

ESTADO SÓLIDO I

APUNTES



Índice general

I	Introducción	13
1.	Hamiltoniano del sólido	15
2.	Aproximación de Born-Oppenheimer	17
II	Estructura cristalina	21
3.	Redes de Bravais	23
3.1.	Redes cúbicas	24
3.1.1.	Simple Cubic	25
3.1.2.	Body-Centered Cubic	25
3.1.3.	Face-Centered Cubic	26
3.1.4.	Clasificación de estructuras	28
3.2.	La red recíproca	28
3.2.1.	Vectores primitivos de la red recíproca	28
3.3.	Funciones periódicas	30
3.4.	Planos cristalinos	31
3.5.	Índices de Miller	31
4.	Determinación de estructuras	33
4.1.	Teoría mecanocuántica del scattering	33
4.2.	Formulaciones clásicas	34
4.2.1.	Bragg	34
4.2.2.	Laue	35
4.2.3.	Factor de estructura	37
4.2.4.	Factor de forma	38
4.3.	Determinación de estructuras	40

4.3.1. Geometría de Laue	40
4.3.2. Método del cristal giratorio	42
4.3.3. Método del polvo (Debye-Scherrer)	42
4.4. Cristales finitos y efectos térmicos	43
4.4.1. Fórmula de Scherrer	44
4.4.2. Efectos térmicos	45
5. Cohesión en cristales	47
5.1. Introducción	47
5.1.1. Justificación de los exponentes del potencial	49
5.2. Cristales moleculares	50
5.3. Cristales iónicos	51
5.3.1. Energía de Madelung	52
5.4. Cristales covalentes	52
5.4.1. H_2 toy model	53
5.5. Enlace metálico	53
III Fonones	55
6. Dinámica de red	57
6.1. Análisis de la relación de dispersión	57
6.2. Cadena diatómica	58
6.3. Caso 3D	59
6.4. Modelo cuántico	61
6.4.1. Cadena lineal monoatómica	61
6.5. Técnicas experimentales	64
7. Propiedades térmicas de la red	67
7.1. Calor específico de la red	68
7.1.1. Modelo de Einstein	69
7.1.2. Modelo de Debye	70
7.2. Dilatación térmica	71
7.2.1. Estadística clásica	72
7.2.2. Modelo cuántico (Teoría de Grüneisen)	72
7.3. Conductividad térmica	73
7.3.1. Teoría cinética elemental	73
7.4. Ecuación de fonones de Boltzmann	75
7.5. Interacción fonón-fonón	76
7.6. Dependencia térmica de κ	77

IV Electrones, transporte electrónico	79
8. Modelo de Drude	81
8.1. Conducción eléctrica	82
8.2. Momento electrónico	82
8.3. Efecto Hall, magnetoresistencia	83
8.4. Conductividad AC	84
8.5. Propiedades térmicas	85
8.6. Efecto Seebeck	85
9. Modelo de Sommerfield	87
9.1. Calor específico	88
9.1.1. Cálculo preciso	90
9.2. Propiedades del gas de Fermi	90
9.2.1. Conductividad eléctrica	92
9.2.2. Conductividad térmica	95
10. Electrones en potencial periódico	99
10.1. Teorema de Bloch	99
10.2. Consecuencias del teorema de Bloch	101
10.3. Modelo 1D	103
10.4. Ecuación central	104
10.5. Aproximación de red vacía	106
10.6. Aproximación de electrones cuasilibres	107
10.6.1. Demostración alternativa	107
10.6.2. Comportamiento de la energía en la frontera	109
10.7. Tight binding	111
10.7.1. Aplicación en electrones s	112
10.8. Bandas en metales, semiconductores y aislantes	114
10.8.1. Ejemplos de aplicación de los modelos	115
11. Dinámica semiciclásica de electrones Bloch	119
11.1. Teorema de la masa efectiva	119
11.1.1. Caso concreto: frontera de PZB	121
11.2. Aproximación semiciclásica	122
11.3. Campos eléctricos constantes	123
11.3.1. Huecos	124
11.4. Movimiento en campos magnéticos	125
11.5. Niveles de Landau	127
11.5.1. Degeneración de los anillos	129
11.5.2. Tratamiento general	130
11.5.3. Oscilaciones	131
A. Suma de red	135

