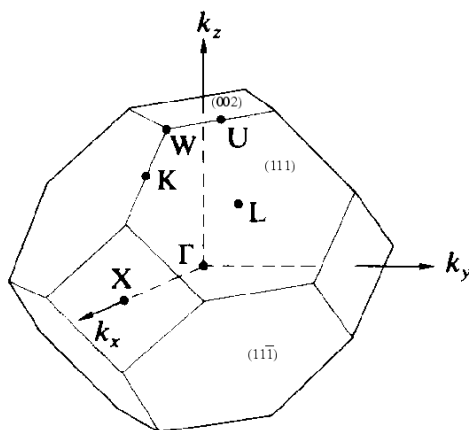


Figura II.5: Primera zona de Brillouin d'una xarxa fcc.

Costats cares hexagonals = costats cares quadrades = $\sqrt{2}\pi/a$.

Coordenades d'alguns punts significatius: $X = (2\pi/a)(1, 0, 0)$, $K = (2\pi/a)(3/4, 0, 3/4)$, $L = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$, $U = (2\pi/a)(1/4, 1/4, 1)$, $W = (2\pi/a)(1/2, 0, 1)$.

► **a)**

L'energia en l'aproximació de xarxa buida és

$$\varepsilon^{(0)}(h, k, l) = \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}|^2}{2m_e}, \quad (\text{II.4.3})$$

amb $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ un vector de la xarxa recíproca. Els vectors primitius de la xarxa recíproca d'una cúbica simple són

$$\vec{b}_1 = b\hat{x} \quad \vec{b}_2 = b\hat{y} \quad \vec{b}_3 = b\hat{z} , \quad (\text{II.4.4})$$

amb $b = 2\pi/a$. En la direcció ΓL tenim

$$\vec{k} - \vec{G} = \eta b(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) - b(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) = b((\eta - h)\hat{x} + (\eta - k)\hat{y} + (\eta - l)\hat{z}) \quad (\text{II.4.5})$$

i l'expressió de l'energia a ordre zero és

$$\varepsilon_{\Gamma\text{L}}^{(0)}(h, k, l) = \frac{\hbar^2 b^2}{2m_e} ((\eta - h)^2 + (\eta - k)^2 + (\eta - l)^2) \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{II.4.6})$$

Observem que hi ha invariança sota l'intercanvi dels índex; tot i que ens pot ajudar com a comprovació, no hi ha un mètode sistemàtic per determinar les bandes...

És molt important recordar que hi ha bandes inexistents, ja que usem els vectors primitius de la sc (extincions!). Fem algunes proves amb els primers conjunts de plans i trobem

h	k	l	$\varepsilon_{\Gamma\text{L}}^{(0)}$	$\varepsilon_{\Gamma}^{(0)}$	$\varepsilon_{\text{L}}^{(0)}$
0	0	0	$3A\eta^2$	0	$3A/4$
1	1	1	$3A(\eta - 1)^2$	$3A$	$3A/4$
-1	1	1	$A(2(\eta - 1)^2 + (\eta + 1)^2)$	$3A$	$11A/4$
1	-1	1	$A(2(\eta - 1)^2 + (\eta + 1)^2)$	$3A$	$11A/4$
1	1	-1	$A(2(\eta - 1)^2 + (\eta + 1)^2)$	$3A$	$11A/4$
1	-1	-1	$A((\eta - 1)^2 + 2(\eta + 1)^2)$	$3A$	$19A/4$
-1	1	-1	$A((\eta - 1)^2 + 2(\eta + 1)^2)$	$3A$	$19A/4$
-1	-1	1	$A((\eta - 1)^2 + 2(\eta + 1)^2)$	$3A$	$19A/4$
-1	-1	-1	$3A(\eta + 1)^2$	$3A$	$27A/4$

on $A = (\hbar b)^2/2m_e$. Comprovem que la tercera banda té degeneració 3 (al llarg del camí¹⁹) i correspon als vectors $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$ i $(\bar{1}11)$.

► **b)**

Per trobar el mínim de la tercera banda (B3) derivem i busquem el punt estacionari

$$\frac{d\varepsilon_{\Gamma\text{L},\text{B3}}^{(0)}}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} A (2(\eta - 1)^2 + (\eta + 1)^2) = A(6\eta - 2) \quad (\text{II.4.7})$$

$$\left. \frac{d\varepsilon_{\Gamma\text{L},\text{B3}}^{(0)}}{d\eta} \right|_{\eta=\eta^*} = 0 \rightarrow A(6\eta^* - 2) = 0 \rightarrow \eta^* = \frac{1}{3} . \quad (\text{II.4.8})$$

Llavors l'energia mínima en aquesta banda és

$$\varepsilon_{\Gamma\text{L},\text{B3}}^{*(0)} = A \left(2 \left(\frac{1}{3} - 1 \right)^2 + \left(\frac{1}{3} + 1 \right)^2 \right) = \frac{8}{3} A . \quad (\text{II.4.9})$$

¹⁹ En les fronteres (punts Γ i L) la degeneració és major.

► **c)**

Calculem la correcció de la tercera banda, lluny de les fronteres, usant l'equació central

$$\Delta C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}''} U_{\vec{G}''-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}''} = 0 , \quad (\text{II.4.10})$$

on $\Delta = \varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)}$. Construïm la taula de diferències $\vec{G}'' - \vec{G}$ (files menys columnes), amb els vectors involucrats $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$ i $(\bar{1}\bar{1}1)$.

	111	111	111
11 $\bar{1}$	000	02 $\bar{2}$	20 $\bar{2}$
1 $\bar{1}$ 1	0 $\bar{2}$ 2	000	2 $\bar{2}$ 0
$\bar{1}$ 11	$\bar{2}$ 02	$\bar{2}$ 20	000

Els coeficients no nuls són tots iguals i valen $U_1 = -1.92/64 = -0.03$ eV. Escrivim el sistema d'equacions

$$\Delta C_{11\bar{1}} + U_1 C_{1\bar{1}1} + U_1 C_{\bar{1}11} = 0 \quad (\text{II.4.11})$$

$$\Delta C_{1\bar{1}1} + U_1 C_{11\bar{1}} + U_1 C_{\bar{1}11} = 0 \quad (\text{II.4.12})$$

$$\Delta C_{\bar{1}11} + U_1 C_{11\bar{1}} + U_1 C_{1\bar{1}1} = 0 . \quad (\text{II.4.13})$$

Per a que tingui solució no trivial cal que s'anul·li el determinant dels coeficients

$$\begin{vmatrix} \Delta & U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta & U_1 \\ U_1 & U_1 & \Delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta & U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta & U_1 \\ 0 & U_1 - \Delta & \Delta - U_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta & 2U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta + U_1 & U_1 \\ 0 & 0 & \Delta - U_1 \end{vmatrix} = 0 , \quad (\text{II.4.14})$$

que hem transformat restant la segona fila a la tercera ($F3 = F3 - F2$) i sumant la tercera columna a la segona ($C2 = C2 + C3$). Desenvolupament l'última fila per menors

$$(\Delta - U_1) (\Delta(\Delta + U_1) - 2U_1^2) = 0 , \quad (\text{II.4.15})$$

que té tres solucions

$$\Delta_1 = U_1 \quad (\text{II.4.16})$$

$$\Delta_2 = U_1 \quad (\text{II.4.17})$$

$$\Delta_3 = -2U_1 . \quad (\text{II.4.18})$$

Veiem que la banda es desdobra en dues, mantenint-se parcialment la degeneració. Com que $U_1 < 0$, el mínim de la tercera banda a primer ordre és

$$\varepsilon_{\text{FL},B3}^{*(1)} = \varepsilon_{\text{FL},B3}^{*(0)} - \Delta_3 , \quad (\text{II.4.19})$$

i si calculem el valor numèric d' $A \simeq 20.63$ eV

$$\varepsilon_{\text{FL},B3}^{*(0)} \simeq 55.02 \text{ eV} \rightarrow \varepsilon_{\text{FL},B3}^{*(1)} \simeq 54.96 \text{ eV} . \quad (\text{II.4.20})$$

Tot i que és poc probable, existeix la possibilitat que en les fronteres la correcció a primer ordre resulti en una energia més petita que la calculada.

PROBLEMA II.5 A temperatures baixes, l'estructura de bandes d'un sòlid cristal·lí de xarxa bcc, amb paràmetre de xarxa cúbica convencional $a = 4.23 \text{ \AA}$ i un electró de valència per cel·la primitiva, pot aproximar-se mitjançant un model d'electrons feblement lligats (vegeu la primera zona de Brillouin d'una xarxa bcc a la figura II.6). Sabent que l'amplada de la banda en la direcció $[110]$, referida a la cel·la convencional cúbica, és $\Delta = 3.42 \text{ eV}$ i que la massa efectiva dels electrons prop del fons d'aquesta banda és $m^* = 1.22 m_e$:

- Calculeu el coeficient de Fourier del desenvolupament del potencial corresponent al vector de la xarxa recíproca $\vec{G} = (2\pi/a)(1, 1, 0)$.
- Obtingueu l'energia en el mínim de la segona banda en el model d'electrons feblement lligats.
- En l'aproximació de xarxa buida, determineu:
 - El vector d'ona de Fermi k_F . Quant val la relació k_F/k_N , on $\vec{k}_N = \vec{G}/2$?
 - L'energia de Fermi i compareu-la amb l'energia en el mínim de la segona banda obtinguda en l'apartat anterior.
- Dels resultats dels apartats anteriors:
 - Digueu si hi ha estats ocupats a la segona banda.
 - Deduïu com és la superfície de Fermi del material i justifiqueu la seva forma en el model d'electrons feblement lligats.

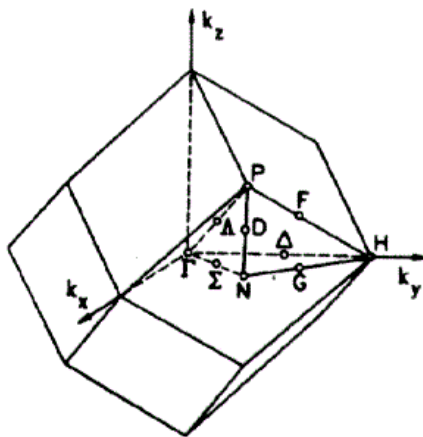


Figura II.6: Primera zona de Brillouin d'una xarxa bcc.
 Costats cares $= \sqrt{11}\pi/2a$. Coordenades d'alguns punts significatius:
 $H = (2\pi/a)(0, 1, 0)$, $N = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 0)$, $P = (2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4)$.

► **a)**

Ens donen l'amplada de la primera banda, i.e. l'energia (a primer ordre) en el límit de la primera zona de Brillouin en la direcció $[110]$ (punt N). Primer calcularem l'energia en l'aproximació a ordre zero i després aplicarem el model d'electrons quasillius per determinar la correcció.

Tenim el vector d'ona $\vec{k} = \eta(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$, on $0 \leq \eta \leq 1/2$ i \vec{b}_1 i \vec{b}_2 vectors primitius de la xarxa recíproca de la sc.

$$\vec{k} - \vec{G} = \eta b(\hat{x} + \hat{y}) - (h\vec{b}_1 + h\vec{b}_2 + h\vec{b}_3) = b((\eta - h)\hat{x} + (\eta - k)\hat{y} - l\hat{z}) \quad (\text{II.5.1})$$

$$\varepsilon_{\Gamma N}^{(0)}(h, k, l) = \frac{\hbar^2 b^2}{2m^*} ((\eta - h)^2 + (\eta - k)^2 + l^2) , \quad (\text{II.5.2})$$

on $b = 2\pi/a$. Recordant que hi ha bandes inexistents (extincions!), trobem que en el punt N conflueixen les bandes (000) i (110), i.e. té degeneració dos²⁰. L'energia a ordre zero en el punt N és $\varepsilon_N^{(0)} = A/2$, on $A = (\hbar b)^2/2m^*$.

Suposant que el coeficient de Fourier del potencial associat al vector (000) és nul obtenim el sistema d'equacions habitual

$$\Delta\varepsilon C_{000} + U_1 C_{110} = 0 \quad (\text{II.5.3})$$

$$\Delta\varepsilon C_{110} + U_1 C_{000} = 0 , \quad (\text{II.5.4})$$

que té solucions $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_N^{(0)} - \varepsilon_N^{(1)} = \pm U_1$, on U_1 és el coeficient de Fourier del potencial associat als vectors (110) i ($\bar{1}\bar{1}0$). Per tant

$$\varepsilon_N^{(1)} = \varepsilon_N^{(0)} \pm U_1 , \quad (\text{II.5.5})$$

i ens quedem amb l'energia més petita, que correspon a la primera banda. Calculem el valor numèric d' $A \simeq 6.890$ eV i obtenim

$$\Delta = \varepsilon_{N, B1}^{(1)} = \varepsilon_N^{(0)} - U_1 \rightarrow U_1 = \varepsilon_N^{(0)} - \Delta = \frac{A}{2} - 3.42 \simeq 0.02518 \text{ eV} . \quad (\text{II.5.6})$$

► **b)**

La segona banda correspon al vector (110) i té energia a ordre zero $\varepsilon_{\Gamma N, B2}^{(0)} = 2A(\eta - 1)^2$ que té el mínim en $\eta = 1/2$. No obstant, en aquest extrem (punt N) l'energia es corregeix amb l'efecte del potencial i tenim

$$\varepsilon_{B2}^{*(1)} = \varepsilon_N^{(0)} + U_1 \simeq 3.470 \text{ eV} . \quad (\text{II.5.7})$$

► **c.i)**

En 3D el volum de Fermi és una esfera de radi k_F i el nombre d'electrons és

$$N_e = g_s \cdot \frac{L^3}{8\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 , \quad (\text{II.5.8})$$

i si ho relacionem amb la densitat electrònica ($L^3 = V$ i $g_s = 2$)

$$n = \frac{N_e}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \rightarrow k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} . \quad (\text{II.5.9})$$

El volum de la cel·la primitiva d'una bcc és la meitat del volum de la cel·la convencional, $V_{cp} = a^3/2$. Havent-hi un sol electró per cel·la primitiva

$$n = \frac{1}{a^3/2} \rightarrow k_F = \frac{\sqrt[3]{6\pi^2}}{a} \simeq 0.9215 \text{ \AA}^{-1} . \quad (\text{II.5.10})$$

²⁰ Al llarg del camí ΓN , però, ambdues bandes tenen degeneració 1.

El vector $\vec{k}_N = (b/2)(\hat{x} + \hat{y})$ té mòdul $|\vec{k}_N| = b/\sqrt{2}$ i tenim

$$\frac{k_F}{k_N} = \frac{\sqrt[3]{6\pi^2}}{a} \frac{a}{\sqrt{2}\pi} \simeq 0.8773 \rightarrow k_F < k_N . \quad (\text{II.5.11})$$

► **c.ii)**

L'energia de Fermi és

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 b^2}{2m^*} \frac{k_F^2}{b^2} = A \left(\frac{\sqrt[3]{6\pi^2}}{2\pi} \right)^2 \simeq 2.652 \text{ eV} < \varepsilon_{B2}^{*(1)} . \quad (\text{II.5.12})$$

► **d.i)**

Només hi ha estats ocupats a la primera banda.

► **d.ii)**

A priori és una esfera continguda completament dins la primera zona de Brillouin. La frontera més propera és el punt N i hi està relativament a prop; en aquestes direccions es deformarà lleugerament.

Així doncs, la superfície de Fermi és una esfera amb 12 “bonys” en les direccions $\{110\}$.

PROBLEMA II.6 L'alumini té una estructura cristal·lina fcc, de paràmetre de xarxa $a = 4.05 \text{ \AA}$ i base monoatòmica. La seva estructura de bandes s'ajusta a un model d'electrons feblement lligats, amb una energia d'ordre zero $\varepsilon^{(0)} = \hbar^2 k^2 / 2m$, amb $m = 1.716m_e$ i coeficients de Fourier del potencial de la forma $U_1 = U_{(\pm 1, \pm 1, \pm 1)} = 0.40 \text{ eV}$ i $U_2 = U_{(\pm 2, 0, 0)} = U_{(0, \pm 2, 0)} = U_{(0, 0, \pm 2)} = 0.75 \text{ eV}$, essent nul·les totes les altres components.

a) En el model de xarxa buida:

- i) Determineu l'expressió de les tres bandes de menor energia en la direcció ΓK (vegeu la figura II.5, pàgina 33).
- ii) Comproveu que la segona banda en la direcció ΓK té degeneració 2, excepte en els punts Γ i K , en què la degeneració és 8 i 3, respectivament.
- iii) Quant val l'energia en el punt K en aquest nivell d'aproximació?

b) Si ara incloem la interacció amb el potencial, calculeu com es trenca la degeneració en aquest punt.

► **a.i)**

El vector d'ona en la direcció ΓK és $\vec{k} = \eta b(\hat{x} + \hat{z})$, amb $b = 2\pi/a$ i $0 \leq \eta \leq 3/4$. Amb un vector de la xarxa recíproca $\vec{G} = b(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$ tenim

$$\vec{k} - \vec{G} = b((\eta - h)\hat{x} - k\hat{y} + (\eta - l)\hat{z}) \quad (\text{II.6.1})$$

$$\varepsilon_{\Gamma K}^{(0)}(h, k, l) = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} ((\eta - h)^2 + k^2 + (\eta - l)^2) \quad (\text{II.6.2})$$

Recordant que hi ha direccions amb extincions (estem treballant amb els vectors primitius de la cúbica simple), trobem les bandes

h	k	l	$\varepsilon_{\Gamma K}^{(0)}$	$\varepsilon_{\Gamma}^{(0)}$	$\varepsilon_K^{(0)}$
0	0	0	$2A\eta^2$	0	$9A/8$
1	± 1	1	$A(2(\eta - 1)^2 + 1)$	$3A$	$9A/8$
1	± 1	-1	$A((\eta - 1)^2 + (\eta + 1)^2 + 1)$	$3A$	$33A/8$
-1	± 1	1	$A((\eta - 1)^2 + (\eta + 1)^2 + 1)$	$3A$	$33A/8$
-1	± 1	-1	$A(2(\eta + 1)^2 + 1)$	$3A$	$57A/8$

on $A = (\hbar b)^2 / 2m$.

