

1 Tema 1

Xarxa cristal·lina: conjunt infinit i regular de punts en l'espai, generat per translacions discretes d'uns vectors bàsics $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. És un motlle geomètric, no diu res dels àtoms, només de la repetició espacial.

$$X = \left\{ \vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \mid m, n, p \in \mathbb{Z} \right\}$$

Cel·la unitat: és el paral·lelepípede definit pels vectors de la xarxa que, repetit per translació, reproduïx tota la xarxa. Pot ser primitiva (1 punt de xarxa dins i la de menor volum) o no primitiva (més d'un punt) i conté tota la informació per reconstruir la xarxa sencera. Per tant, la cel·la unitat és només una peça finita que, repetida, genera tota la xarxa.

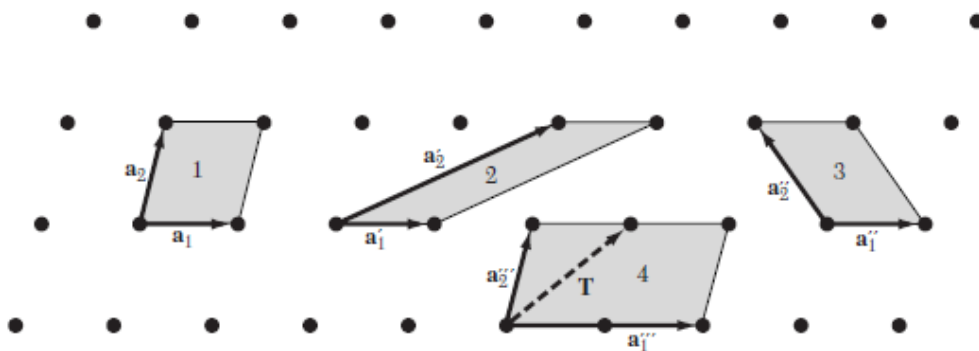


Figura 1: Exemples de cel·les unitat, veiem que \mathbf{a}_1''' i \mathbf{a}_2''' no formen una cel·la unitat primitiva.

El volum d'un paral·lelepíped amb eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} i \mathbf{c} és:

$$V_c = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|,$$

Introduïm ara el concepte de mètrica d'una xarxa. Per calcular distàncies entre punts no sempre podem aplicar simplement el teorema de pitàgores perquè els vectors poden fer angles diferents de 90 graus. La solució és introduir la matriu mètrica G , que conté els productes escalars dels vectors base:

$$G = \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix}$$

$$r^2 = \vec{r}^T G \vec{r}$$

1.1 Exemples de xarxes 2D

Es poden trobar xarxes de manera que les rotacions de 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ portin sobre ella mateixa.

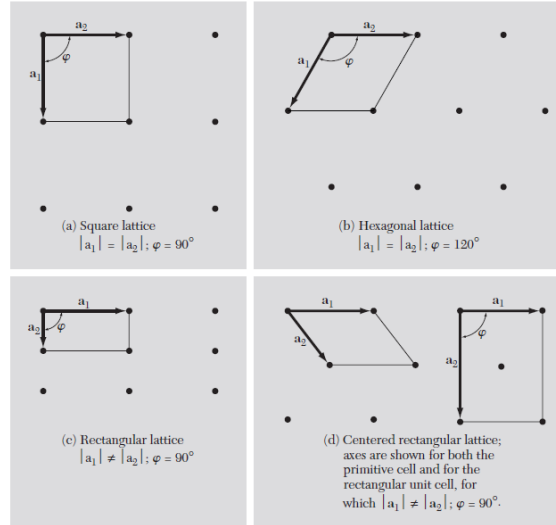


Figura 2: 4 casos de xarxes en dos dimensions. A la primera li podem dir tetragonal primitiva, a la segona hexagonal primitiva, a la tercera ortoròmbica primitiva i a a quarta ortoròmbica centrada

1.2 Exemples xarxes 3D

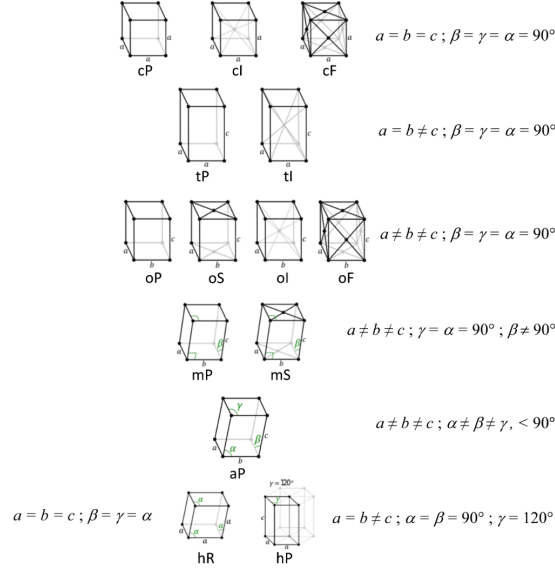


Figura 3: Els 14 tipus de xarxes de Bravais: cP= cúbica primitiva, cI= cúbica interior, cF = cúbica centrada en les cares, tP = tetragonal primitiva, tI = tetragonal interior, oP = ortoròmbica primitiva, oS = ortoròmbica centrada, oI = ortoròmbica interior, oF = ortoròmbica centrada en les cares, mP = monocínica primitiva, mS = monocínica centrada en una cara, aP = tricínica primitiva, hR = romboèdrica, hP = hexagonal primitiva.

1.3 Xarxa recíproca

- **Família de plans reticulars:** conjunt de plans paral·lels i equidistants que contenen tots els punts de la xarxa.
- **Xarxa recíproca:** és una família de plans paral·lels i equiespaiats que contenen tots els plans de la xarxa. Es construeix així:

$$X^* = \left\{ \vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \mid h, k, l \in Z \right\}$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0, \quad \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0, \quad \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0, \dots$$

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

$$V^* = \vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*) = 1/V$$

Donarem les coordenades a l'espai recíproc amb:

$$\vec{g} = x\vec{a}^* + y\vec{b}^* + z\vec{c}^* \quad ; \quad (x, y, z \in Z)$$

La mètrica de la xarxa recíproca és

$$G^* = G^{-1} \quad \Rightarrow \quad g^2 = \vec{g}^T G^* \vec{g}, \quad \det G^* = \frac{1}{\det G}$$

- **Índex de Miller:**

L'índex de Miller (hkl) identifica els plans reticulars d'una xarxa cristal·lina.

- Es defineix a partir de les interseccions del pla amb els eixos a, b, c .
- Es prenen les inverses d'aquestes interseccions i s'expressen com enters reduïts.

Exemple: Un pla que talla a a 1, b a 2 i és paral·lel a c dona:

$$(hkl) = \left(1, \frac{1}{2}, 0\right) \Rightarrow (210).$$

El vector recíproc associat és

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*,$$

perpendicular al pla (hkl), i el seu mòdul dona la distància interplanar:

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

- **Operacions puntuals de simetria:**

- Rotacions ($n = 2, 3, 4, 6$)
- Reflexions (m)
- Inversió ($\bar{1}$)
- Identitat (1)
- Rotoinversions ($\bar{n} = \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$)

- **Grups puntuals de simetria:** Els grups puntuals de simetria són conjunts d'operacions de simetria que deixen fix almenys un punt de l'espai i que resulten especialment útils per classificar les xarxes cristal·lines. Aquestes operacions poden ser rotacions, reflexions, inversions o rotoinversions.

Definició de grup

Un *grup* és un conjunt d'operacions $\{A_1, A_2, \dots, A_k\}$ que compleix les propietats següents:

- **Tancament:** si $A_i, A_j \in \text{grup}$, aleshores $A_i A_j = A_m \in \text{grup}$.
- **Associativitat:** $(A_i A_j) A_k = A_i (A_j A_k)$.
- **Element neutre:** existeix una operació E (identitat) tal que $E A_i = A_i E = A_i$.
- **Inversos:** per a tot A_i existeix A_i^{-1} tal que $A_i A_i^{-1} = E$.

En el context de la simetria cristal·lina, les operacions A_i representen transformacions com ara rotacions, reflexions o inversions.

Compatibilitat amb xarxes cristal·lines

Els grups puntuals que es poden trobar en cristalls són només aquells que són compatibles amb una xarxa cristal·lina. En total, en tres dimensions hi ha 32 grups puntuals cristal·logràfics. Aquests grups es descriuen habitualment amb la **notació Hermann–Mauguin**.

Exemple: sistema ortorròmbic

En el cas ortorròmbic, les direccions principals són:

$$\{100\}, \quad \{010\}, \quad \{001\}.$$

El grup puntual associat és:

$$mmm \equiv m_{100} m_{010} m_{001},$$

és a dir, tres plans de mirall perpendiculars a cadascun dels eixos principals $[100]$, $[010]$ i $[001]$.

Aquest grup conté també rotacions de dos-cops (d'ordre 2) al voltant de cadascun dels eixos, així com les combinacions d'aquestes operacions. Per exemple:

$$2_{001} \cdot 2_{001} = E, \quad 2_{001} \cdot m_{010} = m_{100}, \quad \text{etc.}$$

Ara, veiem un altre grup, hi ha tres eixos de rotació d'ordre 2, un al llarg de cadascuna de les direccions principals:

$$222 \equiv 2_{100} 2_{010} 2_{001}.$$

És a dir:

- $2_{100} \rightarrow$ rotació de 180° al voltant de l'eix $[100]$,
- $2_{010} \rightarrow$ rotació de 180° al voltant de l'eix $[010]$,
- $2_{001} \rightarrow$ rotació de 180° al voltant de l'eix $[001]$.

I finalment l'últim, en aquest grup hi ha dos plans de mirall perpendiculars a dos eixos principals, i un eix de rotació d'ordre 2 al llarg del tercer eix:

$$mm2 \equiv m_{100} m_{010} 2_{001}.$$

És a dir:

- $m_{100} \rightarrow$ pla de mirall perpendicular a $[100]$,
- $m_{010} \rightarrow$ pla de mirall perpendicular a $[010]$,
- $2_{001} \rightarrow$ rotació de 180° al voltant de l'eix $[001]$.

Així, el grup $mm2$ conté **dos miralls ortogonals i un eix 2-fold**, compatibles amb la xarxa ortorròmbica.

Número de grups:

El total de grups puntuals cristal·lins en tres dimensions és 32, repartits segons els sistemes cristal·lins:

Triclínic	→ 2
Monoclínic	→ 3
Ortorròmbic	→ 3
Tetragonal	→ 7
Trigonal	→ 5
Hexagonal	→ 7
Cúbic	→ 5

Conclusió

Els grups puntuals de simetria permeten classificar les xarxes cristal·lines segons les operacions de simetria que les deixen invariants. A cada simetria hi corresponen unes direccions privilegiades sobre les quals podem aplicar aquestes operacions (rotacions, miralls, inversions, ...).

- **Grups espacials:** Com hem vist els **grups puntuals de simetria** descriuen operacions com rotacions, reflexions, inversions i rotoinversions que deixen fix almenys un punt de l'espai. Tanmateix, en un cristall real també hem de tenir en compte la **periodicitat translacional** de la xarxa. Un **grup espacial** és la combinació de:

Grup espacial = (grup puntual de simetria) + (translacions de la xarxa).

$$\text{Notació: } \underbrace{P, I, F, (A, B, C)}_{\text{transl.}} + \underbrace{XXX}_{\text{sim.}}$$

Plans de lliscament

Un **pla de lliscament** és una operació de simetria que combina:

1. Una reflexió respecte un pla.
2. Una translació paral·lela a aquest pla, habitualment d'una fracció de la cel·la unitat.

Exemple: un pla de lliscament a implica una reflexió en el pla i una translació de $\frac{1}{2}a$ en la direcció de l'eix a .

$$\vec{r} \xrightarrow{\text{mirall}} \vec{r}' \xrightarrow{\text{translació}} \vec{r}'' = \vec{r}' + \frac{1}{2}a\hat{a}$$

En la notació de Hermann–Mauguin, els plans de lliscament es representen amb lletres com **a**, **b**, **c**, **n**, **d**.

Els **plans de lliscament** es descriuen amb la notació de Seitz:

$$\{m | \vec{t}\}$$

on m és una reflexió respecte un pla i \vec{t} és una translació paral·lela al pla.

Exemples:

- Pla de lliscament **a**:

$$a = \{m | \frac{1}{2}a\}$$

Reflexió en el pla + translació d' $\frac{1}{2}$ de la cel·la en la direcció de l'eix a .

- Pla de lliscament **b**:

$$b = \{m | \frac{1}{2}b\}$$

Reflexió en el pla + translació d' $\frac{1}{2}$ de la cel·la en la direcció de l'eix b .

- Pla de lliscament **c**:

$$c = \{m \mid \frac{1}{2}c\}$$

Reflexió en el pla + translació d' $\frac{1}{2}$ de la cel·la en la direcció de l'eix *c*.

- Pla de lliscament **n**:

$$n = \{m \mid \frac{1}{2}(a+b)\}$$

Reflexió en el pla + translació de mitja diagonal de la cel·la.

- Pla de lliscament **d**:

$$d = \{m \mid \frac{1}{4}(a+b)\}$$

Reflexió en el pla + translació d'un quart de cel·la en dues direccions (tipus diamant).

glide plane *a* → translation direction = *a* → $x + \frac{1}{2}$

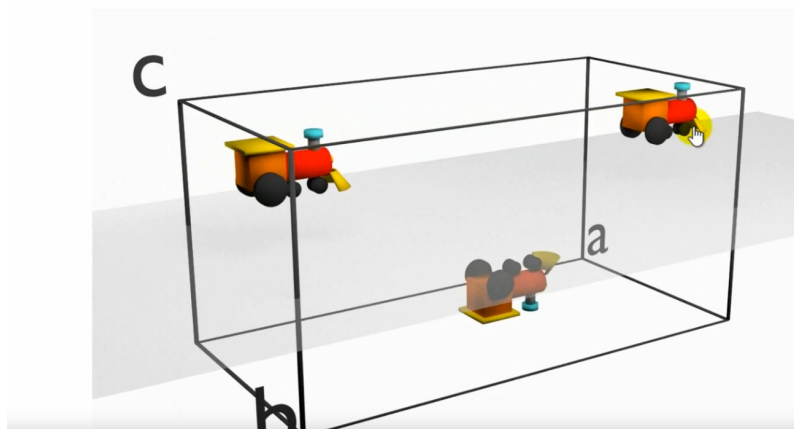


Figura 4: Exemple de pla de lliscament

Eixos helicoïdals (screw axes)

Un **eix helicoïdal** és una operació de simetria que combina:

1. Una rotació de $\frac{360^\circ}{n}$ al voltant d'un eix.
2. Una translació fraccionària $\frac{m}{n}$ al llarg d'aquest eix.

Es denota com n_m , on:

- n = ordre de la rotació.
- m = fracció de translació (en unitats de l'eix).

Exemples:

- $2_1 = \{C_2 \mid \frac{1}{2}T\}$ Rotació de 180° + translació de $\frac{1}{2}$ al llarg de l'eix.
- $3_1 = \{C_3 \mid \frac{1}{3}T\}$ Rotació de 120° + translació de $\frac{1}{3}$ al llarg de l'eix.
- $4_2 = \{C_4 \mid \frac{2}{4}T\} = \{C_4 \mid \frac{1}{2}T\}$ Rotació de 90° + translació de $\frac{1}{2}$ al llarg de l'eix.
- $6_2 = \{C_6 \mid \frac{2}{6}T\} = \{C_6 \mid \frac{1}{3}T\}$ Rotació de 60° + translació de $\frac{1}{3}$ al llarg de l'eix.

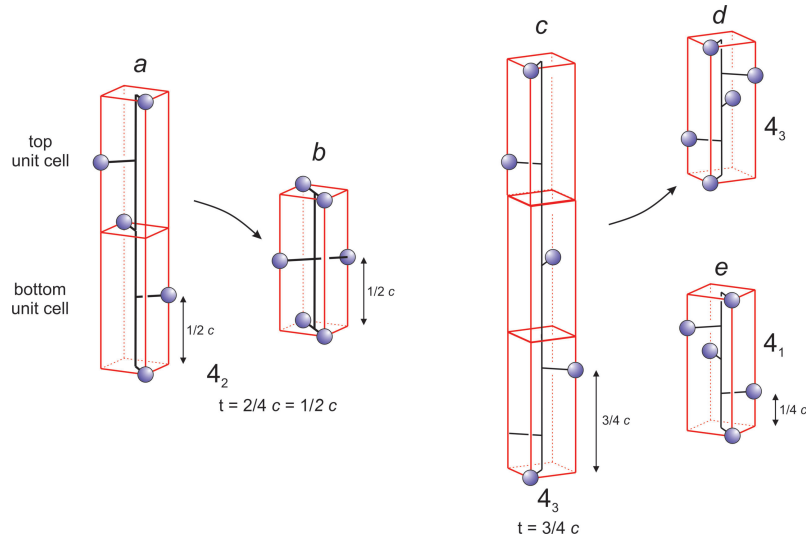


Figura 5: Exemples d'eixos helicoidals

Operacions de simetria com a matrius

Sigui A una matriu que representa una operació de simetria.

- El determinant indica el tipus d'operació:

$$\det A = +1 \Rightarrow \text{rotacions (operacions pròpies)}$$

$$\det A = -1 \Rightarrow \text{reflexions o rotoinversions (operacions impròpies)}$$

- La traça és invariant sota un canvi de base:

$$\text{tr}(A) = \text{tr}(P^{-1}AP)$$

- Els valors propis permeten identificar el tipus d'operació:

- **Rotació d'angle θ :**

$$\lambda = e^{i\theta}, e^{-i\theta}, 1$$

- **Reflexió:**

$$\lambda = 1, 1, -1$$

- **Roto-inversió (rotació + inversió):**

$$\lambda = e^{i\theta}, e^{-i\theta}, -1$$

1.4 Wigner–Seitz i Zona de Brillouin

Cèl·lula de Voronoi i Wigner–Seitz (espai real)

Donada una xarxa $\mathcal{L} = \{\mathbf{R} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}\}$, la **cèl·lula de Voronoi** del node $\mathbf{0}$ és el conjunt de punts més propers a $\mathbf{0}$ que a qualsevol altre node. En cristal·lografia, aquesta cèl·lula s'anomena **cèl·lula de Wigner–Seitz (WS)**.

Construcció (2D/3D):

1. Uneix $\mathbf{0}$ amb els veïns \mathbf{R}_i més propers.
2. Traça els plans (rectes en 2D) mediadors perpendiculars als segments $\mathbf{0R}_i$.
3. La intersecció d'aquests semiespais dóna la cèl·lula WS.

Zona de Brillouin

- Cèl·lula de Voronoi \Rightarrow (en una xarxa de Bravais)
- Cèl·lula de Wigner–Seitz

$$(\text{en } 2\pi \times \mathcal{X}^*) \Rightarrow \{2\pi\mathbf{a}^*, 2\pi\mathbf{b}^*, 2\pi\mathbf{c}^*\}$$

- 1a zona de Brillouin = cèl·lula de Wigner–Seitz en l'espai recíproc

Definició: La 1a zona de Brillouin (BZ) és la cèl·lula de Wigner–Seitz de la xarxa recíproca al voltant de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.