B. Dependencia térmica de κ	137
B.1. Calor específico	137
B.1.1. Contribución de c_v^{el}	137
B.2. Dispersión, tiempo libre medio	138

Índice de figuras

3.1. Las redes hexagonales no son redes de Bravais, ya que en distintos puntos (R, Q) se ve un entorno distinto (en este caso, invertido verticalmente).	23
3.2. Distintos tipos de celdas en una red triangular. Excepto la convencional (que contiene dos), las otras dos contienen un único punto.	24
3.3. Ejes para redes FCC y BCC. Se muestran también sus celdas de Wigner-Seitz.	26
3.4. Redes de Bravais cúbicas.	27
3.5. El grupo puntual más simétrico es el cúbico (las flechas indican pérdida de simetría conforme se realizan deformaciones). Al incluir traslaciones los 7 grupos puntuales se expanden en 14 espaciales.	29
4.1. Dos centros dispersores del modelo de Laue.	36
4.2. La condición de Laue, en la forma de la ecuación 4.11, nos remite a los <i>planos de Bragg</i> , a los cuales \mathbf{G} es perpendicular. Las zonas de Brillouin se pueden definir como regiones del espacio delimitadas por planos de Bragg, siendo la i -ésima zona de Brillouin aquella en que para llegar al punto de red es necesario cruzar, como mínimo, i planos de Bragg.	36
4.3. La formulación de Laue incluye a la de Bragg.	37
4.4. Construcción de una esfera de Ewald.	37
4.5. Comparativa de los tamaños relativos de los spots de difracción atómica de neutrones y rayos X.	40
4.6. Todos los puntos contenidos en el continuo de esferas de Ewald difractan en la geometría de Laue.	41

4.7. Geometrías posibles para el método de Laue; por reflexión y por transmisión. Se muestra también un ejemplo de patrón de difracción típico obtenido por este método.	41
4.8. Las esferas de Ewald resultantes en el método del cristal giratorio surgen de rotar la inicial. Al rotar el cristal, los planos de éste van recorriendo los distintos ángulos de incidencia posibles con la radiación incidente, y cuando se cumple la condición de Bragg aparece un spot de difracción en la pantalla.	42
4.9. Geometría del método del cristal giratorio. La imagen se proyecta en un cilindro alrededor de la muestra.	43
4.10. Función intensidad para un cristal de $N = 10$	44
 5.1. Mecanismos de unión en cristales.	48
5.2. El electrón extra del sodio le da propiedades radicalmente diferentes, al establecer un “puente” electrónico entre átomos en el cristal.	48
5.3. Aproximación del átomo.	49
 6.1. Relación de dispersión para la cadena lineal monoatómica. Notar como es periódica fuera de la primera zona de Brillouin.	58
6.2. Al tener una base con más de un átomo, aparece una nueva rama en la relación de dispersión.	59
6.3. Geometría en 3D.	60
6.4. Procesos de emisión y absorción de fonones (\rightsquigarrow) por fotones ($\rightsquigarrow\rightsquigarrow$).	66
 7.1. Se muestra un corte de la zona entre las superficies $\omega = \text{cte}$. y $\omega + d\omega = \text{cte}$	69
7.2. Comparativa de la forma funcional de c_{ph} con las estadísticas de Einstein y Debye. Notar la discrepancia en el orden de la convergencia a cero.	71
7.3. Dispersión de los fonones en una corriente térmica.	74
7.4. Los fonones de procesos U pueden ir en dirección contraria al incidente con el soporte de \mathbf{G}	76
7.5. La conductividad térmica sólo se ve afectada por los procesos U. En la analogía de la imagen, se muestra como al igual que en los tubos cerrados las paredes generan flujo en dirección contraria y limitan la corriente térmica, los fonones de procesos U cumplen dicho papel en un sólido.	77
 9.1. Cada k está separada en la red recíproca por aproximadamente $\frac{2\pi}{L_i}$	88
9.2. Al reducir la temperatura, el escalón (de anchura aproximada $k_B T$) se vuelve más acusado. Para ello, electrones pasan de la región 2 a la región 1.	89