► **a.ii)**

De la taula de l'apartat anterior veiem que la segona banda té degeneració 2, corresponent als vectors (111) i $(1\bar{1}1)$. L'extrem Γ d'aquesta banda coincideix amb sis altres vectors $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$ i $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, donant una degeneració total de 8. L'extrem K d'aquesta banda coincideix amb la primera banda, el vector (000) , i té degeneració total 3 (cosa que no sorprèn ja que el punt K pertany a la primera, la segona i la tercera zona de Brillouin).

► **a.iii)**

Amb $A \simeq 5.344$ eV, l'energia a ordre zero en el punt K val

$$\varepsilon_K^{(0)} = \frac{9}{8}A \simeq 6.012 \text{ eV} . \quad (\text{II.6.3})$$

► **b)**

Apliquem l'equació central per estudiar l'efecte del potencial cristal·lí en el punt K. Els vectors involucrats són (000), (111) i ($\bar{1}\bar{1}$ 1). Construïm la taula de diferències $\vec{G}'' - \vec{G}$ (files menys columnes)

	000	111	$\bar{1}\bar{1}$ 1
000	000	$\bar{1}\bar{1}$ 1	$\bar{1}\bar{1}$ 1
111	111	000	020
$\bar{1}\bar{1}$ 1	$\bar{1}\bar{1}$ 1	0 $\bar{2}$ 0	000

i escrivim el sistema d'equacions

$$\Delta C_{000} + U_1 C_{111} + U_1 C_{\bar{1}\bar{1}1} = 0 \quad (\text{II.6.4})$$

$$\Delta C_{111} + U_1 C_{000} + U_2 C_{\bar{1}\bar{1}1} = 0 \quad (\text{II.6.5})$$

$$\Delta C_{\bar{1}\bar{1}1} + U_1 C_{000} + U_2 C_{111} = 0 \quad (\text{II.6.6})$$

on $\Delta = \varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)}$. Per a que tingui solució no trivial cal que s'anul·li el determinant dels coeficients

$$\begin{vmatrix} \Delta & U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta & U_2 \\ U_1 & U_2 & \Delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta & U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta & U_2 \\ 0 & U_2 - \Delta & \Delta - U_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta & 2U_1 & U_1 \\ U_1 & \Delta + U_2 & U_2 \\ 0 & 0 & \Delta - U_2 \end{vmatrix} = 0 , \quad (\text{II.6.7})$$

que hem transformat restant la segona fila a la tercera ($F3 = F3 - F2$) i sumant la tercera columna a la segona ($C2 = C2 + C3$). Desenvolupant l'última fila per menors

$$(\Delta - U_2) (\Delta(\Delta + U_2) - 2U_1^2) = 0 , \quad (\text{II.6.8})$$

que té tres solucions

$$\Delta_1 = U_2 = 0.75 \text{ eV} \quad (\text{II.6.9})$$

$$\Delta_2 = \frac{-U_2 + \sqrt{U_2^2 + 8U_1^2}}{2} \simeq 0.3037 \text{ eV} \quad (\text{II.6.10})$$

$$\Delta_3 = \frac{-U_2 - \sqrt{U_2^2 + 8U_1^2}}{2} \simeq -1.054 \text{ eV} . \quad (\text{II.6.11})$$

Observem que la degeneració es trenca completament i obtenim les energies

$$\varepsilon_{K, B1}^{(1)} = \varepsilon_K^{(0)} - \Delta_1 \simeq 5.262 \text{ eV} \quad (\text{II.6.12})$$

$$\varepsilon_{K, B2}^{(1)} = \varepsilon_K^{(0)} - \Delta_2 \simeq 5.708 \text{ eV} \quad (\text{II.6.13})$$

$$\varepsilon_{K, B3}^{(1)} = \varepsilon_K^{(0)} - \Delta_3 \simeq 7.066 \text{ eV} . \quad (\text{II.6.14})$$

PROBLEMA II.7 Considereu un cristall d'estructura fcc, de paràmetre de xarxa $a = 4.5 \text{ \AA}$ i base monoatòmica d'àtoms divalents.

- Determineu el radi, k_E , de l'esfera que té el mateix volum que la primera zona de Brillouin (vegeu la figura II.5, pàgina 33).
 - Calculeu l'energia dels electrons amb $|\vec{k}| = k_E$ en el model de xarxa buida.
 - A què correspon aquesta energia? Justifiqueu la vostra resposta.
 - Compareu el radi d'aquesta esfera amb les distàncies ΓX i ΓL de la zona de Brillouin. Està aquesta esfera continguda en la primera zona de Brillouin?
 - Trobeu les energies corresponents al màxim de la primera banda i els mínims de la segona i la tercera i compareu-les amb $E(k_E)$.
 - D'acord amb els resultats anteriors, en quines bandes hi haurà estats ocupats?
-

► **a)**

La primera zona de Brillouin d'una xarxa fcc és idèntica a la cel·la de Wigner-Seitz de la xarxa directa d'una bcc, amb paràmetre $b = 4\pi/a$. El volum de la cel·la primitiva d'una bcc és la meitat del volum de la cel·la convencional, per tant

$$V_{\text{1ZB, fcc}} = \frac{b^3}{2} = \frac{32\pi^3}{a^3} . \quad (\text{II.7.1})$$

L'esfera que té aquest mateix volum té radi

$$\frac{4\pi}{3} k_E^3 = \frac{32\pi^3}{a^3} \rightarrow k_E = \frac{2\sqrt[3]{3\pi^2}}{a} \simeq 1.375 \text{ \AA}^{-1} . \quad (\text{II.7.2})$$

► **b)**

En el model de xarxa buida l'energia és

$$\varepsilon^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \rightarrow \varepsilon_E^{(0)} = \frac{2\hbar^2}{m_e a^2} (3\pi^2)^{2/3} \simeq 7.203 \text{ eV} . \quad (\text{II.7.3})$$

► **c)**

En 3D el moment de Fermi ve donat per²¹ $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$. El volum de la cel·la primitiva d'una fcc és un quart del volum de la cel·la convencional, i amb 2 electrons de valència

$$n = \frac{2}{a^3/4} = \frac{8}{a^3} \rightarrow k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 8/a^3} = k_E . \quad (\text{II.7.4})$$

L'energia de Fermi coincideix amb $\varepsilon_E^{(0)}$.

²¹ equació (II.5.9), pàgina 37

► **d)**

Calculem

$$|\vec{k}_X| = \frac{2\pi}{a} \simeq 1.396 \text{ \AA}^{-1} \quad (\text{II.7.5})$$

$$|\vec{k}_L| = \frac{2\pi}{a} \frac{\sqrt{3}}{2} \simeq 1.209 \text{ \AA}^{-1} \quad (\text{II.7.6})$$

Observem que $|\vec{k}_L| < k_E < |\vec{k}_X|$ i concloem que l'esfera de Fermi no està continguda completament dins la primera zona de Brillouin.

► **e)**

El mínim de la segona banda es troba en el centre d'un dels plans que limiten la primera zona de Brillouin. Tenim candidats els punts X i L, ja hem vist que el mòdul del vector en L és més petit i per tant l'energia també ho serà. És a dir, el mínim de la segona banda val

$$\varepsilon_{B2}^{*(0)} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_L|^2}{2m_e} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m_e a^2} \simeq 5.571 \text{ eV} . \quad (\text{II.7.7})$$

El mínim de la tercera banda es troba en el centre d'una aresta de la primera zona de Brillouin (U i K), que es troben a una distància

$$|\vec{k}_U| = \frac{2\pi}{a} \frac{3\sqrt{2}}{4} \simeq 1.481 \text{ \AA}^{-1} , \quad (\text{II.7.8})$$

i el mínim de la tercera banda val

$$\varepsilon_{B3}^{*(0)} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_U|^2}{2m_e} = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m_e a^2} \simeq 8.356 \text{ eV} . \quad (\text{II.7.9})$$

El màxim de la primera banda es troba en un vèrtex de la primera zona de Brillouin (W), que es troba a una distància

$$|\vec{k}_W| = \frac{2\pi}{a} \frac{\sqrt{5}}{2} \simeq 1.561 \text{ \AA}^{-1} , \quad (\text{II.7.10})$$

i el màxim de la primera banda val

$$\varepsilon_{B1}^{*(0)} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_W|^2}{2m_e} = \frac{5}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m_e a^2} \simeq 9.285 \text{ eV} . \quad (\text{II.7.11})$$

► **f)**

Observem que $\varepsilon_{B2}^{*(0)} < \varepsilon_F < \varepsilon_{B3}^{*(0)}$, i.e. hi ha estats ocupats a la primera i a la segona banda (ambdues parcialment ocupades).

PROBLEMA II.8 Donada una cadena lineal monoatòmica, de constant de xarxa a , calculeu:

- a) La banda s en l'aproximació d'electrons fortament lligats, tot suposant solapament de les funcions d'ona només entre primers veïns.
 - b) L'energia de Fermi, si cada àtom aporta un sol electró de conducció.
 - c) La densitat d'estats $D(\varepsilon)$.
 - d) Dibueixeu la banda d'energia i la densitat d'estats en funció de l'energia i justifiqueu les divergències observades en $D(\varepsilon)$.
-

► **a)**

En l'aproximació d'electrons fortament lligats, l'energia monoparticular ve donada per

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 - \alpha - \sum_n \gamma_n \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_n) , \quad (\text{II.8.1})$$

on \mathcal{E}_0 , α i γ_n són paràmetres energètics, $\vec{k} = k\hat{x}$ i la suma s'extén sobre tots els primers veïns.

En un sòlid unidimensional de constant a hi ha dos primers veïns, situats a

$$\vec{\rho}_1 = a\hat{x} \quad \vec{\rho}_2 = -a\hat{x} = -\vec{\rho}_1 . \quad (\text{II.8.2})$$

Desenvolupant l'expressió per l'energia

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 - \alpha - \gamma \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2} \right) = \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma \left(\frac{e^{-ka} + e^{ka}}{2} \right) \quad (\text{II.8.3})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma \cos(ak) , \quad (\text{II.8.4})$$

on hem suposat que la interacció amb els dos veïns és la mateixa (ja que es troben a la mateixa distància) i hem usat $\cos(\theta) = (e^{i\theta} + e^{-i\theta})/2$.

► **b)**

En 1D, el volum de Fermi és un segment de longitud $2k_F$ i el nombre d'electrons és

$$N_e = g_s \cdot \frac{L}{2\pi} \cdot 2k_F \rightarrow k_F = \frac{n\pi}{2} , \quad (\text{II.8.5})$$

on $n = N_e/L$.

El volum de la cel·la primitiva és a i hi ha un electró per cel·la primitiva, per tant $n = 1/a \rightarrow k_F = \pi/2a$ i

$$\varepsilon_F = \varepsilon(k_F) = \mathcal{E}_0 - \alpha . \quad (\text{II.8.6})$$

► **c)**

De (II.8.5) obtenim el nombre d'electrons amb moment menor o igual a k , $N = 2Lk/\pi$. Per calcular la densitat d'estats en energia usem la regla de la cadena

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dk} \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right|, \quad (\text{II.8.7})$$

on usem el valor absolut ja que la densitat d'estats és sempre positiva.

Calculem

$$\frac{dN}{dk} = \frac{2L}{\pi} \quad (\text{II.8.8})$$

i de (II.8.4)

$$\frac{d\varepsilon}{dk} = 2\gamma a \sin(ak) \rightarrow \frac{dN}{dk} \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{|2\gamma a \sin(ak)|}. \quad (\text{II.8.9})$$

Per deixar-ho en funció de l'energia usem $|\sin(y)| = \sqrt{1 - \cos^2(y)}$ i aïllem el cosinus de (II.8.4)

$$\cos(ka) = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{2\gamma} \rightarrow D(\varepsilon) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{(2\gamma)^2 - (\varepsilon_F - \varepsilon)^2}}, \quad (\text{II.8.10})$$

on hem usat $\varepsilon_F = \mathcal{E}_0 - \alpha$.

► **d)**

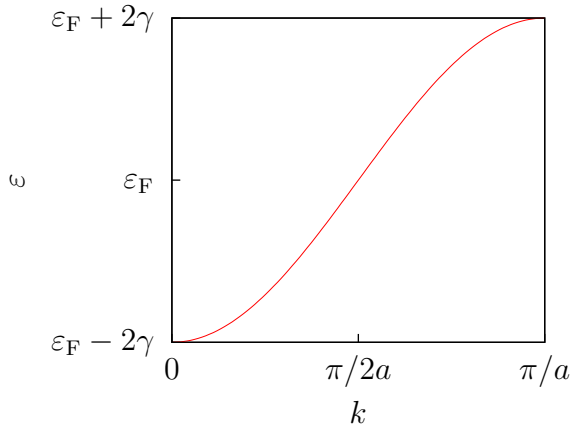


Figura II.7: Banda d'energia.

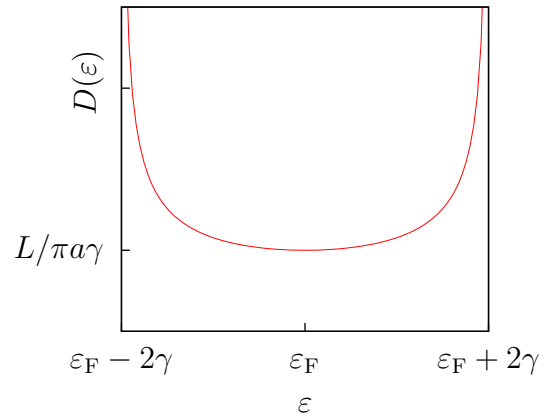


Figura II.8: Densitat d'estats en energia.

PROBLEMA II.9 Tot utilitzant el model LCAO per a la banda s d'una xarxa de Bravais bidimensional quadrada:

- Determineu la forma de la banda d'energia corresponent.
 - Determineu la forma general de les corbes isoenergètiques.
 - Preciseu-la prop del centre, al voltant dels vèrtexs i dels centres de les fronteres de la primera zona de Brillouin.
-

► **a)**

Si el paràmetre de xarxa és a , els quatre primers veïns es troben a

$$\vec{\rho}_1 = a\hat{x} \qquad \vec{\rho}_3 = -a\hat{x} = -\vec{\rho}_1 \qquad (\text{II.9.1})$$

$$\vec{\rho}_2 = a\hat{y} \qquad \vec{\rho}_4 = -a\hat{y} = -\vec{\rho}_2 \quad . \qquad (\text{II.9.2})$$

Amb $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y}$ l'energia en l'aproximació d'electrons fortament lligats és

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 - \alpha - \gamma \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_3} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_4} \right) \qquad (\text{II.9.3})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma \left(\frac{e^{-ik_x a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_x a} + e^{ik_y a}}{2} \right) \qquad (\text{II.9.4})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \quad . \qquad (\text{II.9.5})$$

► **b)**

La primera zona de Brillouin és un quadrat d'aresta $2\pi/a$ (figura II.9). Els punts característics són el centre Γ , els vèrtex M i els centres de les arestes X, amb coordenades

$$\vec{k}_\Gamma = \vec{0} \qquad \vec{k}_M = \frac{\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \qquad \vec{k}_X = \frac{\pi}{a}\hat{x} \quad . \qquad (\text{II.9.6})$$

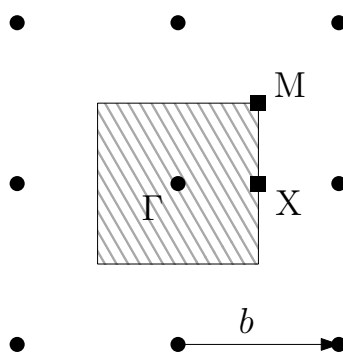


Figura II.9: Primera zona de Brillouin d'una xarxa quadrada.

Les corbes isoenergètiques són aquelles que tenen energia constant. Veurem que a prop de Γ i M són circumferències que es converteixen en hipèrboles a mesura que s'apropen als punts X (figura II.10).

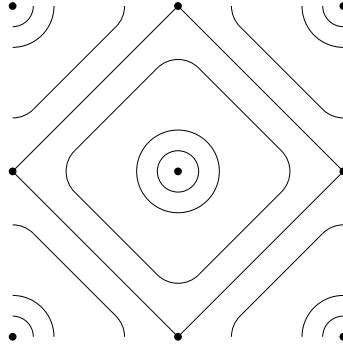


Figura II.10: Esquema de les corbes isoenergètiques de la primera zona de Brillouin d'una xarxa quadrada.

Fem els càlculs analítics, suposant un entorn petit al voltant dels punts característics, i.e. $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\delta}$ amb $|\vec{\delta}| \ll 1$.