Construcció (2D):

1. Dibuixa els vectors recíprocs \mathbf{G}_i (veïns de l'origen).
2. Traça les mediatrises perpendiculars als segments $\mathbf{0G}_i$.
3. La regió poligonal tancada és la 1a BZ.

Volum de la zona de Brillouin

El volum de la primera zona de Brillouin està donat per

$$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

on V és el volum de la cèl·lula primitiva en l'espai directe.

Existeix una correspondència entre la xarxa directa i la xarxa recíproca:

$$X : cF \longrightarrow X^* : cI$$

Per exemple, en una xarxa cúbica centrada a les cares (cF), la xarxa recíproca és cúbica centrada al cos (cI). Els punts i vectors de l'espai recíproc es poden escriure com

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \dots$$

i defineixen els centres de les cares de la cèl·lula de Wigner–Seitz recíproca (primera zona de Brillouin).

1.5 Dispersió elàstica d'ones en un cristall

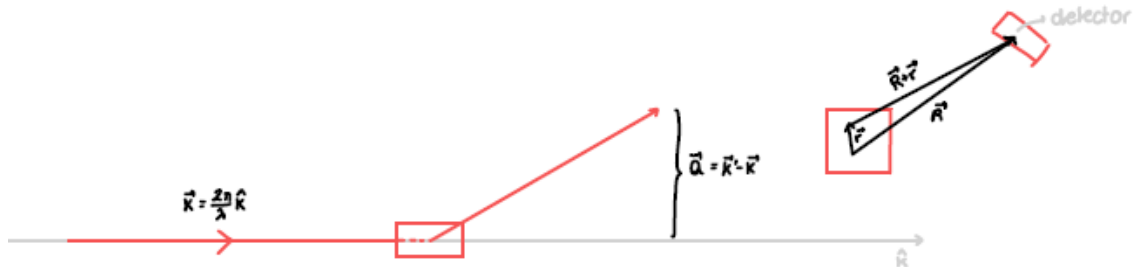


Figura 6: Difracció d'ones en un cristall esquema

Definim $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}$ com el vector d'ona. I definim $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$.

La **contribució d'un àtom** al camp dispersat es pot escriure com

$$A_r \propto A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} f_r \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R} - \vec{r})}}{|\vec{R} - \vec{r}|}$$

on f_r és la *capacitat de dispersió* de l'àtom i el terme $\frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R} - \vec{r})}}{|\vec{R} - \vec{r}|}$ representa una *ona esfèrica* que es propaga des de la posició \vec{r} .

Quan la distància d'observació és molt més gran que la posició de l'àtom ($\vec{R} \gg \vec{r}$) i considerem que $\vec{k}' \parallel \vec{R}$, l'expressió es pot aproximar a

$$A_r \propto A_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} f_r e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$$

on $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ és el *vector de transferència de moment*.

Finalment, si considerem tots els àtoms del cristall, el camp dispersat total és la suma de les contribucions individuals:

$$A_r \propto \sum_i f_i e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$$

on f_i és la capacitat de dispersió de l'àtom i i \vec{r}_i la seva posició.

L'**amplitud detectada** és

$$A \propto \sum_j f_j e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} = \sum_\ell e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\ell} \sum_i f_i e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$$

En un cristall, la posició d'un àtom j es pot escriure com

$$\vec{r}_j = \vec{r}_\ell + \vec{r}_i$$

on $\vec{r}_\ell = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ amb $m, n, p \in Z$ són les posicions de les cel·les, i $\vec{r}_i = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ és la posició relativa de l'àtom dins la cel·la.

Així, l'amplitud es pot expressar com

$$A \propto \sum_\ell e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\ell} \underbrace{\sum_i f_i e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}}_{\text{factor d'estructura}}$$

El primer sumatori correspon a la contribució de totes les cel·les i dona lloc a les condicions de Laue:

$$\sum_\ell e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\ell} = \sum_m e^{-i\vec{Q} \cdot m\vec{a}} \sum_n e^{-i\vec{Q} \cdot n\vec{b}} \sum_p e^{-i\vec{Q} \cdot p\vec{c}}$$

Aquest producte de sumatoris només és diferent de zero quan

$$\vec{Q} \cdot \vec{a} = 2\pi h, \quad \vec{Q} \cdot \vec{b} = 2\pi k, \quad \vec{Q} \cdot \vec{c} = 2\pi l, \quad h, k, l \in Z.$$

Condicions de Laue: només hi haurà intensitat quan

$$\vec{Q} = 2\pi \vec{g}_{hkl}, \quad \vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Sabem que

$$|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

on d_{hkl} és la *distància interplanar*.

En mòduls, la condició de Laue es pot escriure com

$$2\pi g_{hkl} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

d'on s'obté la llei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Esfera d'Ewald

L'**esfera d'Ewald** és una construcció geomètrica utilitzada per visualitzar les condicions de difracció en un cristall.

Es dibuixa una esfera de radi $\frac{1}{\lambda}$, on λ és la longitud d'ona de la radiació incident, i es col·loca l'origen de la xarxa recíproca al centre de l'esfera. El vector d'ona incident és \vec{k} i el vector difractat és \vec{k}' .

La condició de difracció s'assoleix quan

$$\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

coincideix amb un vector de la xarxa recíproca. En aquest cas, la punta de \vec{k}' recau sobre un punt de la xarxa recíproca.

Així, l'esfera d'Ewald permet identificar gràficament quins punts de la xarxa recíproca (i, per tant, quins plans cristal·lins) compleixen la *condició de Bragg* per a una longitud d'ona donada.

Difracció de pols

En la tècnica de difracció de pols, el cristall es tritura fins a obtenir un *polsim de microcristalls*. Cada microcristall es troba orientat de manera aleatòria, de manera que sempre hi haurà alguns que compleixin la condició de Bragg.

A la pantalla de detecció, les reflexions apareixen en forma de **anells concèntrics**, cadascun corresponent a una reflexió (hkl). La intensitat observada és proporcional al quadrat del factor d'estructura:

$$I_{hkl} \propto |A|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

On F_{hkl} és el factor d'estructura associat al pla (hkl).

Representant la intensitat I en funció de l'angle 2θ , s'obté un **difractograma de pols**, amb pics característics que permeten identificar l'estructura cristal·lina.

Exemple estructura FCC

1) Xarxa directa i base

Paràmetre de xarxa a . Coordenades fraccionàries (en unitats de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$):

$$\vec{r}_0 = (0, 0, 0), \quad \vec{r}_1 = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \vec{r}_2 = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \quad \vec{r}_3 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right).$$

2) Vectors recíprocs i pla (hkl)

Per a un cúbic: $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$, $\vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$, $\vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$. El vector recíproc del pla (hkl) és

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$

3) Factor d'estructura

Amb àtoms equivalents ($f_i = f$):

$$F_{hkl} = \sum_{j=0}^3 f e^{-i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_j} = f \left[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right].$$

Com que $e^{i\pi m} = (-1)^m$:

$$F_{hkl} = f \left[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l} \right].$$

4) Regles de selecció (FCC)

$$F_{hkl} = \begin{cases} 4f, & \text{si } h, k, l \text{ són tots parells o tots senars,} \\ 0, & \text{en cas contrari (extinció sistemàtica).} \end{cases}$$

Això és: *no hi ha intensitat* per índexs de paritat barrejada (p.ex. 010, 210, ...).

5) Espaiaments i Bragg

Per a cúbics

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}.$$

La condició de Laue $\vec{Q} = 2\pi\vec{g}_{hkl}$ i la geometria de dispersió donen

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \Rightarrow g_{hkl} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

Llei de Bragg (amb $n = 1$):

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \Rightarrow 2\theta_{hkl} = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right).$$

6) Ordre dels pics en pols (FCC)

Només apareixen (hkl) amb h, k, l tots parells o tots senars. En cúbic, els pics venen ordenats per $N = h^2 + k^2 + l^2$:

N	(hkl) típics	$g_{hkl} = \frac{\sqrt{N}}{a}$
3	111	$\frac{\sqrt{3}}{a}$
4	200	$\frac{2}{a}$
8	220	$\frac{2\sqrt{2}}{a}$
11	311	$\frac{\sqrt{11}}{a}$
12	222	$\frac{2\sqrt{3}}{a}$
16	400	$\frac{4}{a}$ (etc.)

Els angles corresponents s'obtenen amb l'expressió de $2\theta_{hkl}$ anterior per a la λ que es faci servir (p.ex. Cu $K\alpha$).

7) Intensitat

Per àtoms equivalents: $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$; per tant, quan la regla FCC dona extinció ($F_{hkl} = 0$) no hi ha pic.

2 Tema 2: dinàmica dels cristalls

2.1 Dinàmica d'un cristall monatòmic 1D (aprox. harmònica)

Model i energia potencial

Considerem una cadena infinita d'àtoms de massa m separats per a i units per molles de constant C . El desplaçament del s -èssim àtom és $u_s(t)$ i l'equilibri és sa . Partim de l'energia potencial:

$$V = \sum_s \frac{C}{2} (u_{s+1} - u_s)^2.$$

La força sobre l'àtom s és:

$$F_s = -\frac{dV}{du_s} = -\frac{C}{2} \frac{d}{du_s} \left[\sum_s (u_{s+1} - u_s)^2 \right].$$

Aïllant només els termes que depenen de u_s :

$$F_s = -\frac{C}{2} \frac{d}{du_s} [(u_{s+1} - u_s)^2 + (u_s - u_{s-1})^2].$$

Això condueix a:

$$m \ddot{u}_s = F_s = C [(u_{s+1} - u_s) + (u_{s-1} - u_s)] = C (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s).$$

Proposem una solució del tipus

$$u_s(x, t) = u_s(x) e^{-i\omega t}.$$

Substituint a l'equació de moviment:

$$-m\omega^2 u_s = C (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s).$$

Modes normals

Suposem una solució de la forma

$$u_s(t) = u e^{i(ksa - \omega t)}.$$

Aleshores:

$$\begin{aligned} u_{s+1} &= u e^{i((s+1)ka - \omega t)} = u e^{i(ksa - \omega t)} e^{ika}, \\ u_{s-1} &= u e^{i((s-1)ka - \omega t)} = u e^{i(ksa - \omega t)} e^{-ika}. \end{aligned}$$

Substituint a l'equació de moviment:

$$-m\omega^2 u e^{i(ksa - \omega t)} = C [u e^{i(ksa - \omega t)} (e^{ika} + e^{-ika} - 2)].$$

Cancel·lant el factor comú $u e^{i(ksa - \omega t)}$:

$$m\omega^2 = -C (e^{ika} + e^{-ika} - 2).$$

Com que $e^{ika} + e^{-ika} = 2 \cos(ka)$, resulta

$$m\omega^2 = 2C (1 - \cos(ka)).$$

Per tant,

$$\omega^2 = \frac{2C}{m} (1 - \cos(ka)).$$

Utilitzant la identitat trigonomètrica

$$1 - \cos(ka) = 2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right),$$

obtenim la relació de dispersió:

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right).$$

Zona de Brillouin i condició de Born-von Karman

La periodicitat de la xarxa fa que $\omega(k)$ sigui periòdica amb període $2\pi/a$. La primera zona de Brillouin és $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. Per una cadena de N àtoms i condicions periòdiques:

$$k_n = \frac{2\pi}{Na} n, \quad n = 0, 1, \dots, N-1.$$

Límits i interpretació

Prop de $k=0$ (ona llarga):

$$\sin \frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2} \Rightarrow \omega(k) \approx a \sqrt{\frac{C}{m}} |k|.$$

A l'aresta $k = \pm\pi/a$:

$$\omega = \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{C}{m}}, \quad v_g = 0.$$

Velocitat de grup i so

La velocitat de grup: **1D** $\rightarrow v_g = \left| \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} = \sqrt{\frac{4C}{m}} \cdot \frac{a}{2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$

$$\mathbf{3D} \rightarrow \vec{v}_g = \nabla_{\vec{k}} \omega(\vec{k})$$

$$k \rightarrow 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow \infty \Rightarrow v_g = v_{so}$$

Per $k \rightarrow 0$, $\cos(ka/2) \rightarrow 1$ i

$$\boxed{v_s = \lim_{k \rightarrow 0} v_g(k) = a \sqrt{\frac{C}{m}}} \quad (\text{velocitat del so en la cadena}).$$

Superposició de modes

Qualsevol moviment es pot expressar com

$$u_s(t) = \sum_k A_k e^{i(ksa - \omega_k t)},$$

amb amplituds A_k fixades per les condicions inicials.

2.2 Cristall diatòmic 1D

Considerem una cadena diatòmica 1D amb masses alternades M_1 i M_2 ($M_2 < M_1$) unides per ressorts de constant C i separació a :

$$\begin{array}{cccccccc} \cdots & M_1 & M_2 & M_1 & M_2 & M_1 & M_2 & \cdots \\ u_{n-1} & v_{n-1} & u_n & v_n & u_{n+1} & v_{n+1} & & \end{array}$$

Les equacions del moviment són:

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{u}_n &= C(v_n + v_{n-1} - 2u_n), \\ M_1 \ddot{v}_n &= C(u_{n+1} + u_n - 2v_n). \end{aligned}$$

Busquem solucions harmòniques de la forma:

$$u_n = u e^{i(kna - \omega t)}, \quad v_n = v e^{i(kna - \omega t)}.$$

Substituint:

$$\begin{aligned} -M_2 \omega^2 u &= C v (1 + e^{-ika}) - 2Cu, \\ -M_1 \omega^2 v &= C u (1 + e^{ika}) - 2Cv. \end{aligned}$$

Això porta al sistema matricial:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_2\omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_1\omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Desenvolupant el determinant:

$$(2C - M_1\omega^2)(2C - M_2\omega^2) - C^2(1 + e^{-ika})(1 + e^{ika}) = 0.$$

Com que $(1 + e^{-ika})(1 + e^{ika}) = 2(1 + \cos ka)$, tenim:

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0.$$

D'on resulta:

$$\omega^2 = C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1M_2} \right)^2 - \frac{4(1 - \cos ka)}{M_1M_2}} \right)$$

Límits de la relació de dispersió

Per $k \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \omega_+ &= \sqrt{2C \left(M_2 - \frac{M_1}{M_1M_2} \right)^{1/2}} \Rightarrow v_g = 0 \\ \omega_- &= \left(\frac{C}{2} \cdot \frac{1}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} ka \Rightarrow v_g = \left[\frac{C}{2(M_1 + M_2)} \right]^{1/2} a \end{aligned}$$

Per $k = \pi/a$:

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2C}{M_1}}, \quad \omega_+ = \sqrt{\frac{2C}{M_2}}.$$

Relació de fases entre u i v

$$\frac{u}{v} = \begin{cases} +1, & k \rightarrow 0 \quad (\text{branca acústica, en fase}) \\ -\frac{M_2}{M_1}, & k \rightarrow \pi/a \quad (\text{branca òptica, oposició de fase}) \end{cases}$$

Interpretació

- La branca **acústica** correspon a moviments en fase ($\omega_- \rightarrow 0$ per $k \rightarrow 0$).
- La branca **òptica** correspon a moviments en oposició de fase (ω_+ finita per $k \rightarrow 0$).
- A $k = \pi/a$ hi ha una separació entre branques: el *band gap*.

2.3 Modes de vibració en 3D: base monoatòmica

Model. Xarxa cristal·lina 3D amb *una* sola espècie d'àtom per cel·la. Denotem per \mathbf{R}_r els vectors de cel·la ($r \in \mathbb{Z}^3$), per $u_{r,\alpha}(t)$ el desplaçament (petit) de l'àtom de la cel·la r en la direcció cartesiana $\alpha \in \{x, y, z\}$, i per $\Phi_{\alpha\beta}(s, r)$ les constants de força (simètriques) que acoblen la component β del veí s amb la component α de r . Per equilibri i simetria de translació $\Phi_{\alpha\beta}(s, r) = \Phi_{\alpha\beta}(s - r)$ i $\sum_s \Phi_{\alpha\beta}(s - r) = 0$;

Força i equació del moviment.

\sum_r : sobre totes les cel·les del cristall,

\sum_β : sobre les 3 coordenades,

$\Phi_{\alpha\beta}$: constant elàstica per a la interacció entre àtoms a les cel·les s i r quan els desplaçaments són en direcció α .

$$F_{s,\alpha} = - \sum_r \sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}(s,r) u_{r,\beta} \quad \text{on } \alpha, \beta \in \{x, y, z\} \text{ i } r, s \text{ són cel·les del cristall.}$$

$$m \frac{d^2 u_{s,\alpha}}{dt^2} = - \sum_r \sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}(s,r) u_{r,\beta} \quad (1)$$

$$\text{amb } u_{s,\alpha} = u_{s,\alpha}(\vec{k}) e^{-i\omega t} \quad (2)$$

$$\Rightarrow m_s \omega^2 u_{s,\alpha}(\vec{k}) = - \sum_r \sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}(r,s) u_{r,\beta}(\vec{k}) \quad (3)$$

$$\Rightarrow \sum_r \sum_\beta [\Phi_{\alpha\beta}(r,s) - m\omega^2 \delta_{rs} \delta_{\alpha\beta}] u_{r,\beta}(\vec{k}) = 0 \quad (4)$$

$$\text{vectorial/matricialment : } \vec{u}_r = \vec{A} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} \Rightarrow 0 = \sum_r \sum_\beta [\Phi_{\alpha\beta}(r,s) - m\omega^2 \delta_{rs} \delta_{\alpha\beta}] A_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_r}$$

$$\vec{R}_j = \vec{R}_r - \vec{R}_s \quad \text{i multiplicant l'expressió anterior per } e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s},$$

$$0 = \sum_r \sum_\beta [\Phi_{\alpha\beta}(s,r) - m\omega^2 \delta_{rs} \delta_{\alpha\beta}] A_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_r}$$

Simetria de translació: l'àtom en posicions d'equilibri $\vec{R}_0, \vec{R}_r, \vec{R}_d$ intercanvien amb la mateixa constant de força.

Força que dos àtoms a $\vec{R}_r = \vec{R}_0 + \vec{R}_d$.

$$0 = \sum_r \sum_\beta [\Phi_{\alpha\beta}(d) - m\omega^2 \delta_{0r} \delta_{\alpha\beta}] A_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_d}$$

Definim la *matriu dinàmica*

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{m} \sum_d \Phi_{\alpha\beta}(d) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_d}$$

i el problema propi

$$\sum_\beta [D_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}] A_\beta = 0; \quad \begin{pmatrix} D_{xx}(\vec{k}) - \omega^2 & D_{xy}(\vec{k}) & D_{xz}(\vec{k}) \\ D_{yx}(\vec{k}) & D_{yy}(\vec{k}) - \omega^2 & D_{yz}(\vec{k}) \\ D_{zx}(\vec{k}) & D_{zy}(\vec{k}) & D_{zz}(\vec{k}) - \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Això implica que per a cada vector d'ona \vec{k} , el sistema té **3 solucions pròpies** corresponents a les tres direccions espacials possibles (x, y, z) .