9.3. Los electrones s tienen una forma funcional muy similar a \sqrt{x} , no así los del tipo d . Estos últimos tienen una contribución en la densidad de estados de incluso un orden de magnitud, por lo que ignorarlos puede introducir grandes errores en los modelos.	91
9.4. Los electrones pasan de la esfera vieja (zonas 1 y 2) a la nueva (zonas 2 y 3). Los procesos de relajación llevan a los electrones fuera del equilibrio (zona 3, la única no presente en la esfera de Fermi original) a la esfera vieja. Estos podrían ir a la zona 2, pero esta ya está ocupada por electrones, así que sólo les queda ir a la zona 1, atravesando toda la esfera.	93
9.5. Scattering de un electrón de vector de ondas \mathbf{k} por un fonón con vector de ondas \mathbf{q} . Los procesos de scattering electrón-fonón a baja temperatura tienen bajo ángulo por el pequeño módulo de los fonones implicados.	94
9.6. Para pasar de A a C los electrones pueden emplear fonones de baja \mathbf{q} y volver a la PZB si se ayudan de un vector \mathbf{G} de la red recíproca.	95
9.7. Para pasar de 2 a 1 el electrón puede ayudarse de un proceso U que le transporte a 1' mediante un fonón \mathbf{q} y le devuelva a 1 con un \mathbf{G} . Este proceso nos da una \mathbf{q}_{\min} , en este caso la separación entre las esferas.	96
10.1. Potencial periódico del modelo de Kronnig-Penney.	103
10.2. Solución gráfica de $\frac{P}{\alpha a} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka$. Al ser $\cos ka$ una función acotada entre ± 1 , sólo existen soluciones para α en la zona sin sombrear. Las zonas sombreadas representan regiones energéticas para las que no existe una solución con forma de onda Bloch.	104
10.3. Energía en función de la longitud de onda para el modelo de Kronig-Penney en zona extendida y reducida. Se obtiene como la solución numérica de $\frac{P}{\alpha a} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka$. . .	105
10.4. Representación $\varepsilon(k)$ para un electrón en aproximación de red vacía, caso 1D. Se muestra en orden ascendente el esquema de zona repetida, extendida y reducida.	108
10.5. Forma funcional de la energía en la aproximación de electrones cuasilibres tras la corrección en la frontera resultante de usar dos coeficientes. En línea discontinua se muestra el caso de electrones libres.	110
10.6. Según el solapamiento entre bandas (figura superior) tenemos distintas propiedades en el sólido.	115

- 10.7. Filling of the electronic states in various types of materials at equilibrium. Here, height is energy while width is the density of available states for a certain energy in the material listed. The shade follows the Fermi-Dirac distribution (black=all states filled, white=no state filled). In metals and semimetals the Fermi level EF lies inside at least one band. In insulators and semiconductors the Fermi level is inside a band gap; however, in semiconductors the bands are near enough to the Fermi level to be thermally populated with electrons or holes. 115

10.8. En la figura *a* podemos ver la estructura de bandas teórica del aluminio. Notar como la aproximación de celda vacía (línea discontinua) funciona bien. En la dirección ΓX podemos ver un claro gap tras la parábola. En *b* vemos como la esfera de Fermi del alumínio (línea sólida) sobrepasa el corte mostrado de la primera zona de Brillouin. 116

10.9. Curvas de dispersión $\varepsilon(\mathbf{k})$ para el cobre. Vemos como las relaciones de dispersión de las bandas s se ajustan bien a un modelo de electrones cuasilibres pero las p no. Notar como la densidad de estados muestra una gran localización de los electrones d en la densidad de estados. 117

10.10 Estructura de bandas del germanio. El nivel de Fermi está situado en el origen de energías. Notar como el gap marcado es absoluto; en -10 eV podemos ver un gap para ΓL que no lo es para ΓX . Notar las singularidades de Van Hoff cuando se aplana la relación de dispersión (puntos L_1 y L_3 , por ejemplo). 117

11.1. Gráfica para la formulación semicásica de la velocidad $\mathbf{v}_n = \nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon$ en 1D. Se predicen oscilaciones electrónicas bajo un campo eléctrico constante debidas a la no linealidad de la energía. 124