- A prop de Γ

$$\vec{k} = \delta_x \hat{x} + \delta_y \hat{y} \rightarrow \varepsilon = \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma (\cos(\delta_x a) + \cos(\delta_y a)) . \quad (\text{II.9.7})$$

Amb $\delta_x, \delta_y \ll 1$ desenvolupem en Taylor el cosinus, $\cos(\theta) \approx 1 - \theta^2/2$, i obtenim

$$\varepsilon \approx \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma \left(1 - \frac{(\delta_x a)^2}{2} + 1 - \frac{(\delta_y a)^2}{2} \right) = \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma + \gamma a^2 (\delta_x^2 + \delta_y^2) \quad (\text{II.9.8})$$

$$\delta_x^2 + \delta_y^2 \approx \frac{\varepsilon - \mathcal{E}_0 + \alpha + 4\gamma}{\gamma a^2} = \text{cte} . \quad (\text{II.9.9})$$

Identifiquem les corbes isoenergètiques com a circumferències de radi

$$R_\Gamma \approx \sqrt{\frac{\varepsilon - \mathcal{E}_0 + \alpha + 4\gamma}{\gamma a^2}} . \quad (\text{II.9.10})$$

- A prop de M

$$\vec{k} = \left(\frac{\pi}{a} - \delta_x \right) \hat{x} + \left(\frac{\pi}{a} - \delta_y \right) \hat{y} \rightarrow \varepsilon = \mathcal{E}_0 - \alpha + 2\gamma (\cos(\delta_x a) + \cos(\delta_y a)) , \quad (\text{II.9.11})$$

on restem $\vec{\delta}$ per situar-nos en la primera zona de Brillouin i hem usat la identitat trigonomètrica $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$. Aproximem el cosinus per Taylor i obtenim

$$\varepsilon \approx \mathcal{E}_0 - \alpha + 2\gamma \left(1 - \frac{(\delta_x a)^2}{2} + 1 - \frac{(\delta_y a)^2}{2} \right) = \mathcal{E}_0 - \alpha + 4\gamma - \gamma a^2 (\delta_x^2 + \delta_y^2) \quad (\text{II.9.12})$$

$$\delta_x^2 + \delta_y^2 \approx \frac{\mathcal{E}_0 - \alpha + 4\gamma - \varepsilon}{\gamma a^2} = \text{cte} . \quad (\text{II.9.13})$$

Identifiquem les corbes isoenergètiques com a circumferències de radi

$$R_M \approx \sqrt{\frac{\mathcal{E}_0 - \alpha + 4\gamma - \varepsilon}{\gamma a^2}} . \quad (\text{II.9.14})$$

- A prop de X

$$\vec{k} = \left(\frac{\pi}{a} - \delta_x \right) \hat{x} + \delta_y \hat{y} \rightarrow \varepsilon = \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma (\cos(\delta_y a) - \cos(\delta_x a)) , \quad (\text{II.9.15})$$

on hem restat δ_x per situar-nos en la primera zona de Brillouin (δ_y pot ser positiu o negatiu). Desenvolupant els cosinus en Taylor obtenim

$$\varepsilon \approx \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma \left(1 - \frac{(\delta_y a)^2}{2} - 1 + \frac{(\delta_x a)^2}{2} \right) = \mathcal{E}_0 - \alpha - \gamma a^2 (\delta_x^2 - \delta_y^2) \quad (\text{II.9.16})$$

$$\delta_x^2 - \delta_y^2 \approx \frac{\mathcal{E}_0 - \alpha - \varepsilon}{\gamma a^2} . \quad (\text{II.9.17})$$

Identifiquem les corbes isoenergètiques com a hipèrboles de radi hiperbòlic

$$R_X \approx \sqrt{\frac{\mathcal{E}_0 - \alpha - \varepsilon}{\gamma a^2}} . \quad (\text{II.9.18})$$

El cas límit correspon a les rectes que uneixen els punts X, amb $\delta_x = \pm \delta_y$; en aquests casos $R_X = 0$.

► c)

Calculem la banda d'energia al llarg del camí característic M- Γ -X-M.

- camí ΓX

Amb el vector d'ona $\vec{k} = \eta(\pi/a)\hat{x}$, amb $0 \leq \eta \leq 1$, l'expressió de la banda s és

$$\varepsilon_{\Gamma X} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma (\cos(\eta\pi) + \cos(0)) \quad (\text{II.9.19})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma(1 + \cos(\eta\pi)) , \quad (\text{II.9.20})$$

que en els extrems val $\varepsilon_{\Gamma} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma$ i $\varepsilon_X = \mathcal{E}_0 - \alpha$.

- camí XM

Amb el vector d'ona $\vec{k} = (\pi/a)\hat{x} + \mu(\pi/a)\hat{y}$, amb $0 \leq \mu \leq 1$, l'expressió de la banda s és

$$\varepsilon_{XM} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma (\cos(\pi) + \cos(\mu\pi)) \quad (\text{II.9.21})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma(\cos(\mu\pi) - 1) , \quad (\text{II.9.22})$$

que en els extrems val $\varepsilon_X = \mathcal{E}_0 - \alpha$ i $\varepsilon_M = \mathcal{E}_0 - \alpha + 4\gamma$.

- camí M Γ

Amb el vector d'ona $\vec{k} = (1-\nu)(\pi/a)(\hat{x} + \hat{y})$, amb $0 \leq \nu \leq 1$ l'expressió de la banda s és

$$\varepsilon_{M\Gamma} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma (\cos((1-\nu)\pi) + \cos((1-\nu)\pi)) \quad (\text{II.9.23})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma \cos((1-\nu)\pi) , \quad (\text{II.9.24})$$

que en els extrems val $\varepsilon_M = \mathcal{E}_0 - \alpha + 4\gamma$ i $\varepsilon_{\Gamma} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma$.

D'aquestes expressions comprovem que en les rectes que uneixen els punts X

$$\varepsilon_X = \varepsilon_{M\Gamma}(\nu = 1/2) = \mathcal{E}_0 - \alpha \rightarrow R_X = 0 . \quad (\text{II.9.25})$$

Suposant un electró per cel·la primitiva tenim el moment de Fermi²²

$$k_F^{(1)} = \sqrt{2\pi n} = \frac{\sqrt{2\pi}}{a} . \quad (\text{II.9.26})$$

El volum de Fermi és un cercle de radi k_F així que les components seran

$$k_{Fx}^{(1)} = k_{Fy}^{(1)} = \frac{k_F^{(1)}}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{a} , \quad (\text{II.9.27})$$

i l'energia de Fermi

$$\varepsilon_F^{(1)} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma \cos(\sqrt{\pi}) . \quad (\text{II.9.28})$$

Si el sòlid és divalent

$$k_F^{(2)} = \frac{2\sqrt{\pi}}{a} \rightarrow k_{Fx}^{(2)} = k_{Fy}^{(2)} = \frac{\sqrt{2\pi}}{a} \rightarrow \varepsilon_F^{(2)} = \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma \cos(\sqrt{2\pi}) . \quad (\text{II.9.29})$$

La figura II.11 mostra la banda s i l'energia de Fermi d'un sòlid monovalent i d'un sòlid divalent.

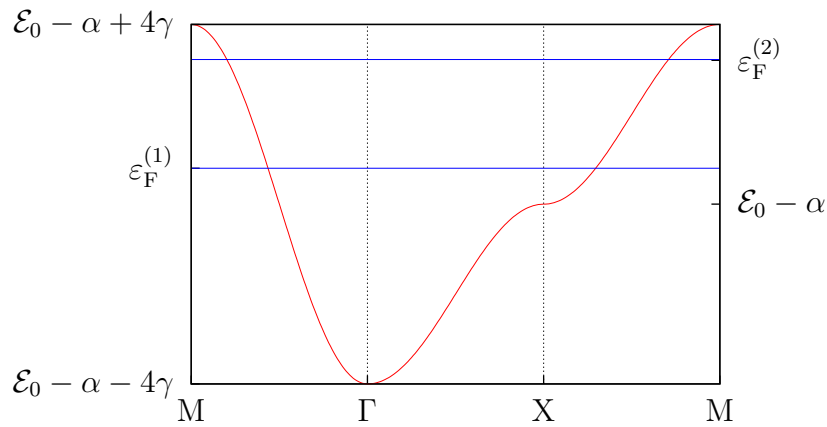


Figura II.11: Banda s i nivells de Fermi d'un sòlid monovalent (1) i divalent (2).

²² equació (II.1.3), pàgina 23

BLOC III

DINÀMICA DELS ELECTRONS DE BLOCH I CLASSIFICACIÓ DELS SÒLIDS

PROBLEMA III.1 El mínim de la banda de conducció d'un semiconductor es troba a $\vec{k} = \vec{0}$ i es caracteritza per un tensor de massa efectiva recíproca de la forma:

$$\frac{1}{m^*} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} .$$

- a) Determineu la forma de la banda a l'entorn de $\vec{k} = \vec{0}$, tot aproximant l'energia fins a segon ordre.
- b) Si sotmetem el semiconductor a un camp elèctric \vec{E} , en quina o quines direccions d' \vec{E} l'acceleració serà paral·lela al camp:
 - i) Si $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$?
 - ii) Si $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$?

► **a)**

L'energia és funció del vector d'ona, específicament de les seves components. Desenvolupant en sèrie de Taylor, fins a segon ordre, al voltant de \vec{k}_0

$$\begin{aligned} \varepsilon(k_x, k_y, k_z) = \varepsilon(\vec{k}_0) + \sum_i \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i}) \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i}) (k_j - k_{0j}) . \end{aligned} \quad (\text{III.1.1})$$

on $i, j \in \{x, y, z\}$. En $\vec{k}_0 = \vec{0}$ hi ha un mínim, per tant el segon terme s'anul·la, i podem identificar el tercer terme amb el tensor de massa efectiva invers

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \alpha_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} . \quad (\text{III.1.2})$$

Si definim $\mathcal{E}_0 = \varepsilon(\vec{k}_0)$ obtenim l'expressió

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2} (\alpha_{xx} k_x^2 + \alpha_{yy} k_y^2 + \alpha_{zz} k_z^2 + 2\alpha_{yz} k_y k_z) . \quad (\text{III.1.3})$$

► **b.i)**

Si només apliquem un camp elèctric els electrons experimenten una força $\vec{F} = -e\vec{E}$. Escrivim la segona llei de Newton, $a_i = \alpha_{ij}F_j$, en forma matricial

$$\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.4})$$

$$= -e(\alpha_{xx}E_x, \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \alpha_{zz}E_z + \alpha_{yz}E_y) \quad (\text{III.1.5})$$

Amb $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \beta$ i $\alpha_{yz} = \gamma$ tenim

$$\vec{a} = -e(\beta E_x, \beta E_y + \gamma E_z, \beta E_z + \gamma E_y) . \quad (\text{III.1.6})$$

Dos vectors són paral·lels si compleixen $\vec{v}_1 = \lambda \vec{v}_2$. En el nostre cas s'ha de complir $\vec{a} = \lambda \vec{E}$; obtenim el sistema d'equacions

$$-e\beta E_x = \lambda E_x \quad (\text{III.1.7})$$

$$-e(\beta E_y + \gamma E_z) = \lambda E_y \quad (\text{III.1.8})$$

$$-e(\beta E_z + \gamma E_y) = \lambda E_z . \quad (\text{III.1.9})$$

Suposant $\beta, \gamma \neq 0$ tenim l'arbre de solucions

- $E_x = 0$

- $\lambda = 0$ no té sentit: l'acceleració seria zero.

- $\lambda \neq 0$

$$-e(\beta E_y + \gamma E_z) = \lambda E_y \quad (\text{III.1.10})$$

$$-e(\beta E_z + \gamma E_y) = \lambda E_z \quad (\text{III.1.11})$$

- * $E_y = 0 \rightarrow E_z = 0$ (i viceversa) no tenen sentit: la força i l'acceleració serien zero.

- * $E_y, E_z \neq 0$

$$\frac{\beta E_y + \gamma E_z}{E_y} = \frac{\beta E_z + \gamma E_y}{E_z} \rightarrow \beta E_y E_z + \gamma E_z^2 = \beta E_z E_y + \gamma E_y^2 \rightarrow E_z = \pm E_y \quad (\text{III.1.12})$$

- $E_x \neq 0 \rightarrow \lambda = -e\beta$

$$\left. \begin{array}{l} \beta E_y + \gamma E_z = \beta E_y \\ \beta E_z + \gamma E_y = \beta E_z \end{array} \right\} \rightarrow E_y = E_z = 0 \quad (\text{III.1.13})$$

Les solucions són les direccions $(E_x, 0, 0)$, $(0, E_y, E_y)$ i $(0, E_y, -E_y)$.

► **b.ii)**

Ara tenim $\alpha_{xx} = \alpha$, $\alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \beta$ i $\alpha_{yz} = \gamma$. El vector acceleració és

$$\vec{a} = -e(\alpha E_x, \beta E_y + \gamma E_z, \beta E_z + \gamma E_y) . \quad (\text{III.1.14})$$

i de la condició de vectors paral·lels obtenim el sistema d'equacions

$$-e\alpha E_x = \lambda E_x \quad (\text{III.1.15})$$

$$-e(\beta E_y + \gamma E_z) = \lambda E_y \quad (\text{III.1.16})$$

$$-e(\beta E_z + \gamma E_y) = \lambda E_z . \quad (\text{III.1.17})$$

Suposant $\alpha, \beta, \gamma \neq 0$ tenim l'arbre de solucions

• $E_x = 0$

– $\lambda = 0$ no té sentit: l'acceleració seria zero.

– $\lambda \neq 0$

$$-e(\beta E_y + \gamma E_z) = \lambda E_y \quad (\text{III.1.18})$$

$$-e(\beta E_z + \gamma E_y) = \lambda E_z \quad (\text{III.1.19})$$

* $E_y = 0 \rightarrow E_z = 0$ (i viceversa) no tenen sentit: la força i l'acceleració serien zero.

* $E_y, E_z \neq 0$

$$\frac{\beta E_y + \gamma E_z}{E_y} = \frac{\beta E_z + \gamma E_y}{E_z} \rightarrow \beta E_y E_z + \gamma E_z^2 = \beta E_z E_y + \gamma E_y^2 \rightarrow E_z = \pm E_y \quad (\text{III.1.20})$$

• $E_x \neq 0 \rightarrow \lambda = -e\alpha$

$$\beta E_y + \gamma E_z = \alpha E_y \rightarrow \gamma E_z = (\alpha - \beta) E_y \quad (\text{III.1.21})$$

$$\beta E_z + \gamma E_y = \alpha E_z \rightarrow \gamma E_y = (\alpha - \beta) E_z \quad (\text{III.1.22})$$

– $E_y = 0 \rightarrow E_z = 0$ (i viceversa): són solució.

– $E_y, E_z \neq 0$

$$E_z = \frac{\alpha - \beta}{\gamma} E_y \rightarrow E_y = \left(\frac{\alpha - \beta}{\gamma} \right)^2 E_y \quad (\text{III.1.23})$$

Només té solució no trivial si $\alpha - \beta = \pm\gamma \rightarrow E_z = \pm E_y$.

Les solucions són les direccions $(E_x, 0, 0)$, $(0, E_y, E_y)$ i $(0, E_y, -E_y)$. En el cas particular $\alpha - \beta = \gamma$, hi ha les direccions addicionals (E_x, E_y, E_y) . En el cas particular $\alpha - \beta = -\gamma$, hi ha les direccions addicionals $(E_x, E_y, -E_y)$.

PROBLEMA III.2 L'energia d'una banda s d'un determinat sòlid d'estructura cristal·lina fcc, de constant a i base monoatòmica, es pot aproximar mitjançant un model d'electrons fortament lligats amb interaccions només fins a primers veïns.

- Trobeu l'expressió general de l'energia per a aquesta banda, en funció dels paràmetres del model.
 - Doneu una aproximació vàlida de l'energia per a punts de la xarxa de Brillouin propers al punt W (vegeu la figura II.5, pàgina 33), amb $\vec{k} = \vec{k}_W + \vec{\delta}$.
 - Si sotmetem el sòlid a un camp magnètic $\vec{B} = B\hat{x}$ trobeu la freqüència característica i la trajectòria en l'espai recíproc corresponent a un electró inicialment a $\vec{k}_0 = \vec{k}_W - \delta_0\hat{z}$.
-

► **a)**

En una fcc hi ha 12 primers veïns, situats a

$$\vec{\rho}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad \vec{\rho}_7 = \frac{a}{2}(-\hat{x} - \hat{y}) = -\vec{\rho}_1 \quad (\text{III.2.1})$$

$$\vec{\rho}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y}) \quad \vec{\rho}_8 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y}) = -\vec{\rho}_2 \quad (\text{III.2.2})$$

$$\vec{\rho}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{\rho}_9 = \frac{a}{2}(-\hat{y} - \hat{z}) = -\vec{\rho}_3 \quad (\text{III.2.3})$$

$$\vec{\rho}_4 = \frac{a}{2}(\hat{y} - \hat{z}) \quad \vec{\rho}_{10} = \frac{a}{2}(-\hat{y} + \hat{z}) = -\vec{\rho}_4 \quad (\text{III.2.4})$$

$$\vec{\rho}_5 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \quad \vec{\rho}_{11} = \frac{a}{2}(-\hat{z} - \hat{x}) = -\vec{\rho}_5 \quad (\text{III.2.5})$$

$$\vec{\rho}_6 = \frac{a}{2}(\hat{z} - \hat{x}) \quad \vec{\rho}_{12} = \frac{a}{2}(-\hat{z} + \hat{x}) = -\vec{\rho}_6 \quad (\text{III.2.6})$$

Desenvolupant l'expressió per l'energia²³ de la banda s

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 - \alpha - \gamma \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_3} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_4} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_6} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_6} \right. \\ \left. + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_4} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_6} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_6} \right) \quad (\text{III.2.7})$$

$$= \mathcal{E}_0 - \alpha - 2\gamma \left(\cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_3) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_4) \right. \\ \left. + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_5) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_6) \right) \quad (\text{III.2.8})$$

Amb $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$ i usant $\cos(\theta_1 + \theta_2) + \cos(\theta_1 - \theta_2) = 2\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)$ obtenim

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 - \alpha - 4\gamma \left(\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right. \\ \left. + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right) \quad (\text{III.2.9})$$

²³ equació (II.8.1), pàgina 43

► **b)**

El punt W té coordenades $\vec{k}_W = (\pi/a)(1, 0, 2)$; a prop d'aquest punt el vector d'ona és

$$\vec{k} = \left(\frac{\pi}{a} + \delta_x\right) \hat{x} + \delta_y \hat{y} + \left(\frac{2\pi}{a} + \delta_z\right) \hat{z}, \quad (\text{III.2.10})$$

on $|\vec{\delta}| \ll 1$. Usant les identitats trigonomètriques $\cos(\pi/2 + \theta) = -\sin(\theta)$ i $\cos(\pi + \theta) = -\cos(\theta)$ i desenvolupant en Taylor tenim

$$\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) = -\sin\left(\frac{\delta_x a}{2}\right) \approx -\frac{\delta_x a}{2} \quad (\text{III.2.11})$$

$$\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \approx 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta_y a}{2}\right)^2 \quad (\text{III.2.12})$$

$$\cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) = -\cos\left(\frac{\delta_z a}{2}\right) \approx -1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta_z a}{2}\right)^2. \quad (\text{III.2.13})$$

Quedant-nos amb els termes fins a segon ordre en δ

$$\varepsilon(\vec{\delta}) = \varepsilon_W - \frac{\gamma a^2}{2} (\delta_y^2 + \delta_z^2), \quad (\text{III.2.14})$$

on $\varepsilon_W = \mathcal{E}_0 - \alpha + 4\gamma$.