Cada solució dóna un valor propi de ω^2 , i per tant un valor de ω .

Així doncs, hi ha **3 valors de ω per a cada \vec{k}** , és a dir, **3 branques de vibració** (una per a cada polarització).

Si el cristall té N àtoms per cel·la, aleshores hi haurà $3N$ modes de vibració en total, ja que cada àtom contribueix amb tres graus de llibertat.

Comentari físic. La condició $\sum_{\rho} \Phi_{\alpha\beta}(\rho) = 0$ garanteix que $\omega(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}) \rightarrow 0$ (modes acústics). La curvatura i l'orientació dels vectors propis d' $D(\mathbf{k})$ separen la branca *longitudinal* (desplaçament paral·lel a \mathbf{k}) de les dues *transversals* (desplaçament perpendicular a \mathbf{k}).

Condicions periòdiques de contorn (PBC). Per imposar la periodicitat en una xarxa cristal·lina finita, es requereix que el desplaçament dels àtoms sigui el mateix en punts equivalents separats per un vector de la xarxa. Això s'expressa com:

$$u_{sa} = u_{sa+Na}$$

$$\vec{k} = \left(\pm \frac{2\pi}{L_x} n_x, \pm \frac{2\pi}{L_y} n_y, \pm \frac{2\pi}{L_z} n_z \right)$$

$$\begin{cases} n_x = 0, \dots, \frac{N_x}{2} & \text{i } L_x = N_x a, \\ n_z = 0, \dots, \frac{N_z}{2} & \Rightarrow L_z = N_z a, \end{cases} \quad N = N_x N_y N_z$$

on Na és el nombre de cel·les al llarg de la direcció a .

El vector d'ona \vec{k} pot expressar-se en funció de les direccions bàsiques del reticle directe com:

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{a}^* + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}^* + \frac{m_3}{N_3} \vec{c}^*, \quad m_i \in Z$$

i, per periodicitat en l'espai recíproc, els vectors d'ona equivalents satisfan:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

on \vec{G} és un vector de la xarxa recíproca.

El desplaçament temporal dels àtoms s'escriu com:

$$\vec{u}_s(t) = \vec{A}_s e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_s - \omega t)} = \vec{A}_s e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{R}_s - \omega t)} = \vec{A}_s e^{i[(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}_s - \omega t]}$$

on es veu que la substitució $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}$ no altera la solució física, ja que l'exponent només canvia en un múltiple de 2π .

2.4 Vibracions quantitzades

Oscill·llador harmònic quàntic

El model bàsic per quantitzar vibracions és l'oscill·llador harmònic:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \hbar \omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right),$$

on definim els operadors de creació i manipulació:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} p$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} p$$

amb el commutador $[a, a^\dagger] = 1$. El **nombre quàntic** d'ocupació $N = a^\dagger a$ té valors $n = 0, 1, 2, \dots$ i

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Fonons en un cristall 1D monoatòmic

En el cas d'un cristall 1D en una base monoatòmica:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} C (u_{i+1} - u_i)^2 \right) \longrightarrow H = \sum_k \hbar \omega(k) \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow E = \sum_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(k)$$

on a_k^\dagger i a_k són els operadors de creació i destrucció del mode d'ona k , i n_k indica el *nombre de fonons que poblen el mode k* . Cada mode k es comporta com un oscil·lador harmònic independent amb energia quantitzada $\hbar \omega_k$.

Definició. Un **fonó** és un *quantum d'energia d'un cert mode d'oscil·lació col·lectiva* (en particular, té energia $\hbar \omega(k)$ i quasimoment $\hbar k$). Els fonons es consideren *quasipartícules* associades a les vibracions del cristall.

$$\begin{aligned} |n_k\rangle &\longrightarrow |n_k + 1\rangle \quad \text{s'ha creat un fonó,} \\ |n_k\rangle &\longrightarrow |n_k - 1\rangle \quad \text{s'ha destruït un fonó.} \end{aligned}$$

L'oscil·lació col·lectiva no implica desplaçament del centre de massa, excepte per $k = 0$, on $\hbar k = 0$ (és a dir, no hi ha moviment relatiu entre àtoms).

Des d'un punt de vista clàssic, la força exercida per un mode és proporcional a l'amplitud de la seva oscil·lació:

$$\# \text{forces d'un cert mode} \propto \text{Amplitud de l'oscil·lació del mode.}$$

Comentaris físics

- La quantització s'obté diagonalitzant el Hamiltonià en coordenades normals (Q_k, P_k) i aplicant la recepta de l'oscil·lador a cada k .
- L'energia del buit $\frac{1}{2} \hbar \omega_k$ de cada mode explica les *fluctuacions zero*.
- La intensitat de la vibració clàssica d'un mode s'associa al nombre d'ocupació n_k (amplitud $\propto \sqrt{n_k + 1/2}$).

Principi d'incertesa de Heisenberg

Segons el principi d'incertesa, no podem conèixer simultàniament amb precisió la posició i el quasimoment d'un fonó. Això té implicacions directes sobre la naturalesa de les vibracions en un cristall:

- **Oscil·lació col·lectiva:** el fonó està completament deslocalitzat, i el seu quasimoment \vec{k} està ben definit. Això correspon a una ona plana que s'estén per tot el cristall.

$$\text{Fonó deslocalitzat} \Rightarrow \vec{k} \text{ ben definit.}$$

- **Paquet d'ones:** el fonó està més localitzat en l'espai, però la seva \vec{k} (quasimoment) esdevé mal definida.

$$\text{Fonó localitzat} \Rightarrow \vec{k} \text{ mal definida.}$$

En un **cristall 3D de base poliatòmica** (amb N cel·les i p àtoms per cel·la), l'energia total de les vibracions quantitzades és la suma de totes les energies dels modes:

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(k) \implies E = \sum_{i=1}^{3pN} E_i = \sum_{i=1}^{3pN} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(k)$$

Cada mode normal k i branca i contribueix independentment a l'energia total. Les $3p$ branques corresponen a tres modes acústics i $(3p - 3)$ modes òptics.

Moment dels fonons i interacció amb altres partícules

Un fonó es pot associar amb un **quasimoment** ben definit:

$$p = \hbar \vec{k}$$

Descripció clàssica

En una cadena 1D, el moviment dels àtoms es pot escriure com una superposició d'ones:

$$\vec{p} = m \frac{d}{dt} \sum_s u_s = m \frac{d}{dt} \left(u e^{-i\omega t} \frac{1 - e^{ikNa}}{1 - e^{ika}} \right)$$

Per $k \neq 0$, la suma és nul·la, ja que les contribucions de tots els àtoms s'anul·len mutuament. Això significa que no hi ha transferència neta de moment lineal —el moviment és una oscil·lació interna del cristall.

Per contra, per $k = 0$:

$$\vec{p}(k = 0) = Nm \frac{du}{dt} e^{-i\omega t}$$

aquest terme correspon a una **translació del cristall sencer**, és a dir, un desplaçament global del centre de massa.

Ordres de magnitud de les energies

Tot seguit es comparen les energies típiques de diferents partícules (o quasis partícules) que poden interaccionar amb els fonons:

- **Fotons:** $\lambda \sim (10^{-3} - 10^5) \text{ \AA}$,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \sim (10^{-3} - 10^5) \text{ eV}$$

- **Neutrons:**

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \sim (0.01 - 1) \text{ eV}, \quad \lambda_n \sim (3 - 0.4) \text{ \AA}$$

- **Electrons:**

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \sim (10 - 10^3) \text{ eV}, \quad \lambda_e \sim (4 - 0.5) \text{ \AA}$$

- **Fonons:**

$$E \sim (0.01 - 0.1) \text{ eV}$$

Observem que les energies dels fonons són del mateix **ordre de magnitud** que les dels neutrons i molt menors que les dels electrons. Aquesta similitud explica per què els neutrons són especialment útils per estudiar l'estructura vibracional dels sòlids mitjançant *neutron scattering*.

- **Regla de selecció pel moment d'un fonó impactant amb un fotó:**

$$\vec{k}'_{\text{fotó}} = \vec{k}_{\text{fotó}} \pm \vec{k} + \vec{G}$$

on \vec{G} és un vector del reticle recíproc. El signe “+” correspon a la **creació** d'un fonó, i el signe “−” a la seva **destrucció**.

- **Xoc elàstic:** Quan $\vec{k} = 0$, no hi ha transferència de moment intern al cristall:

$$\vec{k}'_{\text{fotó}} = \vec{k}_{\text{fotó}} + \vec{G}$$

Aquest cas correspon a la **condició de Bragg**:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

- **Interacció de neutrons i fonons:**

Els neutrons poden interaccionar amb els fonons a través de processos elàstics i inelàstics. L'energia i el moment es conserven en cada cas.

- ± 0 fonons (dispersió elàstica):

$$\vec{k}'_n = \vec{k}_n + \vec{G}, \quad E'_n = E_n$$

El neutró es dispersa sense intercanviar energia amb el cristall.

- ± 1 fonó (dispersió inelàstica):

$$\vec{k}'_n = \vec{k}_n \pm \vec{k} + \vec{G}, \quad E_i = E_n \pm \hbar\omega(k)$$

Si s'afegeix el signe "+", s'absorbeix un fonó; si és "-", es crea un fonó.

$$\frac{\hbar^2 k'^2_n}{2m_n} = \frac{\hbar^2 k^2_n}{2m_n} = \pm \hbar\omega(k)$$

- ± 2 fonons:

$$\vec{k}'_n - \vec{k}_n = \vec{G} \pm \vec{k}_1 \pm \vec{k}_2, \quad E_i = E_n \pm \hbar\omega(k_1) \pm \hbar\omega(k_2)$$

Aquest procés contribueix al *background* del espectre experimental.

En un espectre de dispersió inelàstica (com el que s'observa en experiments de neutrons o raigs X inelàstics), es veuen pics a energies $\pm \hbar\omega$ corresponents a la creació i destrucció d'un fonó, i un pic central a $E'_n = E_n$ per la dispersió elàstica.

Punts d'alta simetria i zona de Brillouin

En un cristall tridimensional, el vector d'ona \vec{k} descriu la periodicitat espacial d'un mode vibracional o electrònic dins del reticle recíproc. La **primera zona de Brillouin** és la regió fonamental de l'espai recíproc que conté tots els valors de \vec{k} no equivalents per simetria. Els punts i camins dins d'aquesta zona s'anomenen *punts d'alta simetria* i s'utilitzen per representar les relacions de dispersió $\omega(\vec{k})$ o $E(\vec{k})$.

- **Punt Γ :** Centre de la zona de Brillouin, on $\vec{k} = 0$. Correspon a modes uniformes (tots els àtoms vibren en fase) o a estats electrònics sense moment cristal·lí.
- **Punts de frontera** (com M, X, K, L, A...): Són punts situats als **plans, arestes o vèrtexs** de la primera zona de Brillouin, on la simetria cristal·lina és més alta. Cadascun representa una direcció característica dins l'espai recíproc:
 - Γ -X: direcció cap al centre d'una cara del cub (en xarxes cúbiques).
 - Γ -M: direcció cap al punt mig d'una aresta.
 - Γ -R o Γ -L: direcció cap a un vèrtex del cub.
 - En altres sistemes (tetragonal, ortoròmbic, hexagonal...), els noms i posicions varien, però la idea és la mateixa: cada punt marca una direcció d'alta simetria dins de la zona de Brillouin.
- **Camins d'alta simetria:** Les relacions de dispersió (tant de fonons com d'electrons) s'acostumen a representar només al llarg dels camins que connecten aquests punts d'alta simetria, ja que concentren la informació essencial sobre la dinàmica del cristall. Així, un gràfic $\omega(\vec{k})$ o $E(\vec{k})$ es traça típicament al llarg de seqüències com:

$$\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R,$$

o l'equivalent segons el tipus de xarxa considerada.

En resum, els punts Γ , X, M, K, L, A, etc., són punts d'alta simetria que defineixen les direccions fonamentals de l'espai recíproc. A partir d'aquests punts s'estudien les corbes de dispersió, que descriuen com varien les freqüències ω (o energies E) amb el vector d'ona \vec{k} dins del cristall.

2.5 Propietats tèrmiques dels fonons

- Un mode de vibració pot estar poblat per tants fonons com es vulgui, ja que els fonons són **bosons** (no obeeixen el principi d'exclusió de Pauli).

La probabilitat que un estat d'energia $\hbar\omega(k)$ estigui poblat amb n fonons és:

$$P(n) = \frac{1}{Z} e^{-n\hbar\omega/k_B T}$$

on Z és la **funció de partició** del mode:

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} P(n) = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_B T} = \frac{1}{Z} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \Rightarrow Z = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}$$

Aquesta és la distribució de **Bose–Einstein**, pròpia de partícules bosòniques com els fonons.

El valor mitjà del nombre de fonons en un mode $\omega(k)$ és:

$$\langle n_{\vec{k}_s} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) = \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

L'energia mitjana associada al mode $\omega(k)$ és:

$$\langle E_{\vec{k}_s} \rangle = \langle n_{\vec{k}_s} \rangle \hbar\omega(k) = \frac{\hbar\omega(k)}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Límits de temperatura:

- **Límit de temperatura baixa** ($\hbar\omega(k) \gg k_B T$):

$$e^{\hbar\omega/k_B T} \gg 1 \Rightarrow \langle n_{\vec{k}} \rangle \approx e^{-\hbar\omega/k_B T}, \quad \langle E_{\vec{k}} \rangle \approx \hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

Es tracta del **cas quàntic**, on només uns pocs fonons d'alta energia estan excitats.

- **Límit de temperatura alta** ($\hbar\omega(k) \ll k_B T$):

$$e^{\hbar\omega/k_B T} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \Rightarrow \langle E_{\vec{k}} \rangle \approx k_B T$$

que correspon al **cas clàssic** (teorema de l'equipartició de l'energia).

- **Densitat d'estats:** Nombre de modes que hi ha entre les freqüències ω i $\omega + d\omega$. S'anomena $g(\omega)$ i es defineix de manera que $g(\omega) d\omega$ és el nombre de modes en aquest interval.

$$g(\omega) d\omega = \frac{dN}{d\omega} d\omega = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} d\omega.$$

En una dimensió (1D):

$$\frac{dN}{dk} = \frac{L}{\pi} \Rightarrow g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_g(\omega)},$$

on $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ és la **velocitat de grup**.

Per a un **cristall monoatòmic 1D**, la relació de dispersió és:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|,$$

i per tant:

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v_g} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{m}{C}} \sec\left(\frac{ka}{2}\right).$$

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi a} \sqrt{\frac{m}{C}} \sec\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Així, la densitat d'estats $g(\omega)$ creix quan ω s'acosta al límit superior de la banda, on $\sin(ka/2) \rightarrow 1$ i la velocitat de grup tendeix a zero.

Per a un **cristall monoatòmic 3D**: En 3D, discretitzem l'espai de \vec{k} en cubs de costat $\frac{2\pi}{L}$, de manera que:

$$D_3(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

i el nombre d'estats dins d'una esfera de radi k és:

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3}\pi k^3.$$

Això correspon al nombre total d'estats amb mòdul del vector d'ona menor que k .

La **densitat d'estats** $g(k)$ (nombre d'estats per unitat d'interval dk) és:

$$g(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{V}{2\pi^2} k^2.$$

Com que la freqüència ω depèn de k , podem expressar la densitat d'estats en funció de ω :

$$g(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\omega}.$$

Definim la velocitat de grup com $v_g = \frac{d\omega}{dk}$, i per tant:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{k^2}{v_g}.$$

Observació: Si $v_g = 0$, aleshores $g(\omega) \rightarrow \infty$. Aquestes divergències en la densitat d'estats s'anomenen **singularitats de Van Hove**.

Finalment, la densitat d'estats total és la suma sobre totes les branques s :

$$g(\omega) = \sum_s g_s(\omega).$$

2.5.1 Energia interna i capacitat calorífica

La **energia interna** d'un sòlid cristal·lí es pot expressar sumant totes les energies associades als modes vibracionals de freqüència $\omega(k)$ per a cada polarització s :

$$\text{Energia interna: } U = \sum_s \sum_k \frac{\hbar\omega(k)}{2} + \sum_s \sum_k \langle n_k \rangle \hbar\omega(k) = \sum_s \sum_k \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1} \right\} \hbar\omega(k)$$

Com que les freqüències $\omega(k)$ formen un conjunt molt dens, la suma pot substituir-se per una integral sobre la densitat d'estats $g(\omega)$:

$$U = \sum_s \int d\omega g(\omega) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right\} \hbar\omega$$

Definim la variable adimensional

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

La **capacitat calorífica a volum constant** ve donada per:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

A partir d'aquesta expressió, s'arriba a la forma general per a la capacitat calorífica d'un sòlid:

$$C_{V,\text{XARXA}} = k_B \sum_s \int d\omega g(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

on $x = \hbar\omega/k_B T$, i $g(\omega)$ és la densitat d'estats que depèn del model considerat (per exemple, Debye o Einstein). Aquesta expressió permet calcular el comportament de C_V en funció de la temperatura segons la distribució dels fonons.

Model de Debye

Hipòtesi de Debye: es considera que $\omega = v_s k$, és a dir, la relació entre freqüència i nombre d'ona és lineal. Això és vàlid per reproduir les *branques acústiques* del sòlid.

La densitat d'estats per a aquest cas és:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{k^2 dk}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

El model imposa que el **nombre total de modes** es conserva. Això condueix a la definició de la freqüència màxima o freqüència de Debye ω_D , tal que:

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\omega_D^3}{3}$$

D'on s'obté:

$$\omega_D = v_s \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

i la temperatura corresponent és la **temperatura de Debye**:

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \Rightarrow \Theta_D = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

Quan $T = \Theta_D$, tenim $k_B T = \hbar \omega_D$, és a dir, tots els modes estan visiblement excitats.

Energia interna total

Prenem l'energia interna com:

$$U = U_0 + 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

on U_0 és l'energia zero-punt. El terme integrant representa la contribució dels fonons en funció de la temperatura.

Límit de baixes temperatures ($T \rightarrow 0$)

Quan $T \ll \Theta_D$, la integral pot estendre's fins a ∞ i s'obté:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

Això dona:

$$U = U_0 + 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} \Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Aquest resultat explica el comportament cúbic $C_V \propto T^3$ observat experimentalment a temperatures molt baixes.

Límit d'altres temperatures ($T \gg \Theta_D$)

Quan T és gran, els modes estan completament excitats i el nombre de modes efectius és:

$$N = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3$$

Cada mode contribueix amb una energia mitjana $k_B T$, així que:

$$U = 3Nk_B T$$

i per tant la capacitat calorífica és constant:

$$C_V = 3Nk_B$$

això és la llei de **Dulong i Petit**.

Resum conceptual

- A baixes temperatures ($T \ll \Theta_D$): $C_V \propto T^3$ - A altes temperatures ($T \gg \Theta_D$): $C_V \approx 3Nk_B$
- Θ_D marca la transició entre ambdós règims i depèn de la velocitat del so v_s i de la densitat de modes.