11.2. Si la superficie de Fermi se sale de la primera zona de Brillouin se conecta con las de otras celdas unidad y la órbita es abierta (figura de la derecha). En caso contrario (figura de la izquierda) la órbita es cerrada. El sentido en que se recorre la órbita es contrario si estamos tratando con un hueco en lugar de un electrón. 126

11.3. (a) Geometría del problema tratado. Se tienen dos órbitas muy cercanas, con la misma k_z pero distinta componente radial. El campo magnético externo \mathbf{B} está en la dirección k_z . Las energías de ambas órbitas difieren en $\Delta\varepsilon$. (b) Se muestra también un corte transversal (plano k_x, k_y) en que se ve el vector $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta\mathbf{k}$. El área sombreada corresponde a $\partial A_{1,2}/\partial\varepsilon \cdot \Delta\varepsilon$ 126

11.4. Un campo magnético transversal a un gas de Fermi bidimensional discretiza sus posibles estados. 129

11.5. Las oscilaciones en la magnetoresistencia tienen periodicidad en $1/B$, como puede verse en el inserto.	133
B.1. La contribución al calor específico de los electrones de conducción sólo es relevante a bajas temperaturas, en las que la contribución de la red disminuye como T^3 y la electrónica de manera lineal.	138
B.2. Comparativa de la dependencia térmica de la conductividad térmica (κ) para aislantes y metales.	140

Parte I

Introducción

1

Hamiltoniano del sólido

En el estado sólido la escala de energías ronda (utilizando $\bar{E} \sim K_B T$) las decenas de meV, en condiciones razonables como $T \in (300, 1000)K$.

Para calcular el Hamiltoniano, analizamos las distintas interacciones existentes: ion-ion, electrón-electrón e ion-electrón. Son todas principalmente culombianas. Tenemos por tanto $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{el-ion}$.

$$\mathcal{H}_{ion} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \quad (1.1)$$

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (1.2)$$

$$\mathcal{H}_{ion} = - \sum_{i,i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1.3)$$

El estado ordenado de nuestro sistema permite sustituir las posiciones \mathbf{R}_j de los iones por posiciones indexadas por enteros.

$$\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_n = \underbrace{\mathbf{R}_n^0}_{\text{equilibrium}} + \underbrace{\mathbf{u}_n}_{\text{small perturb.}} \quad (1.4)$$

Los potenciales quedan como

$$V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}'_j) = V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_m) = V(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0) + \delta V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \quad (1.5)$$

y con el mismo procedimiento

$$v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) = v(\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{R}_n^0) + \delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (1.6)$$

Con los nuevos potenciales, dejamos el Hamiltoniano como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_n \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \delta V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) + && (\text{Lattice dinamics}) \\
 & + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_{i,n} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n^0) + && (e^-, V_{red}; e^-, e^-) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} V(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0) + && (E_{cohesion}) \\
 & + \sum_{i,n} \delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) && (e^-, \text{fonon})
 \end{aligned}$$

Respectivamente, los términos corresponden a:

- Dinámica de los iones
- Electrones en un potencial periódico en la red, junto con la interacción electrón-electrón.
- Cohesión del sólido
- Interacción de los electrones con la red dinámica, también denominada interacción electrón-fonón

2

Aproximación de Born-Oppenheimer

Tratamos de resolver el sistema:

$$\begin{cases} \mathcal{H} = \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion-el} \\ \mathcal{H}\Psi = E\Psi \end{cases} \quad (2.1)$$

Hay muchísimas coordenadas, ya que $\Psi = \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_n\})$. Pero conocemos que la masa del electrón es mucho menor que la del protón (por un factor 10^4), lo cual me permite suponer que la dinámica de los electrones responde inmediatamente a la dinámica de los protones. En vista de ello, realizamos un *educated guess*:

$$\begin{aligned} \Psi &\sim \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_n\})\phi(\{\mathbf{R}_n\}) \stackrel{\text{not.}}{\equiv} \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})\phi(\{\mathbf{R}\}) \\ (\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{el-ion})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \varepsilon_{el}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Volvemos al Hamiltoniano total de la ec. 2.1, y con la hipótesis propuesta tratamos de simplificarlo:

$$(\mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion-el})\psi\phi = \mathcal{H}_{ion}[\underbrace{\psi\phi}_{(\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{el-ion})\psi}] + \varepsilon_{el}\psi\cdot\phi = \dots \quad (2.3)$$