► **c)**

Si només actúa un camp magnètic l'electró experimenta una força

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}, \quad (\text{III.2.15})$$

on la velocitat és

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}). \quad (\text{III.2.16})$$

La relació entre \vec{k} i $\vec{\delta}$ és lineal, per tant $\vec{\nabla}_{\vec{k}} = \vec{\nabla}_{\vec{\delta}}$. Treballant directament amb $\vec{\delta}$

$$\vec{v}(\vec{\delta}) = -\frac{\gamma a^2}{\hbar} (0, \delta_y, \delta_z) \rightarrow \vec{F} = \frac{e\gamma a^2 B}{\hbar} (0, \delta_z, -\delta_y). \quad (\text{III.2.17})$$

Resolem l'equació del moviment en l'espai recíproc

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{\vec{F}}{\hbar} \rightarrow \frac{d\vec{\delta}}{dt} = \omega_0 (0, \delta_z, -\delta_y) \quad (\text{III.2.18})$$

(amb $\omega_0 = e\gamma a^2 B/\hbar^2$) component a component

$$\dot{\delta}_x = 0 \quad (\text{III.2.19})$$

$$\dot{\delta}_y = \omega_0 \delta_z \quad (\text{III.2.20})$$

$$\dot{\delta}_z = -\omega_0 \delta_y. \quad (\text{III.2.21})$$

L'equació d' x és trivial

$$\delta_x(t) = A. \quad (\text{III.2.22})$$

Per resoldre les altres dues derivem la segona i substituïm a la tercera

$$\ddot{\delta}_y = \omega_0 \dot{\delta}_z = -\omega_0^2 \delta_y , \quad (\text{III.2.23})$$

que és l'equació diferencial d'un oscil·lador harmònic, amb solució

$$\delta_y(t) = B \sin(\omega_0 t) + C \cos(\omega_0 t) ; \quad (\text{III.2.24})$$

i de (III.2.20) trobem

$$\delta_z(t) = B \cos(\omega_0 t) - C \sin(\omega_0 t) . \quad (\text{III.2.25})$$

Imposem la condició inicial, $\vec{\delta}_0 = (0, 0, -\delta_0)$, per trobar les constants d'integració

$$A = 0 \quad B = -\delta_0 \quad C = 0 \quad (\text{III.2.26})$$

i obtenim la trajectòria

$$\vec{k}(t) = \frac{\pi}{a} \hat{x} - \delta_0 \sin(\omega_0 t) \hat{y} + \left(\frac{2\pi}{a} - \delta_0 \cos(\omega_0 t) \right) \hat{z} , \quad (\text{III.2.27})$$

que correspon a un moviment circular contingut en el pla yz ²⁴, centrat en \vec{k}_W i de radi δ_0 , amb freqüència ω_0 .

²⁴ Perpendicular a la direcció del camp magnètic aplicat, com ja sabíem.

PROBLEMA III.3 Un electró d'un sòlid és en una banda de la forma

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} \frac{k_\alpha^2}{f_\alpha}$$

amb $\mathcal{E}_0, f_x > f_y > f_z$ constants positives.

- a) Com són les superfícies d'energia constant? Feu-ne un esquema.
 - b) Raoneu com espereu que sigui el moviment de l'electró i la trajectòria en l'espai recíproc quan s'aplica un camp magnètic \vec{B} en la direcció d'un eix α (amb $\alpha \in \{x, y, z\}$) si l'estat inicial de l'electró és $\vec{k}_0 = (0, k_0, 0)$.
 - c) Se li aplica ara un camp magnètic constant i uniforme $\vec{B} = B\hat{z}$.
 - i) Trobeu les equacions del moviment de l'electró en l'espai recíproc.
 - ii) Determineu-ne la freqüència de ressonància, ω_z .
 - iii) Generalitzeu els resultats anteriors per a \vec{B} en la direcció de qualsevol dels eixos $\alpha \in \{x, y, z\}$.
 - iv) Determineu els valors de f_α si les mesures de les freqüències de ressonància són $\omega_x = 0.98\omega_0$, $\omega_y = 0.92\omega_0$ i $\omega_z = 0.85\omega_0$, on ω_0 és la freqüència de ciclotró, $\omega_0 = eB/m_e$.
-

► **a)**

Les superfícies d'energia constant són de la forma

$$\frac{k_x^2}{a_x^2} + \frac{k_y^2}{a_y^2} + \frac{k_z^2}{a_z^2} = 1, \quad (\text{III.3.1})$$

amb $a_\alpha^2 = f_\alpha C$, on $C = 2m_e(\varepsilon - \mathcal{E}_0)/\hbar^2$ i $\alpha = \{x, y, z\}$. És a dir, són elipsoides amb semieixos $a_x > a_y > a_z$.

► **b)**

El camp magnètic conserva l'energia, per tant les trajectòries seran la intersecció de l'elipsoide descrit en l'apartat anterior i el pla perpendicular a \vec{B} que conté \vec{k}_0 .

- $\vec{B} = B\hat{x}$. El moviment de l'electró descriu una trajectòria elíptica en el pla yz , amb semieixos $a_y = k_0$ i $a_z = k_0\sqrt{f_z/f_y}$.
- $\vec{B} = B\hat{y}$. L'electró no es mou: la intersecció entre l'elipsoide i el pla perpendicular a \vec{B} és únicament el punt \vec{k}_0 (elipse amb semieixos nuls).
- $\vec{B} = B\hat{z}$. El moviment de l'electró descriu una trajectòria elíptica en el pla xy , amb semieixos $a_x = k_0\sqrt{f_x/f_y}$ i $a_y = k_0$.

► **c.i)**

La força deguda a un camp magnètic és $\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m_e} \left(\frac{k_x}{f_x}, \frac{k_y}{f_y}, \frac{k_z}{f_z} \right) \rightarrow \vec{F} = \frac{e\hbar B}{m_e} \left(-\frac{k_y}{f_y}, \frac{k_x}{f_x}, 0 \right) . \quad (\text{III.3.2})$$

Escrivim l'equació del moviment $d\vec{k}/dt = \vec{F}/\hbar$ component a component

$$\dot{k}_x = -\frac{eB}{m_e f_y} k_y \quad (\text{III.3.3})$$

$$\dot{k}_y = \frac{eB}{m_e f_x} k_x \quad (\text{III.3.4})$$

$$\dot{k}_z = 0 . \quad (\text{III.3.5})$$

► **c.ii)**

Aplicant el truquet habitual per resoldre aquest tipus de sistemes d'equacions diferencials acoblades²⁵ trobem

$$\ddot{k}_x = -\left(\frac{eB}{m_e}\right)^2 \frac{1}{f_x f_y} k_x = -\frac{\omega_0^2}{f_x f_y} k_x , \quad (\text{III.3.6})$$

on $\omega_0 = eB/m_e$. La solució són funcions harmòniques amb freqüència

$$\omega_z = \frac{\omega_0}{\sqrt{f_x f_y}} . \quad (\text{III.3.7})$$

► **c.iii)**

Per simetria veiem que amb camps $\vec{B} = B\hat{x}$ i $\vec{B} = B\hat{y}$ la freqüència de ressonància és

$$\omega_x = \frac{\omega_0}{\sqrt{f_y f_z}} \quad (\text{III.3.8})$$

$$\omega_y = \frac{\omega_0}{\sqrt{f_x f_z}} , \quad (\text{III.3.9})$$

respectivament.

► **c.iv)**

Combinant (III.3.8) i (III.3.9) tenim $\omega_x \sqrt{f_y} = \omega_y \sqrt{f_x}$, que substituït en (III.3.7) dóna

$$f_x = \frac{\omega_x \omega_0}{\omega_y \omega_z} \simeq 1.253 \rightarrow f_y \simeq 1.104 \rightarrow f_z \simeq 0.9428 . \quad (\text{III.3.10})$$

²⁵ problema III.2.c), pàgina 53

PROBLEMA III.4 Sigui un material conductor d'estructura cristal·lina sh i vectors primitius de la xarxa:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad \vec{a}_3 = a\hat{z}.$$

La seva banda de conducció s'ajusta bé a un model d'electrons fortament lligats amb un únic orbital atòmic isòtrop per àtom, essent l'abast del solapament entre orbitals només rellevant fins a primers veïns.

- a) Demostreu que, en aquest nivell d'aproximació, la forma de la banda de conducció a $\vec{k} \sim \vec{0}$ ve donada per

$$\varepsilon(\vec{k}) = \mathcal{E}_0 + \gamma a^2 \left[\frac{3}{2}(k_x^2 + k_y^2) + k_z^2 \right].$$

- b) Obtingueu el tensor invers de la massa efectiva.
- c) Per determinar el valor de γ , es realitza un experiment de ressonància de ciclotró, sotmetent el sòlid a un camp magnètic uniforme $\vec{B} = B\hat{z}$ i un camp elèctric oscil·lant $\vec{E} = Ee^{i\omega t}\hat{x}$.
- i) Escriviu les equacions semiclàssiques del moviment en l'espai directe.
- ii) Susposant que aquestes equacions admetes solucions oscil·lants en el pla perpendicular al camp magnètic ($x = x_0 e^{i\omega t}$, $y = y_0 e^{i\omega t}$) determineu x_0 i y_0 en funció dels paràmetres de la banda.
- iii) Determineu el valor de γ sabent que s'observa ressonància per a un valor de la freqüència ω_r .
-

► **a)**

Fixem-nos que $c = a$; en aquest cas cada àtom té 8 primers veïns, situats a

$$\vec{\rho}_1 = \vec{a}_1 \quad \vec{\rho}_5 = -\vec{a}_1 = -\vec{\rho}_1 \quad (\text{III.4.1})$$

$$\vec{\rho}_2 = \vec{a}_2 \quad \vec{\rho}_6 = -\vec{a}_2 = -\vec{\rho}_2 \quad (\text{III.4.2})$$

$$\vec{\rho}_3 = \vec{a}_2 - \vec{a}_1 \quad \vec{\rho}_7 = \vec{a}_1 - \vec{a}_2 = -\vec{\rho}_3 \quad (\text{III.4.3})$$

$$\vec{\rho}_4 = \vec{a}_3 \quad \vec{\rho}_8 = -\vec{a}_3 = -\vec{\rho}_4. \quad (\text{III.4.4})$$

Desenvolupant l'expressió per l'energia de la banda s^{26}

$$\varepsilon(\vec{k}) = \tilde{\mathcal{E}}_0 - \alpha - \gamma \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_3} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_4} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_4} \right) \quad (\text{III.4.5})$$

$$= \tilde{\mathcal{E}}_0 - \alpha - 2\gamma \left(\cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_2) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_3) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{\rho}_4) \right). \quad (\text{III.4.6})$$

Amb $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$ i usant $\cos(\theta_1 + \theta_2) + \cos(\theta_1 - \theta_2) = 2\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)$ obtenim

$$\varepsilon(\vec{k}) = \tilde{\mathcal{E}}_0 - \alpha - 2\gamma \left(\cos(k_x a) + 2\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + \cos(k_z a) \right). \quad (\text{III.4.7})$$

²⁶ equació (II.8.1), pàgina 43

Desenvolupem en Taylor al voltant de l'origen ($\vec{k} \sim \vec{0}$)

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \tilde{\mathcal{E}}_0 - \alpha - 2\gamma \left(1 - \frac{(k_x a)^2}{2} + 2 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{k_x a}{2} \right)^2 \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right)^2 \right) + 1 - \frac{(k_z a)^2}{2} \right) , \quad (\text{III.4.8})$$

i ens quedem amb termes fins a segon ordre

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \tilde{\mathcal{E}}_0 - \alpha - 2\gamma \left(1 - \frac{(k_x a)^2}{2} + 2 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{k_x a}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right)^2 \right) + 1 - \frac{(k_z a)^2}{2} \right) . \quad (\text{III.4.9})$$

Definint $\mathcal{E}_0 = \tilde{\mathcal{E}}_0 - \alpha - 8\gamma$ obtenim

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \mathcal{E}_0 + \frac{\gamma a^2}{2} (3(k_x^2 + k_y^2) + 2k_z^2) \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{III.4.10})$$

► **b)**

Per obtenir el tensor de massa efectiva²⁷ cal derivar dues vegades l'energia respecte les components del vector d'ona. Veiem que només té termes diagonals i que són constants

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\gamma a^2}{\hbar^2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} . \quad (\text{III.4.11})$$

► **c.i)**

L'equació del moviment en l'espai directe no és més que l'equació de Newton

$$\vec{a} = \frac{1}{m^*} \cdot \vec{F} , \quad (\text{III.4.12})$$

amb força $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$. En l'espai real treballem amb el vector posició \vec{r} , no ens interessa usar l'equació (III.2.16) [pàgina 53]; usem les definicions $\vec{v} = d\vec{r}/dt$ i $\vec{a} = d^2\vec{r}/dt^2$.

Desenvolupant les trobem

$$\vec{v} \times \vec{B} = (B\dot{y}, -B\dot{x}, 0) \rightarrow \vec{F} = -e (Ee^{i\omega t} + B\dot{y}, -B\dot{x}, 0) , \quad (\text{III.4.13})$$

i les equacions del moviment en components

$$\ddot{x} = -\frac{3e\gamma a^2}{\hbar^2} (Ee^{i\omega t} + B\dot{y}) \quad (\text{III.4.14})$$

$$\ddot{y} = \frac{3e\gamma a^2}{\hbar^2} B\dot{x} \quad (\text{III.4.15})$$

$$\ddot{z} = 0 . \quad (\text{III.4.16})$$

²⁷ equació (III.1.2), pàgina 49

► **c.ii)**

Assajem les solucions proposades, buscant per començar les derivades temporals

$$\dot{x} = i\omega x_0 e^{i\omega t} \quad \dot{y} = i\omega y_0 e^{i\omega t} \quad (\text{III.4.17})$$

$$\ddot{x} = -\omega^2 x_0 e^{i\omega t} \quad \ddot{y} = -\omega^2 y_0 e^{i\omega t} . \quad (\text{III.4.18})$$

Substituïnt en (III.4.15)

$$-y_0 \omega^2 e^{i\omega t} = \frac{3e\gamma a^2 B}{\hbar^2} x_0 i\omega e^{i\omega t} \rightarrow y_0 = -i \frac{3e\gamma a^2 B}{\omega \hbar^2} x_0 \quad (\text{III.4.19})$$

i en (III.4.14)

$$-x_0 \omega^2 e^{i\omega t} = -\frac{3e\gamma a^2}{\hbar^2} \left(E - i \frac{3e\gamma a^2 B}{\omega \hbar^2} x_0 i\omega B \right) e^{i\omega t} . \quad (\text{III.4.20})$$

Definim $\omega_0 = 3e\gamma a^2 B / \hbar^2$ i trobem

$$x_0 = \frac{E}{B} \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad y_0 = -i \frac{E}{B} \frac{\omega_0^2}{\omega(\omega^2 - \omega_0^2)} . \quad (\text{III.4.21})$$

► **c.iii)**

La ressonància apareix per $\omega \rightarrow \omega_0$, per tant

$$\omega_r = \omega_0 = \frac{3e\gamma a^2 B}{\hbar^2} \rightarrow \gamma = \frac{\omega_r \hbar^2}{3ea^2 B} . \quad (\text{III.4.22})$$

PROBLEMA III.5 Considereu un metall unidimensional, de constant de xarxa a , amb una única banda d'energies monoelectròniques

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(1 - \frac{a^2 k^2}{2\pi^2} \right) ,$$

amb $|\vec{k}| < \pi/a$, a la que cada cel·la primitiva aporta un electró.

a) Determineu, en funció de la constant de la xarxa:

- i) El vector d'ona de Fermi, k_F , i l'energia en el nivell de Fermi, ε_F .
- ii) La velocitat dels electrons en funció de k .
- iii) La massa efectiva en funció de k .

b) Demostreu que la densitat d'estats en el nivell de Fermi és

$$D(\varepsilon_F) = \frac{16N_c a^2 m}{3\pi^2 \hbar^2}$$

on N_c és el nombre de cel·les primitives del metall.