Model d'Einstein

En aquest model, Einstein proposa que totes les oscil·lacions del sòlid tenen la **mateixa freqüència** ω_E . Això simplifica molt el problema però és una **mala aproximació per a les branques acústiques**, tot i ser **bona per a les òptiques**.

$$\omega_E = \text{cte}$$

Aleshores, la densitat d'estats és proporcional a un delta de Dirac centrat en ω_E :

$$g(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E)$$

L'energia interna segons el model d'Einstein és:

$$U_{\text{Einstein}} = 3Nk_B \frac{\Theta_E/T}{e^{\Theta_E/T} - 1}$$

o equivalentment,

$$U_{\text{Einstein}} = 3Nk_B \Theta_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

A partir d'aquí, podem obtenir la **capacitat calorífica** del sòlid segons dues situacions límit:

Límit d'alta temperatura ($\hbar\omega \ll k_B T$)

Quan la temperatura és prou alta, els fonons estan completament excitats i la capacitat calorífica tendeix al valor clàssic:

$$C_V^E = 3Nk_B$$

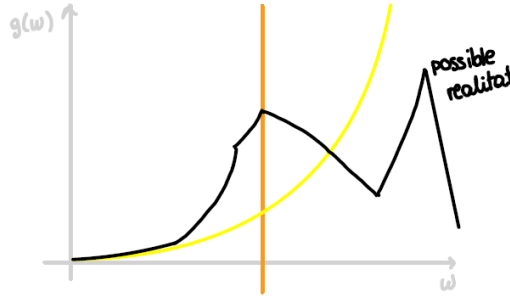
Aquest resultat coincideix amb la llei de Dulong i Petit.

Límit de baixa temperatura ($\hbar\omega \gg k_B T$)

Quan la temperatura és molt baixa, la probabilitat d'excitar els modes vibracionals disminueix exponencialment, i per tant:

$$C_V^E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

Això mostra que el model d'Einstein **subestima** la capacitat calorífica a baixes temperatures, ja que experimentalment el comportament real és cúbic ($C_V \propto T^3$), com explica el model de Debye.



En el gràfic, la línia taronja representa la freqüència única del model d'Einstein, la corba groga correspon al model de Debye i la corba negra indica una possible densitat d'estats real més complexa.

2.6 Efectes anharmònics

En el cas real, els àtoms d'un sòlid no vibren en un potencial purament harmònic. Quan s'incrementa la temperatura, l'oscil·lació esdevé **no simètrica**, i per tant s'han d'introduir **termes cúbics o d'ordre superior** al potencial.

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

Aquesta expressió proposa un **pou asimètric**, on els termes g i f representen les correccions anharmòniques. El terme g (cúbic) trenca la simetria del potencial, fent que el punt d'equilibri es desplaci amb la temperatura.

Valor mitjà del desplaçament

El valor mitjà $\langle x \rangle$ d'oscil·lació, que és nul en un potencial harmònic, ara depèn de la temperatura:

$$\langle x \rangle = \frac{\int e^{-\beta(cx^2 - gx^3 + fx^4)} x dx}{\int e^{-\beta(cx^2 - gx^3 + fx^4)} dx}$$

Si es considera l'aproximació per petits valors d'anharmonicitat, s'obté:

$$\langle x \rangle \simeq \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{g}{(\beta c)^{3/2}} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} k_B T$$

Això mostra que el desplaçament mitjà creix linealment amb la temperatura ($\langle x \rangle \propto T$), sempre que el potencial sigui asimètric ($g > 0$).



Quan augmenta la temperatura, el punt d'equilibri es desplaça cap al costat on el potencial és menys abrupte, reflectint així la naturalesa asimètrica del pou.

2.6.1 Coeficient de dilatació tèrmica

El **coeficient de dilatació tèrmica** α descriu com varia el volum d'un sòlid amb la temperatura, a pressió constant:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

on

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

és el **mòdul de volum**, que mesura la rigidesa del material davant canvis de pressió.

Cas isoterm o sense dilatació ($\alpha = 0$)

Si $\alpha = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$. En aquest cas, tenim:

$$C_p = C_V - T \frac{\alpha^2 V}{(\partial p / \partial V)_T} = 0$$

$$\Rightarrow V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$$

per tant no hi ha expansió tèrmica observable.

Determinació de α a partir de l'energia lliure de Helmholtz

Per conèixer α , hem de determinar com varia la pressió amb la temperatura. Recordem que:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

on $F = U - TS$ és l'energia lliure de Helmholtz.

Es pot descompondre F en les seves contribucions:

$$F = F_{\text{pot}} + F_{\text{ub}} = F_{\text{pot}} + F_0 + F_{\text{tèrmic}}$$

* $F_0 = \sum_{k,s} \frac{1}{2} \hbar \omega(k, s)$ representa l'energia zero (energia de punt zero) associada a les vibracions del cristall.

* La part tèrmica és:

$$F_{\text{tèrmic}} = \sum_{k,s} f_{\text{tèrmic}} = -k_B T \sum_{k,s} \ln(Z) = -k_B T \sum_{k,s} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega_{k,s}/k_B T}} \right) = k_B T \sum_{k,s} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{k,s}/k_B T})$$

Derivació de la pressió i expressió final

A partir de l'expressió anterior:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial F_{\text{pot}}}{\partial V} - \sum_{k,s} \hbar \frac{\partial \omega}{\partial V} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_{k,s}/k_B T} - 1} \right)$$

Aquesta última expressió mostra que la pressió depèn de la variació de les freqüències vibracionals ω amb el volum. Com que $\omega \sim V^{-\gamma}$, es pot arribar a la relació:

$$\alpha = \frac{\delta C_V}{BV}$$

on δ (anomenat *paràmetre de Grüneisen*) reflecteix la dependència de la freqüència vibracional amb el volum:

$$\omega \sim V^{-\delta}$$

2.6.2 Conductivitat tèrmica

- **Aproximació harmònica:** els fonons són excitacions de propagació estacionària, per tant no hi ha dissipació d'energia.

$$\mathcal{H} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + a^\dagger a \right)$$

- Si hi ha un **gradient de temperatura inicial**, els fonons no poden restablir l'equilibri tèrmic per si sols.

Perquè hi hagi dissipació \Rightarrow cal que hi hagi **col·lisions entre fonons**.

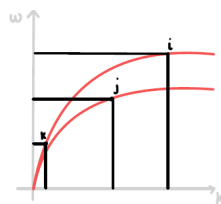
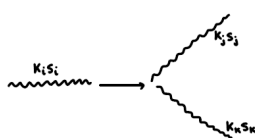
Col·lisions entre fonons

Els processos d'interacció entre fonons provenen de termes **anharmònics** del potencial. El terme d'interacció cúbic (V_3) descriu la creació o destrucció de fonons:

$$V_3 \sim \sum \delta_{\vec{k}_i + \vec{k}_j + \vec{k}_k, \vec{g}} \left(a_{\vec{k}_i}^\dagger - a_{\vec{k}_i} \right) \left(a_{\vec{k}_j}^\dagger - a_{\vec{k}_j} \right) \left(a_{\vec{k}_k}^\dagger - a_{\vec{k}_k} \right)$$

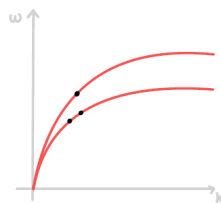
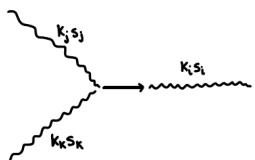
$$\vec{k}_i + \vec{k}_j + \vec{k}_k = \vec{g}$$

(a) un fonó decau en 2



($\vec{g}=0$)
 \hookrightarrow processos normals (no dissipació d'energia)
 no explica conductivitat tèrmica.

(b) 2 fonons xoquen i n'originen 1



2.6.3 Teoria cinètica

La teoria cinètica permet descriure el transport d'energia tèrmica a partir del moviment de partícules (o fonons) i les seves col·lisions. Definim:

τ : temps mitjà entre dues col·lisions

v_x : velocitat d'una partícula

$v_x \tau$: trajectòria (distància) entre dues col·lisions

Energia transportada per una partícula

L'energia que duu una partícula que es desplaça des de x fins a $x + v_x \tau$ és:

$$U = \frac{C}{N_p} [T(x) - T(x + v_x \tau)]$$

on:

$$Q = C \Delta T, \quad \Delta T = T(x) - T(x + v_x \tau) \approx -\frac{dT}{dx} v_x \tau \quad (\text{per } \tau \text{ petit})$$

C és la capacitat calorífica total del sistema, i N_p és el nombre total de partícules.

Flux d'energia

Com que la diferència de temperatura genera un flux net d'energia, tenim:

$$U = -\frac{C}{N_p} \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

El nombre de fonons que creuen una unitat d'àrea per unitat de temps és:

$$\frac{N_p}{V} v_x$$

Així, el flux d'energia per unitat d'àrea i temps (és a dir, la potència per unitat d'àrea) és:

$$j_u = \left\langle -\frac{C}{N_p} \frac{dT}{dx} v_x \tau \frac{N_p}{V} v_x \right\rangle = -\frac{C}{V} \frac{dT}{dx} \langle v_x^2 \tau \rangle$$

En un sistema isotròpic, $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, de manera que:

$$-\frac{C}{V} \frac{dT}{dx} \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \tau = -k \frac{dT}{dx}$$

on es defineix la **conductivitat tèrmica** com:

$$k = \frac{C_V}{3V} v \ell$$

amb $\ell = v \tau$ la longitud lliure mitjana.

Comportament en funció de la temperatura

- **A alta temperatura:**

$$\langle n_{\vec{k}s} \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{\vec{k}s}/k_B T} - 1} \sim \frac{k_B T}{\hbar \omega} \propto T \Rightarrow \ell \propto \frac{1}{\langle n_{\vec{k}s} \rangle} \propto \frac{1}{T} \Rightarrow k \propto \frac{1}{T}$$

- **A baixa temperatura:**

$$k_B T \ll \hbar \omega \Rightarrow \langle n_{\vec{k}s} \rangle \sim e^{-\hbar \omega/k_B T} \Rightarrow \ell \propto e^{\hbar \omega/k_B T} \Rightarrow k \propto e^{\hbar \omega/k_B T}$$

- **A molt baixa temperatura:**

$$k \sim \frac{1}{3} C_V n \ell \propto T^3$$

(consistent amb el model de Debye i la dependència de C_V a baixes temperatures)

$$\vec{R}_j = \vec{R}_r - \vec{R}_s \quad \text{i multiplicant } \otimes \text{ per } e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s},$$

$$0 = \sum_r \sum_\beta [\Phi_{\alpha\beta}(s, r) - m\omega^2 \delta_{rs} \delta_{\alpha\beta}] A_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}.$$

Definim la matriu dinàmica:
$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{m} \sum_d \Phi_{\alpha\beta}(d) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_d} \Rightarrow \sum_\beta [D_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}] A_\beta = 0.$$

2.7 CONCEPTES CLAU T2

- **Fonó:** és un quantum d'energia de vibració, i és un bosó. No són ones estacionàries, estan localitzats a l'espai i es desplacen. Son quasipartícules que transporten massa i energia.
- **Moment del fonó:** està quantitzat per respectar les condicions de contorn periòdiques. L'energia del fonó està quantitzada com la d'un oscil·lador quàntic.
- **Diferència entre fonons acústics i òptics:** Els fonons acústics corresponen a vibracions en què els àtoms de la cel·la unitat es mouen gairebé en fase i presenten una relació de dispersió lineal a petits vectors d'ona. En aquest règim, la velocitat de fase coincideix amb la velocitat de grup i és igual a la velocitat del so. Els fonons òptics corresponen a vibracions fora de fase entre subxarxes i tenen una freqüència finita per $k \rightarrow 0$, amb velocitat de grup nul·la. A la frontera de la zona de Brillouin totes les branques fonòniques tenen velocitat de grup nul·la.
- **Diferència entre fonons longitudinals i transversals:** Els fonons longitudinals presenten desplaçaments paral·lels al vector d'ona, mentre que els fonons transversals presenten desplaçaments perpendiculars. Aquesta distinció només és estricta en direccions d'alta simetria; en direccions generals els modes són mixtes.
- **3D:** En tres dimensions, un cristall amb n àtoms per cel·la unitat té sempre tres modes acústics (dos transversals i un longitudinal) i $3n - 3$ modes òptics. En cristalls amb alta simetria pot haver-hi degeneració de modes, fet que redueix el nombre de branques fonòniques diferents. En un cristall amb tres àtoms a la cel·la unitat hi ha un total de nou branques fonòniques: tres modes acústics i sis modes òptics.

3 T3 : Estructura electrònica dels cristalls

3.1 Model de Drude

El model de Drude és el primer intent seriós de descriure el transport elèctric en metalls. La idea central és tractar els electrons de conducció com un **gas clàssic** de partícules lliures que es mouen entre col·lisions successives.

Les hipòtesis fonamentals són:

- Els electrons no interaccionen entre ells (no es consideren forces entre electrons).
- Els electrons col·lisionen elàsticament amb els ions fixos de la xarxa cristal·lina.
- Els electrons de valència actuen com electrons de conducció (càrregues lliures).

Densitat d'electrons de conducció

La densitat d'electrons lliures ve donada per

$$n = Z n_{\text{àtoms}}$$

on Z és la valència (electrons aportats per cada àtom), i $n_{\text{àtoms}}$ és el nombre d'àtoms per unitat de volum.

Per caracteritzar l'espai mitjà disponible per a cada electró, s'introdueix el radi de Wigner-Seitz:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3},$$

que és el radi d'una esfera que conté exactament un electró de conducció. En metalls típics, $r_s \sim (2 - 4) a_0$, on a_0 és el radi de Bohr:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} 4\pi\epsilon_0 = 0.529 \text{ \AA}.$$

Temps de col·lisió i recorregut lliure

Definim el **temps mitjà entre col·lisions** τ . La taxa de col·lisions és $1/\tau$.

Durant una col·lisió, Drude suposa que l'electró *perd completament* la memòria del moment inicial i surt amb un moment aleatori:

$$\langle \vec{v}_{\text{post}} \rangle = 0.$$

El **recorregut lliure mitjà** és

$$\ell = \langle v \rangle \tau.$$

Tot i que el metall és molt dens, el gas d'electrons té un volum efectiu disponible enorme comparat amb un gas clàssic:

$$\rho_{\text{aire}} \approx 1.2 \text{ kg/m}^3, \quad \rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000 \text{ kg/m}^3,$$

però la fracció real ocupada pels electrons és molt petita i es comporten com un gas diluït.

Velocitat de deriva

Suposem un camp elèctric extern constant \vec{E} . L'equació de moviment entre col·lisions és

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}.$$

Com que cada τ la velocitat es reinicialitza a zero,

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_{\text{col}} \rangle - \frac{e\tau}{m} \vec{E} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}.$$

Aquesta velocitat mitjana és la **velocitat de deriva**:

$$\vec{v}_d = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}.$$

3.1.1 Densitat de corrent i conductivitat

La densitat de corrent és

$$\vec{J} = -ne\langle\vec{v}\rangle = ne^2\frac{\tau}{m}\vec{E}.$$

Definim la **conductivitat elèctrica**:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

La resistivitat és la inversa:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}.$$

Sovint s'introdueix la **mobilitat**:

$$\mu = \frac{e\tau}{m}, \quad \Rightarrow \langle v \rangle = \mu E.$$

Dependència amb la temperatura

El temps de col·lisió τ disminueix quan augmenta la temperatura, perquè augmenta la dispersió per fonons. S'escriu habitualment:

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{\text{ideal}}(T)} + \frac{1}{\tau_{\text{impureses}}},$$

on el primer terme creix amb la temperatura i el segon és constant.

La resistivitat es pot expressar com

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{\text{imp}}} \right) = \rho_{\text{ideal}}(T) + \rho_{\text{imp}}.$$

Aquesta descomposició explica per què els metalls presenten una resistivitat residual a $T \rightarrow 0$ deguda a impureses i defectes.

3.1.2 Equació del moviment en el model de Drude

Definim el moment mitjà per electró:

$$\vec{p}(t) = m\langle\vec{v}(t)\rangle.$$

En un interval dt , hi ha dues possibilitats:

- **No col·lisió** amb probabilitat $1 - \frac{dt}{\tau}$, de manera que el moment augmenta segons la força externa:

$$\vec{p}(t) \rightarrow \vec{p}(t) + \vec{f}(t) dt.$$

- **Col·lisió** amb probabilitat $\frac{dt}{\tau}$: el moment es reinicialitza a $\vec{p}_{\text{col}} \approx 0$ (hipòtesi de Drude).

Així:

$$\vec{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\vec{p}(t) + \vec{f}(t)dt] + \frac{dt}{\tau} [m\langle\vec{v}_{\text{col}}\rangle + \vec{f}(t)dt].$$

Com que $\langle\vec{v}_{\text{col}}\rangle = 0$ i negligim termes d'ordre $O(dt^2)$:

$$\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t) = \vec{f}(t) dt - \frac{\vec{p}(t)}{\tau} dt.$$

Per tant:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f}(t) - \frac{\vec{p}(t)}{\tau}.$$

El terme $-\vec{p}/\tau$ actua com una **força de fricció** efectiva deguda a les col·lisions.

Efecte Hall

Considerem un metall amb un corrent en direcció x , un camp elèctric extern $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$ i un camp magnètic $\vec{B} = (0, 0, B)$.

L'equació del moviment és

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e \left(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{m} \times \vec{B} \right) - \frac{\vec{p}}{\tau}.$$

En règim estacionari $d\vec{p}/dt = 0$. Les equacions per components són:

$$\begin{cases} 0 = -eE_x - \frac{eB}{m} p_y - \frac{p_x}{\tau}, \\ 0 = -eE_y + \frac{eB}{m} p_x - \frac{p_y}{\tau} \end{cases} \quad \times \left(-\frac{ne\tau}{m} \right)$$

Recordant que $\vec{J} = -ne\vec{v} = -\frac{ne}{m}\vec{p}$:

$$J_x = \sigma E_x - \omega_c \tau J_y, \quad J_y = \sigma E_y + \omega_c \tau J_x,$$

on hem definit la **frequència de ciclotró**

$$\omega_c = \frac{eB}{m}.$$

En un experiment Hall s'imposa $J_y = 0$. D'aquí surt el camp Hall E_y :

$$0 = \sigma E_y + \omega_c \tau J_x = \sigma E_y + \frac{eB\tau}{m} J_x.$$

Com que $J_x = \sigma E_x$, obtenim:

$$E_y = -\frac{B}{ne} J_x.$$

Definim el **coeficient Hall**:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = -\frac{1}{ne}.$$

Per tant:

$$R_H < 0 \Rightarrow \text{portadors negatius}, \quad R_H > 0 \Rightarrow \text{portadors positius}.$$

3.1.3 Conductivitat tèrmica

La llei de Fourier estableix que:

$$\vec{J}_q = -\kappa \nabla T,$$

on κ és la conductivitat tèrmica.