La ecuación sería muy simple si pudiese realizar lo siguiente:

$$\dots = \psi \underbrace{\mathcal{H}_{ion}\phi}_{E_{ion}\phi} + \varepsilon_{el}\psi\phi = E\psi\phi \quad (2.4)$$

Lo que me daría la otra ecuación que necesito (autovalores de \mathcal{H}_{ion}):

$$[\mathcal{H}_{ion} + \varepsilon_{el}(\mathbf{R})]\phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

¿Es el ansatz de la ecuación 2.4 razonable? La respuesta es sí, en primer orden de perturbaciones. Comencemos por expandir la parte problemat.ca:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{ion}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) &= \left(\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + V_{ion} \right) \psi\phi = \\
 &= \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_R^2(\psi\phi) + V_{ion}\psi\phi = \\
 &= \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2M} (\nabla_R^2\psi)}_{\beta\Psi} \phi + \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2M} \psi (\nabla_R^2\phi)}_{\alpha\Psi} + \\
 &\quad + \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2M} 2(\nabla_R\psi)(\nabla_R\phi)}_{\alpha\Psi} + \psi V_{ion}\phi = \\
 &= \psi(\mathcal{H}_{ion}\phi) + \alpha\Psi + \beta\Psi
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

donde se ha usado $\nabla^2(XY) = (\nabla^2X)Y + Y(\nabla^2X) + 2 \cdot \nabla(X)\nabla(Y)$. La aproximación de Born-Oppenheimer será valida si α, β son despreciables. Veamos su influencia en la energía en primer orden de perturbaciones.

Para α :

$$\begin{aligned}
 E_\alpha^{(1)} &= \iint d\mathbf{r} d\mathbf{R} \psi^* \phi^* \alpha = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{R} \psi^* \phi^* \left[\frac{-\hbar^2}{2M} 2(\nabla_R\psi)(\nabla_R\phi) \right] = \\
 &= \frac{-2\hbar^2}{2M} \int d\mathbf{R} \phi^* \nabla_R \phi \frac{-2\hbar^2}{2M} \int d\mathbf{r} \psi^* \underbrace{\nabla_R \psi}_{\neq f(\mathbf{r})} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{M} \int d\mathbf{R} \phi^* \nabla_R \phi \frac{1}{2} \nabla_R \underbrace{\int d\mathbf{r} \psi^* \psi}_{\text{electron number} = \text{cte.}} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{M} \int d\mathbf{R} \phi^* \nabla_R \phi \frac{1}{2} \cdot \cancel{\nabla_R \mathbf{N}_{e^-}}^0 = \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Para β :

$$\begin{aligned}
 E_\beta^{(1)} &= \iint d\mathbf{r} d\mathbf{R} \psi^* \phi^* \beta = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{R} \psi^* \phi^* \left[\frac{-\hbar^2}{2M} (\nabla_R^2\psi)\phi \right] = \\
 &= \frac{-\hbar^2}{2M} \int d\mathbf{R} \phi^* \phi \underbrace{\int d\mathbf{r} \psi^* \nabla_R^2 \psi}_{1^\dagger} = \dots
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

El término 1^\dagger es similar a la energía cinética de los electrones, pero está en las coordenadas de los iones (\mathbf{R}). Sabemos que $\psi = \psi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$, y que los electrones están ligados a sus núcleos.

- En el caso de mínima dependencia, $\psi \sim \psi(\mathbf{r})$ y la derivada con las coordenadas iónicas anula la integral.
- En el peor de los casos, la dependencia es máxima y los electrones están fuertemente ligados a sus núcleos. Tenemos por tanto $\psi \sim \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ y podemos sustituir $\nabla_R \psi$ por $\nabla_r \psi$.

Situémonos en el peor caso, $\psi \sim \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Multiplicando y dividiendo por m :

$$\cdots = \frac{m}{M} \int d\mathbf{R} \phi^* \phi \int \frac{-\hbar^2}{2M} d\mathbf{r} \psi^* \nabla_r^2 \psi = \frac{m}{M} \langle T_e \rangle \quad (2.9)$$

Como $\frac{m}{M} \langle T_e \rangle \sim 10^{-4} \langle T_e \rangle$, vemos que la corrección de este término es negligible.