► **a.i)**

En 1D el moment de Fermi és²⁸ $k_F = n\pi/2$ i hi ha un sol electró per cel·la primitiva (amb volum a), per tant

$$n = \frac{1}{a} \rightarrow k_F = \frac{\pi}{2a} \rightarrow \varepsilon_F = \frac{7}{64} \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^2} . \quad (\text{III.5.1})$$

► **a.ii)**

Tècnicament la velocitat té caràcter vectorial, però en 1D podem treballar simplement amb el mòdul

$$v = (k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \left(2k - \frac{a^2}{2\pi^2} 4k^3 \right) = \frac{\hbar k}{m} \left(1 - \frac{a^2 k^2}{\pi^2} \right) . \quad (\text{III.5.2})$$

► **a.iii)**

En 1D el tensor de massa efectiva invers només té una component

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial v}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\hbar}{m} \left(1 - \frac{a^2}{\pi^2} 3k^2 \right) \rightarrow m^* = \frac{m}{1 - \frac{3a^2 k^2}{\pi^2}} . \quad (\text{III.5.3})$$

²⁸equació (II.8.5), pàgina 43

► **b)**

Per calcular la densitat d'estats en energia apliquem la regla de la cadena

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\varepsilon} , \quad (\text{III.5.4})$$

on²⁹ $dN/dk = 2L/\pi$. Calculem el segon terme derivant l'expressió de l'energia

$$\frac{d\varepsilon}{dk} = \hbar v = \frac{\hbar^2 k}{m} \left(1 - \frac{a^2 k^2}{\pi^2} \right) . \quad (\text{III.5.5})$$

No volem l'expressió de la densitat en funció de l'energia, només volem el valor en el nivell de Fermi; i.e. no val invertir l'expressió, només cal avaluar-la en $\varepsilon = \varepsilon_F \rightarrow k = k_F$

$$D(\varepsilon_F) = \frac{2N_c a}{\pi} \left[\frac{\hbar^2 k_F}{m} \left(1 - \frac{a^2 k_F^2}{\pi^2} \right) \right]^{-1} = \frac{2N_c a}{\pi} \left[\frac{\hbar^2 \pi}{m 2a} \frac{3}{4} \right]^{-1} = \frac{16N_c a^2 m}{3\pi \hbar^2} \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{III.5.6})$$

²⁹ equació (II.8.8), pàgina 44

PROBLEMA III.6 Conductivitat elèctrica i efecte Hall. Les funcions de Bloch dels portadors no incorporen els efectes de les interaccions amb les vibracions dels ions, els defectes o les impureses presents en el material. Una forma aproximada d'incorporar els seus efectes al moviment dels portadors és suposar que originen una fricció que fa que els portadors adquireixin una velocitat d'arrossegament, \vec{v}_a . En aquestes circumstàncies, l'equació semiclàssica del moviment s'escriu

$$\frac{d\vec{v}_a}{dt} = \left(\frac{1}{m^*} \right) \vec{F} - \frac{\vec{v}_a}{\tau},$$

on $(1/m^*)$ és el tensor invers de massa efectiva dels portadors, \vec{F} és la força externa aplicada i \vec{v}_a/τ representa l'acceleració de la velocitat d'arrossegament deguda a la fricció, essent τ el que es coneix com a temps de relaxació. Suposant que la banda és parabòlica, q és la càrrega dels portadors i el règim és estacionari (\vec{v}_a no depèn de t), estudiarem:

- a) Conductivitat elèctrica de Drude: la força exterior és deguda únicament a un camp elèctric extern \vec{E}_e .
 - i) Demostreu que \vec{v}_a és proporcional a \vec{E}_e i especifiqueu-ne el factor de proporcionalitat.
 - ii) Doneu la densitat de corrent \vec{j} i la conductivitat de Drude, σ_0 .
 - b) Efecte Hall: la força externa és causada per l'acció simultània d'un camp elèctric $\vec{E}_e = E_e \hat{x}$ i d'un camp magnètic $\vec{B} = B \hat{z}$, que dóna lloc a una força de Lorentz que actua sobre els portadors i els desvia de la seva trajectòria. Si les càrregues no són drenades lateralment, s'origina un camp elèctric $\vec{E}_H = E_H \hat{y}$ (camp Hall) que en el règim estacionari s'oposa al desplaçament transversal dels portadors, cosa que fa que la velocitat d'arrossegament tingui només component en la direcció x ($\vec{v}_a = v_a \hat{x}$).
 - i) Escriviu l'equació del moviment i trobeu v_a .
 - ii) Determineu E_H , la densitat de corrent j i el coeficient Hall ($R_H \equiv E_H/(jB)$) en funció de la càrrega i la densitat de portadors, n . Especifiqueu els resultats anteriors per a portadors tipus electró i tipus forat.
 - c) Sotmetem a un camp magnètic $B = 0.5$ T i una diferència de potencial $V = 200$ mV en la direcció x una làmina de plata, de longitud $l_x = 2.60$ cm, amplada $l_y = 1.70$ cm i gruix $l_z = 50$ μ m, els portadors de la qual són electrons. El corrent que s'hi estableix és $I = 10$ A i la diferència de potencial en la direcció y és $V_H = 1$ μ V. Calculeu
 - i) El coeficient Hall.
 - ii) La densitat de portadors.
 - iii) La conductivitat.
-

► **a.i)**

En una banda parabòlica l'energia té forma $\varepsilon(\vec{k}) \sim k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Per tant el tensor de massa efectiva invers serà diagonal i, a més, amb totes les components iguals; i.e.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\tilde{m}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.6.1})$$

amb \tilde{m} escalar.

En règim estacionari $d\vec{v}_a/dt = 0$ i la força deguda a un camp elèctric és $\vec{F} = q\vec{E}$

$$\frac{\vec{F}}{\tilde{m}} = \frac{\vec{v}_a}{\tau} \rightarrow \vec{v}_a = \frac{q\tau}{\tilde{m}} \vec{E} . \quad (\text{III.6.2})$$

► **a.ii)**

La densitat de corrent associada a un conjunt de portadors de càrrega q , amb densitat volúmica n , que es mouen a velocitat \vec{v}_a és

$$\vec{j} = nq\vec{v}_a = \frac{nq^2\tau}{\tilde{m}} \vec{E} . \quad (\text{III.6.3})$$

La conductivitat de Drude es defineix com

$$\vec{j} = \sigma_0 \vec{E} \rightarrow \sigma_0 = \frac{nq^2\tau}{\tilde{m}} . \quad (\text{III.6.4})$$

► **b.i)**

En règim estacionari ($\vec{v} = v_a \hat{x}$ i $d\vec{v}/dt = 0$) la força és

$$\vec{F} = q(\vec{E}_e + \vec{E}_H + \vec{v} \times \vec{B}) = q(E_e, E_H - Bv_x, 0) . \quad (\text{III.6.5})$$

Recordant que la banda és parabòlica de (III.6.2) obtenim

$$(v_a, 0, 0) = \frac{q\tau}{\tilde{m}} (E_e, E_H - Bv_a, 0) \rightarrow v_a = \frac{q\tau}{\tilde{m}} E_e . \quad (\text{III.6.6})$$

► **b.ii)**

De (III.6.6)

$$E_H = v_a B = \frac{q\tau B}{\tilde{m}} E_e . \quad (\text{III.6.7})$$

Substituïnt (III.6.6) en (III.6.3)

$$\vec{j} = nqv_a \hat{x} = \frac{nq^2\tau}{\tilde{m}} E_e \hat{x} . \quad (\text{III.6.8})$$

Prenent $j = |\vec{j}|$ trobem

$$R_H = \frac{E_H}{jB} = \frac{q\tau B E_e}{\tilde{m}} \frac{\tilde{m}}{nq^2\tau E_e B} = \frac{1}{nq} , \quad (\text{III.6.9})$$

que per electrons val $-1/ne$ i per forats $1/ne$.

► **c.i)**

El camp Hall val $E_H = V_H/l_y$ i la densitat de corrent $j = I/l_y l_z$. Substituint els valors numèrics

$$R_H = \frac{E_H}{jB} = \frac{V_H l_z}{IB} = \frac{-10^{-6} \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 0.5} = -10^{-11} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} . \quad (\text{III.6.10})$$

► **c.ii)**

Amb $q = -e$ tenim

$$n = \frac{1}{qR_H} = \frac{1}{-1.6022 \cdot 10^{-19} \cdot -10^{-11}} \simeq 6.241 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3} . \quad (\text{III.6.11})$$

► **c.iii)**

Usant $E_e = V/l_x$ tenim

$$\sigma_0 = \frac{j}{E_e} = \frac{I}{V} \frac{l_x}{l_y l_z} = \frac{10 \cdot 0.026}{0.2 \cdot 0.017 \cdot 50 \cdot 10^{-6}} \simeq 1.529 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1} . \quad (\text{III.6.12})$$

PROBLEMA III.7 L'estructura de bandes d'un semimetall del sistema cúbic, format per àtoms de valència 2, és tal que el màxim de la banda d'energia més baixa admet una aproximació del tipus

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon_1 - \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m_1} ,$$

mentre que el fons de la segona banda es pot descriure mitjançant sis mínims localitzats al llarg de les direccions $[100]$, $[010]$ i $[001]$. Aquests es poden aproximar mitjançant equacions de la forma

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon_2 + \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{k}_0|^2}{2m_2} .$$

En aquestes expressions ε_1 , ε_2 , m_1 i m_2 són constants reals i positives i \vec{k}_0 un vector que dona la posició del mínim. A més a més, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 + \delta\varepsilon$ amb $\delta\varepsilon$ positiu i petit.

- Feu un dibuix de les bandes en la direcció $[100]$, per a energies properes a ε_1 i ε_2 , tot indicant la posició estimada de l'energia de Fermi.
 - Determineu el potencial químic a temperatura zero (energia de Fermi) d'aquest semimetall en funció dels paràmetres ε_1 , ε_2 , m_1 i m_2 .
-

► **a)**

Es tracta d'un semimetall per tant sabem que $\varepsilon_2 < \varepsilon_F < \varepsilon_1$. El màxim de la banda de valència es troba a $\vec{k} = 0$ i el mínim de la banda de conducció a $\vec{k}_0 = 0$. La figura III.1 mostra un esquema de la situació, on el traçat indica els estats ocupats.

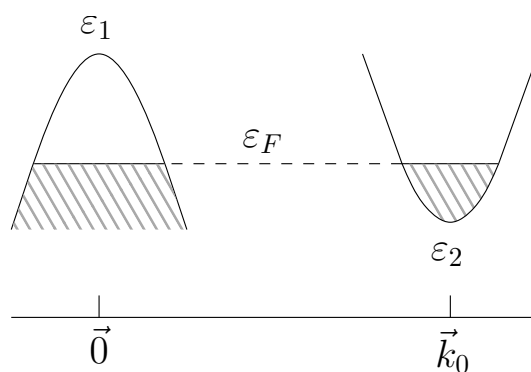


Figura III.1: Esquema de l'ocupació de la banda de valència i de conducció.

► **b)**

A $T = 0 \rightarrow \mu = \varepsilon_F$ i en equilibri el nombre total de portadors s'ha de mantenir constant, i.e. el nombre d'estats desocupats de la banda de valència i el nombre d'estats ocupats a la banda de conducció han de coincidir. ALERTA! Tenim sis bandes de conducció idèntiques

$$N_1 = 6N_2 , \tag{III.7.1}$$

on N_1 és el nombre d'estats desocupats de la banda de valència i N_2 el nombre d'estats ocupats a una banda de conducció. Per calcular N_1 i N_2 usem l'estadística de Fermi-Dirac³⁰.

A $T = 0 \rightarrow f(\varepsilon) = 1$ i en 3D el nombre d'electrons amb moment menor o igual a k és³¹ $N = Vk^3/3\pi^2$. Per calcular la densitat d'estats en energia apliquem la regla de la cadena

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dk} \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right|, \quad (\text{III.7.2})$$

amb $dN/dk = Vk^3/\pi^2$.

Per la banda de valència obtenim

$$\frac{d\varepsilon}{dk} = -\frac{\hbar^2 k}{m_1} \rightarrow \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| = \frac{m_1}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m_1}\sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon}} \rightarrow D_1(\varepsilon) = \frac{V\sqrt{2m_1^3}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon} \quad (\text{III.7.3})$$

$$N_1 = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_1} D_1(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V\sqrt{2m_1^3}}{\pi^2\hbar^3} \left[-\frac{2}{3} (\varepsilon_1 - \varepsilon)^{3/2} \right]_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_1} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_1}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_F)^{3/2}. \quad (\text{III.7.4})$$

Usant $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ per la banda de conducció obtenim

$$\frac{d\varepsilon}{dq} = \frac{\hbar^2 q}{m_2} \rightarrow \left| \frac{dq}{d\varepsilon} \right| = \frac{m_2}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m_2}\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_2}} \rightarrow D_2(\varepsilon) = \frac{V\sqrt{2m_2^3}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_2} \quad (\text{III.7.5})$$

$$N_2 = \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_F} D_2(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V\sqrt{2m_2^3}}{\pi^2\hbar^3} \left[\frac{2}{3} (\varepsilon - \varepsilon_2)^{3/2} \right]_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_F} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_2}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon_F - \varepsilon_2)^{3/2}. \quad (\text{III.7.6})$$

Substituïnt en (III.7.1) trobem

$$m_1^{3/2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_F)^{3/2} = 6 \cdot m_2^{3/2} (\varepsilon_F - \varepsilon_2)^{3/2} \quad (\text{III.7.7})$$

$$m_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_F) = 6^{2/3} m_2(\varepsilon_F - \varepsilon_2) \quad (\text{III.7.8})$$

$$\mu = \varepsilon_F = \frac{m_1\varepsilon_1 + m_2\varepsilon_2\sqrt[3]{36}}{m_1 + m_2\sqrt[3]{36}}. \quad (\text{III.7.9})$$

³⁰ equació (II.1.10), pàgina 24

³¹ equació (II.5.8), pàgina 37

PROBLEMA III.8 Considereu un semiconductor intrínsec, a una temperatura $T \ll |\varepsilon - \mu|/k_B$, i suposeu que les bandes de valència i de conducció tenen un comportament parabòlic. Prenent l'origen d'energia a la part superior de la banda de valència:

- a) Obtingueu l'expressió per a la densitat de portadors en funció de la temperatura.
 - b) Determineu l'expressió que dona la dependència del potencial químic amb la temperatura.
-

► **a)**

En un semiconductor intrínsec el màxim de la banda de valència (ε_v) i el mínim de la banda de conducció (ε_c) es troben pel mateix valor de \vec{k}_0 (suposarem $\vec{k}_0 = \vec{0}$) i estan separats per un gap de mida $\varepsilon_{\text{gap}} = \varepsilon_c - \varepsilon_v$. No existeixen estats en aquesta zona per tant la funció de distribució de Fermi-Dirac s'ha de corregir

$$\tilde{f}(\varepsilon) = \begin{cases} 1 - f(\varepsilon) & \varepsilon \leq \varepsilon_v \\ 0 & \varepsilon_v \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c \\ f(\varepsilon) & \varepsilon \geq \varepsilon_c \end{cases}, \quad (\text{III.8.1})$$

on $f(\varepsilon)$ és la funció de distribució de Fermi-Dirac habitual³².