En el model de Drude, la idea és que cada electró transporta energia d'un costat a l'altre:

$$J_{q,x} = \frac{n}{2} v_x [\varepsilon(T_{x-v_x \Delta t}) - \varepsilon(T_{x+v_x \Delta t})].$$

Partim que el desplaçament lliure mitjà és

$$\Delta x = v_x \tau \equiv \ell \sim 1 - 10 \text{ \AA}.$$

En una aproximació de diferències finites centrades,

$$\frac{d\varepsilon}{dx} \approx \frac{\varepsilon(x + \Delta x) - \varepsilon(x - \Delta x)}{2\Delta x}.$$

Substituïm $\Delta x = v_x \tau$:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} \approx \frac{\varepsilon(x + v_x \tau) - \varepsilon(x - v_x \tau)}{2v_x \tau}.$$

Com que $\varepsilon = \varepsilon(T)$, podem aplicar la regla de la cadena:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx}.$$

El flux de calor electrònic en el model de Drude és

$$J_{q,x} = nv_x^2 \tau \left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right) \left(-\frac{dT}{dx} \right).$$

Definim el calor específic electrònic com

$$C_v = n \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Així,

$$J_{q,x} = -v_x^2 \tau C_v \frac{dT}{dx}.$$

En tres dimensions, $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}v^2$, de manera que:

$$\vec{J}_q = -\frac{1}{3}nv^2 \tau C_v \nabla T,$$

i per tant:

$$\kappa = \frac{1}{3}nv^2 \tau C_v.$$

3.1.4 Resultat de Drude i relació de Wiedemann–Franz

Per un gas clàssic:

$$C_v = \frac{3}{2}nk_B, \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T.$$

La conductivitat elèctrica és

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}.$$

Per tant:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T.$$

La constant teòrica:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \simeq 1.11 \times 10^{-8} \frac{\text{W } \Omega}{\text{K}^2}$$

és de l'ordre correcte però **Drude falla numèricament per factors** ~ 100 , perquè utilitza velocitats clàssiques i un C_v clàssic en lloc de considerar la física de Fermi.

3.1.5 Errors del model de Drude

- La velocitat v es calcula amb un gas clàssic, però els electrons obeeixen l'estadística de Fermi.
- El calor específic electrònic C_v és $O(T/T_F)$, molt més petit que el valor clàssic.

3.1.6 Efecte termoelèctric (Seebeck)

Quan existeix un gradient de temperatura en un metall, els electrons de la zona calenta tenen, de mitjana, una velocitat major que els de la zona freda. Això introdueix un flux net de càrrega d'una regió cap a l'altra.

Però en règim estacionari el corrent total ha de ser zero; això vol dir que apareix un camp termoelèctric \vec{E} que compensa aquest flux. Aquest és l'**efecte Seebeck**.

Velocitat de deriva induïda per ∇T

En 1D, considerem electrons que provenen de posicions $x - v_x \tau$ i $x + v_x \tau$. La velocitat tèrmica mitjana induïda per ∇T és:

$$v_{\text{th}} = \frac{1}{2} [v_x(x - v\tau) - v_x(x + v\tau)].$$

Desenvolupant en sèrie i usant $v_x = v_x(T)$:

$$v_{\text{th}} = -v_x \tau \frac{dv_x}{dx} = -\frac{\tau}{2} \frac{dv_x^2}{dx}.$$

Com que $v_x^2 = v_x^2(T)$:

$$v_{\text{th}} = -\frac{\tau}{2} \frac{dv_x^2}{dT} \frac{dT}{dx}.$$

En 3D tenim $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$, i per tant:

$$v_{\text{th}} = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} \nabla T.$$

Velocitat de deriva deguda al camp elèctric termoelèctric

El camp elèctric induït dona una velocitat de deriva

$$\vec{v}_E = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}.$$

Condicció d'estacionarietat

En règim estacionari no hi pot haver flux net:

$$\vec{v}_{\text{th}} + \vec{v}_E = 0.$$

Això implica que el camp termoelèctric és

$$\vec{E} = Q \nabla T,$$

on Q és el **coeficient termoelèctric (Seebeck)**.

A partir de

$$v_{\text{th}} = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} \nabla T, \quad v_E = -\frac{e\tau}{m} E,$$

i imposant $v_{\text{th}} + v_E = 0$, trobem:

$$Q = -\frac{m}{6e} \frac{dv^2}{dT}.$$

Com que $v^2 = \frac{3k_B T}{m}$ en un gas clàssic:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{mv^2}{2} \right) = \frac{3}{2} k_B, \quad \frac{dv^2}{dT} = \frac{3k_B}{m}.$$

Substituint:

$$Q_{\text{Drude}} = -\frac{k_B}{2e}.$$

Numèricament:

$$Q_{\text{Drude}} \approx -0.4 \times 10^{-4} \text{ V/K}.$$

Aquest valor és aproximadament un factor ~ 100 més gran en mòdul que els valors experimentals:

$$Q_{\text{real}} \sim 10^{-6} \text{ V/K}.$$

Això mostra una altra limitació important del model de Drude: torna a fallar pels mateixos motius que en conductivitat tèrmica i llei de Wiedemann–Franz (ús de velocitats clàssiques i calor específic clàssic).

3.2 Gas d'electrons lliures (model de Sommerfeld)

Considerem els electrons del metall com un gas quàntic confinat en una caixa tridimensional de costat L . Satisfan l'equació de Schrödinger independent del temps:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \varepsilon\psi.$$

Les energies permeses són

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2.$$

Per evitar efectes de frontera i centrar-nos en l'interior del metall, imposem **condicions de contorn periòdiques**:

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z), \quad \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z).$$

Això condueix a valors discrets del vector d'ona:

$$k_x = \frac{2\pi n}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi m}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi p}{L}, \quad n, m, p \in \mathbb{Z}.$$

Densitat d'estats en l'espai \vec{k}

Cada estat ocupa un volum $(2\pi/L)^3$ a l'espai de k . El nombre d'estats en una capa esfèrica de radi k i gruix dk és:

$$g(k) dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

3.2.1 Vector i energia de Fermi

Com que els electrons són fermions de spin 1/2, cada estat pot estar ocupat per dos electrons. Omplint les esferes de radi k fins arribar a N electrons:

$$2 \cdot \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} = N \quad \Rightarrow \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3},$$

on $n = N/V$ és la densitat electrònica.

L'energia de Fermi és:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Densitat d'estats en funció de ε

Com que $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$,

$$\frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2\varepsilon} \right)^{1/2}.$$

Per tant:

$$g(\varepsilon) = g(k) \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} (2m)^{3/2} \frac{\varepsilon^{1/2}}{\hbar^3}.$$

Integrant fins a ε_F i tenint en compte que $n = \frac{N}{V}$:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Exemple: Sodi

Valors típics:

$$n \approx 1.4 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}, \quad k_F \approx 0.75 \text{ \AA}^{-1}, \\ \varepsilon_F \approx 2.1 \text{ eV}, \quad T_F \approx 2.5 \times 10^4 \text{ K}.$$

La velocitat de Fermi és:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \approx 0.8 \times 10^6 \text{ m/s}.$$

Solucions per a un pou de potencial 1D Comencem amb l'equació de Schrödinger dependent del temps,

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\mathbf{r}, t),$$

i fem la separació de variables en la forma

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}.$$

Això porta a l'equació estacionària

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad \varepsilon = \hbar\omega.$$

Considerem ara un pou de potencial unidimensional d'amplada L , amb

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0.$$

La solució és

$$\psi(x) = A \sin(kx), \quad k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

La normalització dóna $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$ i l'energia quantitzada és

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}.$$

Podem representar un àtom com un pou de potencial d'amplada a . L'estat fonamental (un electró per àtom) té energia

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

Si ajuntem 5 àtoms formant un metall lineal, l'amplada total és

$$L = 5a.$$

Les energies quantitzades corresponents són

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(5a)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{50ma^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{50ma^2}, \quad \varepsilon_3 = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{50ma^2}.$$

Com que hi ha 5 electrons, i cada nivell pot allotjar 2 electrons (spin \uparrow i \downarrow), els quatre primers electrons omplen $2\varepsilon_1$ i $2\varepsilon_2$, i el cinquè electron entra a ε_3 . L'energia total és

$$2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{50ma^2} (2 + 8 + 9) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{50ma^2} 19.$$

Aquest resultat és molt més baix que $5\varepsilon_1$, mostrant que l'enllaç metàl·lic és deslocalitzat: els electrons ocupen estats estesos i l'energia total és menor que si estiguessin localitzats en cada àtom per separat.

En 1D, la densitat d'estats en espai- k és proporcional a

$$g_{1D}(k) = \frac{L}{\pi}.$$

En 3D, amb quantització periòdica

$$k_x = \frac{2\pi}{L}m, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}p, \quad m, n, p \in Z,$$

la densitat d'estats és

$$g_{3D}(k) = \frac{L^3}{\pi^3} \frac{4\pi k^2}{8} = \frac{V k^2}{2\pi^2}.$$

La funció d'ona dels estats lliures es pot escriure com

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad |\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{V}.$$

Això significa equiprobabilitat: la probabilitat de trobar l'electró en qualsevol punt del cristall és uniforme i val $1/V$. La densitat de probabilitat és

$$P(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{V}.$$

Això reflecteix que els electrons en el model metàl·lic de Sommerfeld són completament deslocalitzats.

Energia fonamental del gas

Per a $T = 0$, tots els estats fins a ε_F estan ocupats:

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F.$$

3.2.2 Temperatures finites: Estadística de Fermi–Dirac

Partim de la distribució de Fermi–Dirac, que dóna la probabilitat que un estat d'energia ε estigui ocupat a temperatura T :

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1},$$

on $\mu = \mu(T)$ és el potencial químic.

A temperatura zero, la distribució és un esglaó:

$$f(\varepsilon, 0) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F, \end{cases}$$

on ε_F és l'energia de Fermi. Per $T > 0$, l'esglaó es suavitza en una regió d'amplada de l'ordre de $k_B T$ al voltant de $\mu(T) \simeq \varepsilon_F$.

El nombre total d'electrons es manté constant i ve donat per

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon,$$

on $g(\varepsilon)$ és la densitat d'estats.

L'energia interna del gas d'electrons és

$$E(T) = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) \varepsilon d\varepsilon.$$

Per temperatures habituals ($T \sim 300$ K) i metalls típics, la temperatura de Fermi és molt més alta,

$$T_F \sim 10^4 - 10^5 \text{ K}, \quad k_B T \sim 0.01 \varepsilon_F,$$

de manera que només una fracció molt petita dels electrons, en una finestra d'energia d'amplada $\sim k_B T$ al voltant de ε_F , participa en l'excitació tèrmica. A T baixes podem prendre

$$\mu(T) \simeq \varepsilon_F.$$

Estimació qualitativa de l'increment d'energia. Només els estats propers a ε_F canvien d'ocupació en passar de $T = 0$ a $T > 0$. Podem fer una aproximació lineal de la densitat d'estats al voltant de ε_F :

$$g(\varepsilon) \simeq g(\varepsilon_F).$$

El canvi d'energia respecte a $T = 0$ ve donat, a ordre d'amplitud, per

$$E(T) - E(0) \sim g(\varepsilon_F) (k_B T)^2,$$

ja que l'interval rellevant d'energies té amplada $\sim k_B T$ i la desviació de l'ocupació respecte al cas $T = 0$ és també de l'ordre d'1 en aquesta zona. Això dóna la dependència qualitativa $E(T) - E(0) \propto T^2$ i, per tant,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \propto T.$$

Una estimació més acurada es pot obtenir considerant explícitament el producte $g(\varepsilon)f(\varepsilon, T)$ al voltant de ε_F i integrant-lo en un interval de l'ordre $k_B T$; el resultat és

$$E(T) - E(0) \simeq \frac{1}{2} g(\varepsilon_F) (k_B T)^2,$$

on el factor $\frac{1}{2}$ representa una estimació simple de la forma efectiva de $g(\varepsilon)f(\varepsilon, T)$ en el voltant de ε_F .

Resultat exacte a baixes temperatures (expansió de Sommerfeld). Utilitzant la fórmula exacta per a la integral de Fermi, es troba que, per a $k_B T \ll \varepsilon_F$,

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{6} g(\varepsilon_F) (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4),$$

i, imposant la conservació del nombre de partícules, el potencial químic es desvia lleugerament de ε_F :

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right].$$

La capacitat calorífica electrònica a volum constant és

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) k_B^2 T.$$

Per al gas d'electrons lliures s'ha obtingut prèviament

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F},$$

de manera que

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}, \quad T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}.$$

Això mostra que la contribució electrònica a la capacitat calorífica és proporcional a T i molt petita a temperatura ambient, ja que $T/T_F \ll 1$.

En un metall real, la capacitat calorífica total pot escriure's com

$$C_V = \gamma T + \beta T^3,$$

on el terme lineal γT és la contribució electrònica i el terme βT^3 és la contribució vibracional (fònons) descrita pel model de Debye. Per al gas de fònons en el límit de baixa temperatura,

$$C_V^{\text{Debye}} \simeq \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3,$$

on T_D és la temperatura de Debye. Així, a temperatures molt baixes predomina el terme electrònic ($\propto T$), mentre que a temperatures una mica més altes predomina el terme vibracional ($\propto T^3$).

3.3 Model Semiclàssic

Per estudiar les propietats de transport del gas d'electrons, utilitzem paquets d'ones, ja que aquests permeten descriure electrons localitzats formats a partir de la superposició d'ones planes.

Paquet d'ones en 1D. Considerem primer un exemple unidimensional. La funció d'ona es pot escriure com

$$\Phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk,$$

on $A(k)$ és l'amplitud en l'espai- k i determina quines ones planes participen en la superposició. L'amplitud $A(k)$ es pot obtenir com la transformada de Fourier de la funció d'ona inicial:

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x, 0) e^{-ikx} dx.$$

Com a exemple, prenem un paquet d'ones inicial de la forma

$$\Phi(x, 0) = e^{-x^2 + ik_0 x}.$$

Aquest paquet està centrat en l'espai al voltant de $x = 0$ i oscil·la amb nombre d'ona central k_0 . La transformada de Fourier dóna

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp \left[-\frac{(k - k_0)^2}{4} \right].$$

Aquesta expressió mostra que el paquet d'ones conté valors de k concentrats al voltant de k_0 , amb una amplada determinada pel terme gaussià.

Com més estret sigui el paquet en l'espai real, més gran haurà de ser l'interval de valors de k que hi contribueixen. Això és una manifestació de la relació d'incertesa:

$$\Delta x \Delta k \sim 1.$$

De manera equivalent, un paquet d'ones es pot construir sumant un conjunt discret d'ones planes:

$$y(x) = A_0 \sin(k_0 x) + A_1 \sin(k_1 x) + A_{-1} \sin(k_{-1} x) + A_2 \sin(k_2 x) + A_{-2} \sin(k_{-2} x) + \dots,$$

on els valors $k_n = k_0 + n\Delta k$ s'acumulen al voltant del nombre d'ona central k_0 .

En conjunt, un paquet d'ones s'interpreta com una superposició coherent d'ones planes que permet descriure un electró que està localitzat en l'espai i caracteritzat per un rang de nombres d'ona centrats al voltant de k_0 .

3.3.1 Velocitat de grup

Considerem un paquet d'ones en 1D de la forma

$$\Phi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk.$$

La funció $\omega(k)$ és la relació de dispersió. Per estudiar l'evolució del paquet, expandim $\omega(k)$ al voltant del valor central k_0 :

$$\omega(k) \simeq \omega(k_0) + (k - k_0) \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0}.$$

Substituint a la integral,

$$\Phi(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \exp \left\{ i(k - k_0) \left[x - \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} t \right] \right\} dk.$$

El factor exponencial exterior descriu l'oscil·lació del paquet. El terme dins la integral mostra que l'envolent del paquet es desplaça amb la velocitat

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0},$$

anomenada *velocitat de grup*.

La velocitat de fase és

$$v_f = \frac{\omega_0}{k_0},$$

i en general $v_f \neq v_g$.

En el cas especial d'una relació de dispersió lineal,

$$\omega = ck,$$

tenim $v_f = v_g = c$, i el paquet d'ones es propaga sense deformar-se.

En el model semiclàssic: per a un electró en un metall, la relació de dispersió és

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

de manera que

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}, \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}.$$

Com que $\nabla_k \varepsilon = \hbar \mathbf{v}$, s'obté

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon.$$

Aquesta és la velocitat semiclàssica d'un electró dins el model de Sommerfeld.

Considerem un electró sotmès a un camp elèctric E aplicat en la direcció x . La seva energia canvia en

$$\delta\varepsilon = -eE \delta x.$$

Per a una ona plana d'un electró,

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} = \hbar v.$$

Podem escriure l'equació de moviment en espai- k utilitzant

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dk} \frac{dk}{dt} = \hbar v \frac{dk}{dt}.$$

Com que el treball de la força elèctrica és

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -eE v,$$

s'obté

$$\hbar v \frac{dk}{dt} = -eE v \quad \Rightarrow \quad \hbar \frac{dk}{dt} = -eE.$$

Aquesta equació indica que el paquet d'ones es desplaça en espai- k sota un camp elèctric:

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{eE}{\hbar}.$$

En presència de col·lisions, introduïm un temps de relaxació τ , que limita el desplaçament continuat dels electrons. El desplaçament net és

$$\delta k = \frac{dk}{dt} \tau = -\frac{eE\tau}{\hbar}.$$

Això evita que els electrons s'allunyin indefinidament de l'esfera de Fermi: la relaxació retorna els estats cap a la distribució d'equilibri.

L'esfera de Fermi és el conjunt de tots els estats ocupats a $T = 0$:

$$k = k_F, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Quan apliquem un camp elèctric, els electrons propers a la superfície de la Fermi es desplacen en \mathbf{k} , mentre que els estats més profunds continuen simètrics. Això produeix un flux net de portadors. Cada estat electrònic està caracteritzat per un valor de k . La densitat d'estats és

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}.$$

Per estudiar el transport ens interessa només el que ocorre a la superfície de la Fermi: a l'interior, la mitjana de velocitats és zero per simetria.

Gradient de temperatura. Si apliquem un gradient tèrmic, la frontera de l'esfera de Fermi es difumina: a T baixa hi ha electrons lleugerament per damunt i per sota de la frontera. Aquesta zona té amplada de l'ordre de $k_B T$.

Els estats ocupats fins a ε_F comencen a deixar buits (estats desocupats) i això permet processos de transport tèrmic. Per energies dins la franja

$$\varepsilon_F - k_B T \text{ a } \varepsilon_F + k_B T,$$

els electrons poden saltar entre estats ocupats i desocupats.

Per $T \ll T_F$, només una fracció molt petita d'electrons contribueix al transport; la resta roman congelada en els estats per sota de ε_F .

Quan T és alt i supera la temperatura de Debye T_D , s'activen modes vibracionals (fonons) amb energia característica

$$\hbar\omega_D \simeq k_B T_D.$$

La densitat d'estats vibracionals creix fins a ω_D , i el nombre de fònons és proporcional a $k_B T$ per $T \gg T_D$. A altes temperatures, la contribució vibracional domina la capacitat calorífica i el transport tèrmic.