Parte II

Estructura cristalina

3

Redes de Bravais

Una red se denota *de Bravais* si se ve igual desde todos los puntos. Una red hexagonal no lo es, por ejemplo, ya que en ciertos puntos la red se ve invertida verticalmente respecto a otros (fig. 3.1).

De manera rigurosa, una red de Bravais es el conjunto de todos los infinitos puntos con vectores de posición

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

con \mathbf{a}_i vectores no coplanares, cuya elección no es única. Se definen algunos conceptos relacionados:

Vectores (base) primitivos El triplete \mathbf{a}_i .

Celda Volumen del espacio que al trasladarlo por toda la red llena el espacio sin solaparse ni dejar agujeros. Un ejemplo es el paralelepípedo definido por $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, de volumen $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$.

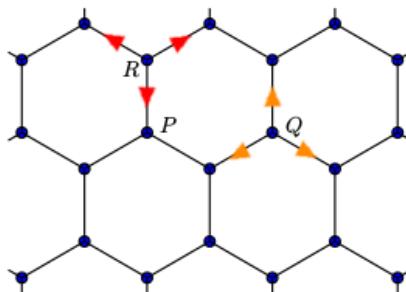


Figura 3.1: Las redes hexagonales no son redes de Bravais, ya que en distintos puntos (R, Q) se ve un entorno distinto (en este caso, invertido verticalmente).

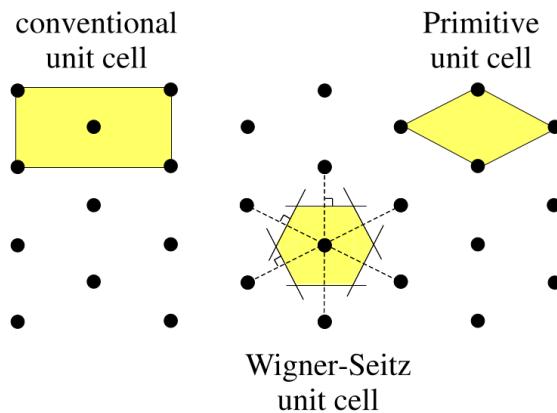


Figura 3.2: Distintos tipos de celdas en una red triangular. Excepto la convencional (que contiene dos), las otras dos contienen un único punto.

Celda primitiva Si una celda es primitiva, sólo contiene un punto de la red¹.

Un tipo especial de celda primitiva es la *celda de Wigner-Seitz*. Dado un punto (que contiene la celda), es el espacio geométrico de los puntos que están más cerca de dicho punto que de cualquier otro. Si el sistema no es una red de Bravais, el concepto homólogo es un diagrama de Voronoi.

Las distintas celdas primitivas siempre tienen el mismo volumen.

Celda convencional Celda no primitiva. Las celdas convencionales siempre tienen más puntos y más volumen que las primitivas.

Pueden verse ejemplos de las tres celdas en la figura 3.2.

Base (atómica) Motivo (por ejemplo, un conjunto de átomos) que se asocia a *todos* los puntos de la red. Notar que la red en sí no tiene ningún elemento, es sólo una descripción geométrica hasta que se “rellena” con una base.

Estructura cristalina (Cristal) Unión de una base y una red.

3.1. Redes cúbicas

Sólo existen tres redes cúbicas de Bravais (fig. 3.4).

¹Recordar que hay que pintar los puntos “gordos”: en un cuadrado con un punto en cada arista, por ejemplo, cada punto sólo vale $1/4$ (si fueran círculos, sólo habría $1/4$ dentro del área del cuadrado) y por tanto hay un solo punto.

3.1.1. Simple Cubic

La más simple es la red *Simple Cubic*, SC. Los vectores base más obvios son tres aristas, con origen en alguna esquina. El paralelepípedo que definen es una celda primitiva, con $\Omega = a^3$.

Su número de vecinos (o de *coordinación*) es 6.

3.1.2. Body-Centered Cubic

La red *Body-Centered Cubic* (BCC o Cubic-I) es similar a la SC pero con un punto extra dentro de la celda anterior. Ahora la celda no es convencional (tiene dos puntos).