La banda de conducció es pot aproximar per

$$\varepsilon(\vec{k}) \sim \varepsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}, \quad (\text{III.8.2})$$

d'on la densitat d'estats és³³

$$D_c(\varepsilon) = AV m_c^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}, \quad (\text{III.8.3})$$

amb V el volum, m_c la massa efectiva de la banda de conducció i $A = \sqrt{2}/\pi^2 \hbar^3$. Amb temperatures prou baixes, $|\varepsilon - \mu| \gg k_B T$, podem aproximar la funció de distribució

$$\frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) + 1} \approx \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)} = \exp((\mu - \varepsilon)/k_B T), \quad (\text{III.8.4})$$

i la densitat d'electrons és

$$n(T) = \frac{N_{\text{electrons}}}{V} = \frac{1}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} D_c(\varepsilon) \tilde{f}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{III.8.5})$$

$$\approx A m_c^{3/2} \exp(\mu/k_B T) \int_{\varepsilon_c}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon. \quad (\text{III.8.6})$$

Per resoldre la integral fem el canvi de variable $\varepsilon - \varepsilon_c = x k_B T$

$$n(T) = A m_c^{3/2} \exp(\mu/k_B T) \int_0^{\infty} (x k_B T)^{1/2} e^{-x} \exp(-\varepsilon_c/x k_B T) dx k_B T \quad (\text{III.8.7})$$

$$= A (m_c k_B T)^{3/2} \exp((\mu - \varepsilon_c)/k_B T) \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx. \quad (\text{III.8.8})$$

³² equació (II.1.11), pàgina 24

³³ equació (III.7.5), pàgina 66

La integral resultant dóna $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ i finalment tenim la densitat d'electrons

$$n(T) = 2 \left(\frac{m_c k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) . \quad (\text{III.8.9})$$

La banda de valència es pot aproximar per

$$\varepsilon(\vec{k}) \sim \varepsilon_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} , \quad (\text{III.8.10})$$

d'on la densitat d'estats és³⁴

$$D_v(\varepsilon) = AV m_v^{3/2} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2} . \quad (\text{III.8.11})$$

Amb temperatures prou baixes, $|\varepsilon - \mu| \gg k_B T$, podem aproximar la funció de distribució

$$1 - \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) + 1} = \frac{1}{\exp((\mu - \varepsilon)/k_B T) + 1} \approx \exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) , \quad (\text{III.8.12})$$

i la densitat de forats és

$$p(T) = \frac{N_{\text{forats}}}{V} = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} D_v(\varepsilon) \tilde{f}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{III.8.13})$$

$$\approx A m_v^{3/2} \exp(-\mu/k_B T) \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2} \exp(\varepsilon/k_B T) d\varepsilon . \quad (\text{III.8.14})$$

Ara fem el canvi $\varepsilon_v - \varepsilon = x k_B T$

$$p(T) = A m_v^{3/2} \exp(-\mu/k_B T) \int_{\infty}^0 (x k_B T)^{1/2} e^{-x} \exp(\varepsilon_v/x k_B T) (-dx k_B T) \quad (\text{III.8.15})$$

$$= A (m_c k_B T)^{3/2} \exp((\varepsilon_v - \mu)/k_B T) \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx . \quad (\text{III.8.16})$$

La integral resultant és la mateixa i obtenim la densitat de forats

$$p(T) = 2 \left(\frac{m_v k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T} \right) . \quad (\text{III.8.17})$$

► **b)**

En equilibri $n(T) = p(T)$

$$m_v^{3/2} e^{\varepsilon_v/k_B T} e^{-\mu/k_B T} = m_c^{3/2} e^{-\varepsilon_c/k_B T} e^{\mu/k_B T} \quad (\text{III.8.18})$$

$$e^{2\mu/k_B T} = \left(\frac{m_v}{m_c} \right)^{3/2} e^{(\varepsilon_v + \varepsilon_c)/k_B T} \quad (\text{III.8.19})$$

$$\mu(T) = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v}{m_c} \right) . \quad (\text{III.8.20})$$

³⁴ equació (III.7.3), pàgina 66

PROBLEMA III.9 El GaAs és un material semiconductor amb una estructura cristal·lina del tipus zinc-blenda (vegeu la figura II.5, pàgina 33) i una estructura de bandes que es mostra a la figura III.2. Sabent que l'estructura electrònica per als electrons de valència és $4s^24p^1$ per al Ga i $4s^24p^3$ per a l'As, contesteu les següents qüestions:

- Quantes bandes hi ha per a una energia per sota de $\varepsilon = 0$?
- A partir de l'esquema de bandes de la figura III.2:
 - A quin valor de \vec{k} es troben el màxim de les bandes de valència i el mínim de la de conducció?
 - Doneu un valor aproximat de l'amplada de la banda prohibida.
- Es sap que el fons de la banda de conducció admet una aproximació parabòlica amb una massa efectiva escalar $m_c = 0.067m_e$. Per a les bandes de valència, les aproximacions parabòliques a l'entorn de $\epsilon = 0$ donen lloc a dues bandes de forats pesats, de massa efectiva $m_1 = 0.450m_e$, i una de forats lleugers, de massa $m_2 = 0.082m_e$. En aquesta aproximació:
 - Determineu la dependència del potencial químic amb la temperatura.
 - Quant val la concentració de portadors de cadascuna de les bandes?

NOTA: En l'aproximació parabòlica es poden usar les expressions següents per a les concentracions de portadors en una banda:

$$n(T) = 2 \left(\frac{m_n k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right) \quad p(T) = 2 \left(\frac{m_p k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T} \right) .$$

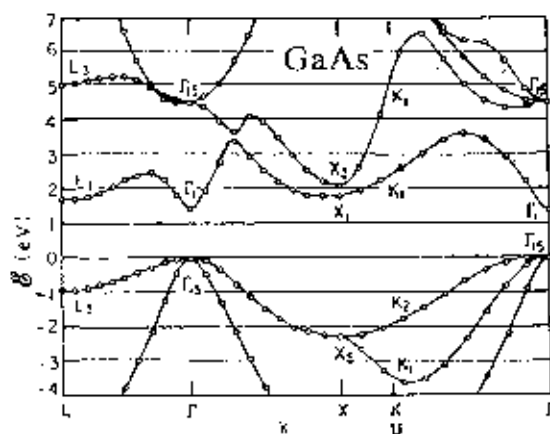


Figura III.2: Estructura de bandes del GaAs.

► **a)**

El GaAs té estructura fcc, amb base diatòmica: un àtom de Ga, amb 3 electrons de valència, i un àtom de As, amb 5 electrons de valència. Si la mostra conté N_c cel·les primitives tenim un

total de $8N_c$ electrons. Degut a la degeneració d'spin, en una banda hi ha $2N_c$ estats electrònics. Per tant, el nombre de bandes és

$$N_b = \frac{8N_c}{2N_c} = 4 . \quad (\text{III.9.1})$$

► **b)**

De la figura III.2 observem que el mínim de les bandes de valència i el màxim de la banda de conducció es donen a $\vec{k} = \vec{0}$. La mida del gap és aproximadament $\varepsilon_{\text{gap}} = \varepsilon_c - \varepsilon_v \approx 1.4$ eV.

► **c.i)**

En equilibri es compleix

$$n(T) = 2p_1(T) + p_2(T) , \quad (\text{III.9.2})$$

on $n(T)$ és la densitat d'electrons a la banda de conducció, $p_1(T)$ la densitat de forats en una de les bandes de valència de forats pesats (n'hi ha dues) i $p_2(T)$ la densitat de forats en la banda de valència de forats lleugers.

En l'aproximació de bandes parabòliques i a temperatura baixa $|\varepsilon - \mu| \gg k_B T$ tenim

$$m_c^{3/2} \exp((\mu - \varepsilon_c)/k_B T) = (2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}) \exp((\varepsilon_v - \mu)/k_B T) \quad (\text{III.9.3})$$

$$e^{2\mu/k_B T} = \frac{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}}{m_c^{3/2}} e^{(\varepsilon_v + \varepsilon_c)/k_B T} \quad (\text{III.9.4})$$

$$\mu(T) = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}}{m_c^{3/2}} \right) . \quad (\text{III.9.5})$$

► **c.ii)**

De (III.9.5) trobem

$$\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) = \exp \left(\frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2k_B T} \right) \left(\frac{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}}{m_c^{3/2}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.9.6})$$

$$\exp \left(-\frac{\mu}{k_B T} \right) = \exp \left(-\frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2k_B T} \right) \left(\frac{m_c^{3/2}}{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}} \right)^{1/2} . \quad (\text{III.9.7})$$

Substituint en les expressions de les densitats de portadors

$$n(T) = 2 \left(\frac{m_c k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}}{m_c^{3/2}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{gap}}}{2k_B T} \right) \quad (\text{III.9.8})$$

$$p_1(T) = 2 \left(\frac{m_1 k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_c^{3/2}}{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{gap}}}{2k_B T} \right) \quad (\text{III.9.9})$$

$$p_2(T) = 2 \left(\frac{m_2 k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_c^{3/2}}{2m_1^{3/2} + m_2^{3/2}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{gap}}}{2k_B T} \right) . \quad (\text{III.9.10})$$

PROBLEMA III.10 L'energia d'interacció entre dos ions que formen part d'un sòlid iònic es pot escriure com

$$U_{ij} = \pm \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \lambda \exp \left(-\frac{r_{ij}}{\rho} \right) .$$

El primer terme representa la interacció de Coulomb; el segon correspon al potencial repulsiu efectiu que descriu els efectes del principi d'exclusió de Pauli entre els electrons dels ions i i j , havent-se de considerar només entre ions veïns.

- a) Calculeu la distància d'equilibri entre ions i l'energia de cohesió per partícula en el cas d'un sòlid iònic unidimensional, format per ions alternats de càrrega $\pm e$.
 - b) Particularitzeu els resultats per a $\rho = 0.35 \text{ \AA}$ i $\lambda = 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$.
-

► **a**

Per un sòlid unidimensional només hi ha dos primers veïns: el de l'esquerra i el de la dreta. Per calcular la contribució total del terme repulsiu hem de comptar només un cop cada parella de veïns

$$U_{\text{Pauli}} = \lambda \sum_n \exp(-|r_n - r_{n+1}|/\rho) , \quad (\text{III.10.1})$$

on sumem sobre tots els ions n i r és la posició de l'ió n -èssim, respecte d'un orgin arbitrari. En equilibri la distància entre ions és R i $r_n = nR$

$$U_{\text{Pauli}}^* = N \lambda e^{-R/\rho} , \quad (\text{III.10.2})$$

on N és el nombre total de ions.

El terme de Coulomb és una mica més complicat, ja que hem de sumar sobre totes les possibles parelles de ions (no només a primers veïns)

$$U_{\text{Coulomb}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n < m} \frac{(-1)^n (-1)^m}{|r_n - r_m|} , \quad (\text{III.10.3})$$

on els termes $(-1)^n$ i $(-1)^m$ indiquen el signe alternat dels ions de la cadena. Analitzem el terme corresponent a $n = 0$, i.e. la interacció del ió 0 amb la resta de la cadena

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m > 0} \frac{(-1)^m}{r_m} . \quad (\text{III.10.4})$$

Si ara prenem la contribució del ió 1 obtindrem la mateixa expressió, i.e.

$$U_{\text{Coulomb}} = N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m > 0} \frac{(-1)^m}{r_m} , \quad (\text{III.10.5})$$

i en equilibri

$$U_{\text{Coulomb}}^* = \frac{N}{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m > 0} \frac{(-1)^m}{m} . \quad (\text{III.10.6})$$

Recordant el desenvolupament en Taylor del logaritme

$$\ln(1+x) = 1 - \frac{x}{2} + \frac{x}{3} - \frac{x}{4} + \dots \quad (\text{III.10.7})$$

identifiquem la sèrie com $\sum_{m>0} (-1)^m/m = -\ln 2$ i l'energia total

$$U^* = N \left(\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\ln 2}{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) . \quad (\text{III.10.8})$$

Minimitzem l'expressió anterior

$$\frac{dU^*}{dR} = N \left(-\frac{\lambda e^{-R/\rho}}{\rho} + \frac{\ln 2}{R^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad (\text{III.10.9})$$

i trobem l'equació transcendent que defineix la distància d'equilibri R_0

$$\frac{\lambda e^{-R_0/\rho}}{\rho} = \frac{\ln 2}{R_0^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{III.10.10})$$

Amb aquest resultat l'energia de cohesió³⁵ per ió és

$$U_c = - \left. \frac{U^*}{N} \right|_{R_0} = \frac{\ln 2}{R_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \quad (\text{III.10.11})$$

► **b)**

Amb els valors indicats trobem $R_0 = 3.192 \text{ \AA}$ i $U_c = 2.78 \text{ eV}$.

³⁵ definida positiva

BLOC IV

MOVIMENT DEL IONS I FONONS

PROBLEMA IV.1 Alguns metalls presenten una anomalia en les corbes de dispersió de fonons, $\omega(\vec{k})$, consistent en un canvi abrupte del pendent a l'entorn de certs vectors específics, \vec{k}_0 . Aquest efect s'anomena anomalia de Kohn, i es creu que és degut a la forma en què la interacció fonó-electró afecta les constants d'interacció. Com a model senzill per estudiar l'anomalia de Kohn es proposa un cristall unidimensional de paràmetre de xarxa a , base monoatòmica i constants d'interacció entre els ions n i $n' = n \pm p, p > 0$

$$C_p = C \frac{\sin(pk_0a)}{pa}, \quad \forall p > 0,$$

essent C i k_0 constants característiques del metall.

- a) Escriviu les equacions del moviment.
- b) Trobeu la relació de dispersió, $\omega(k)$.
- c) Demostreu que aquest model presenta una anomalia de Kohn en forma de tangent vertical a $\omega(k)$ a $k = k_0$. [Suggeriment: trebal·leu amb $\omega^2(k)$.]

► **a)**

Tots els àtoms són iguals, tenen la mateixa amplitud d'oscil·lació

$$u_n = A \exp \left(i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n - \omega t) \right). \quad (\text{IV.1.1})$$

Per una cadena lineal de paràmetre a , $\vec{r}_n = na\hat{x}$ i $\vec{k} = k\hat{x}$

$$u_n = A e^{i(kna - \omega t)}. \quad (\text{IV.1.2})$$

En aquest cas concret un àtom interactua amb tota la resta de la cadena; hi ha, però, una certa simetria entre els veïns de la dreta i els de l'esquerra (figura IV.1). Escrivim el balanç de forces

$$m\ddot{u}_n = \sum_{p=1}^{\infty} C_p [(u_{n-p} - u_n) + (u_{n+p} - u_n)] = \sum_{p=1}^{\infty} C_p [u_{n+p} + u_{n-p} - 2u_n]. \quad (\text{IV.1.3})$$

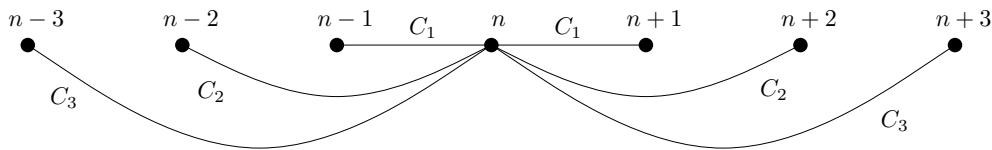


Figura IV.1: Esquema de les interaccions de la cadena d'àtoms.

► **b)**

Amb (IV.1.2) trobem

$$-m\omega^2 A e^{ikna} e^{-i\omega t} = \sum_{p=1}^{\infty} C_p [A e^{ik(n+p)a} e^{-i\omega t} + A e^{ik(n-p)a} e^{-i\omega t} - A e^{ikna} e^{-i\omega t}] \quad (\text{IV.1.4})$$

$$-m\omega^2 = \sum_{p=1}^{\infty} C_p [e^{pka} + e^{-pka} - 2] = \frac{2C}{a} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin(pk_0 a)}{p} (\cos(pka) - 1) \quad (\text{IV.1.5})$$

$$\omega = \left[\frac{2C}{ma} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin(pk_0 a)}{p} (1 - \cos(pka)) \right]^{1/2}, \quad (\text{IV.1.6})$$

ens quedem amb la solució positiva ja que $\omega \geq 0$.

► **c)**

Ens demanen demostrar

$$\left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} \rightarrow \infty. \quad (\text{IV.1.7})$$

En lloc de fer-ho a força bruta apliquem la regla de la cadena

$$\left. \frac{\partial(\omega^2)}{\partial k} \right|_{k_0} = 2\omega(k_0) \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0}. \quad (\text{IV.1.8})$$

Comencem analitzant el terme de l'esquerra derivant (IV.1.5)

$$\frac{\partial(\omega^2)}{\partial k} = \frac{2C}{ma} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin(pk_0 a)}{p} ap \sin(pka), \quad (\text{IV.1.9})$$

que en $k = k_0$ val

$$\left. \frac{\partial(\omega^2)}{\partial k} \right|_{k_0} = \frac{2C}{m} \sum_{p=1}^{\infty} \sin^2(pk_0 a) \rightarrow \infty, \quad (\text{IV.1.10})$$

ja que és una suma infinita de termes positius. Comprovem que $\omega(k_0)$ és finit, lo que implica que $\partial\omega/\partial k$ divergeix en k_0 .

$$\omega^2(k_0) = \frac{2C}{ma} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin(pk_0 a)}{p} (1 - \cos(pk_0 a)) \quad (\text{IV.1.11})$$

$$= \frac{2C}{ma} \sum_{p=1}^{\infty} \left[\frac{\sin(pk_0 a)}{p} - \frac{\sin(2pk_0 a)}{2p} \right], \quad (\text{IV.1.12})$$

on hem usat $\sin(2\theta) = 2\sin(\theta)\cos(\theta)$.

Separem el primer terme en una suma sobre p parells i una suma sobre p imparells

$$\omega^2(k_0) = \frac{2C}{ma} \sum_{p=1}^{\infty} \left[\frac{\sin(2pk_0a)}{2p} + \frac{\sin((2p-1)k_0a)}{(2p-1)} - \frac{\sin(2pk_0a)}{2p} \right] \quad (\text{IV.1.13})$$

$$= \frac{2C}{ma} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\sin((2p+1)k_0a)}{2(p+1)} \quad (\text{IV.1.14})$$

$$= \frac{2C}{ma} \frac{\pi}{4} . \quad (\text{IV.1.15})$$

El valor de la sèrie s'obté del desenvolupament en sèrie de Fourier de la funció

$$f(x) = \begin{cases} -1 & -\pi < x < 0 \\ 1 & 0 < x < \pi \end{cases} \rightarrow \text{SF}[f(x)] = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin((2n+1)x)}{2n+1} . \quad (\text{IV.1.16})$$

Finalment trobem

$$\omega(k_0) = \sqrt{\frac{C\pi}{2ma}} , \quad (\text{IV.1.17})$$

lo que implica que la derivada divergeix, com volíem demostrar.

PROBLEMA IV.2 El grafé és una estructura cristal·lina bidimensional formada per àtoms de carboni disposats en una xarxa hexagonal amb una base de dos àtoms idèntics situats a $\vec{r}_1 = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$ i $\vec{r}_2 = 2(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$, respectivament, on $\vec{a}_1 = a\hat{x}$ i $\vec{a}_2 = (a/2)(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$ (vegeu la figura IV.2). Les vibracions perpendiculars al pla del grafé es poden descriure considerant interaccions harmòniques només a primers veïns, amb una constant de força C . Si ens limitem a aquestes vibracions transversals:

- Quantes branques i de quina natura (acústiques o òptiques) es trobaran a la relació de dispersió?
- Quines seran les equacions de moviment dels àtoms?
- Determineu l'expressió formal de les relacions de dispersió, $\omega(\vec{k})$, per a les diferents branques.
- Trobeu el límit de la relació de dispersió corresponent a la branca acústica per a longituds d'ona llargues.
- Quina serà la velocitat de propagació de les ones elàstiques en aquest límit?