A més, cal un mecanisme de relaxació (col·lisions electró-impuresa o electró-fonó) per retornar els electrons que "s'escapen" fora de la superfície de Fermi cap als estats d'equilibri.

Considerem el temps de relaxació tèrmica τ , que mesura cada quant un electró pateix una interacció ("xoc") amb un fónó. A baixes temperatures, la probabilitat d'un xoc és petita i, en general,

$$\tau \propto T^{-1}.$$

Si $p(t)$ és la resistivitat elèctrica, en el model de Drude tenim

$$\rho(t) = \frac{m}{ne^2\tau},$$

de manera que la dependència amb la temperatura ve donada pel comportament de τ .

La conductivitat tèrmica del gas d'electrons s'escriu com

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v,$$

on v és la velocitat típica dels electrons i C_v la capacitat calorífica electrònica per unitat de volum. A temperatures molt baixes ($T \ll T_D$), la probabilitat d'interacció electró-fonó disminueix dràsticament perquè el nombre de fònons és molt petit. Un electró només pot canviar d'estat si rep un canvi de moment i d'energia, és a dir, si hi ha un fónó disponible.

- A temperatures altes, els electrons poden recórrer distàncies llargues perquè hi ha fònons amb energia suficient per transferir moment.
- A temperatures baixes, els fònons tenen poca energia i només permeten recorreguts curts.

En el límit $T \rightarrow 0$, tenim

$$\rho(T) \rightarrow 0, \quad \tau \rightarrow \infty.$$

En el model de Debye, el nombre de fònons escala com

$$N_{\text{fònons}} \propto \frac{T^4}{T_D^3},$$

mentre que l'energia típica per fónó és de l'ordre $k_B T$. Això porta a

$$\frac{1}{\tau} \propto T^3, \quad \tau \propto T^{-3}.$$

Substituint a l'expressió de la conductivitat tèrmica,

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v,$$

i recordant que $C_v \propto T$ a baixes temperatures, s'obté

$$\kappa \propto T^{-2}.$$

A temperatura ambient ($T \approx 300$ K), comparem models:

$$\text{conductivitat tèrmica:} \quad \kappa_{\text{clàssic}} \sim 10^{-2} \frac{W \Omega}{K^2}, \quad \kappa_{\text{semi-clàssic}} \sim 10^{-2} \frac{W \Omega}{K^2}.$$

El coeficient termoelèctric clàssic és

$$Q_{\text{clàssic}} = \frac{C_v}{3ne} \sim 10^{-6} \frac{V}{K}.$$

El coeficient de Hall en el model clàssic és

$$R_H = \frac{1}{ne},$$

però cap dels models senzills descriu adequadament el *canvi de signe* observat experimentalment en el coeficient de Hall en alguns metalls.

Això es deu al fet que en metalls reals la superfície de Fermi i la massa efectiva poden ser no trivials, i la teoria de bandes és necessària per a una descripció correcta.

3.4 Teorema de Bloch

Els modes normals d'un sòlid corresponen als estats propis de vibració, amb una freqüència ω ben definida. Un estat general es pot escriure com

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t},$$

on la funció $\Psi(\mathbf{r})$ conté la part espacial i l'exponencial la dependència temporal harmònica.

Recordem el cas d'una estructura discreta amb tres vectors de xarxa $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$:

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Per a un mode normal, el desplaçament en qualsevol punt de la xarxa compleix

$$\Psi(m+1, n, p) = A \Psi(m, n, p), \quad \Psi(m, n+1, p) = B \Psi(m, n, p),$$

$$\Psi(m, n, p+1) = C \Psi(m, n, p),$$

amb $|A| = |B| = |C| = 1$, ja que la xarxa és periòdica i només pot canviar la fase.

Això motiva provar una solució de la forma

$$\Psi(\mathbf{r}_{mnp}) = e^{i(ma+nb+pc)},$$

on els números de fase satisfan

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = a, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = b, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = c.$$

Així, la solució general pren forma d'ona plana:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \propto e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Recordem: en una cadena diatòmica (dos àtoms per cel·la), els desplaçaments són

$$\Psi_1(r), \quad \Psi_2(r) = \alpha(k) \Psi_1(r).$$

El paràmetre $\alpha(k)$ representa la relació d'amplitud i de fase entre els dos àtoms de la cel·la. Per a cada k hi ha dues solucions (dues branques): una acústica i una òptica. Si hi ha s àtoms per cel·la, hi ha s branques i per cada k obtenim s freqüències pròpies $\omega(k)$. Aquestes vibracions poden descriure's mitjançant modes normals

$$Q_j(\mathbf{r}, t) = \alpha_j(k) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad j = 1, \dots, s.$$

Volem definir una funció d'ona $\Phi(\mathbf{r})$ en tots els punts de la xarxa cristal·lina. La periodicitat implica que la funció d'ona només pot canviar en fase quan traslladem la posició per un vector de xarxa:

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r}),$$

on $U(\mathbf{R})$ és un factor de fase.
Considerem

$$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi = \varepsilon \Psi,$$

on $V(\mathbf{r})$ és periòdic i

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Operador de translació

Definim l'operador de translació per un vector de xarxa \mathbf{R} com

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

que ha de complir

$$T_{\mathbf{R}}\hat{H} = \hat{H}T_{\mathbf{R}}$$

(és a dir, commuten, ja que $V(\mathbf{r})$ és periòdic).

Si Ψ és estat propi de \hat{H} ,

$$\hat{H}\Psi = \varepsilon \Psi,$$

llavors també

$$\hat{H}(T_{\mathbf{R}}\Psi) = T_{\mathbf{R}}(\hat{H}\Psi) = T_{\mathbf{R}}(\varepsilon \Psi) = \varepsilon T_{\mathbf{R}}\Psi.$$

Per tant, $T_{\mathbf{R}}\Psi$ és un altre estat propi amb la mateixa energia. Això implica que podem triar Ψ de manera que sigui també estat propi de $T_{\mathbf{R}}$:

$$T_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}),$$

on $c(\mathbf{R})$ és l'autovalor de l'operador de translació.

Els operadors de translació formen un conjunt commutatiu i satisfan

$$T_{\mathbf{R}_1}T_{\mathbf{R}_2} = T_{\mathbf{R}_1+\mathbf{R}_2}.$$

Aplicat sobre Ψ :

$$T_{\mathbf{R}_1}T_{\mathbf{R}_2}\Psi = T_{\mathbf{R}_1}(c(\mathbf{R}_2)\Psi) = c(\mathbf{R}_2)T_{\mathbf{R}_1}\Psi = c(\mathbf{R}_2)c(\mathbf{R}_1)\Psi.$$

D'altra banda,

$$T_{\mathbf{R}_1+\mathbf{R}_2}\Psi = c(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)\Psi.$$

Així doncs,

$$c(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) = c(\mathbf{R}_1)c(\mathbf{R}_2).$$

Per a vectors de xarxa

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c},$$

amb $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ base de la xarxa cristal·lina, podem escriure

$$c(\mathbf{R}) = c(\mathbf{a})^m c(\mathbf{b})^n c(\mathbf{c})^p.$$

Com que $|c(\mathbf{R})| = 1$, podem posar

$$c(\mathbf{a}) = e^{i\alpha}, \quad c(\mathbf{b}) = e^{i\beta}, \quad c(\mathbf{c}) = e^{i\gamma},$$

i per tant

$$c(\mathbf{R}) = e^{i(m\alpha + n\beta + p\gamma)}.$$

Identifiquem ara

$$\alpha = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}, \quad \beta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{b}, \quad \gamma = \mathbf{k} \cdot \mathbf{c},$$

de manera que

$$m\alpha + n\beta + p\gamma = \mathbf{k} \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}.$$

Així obtenim

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}.$$

Substituïnt-ho a la relació de translació,

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

Aquesta és la *condició de Bloch*.

Es pot escriure la funció d'ona en la forma equivalent

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

on $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ és una funció periòdica amb la periodicitat de la xarxa:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Aquesta és la forma típica d'una **ona de Bloch**.

3.4.1 Conseqüències del teorema de Bloch

(a) Com que la funció d'ona compleix la condició de Bloch

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

aleshores

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

és a dir, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ és periòdic amb la periodicitat de la xarxa.

Es pot expandir $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en una sèrie de Fourier sobre vectors de la xarxa recíproca:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}},$$

i, per tant,

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Aquesta representació mostra que una ona de Bloch és una superposició d'ones planes separades per vectors de la xarxa recíproca.

(b) Restricció a la primera zona de Brillouin (b) Els valors de \mathbf{k} no són únics: si substituïm

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G},$$

on \mathbf{G} és un vector de la xarxa recíproca, la funció d'ona es transforma com

$$\Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

perquè el factor addicional $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ és periòdic i queda absorbit dins $u_{\mathbf{k}}$.

Això implica que totes les solucions amb \mathbf{k} fora de la primera zona de Brillouin són equivalents a una solució amb \mathbf{k} dins la ZB.

Per tant, sempre podem escollir \mathbf{k} dins la 1a zona de Brillouin sense perdre cap solució física. Per al gas d'electrons lliures,

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

que es pot veure com un cas particular d'una ona de Bloch amb

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

Podem representar tots els estats dins la primera zona de Brillouin, però cada \mathbf{k} correspon a una energia

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

c)

Partim de l'equació de Schrödinger per a una ona de Bloch,

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

on $u_k(\mathbf{r})$ és periòdica amb la xarxa:

$$u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}).$$

Substituïm Ψ_k a l'equació de Schrödinger estacionària:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] (u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) = E_k u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Desenvolupant el laplacià:

$$\nabla^2 (u_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\nabla + i\mathbf{k})^2 u_k = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\nabla^2 u_k + 2i\mathbf{k} \cdot \nabla u_k - k^2 u_k).$$

Això dona:

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

amb les condicions de contorn periòdiques:

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Així hem reduït el problema a un problema d'estats propis en un domini finit, similar al de l'àtom d'hidrogen o l'oscil·lador harmònic, però amb $u_k(\mathbf{r})$ definit per a $n = 1, \dots, \infty$.

Bloch i la zona de Brillouin. Si l'Hamiltonià és periòdic, totes les solucions són ones de Bloch, i podem restringir \mathbf{k} a la primera zona de Brillouin (1ZB). Tot i així, a la 1ZB hi continuen havent-hi tants valors de \mathbf{k} com volguem.

El nostre objectiu és determinar l'energia $E_n(\mathbf{k})$ de les ones de Bloch, que dona lloc a les bandes electròniques.

Simetria de translació:

La xarxa directa s'escriu:

$$\mathbf{r}_e = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c},$$

i la xarxa recíproca:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^*, \quad \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_e = 2\pi Z.$$

Els estats propis estacionaris satisfan:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t}.$$

A més:

$$u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}), \quad u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}.$$

Transformada de Fourier de funcions periòdiques
 Per a una funció periòdica $f(x) = f(x + a)$:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{i \frac{2\pi n}{a} x}, \quad C_n = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} dx.$$

Com que $u_k(\mathbf{r})$ és periòdica:

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

Substituïm a l'expressió de Bloch:

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

Això mostra que una ona de Bloch és una superposició d'ones planes amb vectors $\mathbf{k} - \mathbf{G}$.

Bandes d'energia:

Per a un electró lliure:

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

Quan el potencial periòdic s'activa, els estats \mathbf{k} i $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ acoblen i s'obren esclatxes d'energia als límits de la 1ZB ($k = \pm \pi/a$). Això produeix bandes $n = 1, 2, 3, \dots$

Els diagrames típics mostren: - la paràbola lliure $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, - la repetició per translacions \mathbf{G} , - i l'obertura de bandes en els punts de Bragg.

3.5 Notació de Dirac

La notació de Dirac permet expressar productes escalars i operadors en espais de Hilbert de manera compacta. El bra $\langle \phi |$ i el ket $|\psi\rangle$ representen vectors i el seu producte defineix el producte escalar:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3r \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}).$$

El producte amb un operador \hat{A} s'escriu com

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \int d^3r \phi^*(\mathbf{r}) (\hat{A} \psi)(\mathbf{r}).$$

Operadors hermítics

Per a un operador hermític \hat{A} :

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \phi | \psi \rangle, \quad \hat{A} | \psi \rangle = a | \psi \rangle,$$

on a és un valor propi i $|\psi\rangle$ és l'estat propi associat.

Desenvolupament d'un estat

Un estat general es pot expandir en una base d'estats propis $\{|\phi_n\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle,$$

on si els ϕ_n són funcions pròpies d'un operador hermític,

$$\hat{A} |\phi_n\rangle = a_n |\phi_n\rangle, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Probabilitat

La probabilitat de trobar el sistema en l'estat propi n és:

$$P(n) = |c_n|^2.$$

A més, el producte bra-ket entre l'estat Ψ i un estat propi ϕ_n és:

$$\langle \phi_n | \Psi \rangle = c_n,$$

i per tant:

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n,$$

que és el valor esperat de l'operador \hat{A} en l'estat $|\Psi\rangle$.

3.6 Teorema de pertorbacions (1r ordre)

Introducció conceptual En aquest apartat apliquem la teoria de pertorbacions no degenerada per descriure com canvien les energies i els estats propis d'un sistema quàntic quan el seu hamiltonià passa d'un hamiltonià conegut i resoluble, \hat{H}_0 , a un hamiltonià lleugerament modificat $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$, on \hat{V} representa una pertorbació petita i λ és un paràmetre que n'escala la intensitat. Els estats $|\Phi_n^{(0)}\rangle$ i les energies $E_n^{(0)}$ corresponen al sistema no pertorbat, mentre que $|\Phi_n\rangle$ i E_n descriuen el sistema real, que no es pot resoldre exactament. Per aquest motiu escrivim energia i estat com expansions en potències de λ , de manera que els termes $E_n^{(1)}$ i $|\Phi_n^{(1)}\rangle$ representen les correccions de primer ordre degudes a la pertorbació. L'objectiu del desenvolupament següent és determinar aquestes correccions projectant l'equació de Schrödinger sobre la base d'autostats de \hat{H}_0 . Considerem un Hamiltonià de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}.$$

Els estats no pertorbats compleixen

$$\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle.$$

L'equació de Schrödinger completa és

$$\hat{H} |\Phi_n\rangle = E_n |\Phi_n\rangle,$$

on l'energia i l'estat s'escrivien com expansions en potències de λ :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |\Phi_n\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots, \end{aligned}$$

amb la condició

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(i)} \rangle = 0 \quad (i \geq 1).$$

Substituint a l'equació de Schrödinger i igualant ordres en λ :

Ordre zero

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\Phi_n^{(0)}\rangle = 0.$$

Primer ordre

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\Phi_n^{(1)}\rangle + (\hat{V} - E_n^{(1)}) |\Phi_n^{(0)}\rangle = 0.$$

Prenent el producte escalar amb $\langle \Phi_n^{(0)} |$ i utilitzant que \hat{H}_0 és hermític:

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 = E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} |, \quad \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle = 1,$$

s'obté la correcció d'energia de primer ordre:

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle.$$

Correcció a l'estat (primer ordre) Expandim

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} a_{np} |\Phi_p^{(0)}\rangle.$$

Projectant l'equació de primer ordre sobre $\langle \Phi_p^{(0)} |$, amb $p \neq n$, s'obté

$$(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})a_{np} = \langle \Phi_p^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle,$$

i per tant

$$a_{np} = \frac{\langle \Phi_p^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}.$$

a_{np} indica quina fracció de l'estat p (no pertorbat) es barreja dins de l'estat n quan s'aplica la pertorbació. És el coeficient que mesura com la pertorbació “deforma” l'estat original cap a altres estats.

Cas degenerat

Si hi ha s estats degenerats $|\Phi_\alpha^{(0)}\rangle$ amb la mateixa energia

$$E_\alpha^{(0)} = E_n^{(0)},$$

cal construir combinacions lineals

$$|\Phi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^s c_\alpha |\Phi_\alpha^{(0)}\rangle,$$

de manera que la pertorbació sigui diagonal dins del subespai degenerat:

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_j^{(0)} \rangle \propto \delta_{ij}.$$

3.7 Aproximació electrons quasi-lliures

Considerem el cas unidimensional. L'Hamiltonià no pertorbat és el d'un electró lliure:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

El potencial periòdic es pot escriure com una sèrie de Fourier:

$$V(x) = -V_0 - \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos\left(\frac{2\pi nx}{a}\right),$$

on a és el paràmetre de xarxa.

Estats no pertorbats

Els autostats d'electró lliure són ones planes:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Satisfan l'ortogonalitat:

$$\langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle = \frac{1}{L} \int e^{i(k-k')x} dx = \delta_{k,k'}.$$

Teoria de pertorbacions de primer ordre

La contribució d'un estat k sobre un estat pertorbat k' és

$$a_{kk'} = \frac{\langle \psi_k | \hat{V} | \psi_{k'} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k'^2 - k^2)}.$$

En particular,

$$\langle \psi_k | \hat{V} | \psi_{k'} \rangle = \frac{1}{L} \int dx V(x) e^{i(k-k')x} = -\frac{V'_n}{2}.$$

quan $k' - k = \pm \frac{2\pi n}{a}$.

Estats degenerats

Quan dos estats són degenerats,

$$\psi_k = \psi_1 \quad \text{i} \quad \psi_{-k} = \psi_2$$

cal diagonalitzar la pertorbació.

$$\phi_1 = -\frac{i}{\sqrt{2}} \psi_1 + \frac{i}{\sqrt{2}} \psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{L}} \sin(kx)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{L}} \cos(kx)$$

Correcció d'energia de primer ordre

Les correccions d'energia són:

$$\Delta E_1 = \frac{\int \phi_1^* V(x) \phi_1 dx}{\int |\phi_1|^2 dx} = V_n - V_0,$$

$$\Delta E_2 = \frac{\int \phi_2^* V(x) \phi_2 dx}{\int |\phi_2|^2 dx} = -V_n - V_0.$$

Es pot escollir l'origen de l'energia de manera que $V_0 = 0$.

Interpretació física

Els estats ϕ_1 i ϕ_2 tenen densitats de probabilitat diferents:

- ϕ_1 : probabilitat màxima a les vores de la cel·la unitat.
- ϕ_2 : probabilitat màxima entre els ions.

Aquesta separació energètica a la frontera de la zona de Brillouin dona lloc a l'obertura de gaps d'energia i a la formació de bandes en els sòlids.

3.8 Equació de Schrödinger

Considerem l'equació de Schrödinger per a un electró sotmès a un potencial cristal·lí periòdic:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}).$$

El potencial compleix la periodicitat de la xarxa cristal·lina,

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}),$$

i es pot desenvolupar en sèrie de Fourier a l'espai recíproc:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad V_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega_{\text{cel}\cdot\text{la}}} \int_{\text{cel}\cdot\text{la}} d^3r e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}).$$

Segons el teorema de Bloch, la funció d'ona es pot escriure com

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

on $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ té la mateixa periodicitat que la xarxa. Això permet expandir

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}}.$$

3.8.1 Equació de Schrödinger a l'espai dels coeficients

Aplicant el laplacià:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{G}|^2 c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}}.$$

El terme del potencial queda:

$$V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}}.$$

Agrupant termes amb el mateix factor exponencial s'obté:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{G}|^2 - \varepsilon \right) + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

que és l'equació de Schrödinger escrita a l'espai de les \vec{k} .

3.8.2 Límit d'electró lliure

Si $V(\vec{r}) = 0$,

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}) c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0, \quad \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{G}|^2.$$

Això implica que només un coeficient $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ és diferent de zero i es recupera l'espectre d'electrons lliures.

3.8.3 Aproximació d'electrons quasi-lliures

Considerem un potencial cristal·lí feble $V(\mathbf{r})$, de manera que els electrons es comporten gairebé com electrons lliures i les seves energies no perturbades són parabòliques. La pertorbació deguda al potencial periòdic s'introdueix mitjançant teoria de pertorbacions sobre l'estat d'ona pla $\psi_{\mathbf{k}}$.

Cas no degenerat

Suposem que, per a un cert vector \mathbf{k} , l'energia no pertorbada $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)}$ és molt diferent de l'energia $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}$ associada a un altre estat del tipus $\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$. En aquest cas els nivells no són degenerats i la pertorbació només introdueix una correcció petita sobre l'estat.

La correcció al coeficient $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ en l'expansió de l'estat es pot escriure com

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \simeq \sum_{\mathbf{G}'} \frac{V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} = \frac{V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} + \mathcal{O}(V^2),$$

és a dir, l'estat pertorbat rep una contribució procedent de l'estat $\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$, però aquesta contribució és petita.

La correcció d'energia de segon ordre resulta

$$\varepsilon \simeq \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}}.$$

Interpretació física

- Si $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} > \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}$, el terme del denominador és positiu i la correcció fa que l'energia augmenti.
- Si $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} < \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}$, la correcció és negativa i l'energia disminueix.

Aquest comportament reflecteix el fet que els nivells d'energia “*s'eviten*” mútuament: quan dues bandes s'aproximen, la pertorbació produeix un desplaçament oposat en cadascuna, de manera que les bandes es repel·leixen.

Cas degenerat

Considerem el cas en què diversos estats del tipus $\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i}$ tenen energies molt similars, és a dir,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} \simeq \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)} \simeq \dots \simeq \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}^{(0)}.$$

En aquest cas el sistema és degenerat i la teoria de pertorbacions ordinària no és aplicable; cal resoldre el problema dins del subespai degenerat.

Escrivim l'estat com una combinació lineal

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = \sum_{i=1}^m c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}_i) \cdot r}.$$

Aleshores, les equacions de pertorbació adopten la forma

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i}^{(0)} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^m V_{\mathbf{G}_i-\mathbf{G}_j} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j}, \quad i = 1, \dots, m.$$

Cas $m = 2$

Per a dos estats degenerats,

$$\begin{cases} (\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} - V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} = 0, \\ -V_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} + (\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} = 0, \end{cases}$$

que s'escriuen en forma matricial com

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} & -V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1} \\ -V_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_2} & \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)} \end{vmatrix} = 0.$$

D'aquí se'n dedueix l'equació pròpia

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)})(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)}) = |V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1}|^2,$$

i per tant

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)}}{2} \right)^2 + |V_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1}|^2}.$$

En el cas estrictament degenerat, $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^{(0)}$, les energies es separen en

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)} \pm |V_{\mathbf{G}}|.$$

Vectors propis i forma real de les funcions d'ona

Els coeficients satisfan

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} = \pm \text{sgn}(V_{\mathbf{G}}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2},$$

i l'estat total esdevé

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) \propto e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}_1) \cdot r} \pm e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{G}_2) \cdot r}.$$

D'aquí se n'obtenen les combinacions reals:

$$|\psi_+(r)|^2 \propto \cos^2\left(\frac{1}{2}(\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1) \cdot r\right), \quad |\psi_-(r)|^2 \propto \sin^2\left(\frac{1}{2}(\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1) \cdot r\right).$$

Interpretació física

- Si $V_{\mathbf{G}} > 0$, l'estat que concentra probabilitat en màxims del potencial té energia més alta, mentre que l'altre estat queda a $E^- = \varepsilon^{(0)} - |V_{\mathbf{G}}|$.
- Si $V_{\mathbf{G}} < 0$, s'intercanvia el paper dels estats.

Això correspon a l'obertura d'un **gap de Brillouin**: les bandes que eren degenerades se separen i *les bandes es repel·leixen*.

3.8.4 Estructura electrònica

L'equació de Schrödinger amb potencial cristal·lí

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

té com a solucions les ones de Bloch

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

on $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ té la periodicitat de la xarxa. La densitat de probabilitat

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = |u_{\vec{k}}(\vec{r})|^2$$

és periòdica i, per tant, els estats propis d'energia estan completament deslocalitzats dins del cristall: la probabilitat de trobar un electró amb una energia donada és la mateixa a totes les cel·les del cristall.

3.8.5 Superfície de Fermi

La superfície de Fermi es defineix com el conjunt de vectors d'ona que satisfan

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_F.$$

En el cas d'electrons lliures, aquesta superfície és una esfera (o un cercle en 2D) a l'espai \vec{k} . Quan s'introdueix el potencial cristal·lí, les bandes d'energia es deformen especialment a prop de la frontera de la primera zona de Brillouin, i la superfície de Fermi deixa de ser esfèrica.

A mesura que augmenta la intensitat del potencial, les bandes se separen, la primera zona de Brillouin es va omplint i les bandes superiors queden buides. Quan el nivell de Fermi cau dins d'un gap, la superfície de Fermi desapareix, ja que no hi ha estats accessibles energèticament prop de ε_F .

Aproximació semiclasica

En l'aproximació semiclasica, els electrons es descriuen com a paquets d'ona centrats al voltant d'un vector d'ona \vec{k} , amb

$$\frac{\Delta k}{2} \ll k \ll k + \frac{\Delta k}{2}, \quad \Delta x \Delta k \sim 1.$$

La velocitat de grup ve donada per

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}).$$

La densitat de corrent associada als electrons ocupats és

$$\vec{j} = (-e) \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \vec{v}(\vec{k}).$$

En una banda completament plena, la contribució total al corrent és nul·la,

$$\vec{j}_{\text{banda plena}} = 0,$$

ja que les contribucions de velocitats oposades es cancel·len dins de la zona de Brillouin.

3.9 Aproximació d'enllaços forts

En aquesta aproximació, els orbitals moleculars es construeixen com una **combinació lineal d'orbitals atòmics (LCAO)**. Això permet descriure com dos àtoms interactuen per formar una molècula a partir dels seus orbitals individuals.

Exemple: molècula d'hidrogen

Considerem els orbitals 1s dels dos àtoms d'hidrogen:

$$\psi_{1s}^A = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|/a_0}, \quad \psi_{1s}^B = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|/a_0},$$

on $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ és el radi de Bohr.

Hamiltonià electrònic

Per als dos electrons, el Hamiltonià electrònic és

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} + \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|} \right].$$

Aproximació LCAO

Suposem que el nou orbital molecular és una combinació lineal:

$$\psi_m(\mathbf{r}) = c_A \psi_{1s}^A(\mathbf{r}) + c_B \psi_{1s}^B(\mathbf{r}).$$

Càlcul de l'energia

L'energia associada a l'orbital molecular és:

$$E_m = \frac{\int \psi_m^* \hat{H} \psi_m d^3r}{\int |\psi_m|^2 d^3r} = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S},$$

on

$$\int |\psi_m|^2 d^3r = c_A^2 \int |\psi_{1s}^A|^2 d^3r + c_B^2 \int |\psi_{1s}^B|^2 d^3r + 2c_A c_B \int \psi_{1s}^A \psi_{1s}^B d^3r = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S,$$

i

$$\int \psi_m^* \hat{H} \psi_m d^3r = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}.$$

Els termes tenen la interpretació següent:

$$H_{AA} = \int \psi_{1s}^A \hat{H}_{elec} \psi_{1s}^A d^3r \quad (\text{integral d'atracció coulombiana}) < 0,$$

$$H_{AB} = \int \psi_{1s}^A \hat{H}_{elec} \psi_{1s}^B d^3r \quad (\text{integral de ressonància}) < 0.$$

Condicció de normalització

Definim

$$D = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S.$$

Imposant que l'energia és mínima sota aquesta condició:

$$\frac{dE_m}{dc_A} = \frac{2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB}}{D} - \frac{H_{AA}(c_A^2 + c_B^2) + 2c_A c_B H_{AB}(2c_A + 2c_B S)}{D^2} = \frac{2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB}}{D} - E_m \frac{(2c_A + 2c_B S)}{D}.$$

A partir d'aquí s'obté la condició d'auto-consistència:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{-r H_{AA} + H_{AB}}{H_{AA} + r H_{AB}}, \quad r = \frac{c_B}{c_A}.$$

En el cas simètric per dos àtoms idèntics es compleix $r^2 = 1$, i per tant $c_A = \pm c_B$, donant lloc a **nous estats electrònics** formats quan els dos àtoms es troben a una certa distància.

Orbitals moleculars i energies associades

Els orbitals moleculars resultants d'aplicar l'aproximació LCAO són dues combinacions lineals possibles dels orbitals atòmics:

$$\begin{aligned} \psi_m^+(\mathbf{r}) &= c_+ [\psi_{1s}^A(\mathbf{r}) + \psi_{1s}^B(\mathbf{r})] & \implies & E^+(R) = \frac{H_{AA}(R) + H_{AB}(R)}{1 + S(R)}, \\ \psi_m^-(\mathbf{r}) &= c_- [\psi_{1s}^A(\mathbf{r}) - \psi_{1s}^B(\mathbf{r})] & \implies & E^-(R) = \frac{H_{AA}(R) - H_{AB}(R)}{1 - S(R)}. \end{aligned}$$

Aquí R és la **distància entre els dos nuclis d'hidrogen**. L'estat ψ_m^+ és **enllaçant** (energia més baixa) i ψ_m^- és **antienllaçant** (energia més alta).

Des del punt de vista físic:

- quan $R \rightarrow 0$, la fórmula tendeix a l'energia d'un orbital de l'àtom d'heli (els nuclis coincideixen),
- quan fem $R \rightarrow \infty$, els dos nuclis es separen i l'energia tendeix a la dels orbitals 1s d'àtoms d'hidrogen aïllats.

Això mostra que l'energia molecular depèn de la interacció quàntica entre els dos orbitals atòmics.

Corbes d'energia i significat físic

El resultat energètic total per l'estat enllaçant és

$$E^+(R) = \frac{H_{AA}(R) + H_{AB}(R)}{1 + S(R)} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R},$$

on el darrer terme correspon a la **repulsió electrostàtica** entre els dos nuclis positius.

El punt mínim de la corba representa la **formació estable de la molècula**: a aquesta distància, la contribució atractiva electrònica compensa la repulsió nuclear.

Satisfà aproximadament

$$R \simeq 2.5 a_0 \approx 1.3 \text{ \AA}, \quad E_{\text{enllaç}} \simeq 1.16 \text{ eV} \approx 0.13 R_y,$$

mentre que els valors experimentals són

$$R \simeq 1.06 \text{ \AA}, \quad E_{\text{enllaç}} \simeq 2.79 \text{ eV}.$$

Això mostra que el model LCAO captura el mecanisme físic de l'enllaç, tot i que no és quantitativament exacte.

Interpretació química: enllaçant i antienllaçant

Aproximació d'enllaços forts

Partim del Hamiltonià cristal·lí:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}_a + \Delta V(\mathbf{r})$$

Suposem que les funcions d'ona del cristall són combinacions lineals d'orbital atòmics:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

on \mathbf{R} són les posicions dels àtoms i hi ha un àtom per cel·la.

Les funcions d'estat dels electrons en el cristall són:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

(1) Condició de normalització:

$$\langle \varphi_m(\mathbf{r}) | I | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle = \epsilon_k \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle$$

(2) Projectant sobre \hat{H}_a :

$$\langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \hat{H}_a | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle = E_m \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle$$

Afegint l'escala de fases Bloch:

$$\langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle = c_m(k) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} c_n(k) \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

(3) Term de pertorbació:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \Delta V | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_n c_n(k) \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \Delta V | \varphi_n(\mathbf{r}) \rangle + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_n c_n(k) \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \Delta V | \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ \Rightarrow (\epsilon_k - E_m) c_m(k) &= -(\epsilon_k - E_m) \sum_{\mathbf{R} \neq 0} c_n(k) \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ &+ \sum_n c_n(k) \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \Delta V | \varphi_n(\mathbf{r}) \rangle + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_n c_n(k) \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \Delta V | \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \end{aligned}$$

Interpretació dels termes:

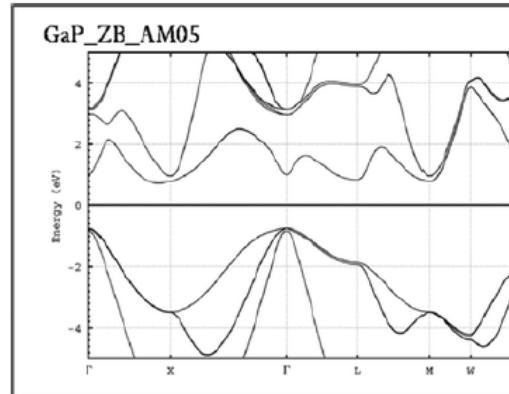
- (1) *solament orbital m centrat en un àtom amb un orbital n centrat en un altre àtom*
- (2) *solament orbital m centrat en un àtom amb un orbital n centrat en el mateix àtom*
- $c_n \approx 0$ a menys que $E_n \approx E_m \rightarrow$ podem simplificar expressions si els orbitals estan molt separats energèticament.
- L'estat ψ_m^+ concentra densitat electrònica entre els nuclis, creant **atracció** i estabilitzant la molècula (enllaç covalent).
- L'estat ψ_m^- presenta un node entre els nuclis, reduint la densitat electrònica entre ells i donant lloc a un estat **antienllaçant** (energia superior).

Aquest resultat connecta l'aproximació LCAO amb l'**aproximació d'enllaços forts**: els orbitals moleculars s'interpreten com estats formats a partir d'àtoms units a una certa distància i acoblats quànticament.

3.10 CONCEPTES CLAU TEMA 3

- r_s : El radi de Wigner-Seitz és el radi que s'utilitza per caracteritzar l'espai mitjà disponible per a cada electró.
- τ : temps mitjà entre col·lisions.
- l : Recorregut lliure mitjà.
- \vec{v}_d : La velocitat de deriva és la velocitat mitjana amb què els portadors de càrrega avancen ordenadament en un material quan s'hi aplica un camp elèctric, superposada al seu moviment tèrmic aleatori.
- σ : La conductivitat elèctrica és una mesura de com de fàcilment un material permet el moviment ordenat de càrregues elèctriques quan s'hi aplica un camp elèctric.
- Q : El coeficient termoelèctric (Seebeck) és una mesura de la tensió elèctrica generada en un material quan existeix un gradient de temperatura al seu interior.
- R_H : El coeficient de Hall mesura com de fàcilment un corrent elèctric es desvia lateralment quan poses un camp magnètic.
- **Banda de valència (BV)**. La banda de valència és la darrera banda d'energia totalment plena per sota del nivell de Fermi a temperatura zero. Està formada pels electrons de valència dels àtoms, que participen en els enllaços interatòmics i són responsables que el sòlid mantingui una estructura i una forma definides.
- **Banda de conducció (BC)**. La banda de conducció és la primera banda d'energia situada per sobre de la banda de valència. Conté els electrons que no estan lligats a cap àtom concret i que es poden moure pel sòlid, comportant-se com electrons lliures i permetent la conducció elèctrica.
- **Gap d'energia**. Entre la banda de valència (BV) i la banda de conducció (BC) pot existir un interval d'energies prohibides anomenat *gap*. Quan el nivell de Fermi es troba dins del gap, la banda de conducció està buida a temperatura zero.
- **Semiconductor de gap indirecte (p. ex. Si)**. El màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció es troben a valors diferents del vector d'ona k . Per tant, una transició electrònica entre BV i BC ha de conservar tant l'energia com el moment, cosa que requereix la participació simultània d'un fotó (o fonó òptic) i d'un fonó addicional per compensar el moment. Això fa que els processos optoelectrònics siguin menys probables i requereixin, en general, més energia que la del gap.

- **Semiconductor de gap directe (p. ex. GaAs).** El màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció apareixen al mateix valor de k . En aquest cas, una transició BV-BC pot produir-se absorbint o emetent un sol fotó (o fonó òptic), ja que el canvi de moment necessari és molt petit. Tot i que el moment sempre es conserva, els processos optoelectrònics són molt més eficients energèticament que en el cas de gap indirecte.
- **Condició per a la conducció elèctrica.** Perquè es produeixi conducció elèctrica cal que almenys una banda estigui semiplena, de manera que els electrons puguin canviar el seu valor del vector d'ona k i es generi un flux net de càrrega.
- **Diferenciar en gràfic si és gap directe o indirecte**



Per saber si és directe hem de mirar que el màxim de BV i el mínim de BC coincideixin sobre el mateix punt. Si no és així serà indirecte. En aquest cas veiem que el màxim de BV és sobre gamma però els mínims de BC són sobre L i M

- **Aïllants.** Si el nivell de Fermi es troba dins del gap i l'energia del gap és gran, no hi ha electrons a la banda de conducció ni tan sols a temperatura finita, i el material es comporta com un aïllant.
- **Metalls.** Si el nivell de Fermi es troba dins d'una banda d'energia, aquesta és semiplena independentment de l'existència o no d'un gap. En aquest cas la conducció elèctrica és sempre possible i el material és un metall; els portadors de càrrega són únicament electrons.
- **Semiconductors.** En els semiconductors l'energia del gap és petita. A temperatura zero la banda de conducció està buida i el material és aïllant. A temperatura finita, l'excitació tèrmica pot promoure electrons des del màxim de la banda de valència cap a la banda de conducció, deixant forats a la banda de valència. La conducció es produeix aleshores amb dos tipus de portadors: electrons a la banda de conducció i forats a la banda de valència.
- **Teorema de Bloch.** El teorema de Bloch estableix que la funció d'ona d'un electró sotmès a un potencial periòdic en un sòlid es pot escriure com

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

on $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ té la mateixa periodicitat que la xarxa cristal·lina. Això implica que la funció d'ona és una ona plana modulada per una funció periòdica. Com a conseqüència de la periodicitat de la xarxa, l'energia és periòdica a l'espai recíproc, de manera que $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$, on \vec{G} és un vector de la xarxa recíproca. A la frontera de la zona de Brillouin, la superposició d'ones de Bloch amb vectors d'ona equivalents condueix a ones estacionàries i a velocitat de grup nul·la, fet que dona lloc a l'aparició de bandes d'energia en els sòlids. Atès que és periòdica, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ es pot desenvolupar en una sèrie de Fourier sobre vectors de la xarxa recíproca \vec{G} , de manera que $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ i, per tant, la funció d'ona es pot

escriure com $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}$. Sempre podem escollir el vector d'ona \vec{k} dins de la primera zona de Brillouin, ja que qualsevol altre vector diferiria d'aquest en un vector \vec{G} de la xarxa recíproca. En el límit $V \rightarrow 0$, els estats propis corresponen als electrons lliures, $\psi(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, i només sobreviu un únic terme de la suma (el que satisfà $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$ amb \vec{k}' a la zona de Brillouin), de manera que l'expressió anterior redueix correctament l'ona de Bloch a l'ona pla d'un electró lliure.