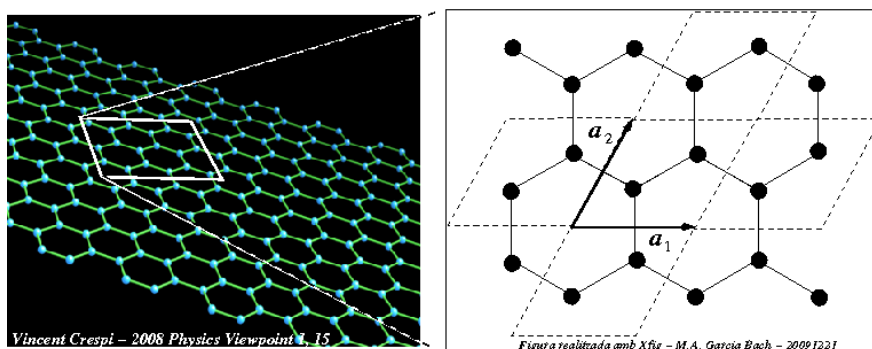


Figura IV.2: Xarxa cristal·lina del grafè.

► **a)**

El nombre de branques acústiques equival a la dimensionalitat del moviment, en el nostre cas 1 (perpendicular al pla del grafé). El nombre de branques total és

nombre de branques = dimensió del moviment \times base atòmica

per tant tenim un total de 2 branques, una d'acústica i una d'òptica.

► **b)**

Tenim dos tipus d'àtoms, amb entorns atòmics diferents; tindran, en principi, moviments amb amplituds diferents

$$u_{n,m} = \tilde{A} \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{n,m} - \omega t)) \quad v_{n,m} = \tilde{B} \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{n,m} - \omega t)) \quad , \quad (\text{IV.2.1})$$

on usem u pels àtoms situats a \vec{r}_1 i v pels àtoms situats a \vec{r}_2 , com indica la figura IV.3.

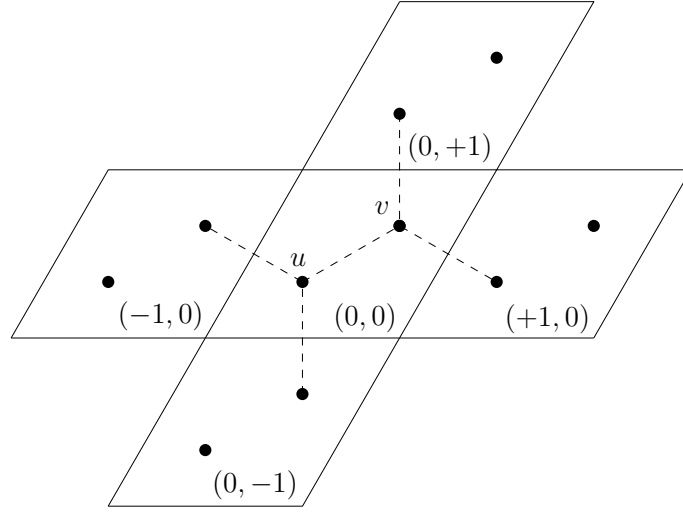


Figura IV.3: Esquema de les interaccions dels gràf i numeració de les cel·les.

Escrivim les equacions del moviment pels àtoms de la cel·la $(0, 0)$

$$m\ddot{u}_{0,0} = C((v_{0,0} - u_{0,0}) + (v_{-1,0} - u_{0,0}) + (v_{0,-1} - u_{0,0})) \quad (\text{IV.2.2})$$

$$m\ddot{v}_{0,0} = C((u_{0,0} - v_{0,0}) + (u_{+1,0} - v_{0,0}) + (u_{0,+1} - v_{0,0})) \quad (\text{IV.2.3})$$

que es poden compactar una mica

$$m\ddot{u}_{0,0} = C(v_{0,0} + v_{-1,0} + v_{0,-1} - 3u_{0,0}) \quad (\text{IV.2.4})$$

$$m\ddot{v}_{0,0} = C(u_{0,0} + u_{+1,0} + u_{0,+1} - 3v_{0,0}) \quad (\text{IV.2.5})$$

Pels àtoms tipus 1 (u) el vector posició es pot escriure $\vec{r}_{n,m} = \vec{R}_{n,m} + \vec{r}_1$, on $\vec{R}_{n,m}$ és la posició del nus inferior esquerra de la cel·la (n, m) . Aplicant el mateix raonament pels àtoms tipus 2 (v), $\vec{r}_{n,m} = \vec{R}_{n,m} + \vec{r}_2$. Ara usarem

$$u_{n,m} = A \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{n,m} - \omega t)) \quad (\text{IV.2.6})$$

$$v_{n,m} = B \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{n,m} - \omega t)) \quad (\text{IV.2.7})$$

on hem definit³⁶ $A = \tilde{A}e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}$ i $B = \tilde{B}e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$. Amb $\vec{R}_{-1,0} = \vec{R}_{0,0} - \vec{a}_1$ i $\vec{R}_{0,-1} = \vec{R}_{0,0} - \vec{a}_2$ substituïm en (IV.2.4)

$$-m\omega^2 A e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{0,0}} e^{-i\omega t} = C \left(B e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{0,0}} e^{-i\omega t} + B e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{0,0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} e^{-i\omega t} + B e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{0,0}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} e^{-i\omega t} - 3A e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{0,0}} e^{-i\omega t} \right) \quad (\text{IV.2.8})$$

i simplificant

$$-m\omega^2 A = C \left(B + B e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + B e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} - 3A \right) \quad (\text{IV.2.9})$$

Repetim els mateix passos per (IV.2.5), amb $\vec{R}_{+1,0} = \vec{R}_{0,0} + \vec{a}_1$ i $\vec{R}_{0,+1} = \vec{R}_{0,0} + \vec{a}_2$, i obtenim

$$-m\omega^2 B = C \left(A + A e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + A e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} - 3B \right) \quad (\text{IV.2.10})$$

³⁶ Les fases $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}$ i $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$ són iguals per totes les cel·les, no aporten res a la dinàmica.

► **c)**

El sistema d'equacions definit per (IV.2.9) i (IV.2.10) és homogeni per les incògnites A i B . Per que la solució sigui no trivial cal que s'anul·li el determinant dels coeficients

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - 3C & C(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) \\ C(1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) & m\omega^2 - 3C \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IV.2.11})$$

$$\begin{aligned} (m\omega^2 - 3C)^2 - C^2(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2})(1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) &= (m\omega^2 - 3C)^2 \\ - C^2 \left(1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + 1 + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} + 1 \right) \\ &= (m\omega^2 - 3C)^2 - C^2 \left(3 + 2 \left(\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) \right) \right) = 0 . \end{aligned} \quad (\text{IV.2.12})$$

Desenvolupem el parèntesis que conté els cosinus

$$\begin{aligned} \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) &= \cos(ak_x) + \cos\left(\frac{ak_x}{2} + \frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \\ &+ \cos\left(\frac{ak_x}{2} - \frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) = \cos(ak_x) + 2\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) , \end{aligned} \quad (\text{IV.2.13})$$

on hem usat $\cos(\theta_1 + \theta_2) + \cos(\theta_1 - \theta_2) = 2\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)$, i trobem

$$\omega^2 = \frac{3C}{m} \pm \frac{C}{m} \left[3 + 2 \left(\cos(ak_x) + 2\cos(ak_x/2)\cos(\sqrt{3}ak_y/2) \right) \right]^{1/2} , \quad (\text{IV.2.14})$$

on la solució ω_- correspon a la branca acústica i la solució ω_+ a la branca òptica. Finalment

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{3C}{m}} \sqrt{1 \pm \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{2}{9} \left(\cos(ak_x) + 2\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \right)}} . \quad (\text{IV.2.15})$$

► **d)**

Per longituds d'ona llargues, $|\vec{k}| \rightarrow 0$, i podem desenvolupar en Taylor els cosinus

$$\cos(ak_x) \approx 1 - \frac{a^2 k_x^2}{2} \quad (\text{IV.2.16})$$

$$\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \approx 1 - \frac{a^2 k_x^2}{8} \quad (\text{IV.2.17})$$

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \approx 1 - \frac{3a^3 k_y^2}{8} \quad (\text{IV.2.18})$$

i la relació de dispersió de la branca acústica esdevé

$$\omega_- \approx \sqrt{\frac{3C}{m}} \sqrt{1 - \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{2}{9} \left(1 - \frac{a^2 k_x^2}{2} + 2 - \frac{a^2 k_x^2}{4} - \frac{3a^3 k_y^2}{4} \right)}} \quad (\text{IV.2.19})$$

$$\approx \sqrt{\frac{3C}{m}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2 k^2}{6}}} , \quad (\text{IV.2.20})$$

on $k_x^2 + k_y^2 = k^2$. Usant el desenvolupament en Taylor de $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2$

$$\omega_- \approx \sqrt{\frac{3C}{m}} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{a^2 k^2}{12}\right)} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{C}{m}} k . \quad (\text{IV.2.21})$$

► e)

La velocitat de grup de la branca acústica (velocitat del so) és

$$v_{\text{so}} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{C}{m}} . \quad (\text{IV.2.22})$$

Tècnicament hauríem de usar

$$v_{\text{so}} = |\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_-| , \quad (\text{IV.2.23})$$

calcular les components del vector gradient i després treure'n el mòdul, sortiria exactament el mateix resultat.

PROBLEMA IV.3 En molts casos les relacions de dispersió experimentals es poden reproduir molt bé si es suposa que els ions i el núvol dels electrons de valència tenen desplaçaments diferents (modes de respiració). Considereu una cadena lineal monoatòmica amb separació d'equilibri a i suposeu que cada ió, de massa M , només interacciona amb el seu núvol electrònic, de massa m , de manera que la força és proporcional al desplaçament relatiu dels seus centres de masses, essent C_2 la constant de força, mentre que els núvols electrònics d'àtoms veïns interaccionen amb una constant de força C_1 . Si els desplaçaments dels ions i dels núvols electrònics de l'àtom n -èsim respecte de les posicions d'equilibri corresponents són de la forma $u_{n\alpha} = A_\alpha \exp[i(kna - \omega t)]$, on $\alpha = \text{I}$ per als ions i $\alpha = \text{N}$ per als núvols electrònics:

- a) Determineu les equacions del moviment.
b) Demostreu que la relació de dispersió ve donada per l'expressió

$$\omega^2 = \frac{1}{2mM} \left[C_2(m + M) + 4MC_1 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \pm \left[\left(C_2(m + M) + 4MC_1 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right)^2 - 16mMC_1C_2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right]^{1/2} \right].$$

- c) Sabent que $m/M \rightarrow 0$ i que, per tant, la massa efectiva del moviment relatiu del núvol electrònic i de l'ió, μ , és

$$\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \approx \frac{1}{m},$$

demostreu que la relació de dispersió per a la branca acústica es pot aproximar per

$$\omega^2 \approx \frac{4C_1}{M} \frac{C_2 \sin^2(ka/2)}{C_2 + 4C_1 \sin^2(ka/2)}.$$

- d) Trobeu en aquest límit la velocitat del so i la freqüència màxima, sabent que

$$\frac{\partial \omega^2}{\partial k} = 2\omega \frac{\partial \omega}{\partial k}.$$

- e) Compareu els resultats obtinguts amb els que es troben per al cas d'àtoms rígids.
-

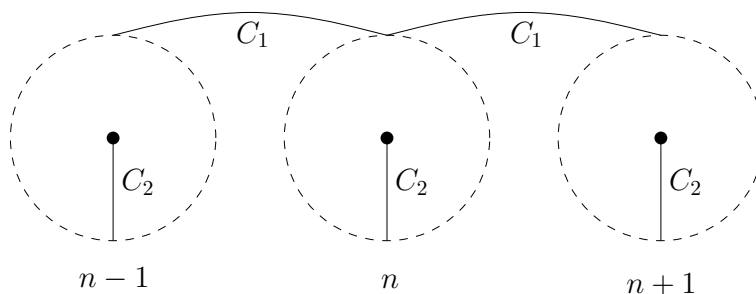


Figura IV.4: Esquema de les interaccions de la cadena d'ions i núvols electrònics.

► **a)**

Usant $u_n = A \exp \left(i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n - \omega t) \right)$ pels ions i $v_n = B \exp \left(i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n - \omega t) \right)$ pels núvols electrònics

$$M\ddot{u}_n = C_2(v_n - u_n) \quad (\text{IV.3.1})$$

$$m\ddot{v}_n = C_1((v_{n+1} - v_n) + (v_{n-1} - v_n)) + C_2(u_n - v_n) . \quad (\text{IV.3.2})$$

Per una cadena lineal de paràmetre a tenim $\vec{r}_n = an\hat{x}$ i $\vec{k} = k\hat{x}$

$$-\omega^2 MA e^{ikna} e^{-i\omega t} = C_2 (B e^{ikna} e^{-i\omega t} - A e^{ikna} e^{-i\omega t}) \quad (\text{IV.3.3})$$

$$-\omega^2 m B e^{ikna} e^{-i\omega t} = C_1 ((B e^{ik(n+1)a} e^{-i\omega t} - B e^{ikna} e^{-i\omega t}) + (B e^{ik(n-1)a} e^{-i\omega t} - B e^{ikna} e^{-i\omega t})) + C_2 (A e^{ikna} e^{-i\omega t} - B e^{ikna} e^{-i\omega t}) , \quad (\text{IV.3.4})$$

simplificant queda

$$-\omega^2 MA = C_2(B - A) \quad (\text{IV.3.5})$$

$$-\omega^2 m B = -4C_1 B \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2(A - B) , \quad (\text{IV.3.6})$$

on hem usat

$$e^{ika} + e^{-ika} - 2 = 2(\cos(ka) - 1) = -4 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) . \quad (\text{IV.3.7})$$

► **b)**

El sistema d'equacions definit per (IV.3.5) i (IV.3.6) és homogeni per les incògnites A i B . Per que la solució sigui no trivial cal que s'anul·li el determinant dels coeficients

$$\begin{vmatrix} \omega^2 M - C_2 & C_2 \\ C_2 & \omega^2 m - 4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) - C_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IV.3.8})$$

$$\begin{aligned} (\omega^2 M - C_2) \left(\omega^2 m - 4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) - C_2 \right) - C_2^2 &= \omega^4 m M - 4\omega^2 M C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) \\ &\quad - \omega^2 M C_2 - \omega^2 m C_2 + 4C_1 C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2^2 - C_2^2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.3.9})$$

$$\omega^4 m M - \omega^2 \left(4M C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2(M + m) \right) + 4C_1 C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) = 0 . \quad (\text{IV.3.10})$$

Solucionant per ω^2

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{2Mm} \left[4M C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2(M + m) \right. \\ &\quad \left. \pm \sqrt{\left(4M C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2(M + m) \right)^2 - 16Mm C_1 C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right] \quad \text{q.e.d} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.11})$$

► **c)**

La branca acústica correspon a la solució negativa

$$\omega_-^2 = \frac{1}{2Mm} \left[4MC_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2(M+m) \right. \\ \left. - \sqrt{\left(4MC_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2(M+m) \right)^2 - 16MmC_1C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right] . \quad (\text{IV.3.12})$$

Comencem eliminant una M

$$\omega_-^2 = \frac{1}{2Mm} \left[4MC_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + MC_2 \frac{M+m}{M} \right. \\ \left. - \sqrt{M^2 \left(4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2 \frac{M+m}{M} \right)^2 - 16M^2 \frac{m}{M} C_1 C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right] \quad (\text{IV.3.13})$$

$$\omega_-^2 = \frac{1}{2m} \left[4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2 - \sqrt{\left(4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2 \right)^2 - 16 \frac{m}{M} C_1 C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right] , \quad (\text{IV.3.14})$$

on a més hem simplificat $(M+m)/M \approx M/M = 1$. A continuació treiem factor comú $4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2$

$$\omega_-^2 = \frac{1}{2m} \left(4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2 \right) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{m}{M} \frac{16C_1C_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)}{\left(4C_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + C_2 \right)^2}} \right] , \quad (\text{IV.3.15})$$

i definint $\alpha \equiv 4 \frac{C_1}{C_2} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) > 0$

$$\omega_-^2 = \frac{C_2}{2m} (1 + \alpha) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{m}{M} \frac{4\alpha}{(1 + \alpha)^2}} \right] . \quad (\text{IV.3.16})$$

Analitzem el comportament de la funció $f(\alpha) = \frac{4\alpha}{(1 + \alpha)^2}$

$$\frac{df(\alpha)}{d\alpha} = \frac{4}{(1 + \alpha)^2} - \frac{8\alpha}{(1 + \alpha)^3} \quad (\text{IV.3.17})$$

$$\left. \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha_0} = 0 \rightarrow 4(1 + \alpha_0) = 8\alpha_0 \rightarrow \alpha_0 = 1 . \quad (\text{IV.3.18})$$

La funció $f(\alpha)$ té un extrem en $\alpha_0 = 1$, determinem la seva naturalesa

$$\frac{d^2 f(\alpha)}{d\alpha^2} = -\frac{16}{(1+\alpha)^3} + \frac{24\alpha}{(1+\alpha)^4} \quad (\text{IV.3.19})$$

$$\left. \frac{d^2 f(\alpha)}{d\alpha^2} \right|_{\alpha_0} = -\frac{16}{2^3} + \frac{24}{2^4} = -\frac{1}{2} < 0, \quad (\text{IV.3.20})$$

és un màxim. Per tant $f(\alpha) \leq f(\alpha_0) = 1 \Rightarrow \frac{m}{M} \frac{4\alpha}{(1+\alpha)^2} \rightarrow 0$ i podem desenvolupar en Taylor.