- **Metalls propers però tenen energia de Fermi tant diferents** Agafem per exemple el Fe (amb dos electrons de valència) i el Cu (amb un). Això implica que, en el Fe, cal omplir aproximadament el doble d'estats electrònics de la banda de conducció que en el Cu. Com que l'energia de Fermi correspon al nivell fins on s'omplen aquests estats, el Fe ha d'assolir una energia de Fermi més elevada.
- **Relació entre el nivell de Fermi i la corrosió galvànica** Quan dos metalls diferents es posen en contacte elèctric, el sistema ha d'assolir l'equilibri termodinàmic, cosa que implica que el nivell de Fermi ha de ser únic en tot el conjunt. Si els metalls tenen nivells de Fermi diferents, els electrons es transferiran des del metall amb nivell de Fermi més alt cap al que el té més baix, fins igualar-se. Aquesta transferència d'electrons genera una diferència de potencial elèctric entre els metalls. En presència d'un electrolit, com l'aigua, el metall que perd electrons queda carregat positivament i s'oxida, mentre que l'altre queda protegit. Aquest procés electroquímic, en què un metall actua com a ànode i es corroïx i l'altre com a càtode, és el que s'anomena corrosió galvànica, i explica per què la unió de metalls diferents en medi aquí'ós pot accelerar la degradació d'un d'ells.
- **Degeneració** Quan diversos estats electrònics tenen la mateixa energia en un punt concret de l'espai recíproc. En un cristall ideal sense interacció espín-òrbita, les bandes de valència superiors solen estar degenerades a gamma perquè la simetria cúbica fa equivalents diferents orientacions del moviment electrònic. En el GaP del problema (Ex 3 F2014), però, aquesta degeneració es trenca: les tres bandes de valència tenen màxims molt propers a gamma però amb energies lleugerament diferents. Això passa perquè la interacció espín-òrbita acobla el moment orbital amb l'espín de l'electró i elimina part de la simetria efectiva del problema, separant les energies. Tot i no ser degenerades exactament, aquestes bandes continuen sent molt properes i anisòtropes, fet pel qual es defineixen masses efectives diferents (longitudinal i transversal) per als electrons i, de manera anàloga, dues masses efectives per als forats (lleugers i pesants). Aquesta descripció amb diverses masses efectives reflecteix la física d'un sistema "quasi degenerat", encara que la degeneració estricta ja no existeixi.
- **Anisotropia de la massa efectiva i simetria de les bandes d'energia** La massa efectiva està determinada per la curvatura de la banda al voltant d'un extrem (mínim o màxim):

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{\vec{k}_0}.$$

Si la banda té simetria de revolució (dispersió isotropa) al voltant de \vec{k}_0 , aleshores

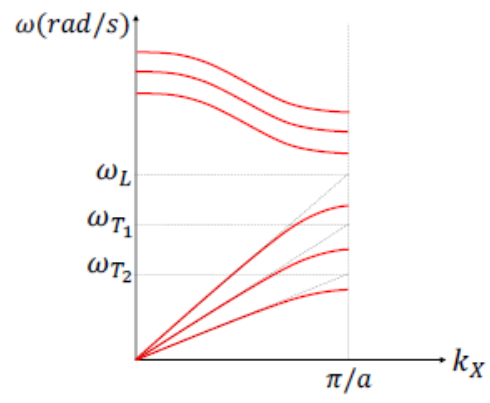
$$E(\vec{k}) \simeq E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\vec{k} - \vec{k}_0|^2,$$

i hi ha una única massa efectiva en totes les direccions. En canvi, si la banda no és isotropa, la curvatura depèn de la direcció i cal descriure-la amb un tensor (o amb masses diferents segons direccions principals), per exemple

$$E(\vec{k}) \simeq E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}} \right).$$

Això pot passar encara que les bandes no siguin degenerades: les diferents masses reflecteixen l'anisotropia de $E(\vec{k})$, no la degeneració.

- Dibuix branques de fonons en una direcció K_x



4 T4: semiconductors

Estructura de bandes en semiconductors

Materials com Si, Ge i alguns compostos III-V (GaAs, InSb) presenten una estructura tipus diamant en què els punts A i B estan ocupats per dos tipus d'àtoms diferents.

Simplificació de l'estructura de bandes

Prop del mínim de la banda de conducció podem aproximar l'energia com una paràbola:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_c + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \bigg|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_{\min}} |\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min}|^2,$$

i definim la massa efectiva dels electrons com

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \bigg|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_{\min}}.$$

De la mateixa manera, prop del màxim de la banda de valència:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*},$$

on m_p^* és la massa efectiva dels forats.

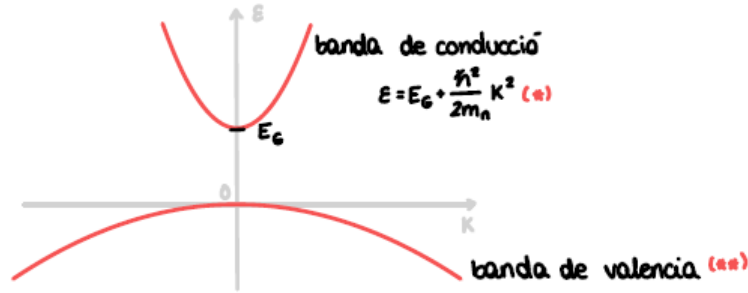


Figura 7: Esquema de la banda de conducció i valència amb aproximació parabòlica.

Densitat d'estats

Per electrons prop del mínim de la banda:

$$g_e(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_n^*)^{3/2} (\varepsilon - E_c)^{1/2}.$$

Per forats prop del màxim de la banda:

$$g_h(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_p^*)^{3/2} (E_v - \varepsilon)^{1/2}.$$

Ocupació dels estats (Fermi-Dirac)

Els electrons en un semiconductor segueixen l'estadística de Fermi:

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}.$$

A temperatures típiques ($T \ll 10^4$ K), μ no està centrat entre E_v i E_c , sinó desplaçat perquè el nombre d'estats desocupats a la banda de valència sigui igual al nombre d'estats ocupats a la banda de conducció.

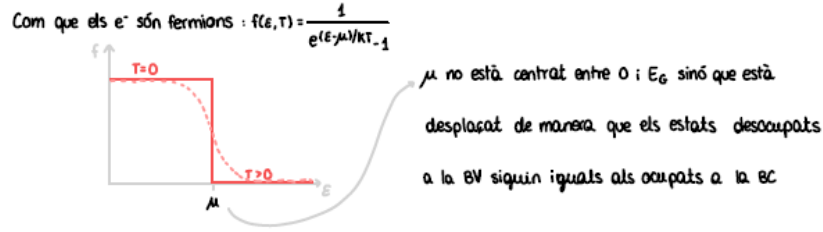


Figura 8: Distribució de Fermi en un semiconductor amb band gap.

Concentració d'electrons i forats

La densitat d'electrons a la banda de conducció és

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(\varepsilon) g_e(\varepsilon) d\varepsilon = N_c e^{-(E_c - \mu)/k_B T},$$

on

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

La densitat de forats a la banda de valència és

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f(\varepsilon)] g_h(\varepsilon) d\varepsilon = N_v e^{-(\mu - E_v)/k_B T},$$

on

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

El producte fonamental d'un semiconductor intrínsec compleix:

$$np = n_i^2, \quad n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T}.$$

Portadors en semiconductors i llei d'acció de masses

En règim clàssic (estadística de Maxwell-Boltzmann), la probabilitat d'ocupació és aproximadament

$$f(\varepsilon) \simeq e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T}.$$

A partir de les expressions de n i p obtenim la **llei d'acció de masses**:

$$np = N_c N_v e^{-E_g/k_B T},$$

que és vàlida per a semiconductors intrínsecs i dopats.

Per a un semiconductor intrínsec

$$n_i = p_i = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2k_B T}.$$

El nivell de Fermi d'un semiconductor pur és:

$$\mu = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4}k_B T \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right).$$

Mobilitat i densitat de corrent

En una banda de conducció, l'equació del moviment és:

$$m_n^* \left(\frac{d\mathbf{v}_n}{dt} + \frac{\mathbf{v}_n}{\tau_n} \right) = -e\mathbf{E}, \quad \Rightarrow \mathbf{v}_n = -\mu_n \mathbf{E},$$

on

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n^*}$$

és la mobilitat dels electrons.

De manera anàloga, en la banda de valència:

$$\mathbf{v}_p = +\mu_p \mathbf{E}, \quad \mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*}.$$

La densitat de corrent total és:

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}_n + pe\mathbf{v}_p = ne\mu_n \mathbf{E} + pe\mu_p \mathbf{E}.$$

Podem definir la **conductivitat**:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p).$$

Dopatge en semiconductors

1) Impuresa donadora (dopatge tipus n)

En un semiconductor com el Si, un dopant donador (P, As) té un electró extra. L'àtom dopant forma un estat equivalent al de l'hidrogen però amb:

$$E_n = -\frac{m_n^* e^4}{2\hbar^2 (m_e \varepsilon_r)^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_r \hbar^2}{m_n^* e^2}.$$

Si $m_n^* \approx 0.2m_e$ i $\varepsilon_r \approx 11.7$:

$$r_1 \approx \varepsilon_r a_0 \approx 45 a_0, \quad E_1 \approx \frac{m_n^*}{(m_e \varepsilon_r)^2} 13.6 \text{ eV} \approx 0.04 \text{ eV}.$$

Això implica que a $T=0$ tots els electrons del dopant són a la banda donadora E_D i, en augmentar la temperatura, passen fàcilment a la banda de conducció.

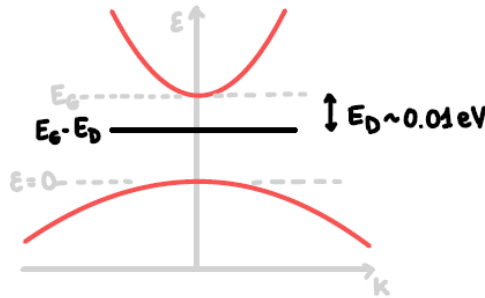


Figura 9: Nivell donador i excitació cap a la banda de conducció.

2) Impuresa acceptora (dopatge tipus p)

Un acceptor (B, Al) captura un electró de la banda de valència, deixant un forat. Així es forma una “banda de forats” per sobre de E_v :

$$E_A \approx E_v + E_{\text{binding}}.$$

Concentració de portadors en semiconductors dopats

Definim:

$$N_D = \text{densitat de donadors}, \quad N_A = \text{densitat d'acceptors}.$$

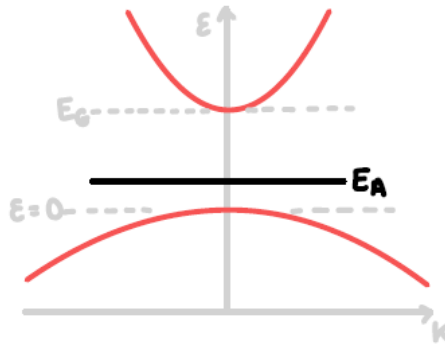


Figura 10: Nivell acceptor i creació de forats.

Neutralitat de càrrega

En equilibri:

$$n + N_A^- = p + N_D^+$$

Les fraccions ionitzades són:

$$N_D^+ = N_D [1 - f(E_D)], \quad N_A^- = N_A f(E_A).$$

El nivell de Fermi μ es pot determinar donats (N_D, N_A, T) .

Semiconductor tipus n ($N_D \gg N_A$)

Règim a T baixa:

$$k_B T \ll E_g, \quad n \approx N_D, \quad p \approx \frac{n_i^2}{n} \ll n.$$

Règim a T moderada:

$$n \approx N_D - N_A, \quad \mu \approx E_C - k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_D - N_A} \right).$$

Règim a T alta: comportament intrínsec

$$n \approx p \approx n_i, \quad n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T}.$$

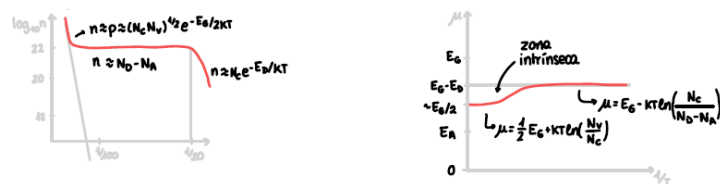


Figura 11: Concentració de portadors en funció de la temperatura.

Semiconductors tipus p

Els semiconductors són tipus p quan

$$N_A \gg N_D.$$

En aquest cas els forats són els portadors majoritaris.

4.1 Unió p-n

Quan s'uneixen un semiconductor de tipus **p** i un de tipus **n**, les concentracions de portadors són:

$$\text{costat p: } p = N_A, \quad n = \frac{N_C N_V}{N_A} e^{-E_g/kT}$$

$$\text{costat n: } n = N_D, \quad p = \frac{N_C N_V}{N_D} e^{-E_g/kT}$$

A la unió, els electrons del costat n difonen cap al costat p, mentre que els forats del costat p difonen cap al costat n. Això crea un excés de càrrega fixa que genera un camp elèctric intern.

a5a5

Figura 12: Esquema qualitatiu de la difusió i formació de la regió de càrrega espacial en una unió p-n. Les **x** representen electrons, i els **o**, forats. La zona central sense portadors mòbils és la regió de depleció.

La difusió inicial produeix una separació de càrrega: els àtoms ionitzats del costat p (negatius) i del costat n (positius) creen un camp elèctric que **frena la difusió**. Quan el camp elèctric és prou fort per equilibrar-la, s'arriba a l'equilibri i ja no hi ha flux net.

Aquest equilibri determina el potencial intern (*built-in potential*) que es pot expressar com:

$$\mu_p = kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right), \quad \mu_n = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)$$

La diferència de potencial químic entre ambdós costats queda equilibrada pel camp elèctric de la zona de transició, i així s'estableix la unió p-n en equilibri tèrmic. En aquest estat, no hi ha difusió neta de portadors.

4.2 CONCEPTES CLAU TEMA 4

- **Zona de càrrega especial (ZCE)** és la regió que es forma al voltant de la unió p-n quan els electrons i forats es difonen i es recombinen prop de la interfície. Com a conseqüència, aquesta zona queda desproveïda de portadors lliures i només hi resten ions fixos (donadors ionitzats al costat n i acceptors ionitzats al costat p), que generen un camp elèctric intern i una barrera de potencial que s'oposa a la difusió ulterior de càrrega. L'amplada de la ZCE depèn del dopatge dels dos costats, de la permittivitat del material i del potencial intern, i es redueix en polarització directa i augmenta en polarització inversa.

- **Afirmació:** Si el mínim de la banda de conducció té més curvatura que el màxim de la banda de valència, el nivell de Fermi d'un semiconductor intrínsec quedarà, dins el gap, més a prop de la banda de conducció.

Raonament: La curvatura de les bandes al voltant dels extrems determina la massa efectiva dels portadors $\left(m^* \propto \left[\frac{d^2 E}{dk^2}\right]^{-1}\right)$. Una banda amb més curvatura té una massa efectiva més petita i, per tant, una *densitat d'estats efectiva* menor. En un semiconductor intrínsec, el nivell de Fermi s'ajusta perquè el nombre d'electrons i forats sigui igual; això el desplaça cap a la banda que té una densitat d'estats menor. Com que una curvatura més gran implica menor densitat d'estats a la banda de conducció, el nivell de Fermi queda desplaçat dins del gap cap al costat de la conducció.

- **Afirmació:** En una unió p-n, l'aplicació d'un voltatge extern que incrementa el potencial al costat n i el redueix al costat p fa que la zona de càrrega espacial i la resistència elèctrica augmentin.

Raonament: Aquest tipus de polarització correspon a una *polarització inversa*. El voltatge extern incrementa la barrera de potencial entre les bandes dels dos costats, de manera que els portadors majoritaris són encara més repel·lits fora de la regió de contacte. Això fa que

augmenti l'amplada de la zona de càrrega espacial (o regió de depleció), ja que més volum proper a la unió queda ionitzat però sense portadors lliures. Com que hi ha menys càrrega mòbil disponible per conduir corrent a través de la unió, la resistència efectiva del dispositiu augmenta.

- n és la concentració d'electrons lliures (portadors negatius) a la banda de conducció.
- p és la concentració de forats lliures (portadors positius) a la banda de valència.
- N_D és la concentració d'àtoms donadors, que poden cedir electrons al semiconductor.
- N_A és la concentració d'àtoms acceptors, que poden captar electrons i generar forats.
- E_D : energia d'ionització del donador, definida com la diferència entre el fons de la banda de conducció i el nivell donador,

$$E_D = E_C - E_{D,\text{level}}.$$

- E_A : energia d'ionització de l'acceptor, definida com la diferència entre el nivell acceptor i el sostre de la banda de valència,

$$E_A = E_{A,\text{level}} - E_V.$$

- N_C és la densitat efectiva d'estats de la banda de conducció, que indica el nombre d'estats quàntics disponibles per als electrons prop del mínim de la banda.
- N_V és la densitat efectiva d'estats de la banda de valència, que indica el nombre d'estats disponibles per als forats prop del màxim de la banda.
- $g_C(\varepsilon)$ és la densitat d'estats energètics de la banda de conducció.
- $g_V(\varepsilon)$ és la densitat d'estats energètics de la banda de valència.
- ε és l'energia d'un estat electrònic.
- ε_C és l'energia del fons de la banda de conducció.
- ε_V és l'energia del sostre de la banda de valència.
- E_g és l'amplada del gap energètic del semiconductor, definida com $E_g = \varepsilon_C - \varepsilon_V$.
- μ és el potencial químic, que en equilibri tèrmic coincideix amb el nivell de Fermi.
- m_n^* és la massa efectiva de l'electró a la banda de conducció.
- m_p^* és la massa efectiva del forat a la banda de valència.
- m^* és una massa efectiva genèrica del portador.
- $f_F(\beta(\varepsilon - \mu))$ és la funció de distribució de Fermi–Dirac, que dona la probabilitat que un estat d'energia ε estigui ocupat per un electró.
- $1 - f_F$ és la probabilitat que un estat estigui buit, associada als forats.
- $e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$ és l'aproximació de Maxwell–Boltzmann a la distribució de Fermi–Dirac en règim no degenerat.
- n_i és la concentració intrínseca de portadors, definida com la concentració d'electrons i forats en un semiconductor intrínsec en equilibri.
- np és el producte de les concentracions d'electrons i forats, que en equilibri compleix $np = n_i^2$.
- σ és la conductivitat elèctrica del semiconductor.
- μ_n és la mobilitat dels electrons.
- μ_p és la mobilitat dels forats. e és la càrrega elemental.