Recordant el desenvolupament de l'arrel $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2$

$$\omega_-^2 \approx \frac{C_2}{2m} (1+\alpha) \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2} \frac{m}{M} \frac{4\alpha}{(1+\alpha)^2} \right) \right] = \frac{C_2}{M} \frac{\alpha}{(1+\alpha)}, \quad (\text{IV.3.21})$$

i substituint l'expressió d' α

$$\omega_-^2 \approx \frac{4C_1 C_2}{M} \frac{\sin^2(ka/2)}{C_2 + 4C_1 \sin^2(ka/2)} \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{IV.3.22})$$

► **d)**

Apliquem la regla de la cadena³⁷

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{2\omega} \frac{d\omega^2}{dk}. \quad (\text{IV.3.23})$$

Fem el càlcul pas a pas, definint $x = \sin^2(ka/2)$, $\frac{\partial \omega^2}{\partial k} = \frac{\partial \omega^2}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial k}$

$$\frac{\partial \omega^2}{\partial x} = \frac{4C_1 C_2}{M} \frac{C_2}{(C_2 + 4C_1 x)^2} = \frac{4C_1}{M} \frac{1}{(1 + 4(C_1/C_2)x)^2} \quad (\text{IV.3.24})$$

$$\frac{\partial x}{\partial k} = 2 \sin(ka/2) \cos(ka/2) \frac{a}{2} \quad (\text{IV.3.25})$$

$$\frac{\partial \omega^2}{\partial k} = \frac{4C_1 a}{M} \frac{\sin(ka/2) \cos(ka/2)}{(1 + 4(C_1/C_2) \sin^2(ka/2))^2} \quad (\text{IV.3.26})$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M} \frac{\sin(ka/2)}{(1 + 4(C_1/C_2) \sin^2(ka/2))^{1/2}}}. \quad (\text{IV.3.27})$$

Juntant-ho tot trobem

$$v_g = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M}{4C_1}} \frac{(1 + 4(C_1/C_2) \sin^2(ka/2))^{1/2}}{\sin(ka/2)} \frac{4C_1 a}{M} \frac{\sin(ka/2) \cos(ka/2)}{(1 + 4(C_1/C_2) \sin^2(ka/2))^2} \quad (\text{IV.3.28})$$

$$= a \sqrt{\frac{C_1}{M}} \frac{\cos(ka/2)}{(1 + 4(C_1/C_2) \sin^2(ka/2))^{3/2}}. \quad (\text{IV.3.29})$$

³⁷ D'aquí endavant usem ω per referir-nos a la branca acústica, omitim el subíndex $-$.

Calculem la velocitat del so

$$v_{\text{so}} = \lim_{k \rightarrow 0} v_g = \lim_{k \rightarrow 0} a \sqrt{\frac{C_1}{M}} \frac{1 + (ka)^2/8}{(1 + 4(C_1/C_2)(ak/2)^2)^{3/2}} = a \sqrt{\frac{C_1}{M}} , \quad (\text{IV.3.30})$$

on hem desenvolupat en Taylor el sinus i el cosinus.

La freqüència màxima es dona quan $\partial\omega/\partial k = v_g = 0$

$$\cos(ak/2) = 0 \rightarrow \sin(ak/2) = \pm 1 \rightarrow \omega_{\text{max}} = \sqrt{\frac{4C_1}{M}} \frac{1}{\sqrt{1 + 4C_1/C_2}} . \quad (\text{IV.3.31})$$

► **e)**

Per àtoms rígids tenim $C_2 \rightarrow \infty$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M}} |\sin(ka/2)| \quad (\text{IV.3.32})$$

$$\omega_{\text{max}} = \sqrt{\frac{4C_1}{M}} \quad (\text{IV.3.33})$$

$$v_g = a \sqrt{\frac{C_1}{M}} |\cos(ka/2)| \quad (\text{IV.3.34})$$

$$v_{\text{so}} = a \sqrt{\frac{C_1}{M}} , \quad (\text{IV.3.35})$$

resultats que coincideixen amb els obtinguts a teoria.

PROBLEMA IV.4 Un dels efectes de la superfície d'un sòlid sobre els modes de vibració és l'existència de modes de vibració localitzats. Aquests modes localitzats són oscil·lacions d'una freqüència ω superiors al valor màxim de la freqüència d'un fonó ordinari, que s'esmoreeixen a l'allunyar-se de la superfície. Per tal d'estudiar-les, considerem un model unidimensional senzill format per una cadena semi-inifinita d'àtoms, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Els àtoms $n \geq 1$ estan distribuïts uniformement, a una distància a entre primers veïns, interaccionant a primers veïns amb constant C . Per contra, l'àtom a la superfície ($n = 0$) està a una distància $a' > a$ de l'àtom $n = 1$, amb el que interacciona amb una constant $C' \neq C$.

a) Raoneu per què el mode

$$u_n = \begin{cases} Ae^{i\omega t} & n = 0 \\ B(-1)^n e^{-kna} e^{i\omega t} & n > 0 \end{cases}$$

és, en principi, una bona descripció d'un mode de superfície.

b) Determineu l'espectre de freqüències $\omega(k)$ d'aquests modes de superfície.

c) Demostreu que les condicions que les equacions del moviment imposen sobre A i B , juntament amb la relació de dispersió, impliquen que aquests moden només poden existir si $C' \geq 4C/3$.

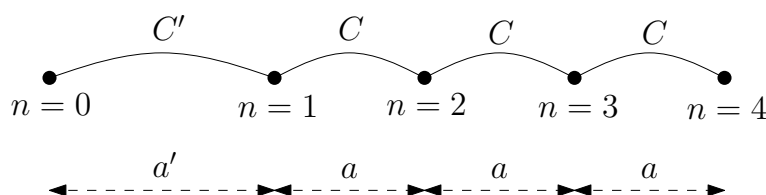


Figura IV.5: Esquema de les interaccions de la cadena d'àtoms.

► **a)**

Observem que en l'instant $t = 0$ l'àtom $n = 0$ està desplaçat A en el sentit positiu i que els àtoms $n > 0$ tenen desplaçament alternat (negatiu, positiu, negatiu...), cada cop més petit (degut a l'exponencial decreixent). Com veiem a la figura IV.6, aquest comportament s'ajusta a la descripció que dona l'enunciat.

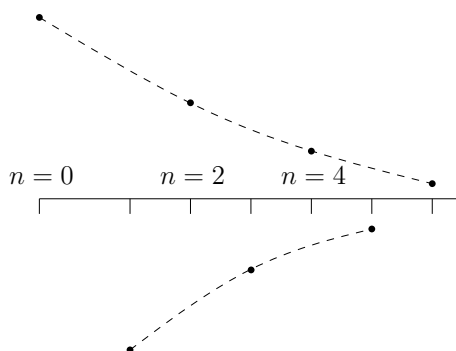


Figura IV.6: Esquema del desplaçament dels àtoms a l'instant $t = 0$.

► **b)**

Escrivim les equacions del moviment, separant els àtoms $n = 0$ i $n = 1$ de la resta $n \geq 2$

$$m\ddot{u}_0 = C'(u_1 - u_0) \quad (\text{IV.4.1})$$

$$m\ddot{u}_1 = C'(u_0 - u_1) + C(u_2 - u_1) \quad (\text{IV.4.2})$$

$$m\ddot{u}_n = C((u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n)) \quad (\text{IV.4.3})$$

Substituïnt les expressions dels desplaçaments

$$-\omega^2 mA e^{i\omega t} = C'(-B e^{-ka} e^{i\omega t} - A e^{i\omega t}) \quad (\text{IV.4.4})$$

$$\omega^2 m B e^{-ka} e^{i\omega t} = C'(A e^{i\omega t} + B e^{-ka} e^{i\omega t}) + C(B e^{-2ka} e^{i\omega t} + B e^{-ka} e^{i\omega t}) \quad (\text{IV.4.5})$$

$$-\omega^2 m(-1)^n B e^{-kna} e^{i\omega t} = CB((-1)^{n+1} e^{-ik(n+1)a} e^{i\omega t} + (-1)^{n-1} e^{-ik(n-1)a} e^{i\omega t} - 2(-1)^n e^{-ikna} e^{i\omega t}) \quad (\text{IV.4.6})$$

i després de simplificar

$$\omega^2 mA = C'(A + B e^{-ka}) \quad (\text{IV.4.7})$$

$$\omega^2 m B = C'(A e^{ka} + B) + CB(1 + e^{-ka}) \quad (\text{IV.4.8})$$

$$\omega^2 m = C(e^{ka} + e^{-ka} + 2) = 4C \cosh^2(ka/2) \quad (\text{IV.4.9})$$

on hem usat $e^\theta + e^{-\theta} = 2 \cosh(\theta)$ i $\cosh(2\theta) + 1 = 2 \cosh^2(\theta/2)$.

De la tercera equació trobem la relació de dispersió

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{m}} \cosh(ka/2) \quad (\text{IV.4.10})$$

► **c)**

Per a que la solució per A i B sigui no trivial s'ha d'anular el determinant dels coeficients de les equacions (IV.4.7) i (IV.4.8)

$$\begin{vmatrix} \omega^2 m - C' & -C' e^{-ka} \\ -C' e^{ka} & \omega^2 m - C' - C(1 + e^{-ka}) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IV.4.11})$$

$$(\omega^2 m - C')(\omega^2 m - C' - C(1 + e^{-ka})) - C'^2 = 0 \quad (\text{IV.4.12})$$

$$(\omega^2 m)^2 - 2\omega^2 m C' + C'^2 - \omega^2 m C(1 + e^{-ka}) + C' C(1 + e^{-ka}) - C'^2 = 0 \quad (\text{IV.4.13})$$

$$(\omega^2 m)^2 - \omega^2 m 2C' - \omega^2 m C(1 + e^{-ka}) + C' C(1 + e^{-ka}) = 0 \quad (\text{IV.4.14})$$

Substituïm $\omega^2 m = C(e^{ka} + e^{-ka} + 2)$ a cada terme

$$(\omega^2 m)^2 = C^2(e^{ka} + e^{-ka} + 2)(e^{ka} + e^{-ka} + 2) \quad (\text{IV.4.15})$$

$$= C^2(e^{2ka} + 1 + 2e^{ka} + 1 + e^{-2ka} + 2e^{-ka} + 2e^{ka} + 2e^{-ka} + 4) \quad (\text{IV.4.16})$$

$$= C^2(e^{2ka} + e^{-2ka} + 4(e^{ka} + e^{-ka}) + 6) \quad (\text{IV.4.17})$$

$$\omega^2 m 2C' = 2C' C(e^{ka} + e^{-ka} + 2) \quad (\text{IV.4.18})$$

$$= C' C(2(e^{ka} + e^{-ka}) + 4) \quad (\text{IV.4.19})$$

$$\omega^2 m C (1 + e^{-ka}) = C^2 (e^{ka} + e^{-ka} + 2) (1 + e^{-ka}) \quad (\text{IV.4.20})$$

$$= C^2 (e^{ka} + 1 + e^{-ka} + e^{-2ka} + 2 + 2e^{-ka}) \quad (\text{IV.4.21})$$

$$= C^2 (e^{ka} + 3e^{-ka} + e^{-2ka} + 3) , \quad (\text{IV.4.22})$$

i ho juntem tot

$$C^2 (e^{2ka} + e^{-2ka} + 4e^{ka} + 4e^{-ka} + 6 - e^{ka} - 3e^{-ka} - e^{-2ka} - 3) + C' C (1 + e^{-ka} - 2e^{ka} - 2e^{-ka} - 4) = 0 \quad (\text{IV.4.23})$$

$$C^2 (e^{2ka} + 3e^{ka} + e^{-ka} + 3) - C' C (2e^{ka} + e^{-ka} + 3) = 0 . \quad (\text{IV.4.24})$$

Per resoldre l'equació treiem factor comú e^{-ka} , dividim per C^2 i definim $\alpha = C'/C$

$$(e^{3ka} + 3e^{2ka} + 3e^{ka} + 1) - \alpha (2e^{2ka} + 3e^{ka} + 1) = 0 , \quad (\text{IV.4.25})$$

equació polinòmica de tercer grau en $x \equiv e^{ka}$

$$x^3 + (3 - 2\alpha)x^2 + 3(1 - \alpha)x + (1 - \alpha) = 0 . \quad (\text{IV.4.26})$$

Assejem per exemple $x = 1$ i trobem que no és arrel; en canvi $x = -1$ si que ho és. Factoritzem

$$(x + 1)(x^2 + 2(1 - \alpha)x + (1 - \alpha)) = 0 \quad (\text{IV.4.27})$$

i trobem tres solucions

$$x_1 = -1 \quad (\text{IV.4.28})$$

$$x_2 = \frac{2(\alpha - 1) + \sqrt{4(1 - \alpha)^2 - 4(1 - \alpha)}}{2} = \alpha - 1 + \sqrt{\alpha(\alpha - 1)} \quad (\text{IV.4.29})$$

$$x_3 = \frac{2(\alpha - 1) - \sqrt{4(1 - \alpha)^2 - 4(1 - \alpha)}}{2} = \alpha - 1 - \sqrt{\alpha(\alpha - 1)} . \quad (\text{IV.4.30})$$

Recordem que $e^{ka} > 0$ per tant la primera solució no té sentit. Per una altra banda $\alpha > 0$ per tant $\alpha > \alpha - 1 \rightarrow \sqrt{\alpha(\alpha - 1)} > \alpha - 1$ i la tercera solució tampoc té sentit. Tenint en compte que $ka \geq 0 \rightarrow e^{ka} \geq 1$, analitzem la segona solució

$$\alpha - 1 + \sqrt{\alpha(\alpha - 1)} \geq 1 \quad (\text{IV.4.31})$$

$$\sqrt{\alpha(\alpha - 1)} \geq 2 - \alpha \quad (\text{IV.4.32})$$

$$\alpha(\alpha - 1) \geq (2 - \alpha)^2 \quad (\text{IV.4.33})$$

$$\alpha^2 - \alpha \geq 4 + \alpha^2 - 4\alpha \quad (\text{IV.4.34})$$

$$3\alpha \geq 4 \quad (\text{IV.4.35})$$

$$C' \geq \frac{4C}{3} \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{IV.4.36})$$

PROBLEMA IV.5 Un feix de neutrons, de longitud d'ona $\lambda_0 = 3.50 \text{ \AA}$, massa en repòs $m_N \approx 939.57 \text{ MeV}/c^2$ i vector d'ona $\vec{k}_0 = k_0 \hat{x}$ incideix sobre un sòlid d'estructura cristal·lina cúbica simple, de constant de xarxa $a = 4.25 \text{ \AA}$ i base monoatòmica. Alguns neutrons dispersats surten del sòlid seguint la direcció $[111]$, amb una longitud d'ona $\lambda_1 = 2.33 \text{ \AA}$.

- Quina és l'energia i el vector d'ona del fonó implicat en el procés?
 - Es tracta d'un procés d'emissió o d'absorció d'un fonó?
 - A partir d'aquests resultats, doneu un valor aproximat per a la velocitat del so.
-

► **a)**

L'energia del fonó està relacionada amb la diferència de l'energia del neutró incident (E_0) i la del neutró dispersat (E_1)

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_N} = \frac{h^2}{2m_N \lambda_0^2} \quad (\text{IV.5.1})$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_N} = \frac{h^2}{2m_N \lambda_1^2} . \quad (\text{IV.5.2})$$

Com que $\lambda_1 < \lambda_0 \rightarrow E_1 > E_0$ i l'energia del fonó és

$$E_{\text{fonó}} = E_1 - E_0 = \frac{h^2}{2m_N} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_0^2} \right) \approx 1.344 \cdot 10^{-21} \text{ J} . \quad (\text{IV.5.3})$$

Per calcular el vector d'ona del fonó usem $\vec{k}_1 = \vec{k}_0 + \vec{q} + \vec{G}$. Hi ha infinites combinacions de \vec{q} i \vec{G} que compleixen la relació... per conveni imposem que \vec{q} estigui a la primera zona de Brillouin: $\pi/2 \leq q_i \leq \pi/2$, amb $i \in \{x, y, z\}$. Usant

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (\text{IV.5.4})$$

$$\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \hat{x} \quad (\text{IV.5.5})$$

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a} (h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) , \quad (\text{IV.5.6})$$

obtenim el sistema d'equacions

$$\frac{2\pi}{\lambda_1 \sqrt{3}} = \frac{2\pi}{\lambda_0} + q_x + \frac{2\pi}{a} h \quad (\text{IV.5.7})$$

$$\frac{2\pi}{\lambda_1 \sqrt{3}} = q_y + \frac{2\pi}{a} k \quad (\text{IV.5.8})$$

$$\frac{2\pi}{\lambda_1 \sqrt{3}} = q_z + \frac{2\pi}{a} l , \quad (\text{IV.5.9})$$

que és equivalent a

$$q_x = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{a}{\lambda_1} - \frac{2a}{\lambda_0} - 2h \right) \quad (\text{IV.5.10})$$

$$q_y = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{a}{\lambda_1} - 2k \right) \quad (\text{IV.5.11})$$

$$q_z = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{a}{\lambda_1} - 2l \right) . \quad (\text{IV.5.12})$$

Imposant que estigui a la primera zona de Brillouin trobem $h = 0, k = l = 1$ i

$$q_x = -0.238 \text{ \AA}^{-1} \quad q_y = q_z = 0.0785 \text{ \AA}^{-1} \quad |\vec{q}| = 0.2639 \text{ \AA}^{-1} . \quad (\text{IV.5.13})$$

► **b)**

És un procés d'absorció: el neutró incident s'emporta l'energia del fonó.

► **c)**

Aproximem la velocitat del so com

$$v_{\text{so}} \approx \frac{\omega}{|\vec{q}|} \approx 4849 \text{ ms}^{-1} . \quad (\text{IV.5.14})$$