Un cristal BCC puede expresarse como una SC con una base de dos átomos²:

$$\text{BCC} = \text{SC} + \text{Base}, \quad \text{Base} = \begin{cases} (0, 0, 0)_{\text{at. tipo 1}} \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{\text{at. tipo 2}} \end{cases} \quad (3.2)$$

Hay elecciones de ejes más interesantes si no se quiere recurrir a descomponerla en una base. En la figura 3.3 se muestran dos conjuntos:

- Los ejes negros (\mathbf{a}_i) corresponden a unir la arista con los puntos centrales de las celdas adyacentes.

$$\{\mathbf{a}_i\} = \begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + -\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + -\hat{\mathbf{z}}) \end{cases} \quad (3.3)$$

- Los ejes rojos (\mathbf{b}_i) corresponden a la unión de la arista con las dos aristas adyacentes de la base y con el punto del centro de la celda.

$$\{\mathbf{b}_i\} = \begin{cases} \mathbf{b}_1 = a\hat{\mathbf{x}} \\ \mathbf{b}_2 = a\hat{\mathbf{y}} \\ \mathbf{b}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \end{cases} \quad (3.4)$$

En ambos casos, las celdas primitivas correspondientes tienen $\Omega = a^3/2$.

Su número de coordinación es 8.

²Recordar que una base de átomos se repite tantas veces como puntos de la red (una vez en cada origen de coordenadas). Esto implica que para un cubo (8 nodos, 8 orígenes, 8 aristas) la base se repite 8 veces. En las imágenes se muestra sólo el átomo de dentro de la celda, pero una representación de la BCC como SC con base de dos átomos debería mostrar las 8 aristas en azul y 8 átomos en morado; el de dentro del cubo (correspondiente al nodo inferior izquierdo, en la cara que no está oculta) y los 7 restantes en las posiciones $x_{\text{arista}} + (0,5, 0,5, 0,5)$.

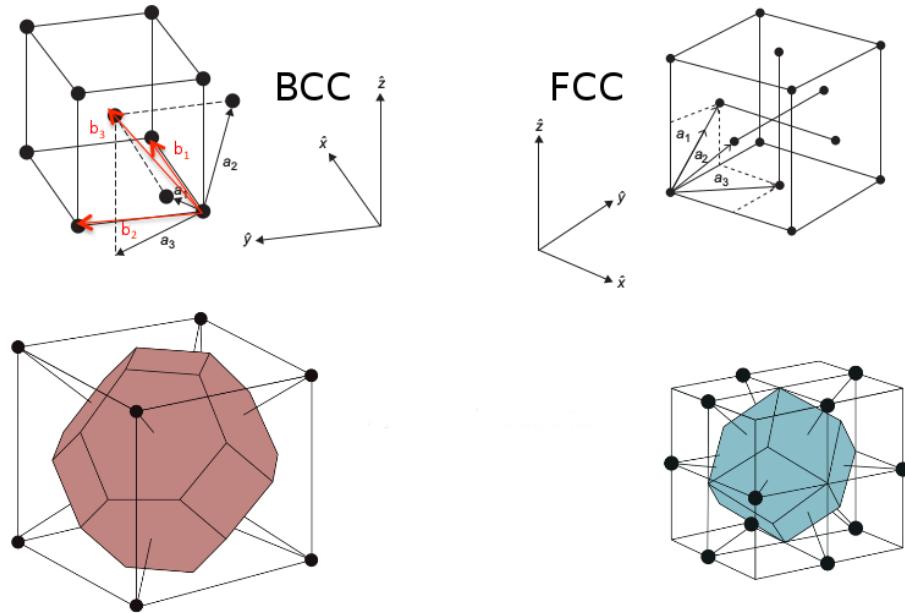


Figura 3.3: Ejes para redes FCC y BCC. Se muestran también sus celdas de Wigner-Seitz.

3.1.3. Face-Centered Cubic

La red *Face-Centered Cubic*, FCC o Cubic-F contiene un punto extra en cada cara del cubo. La celda cúbica contiene 4 puntos. Si se expresa como una SC con una base, queda como

$$\text{FCC} = \text{SC} + \text{Base}, \quad \text{Base} = \begin{cases} (0, 0, 0)_{\text{at. of kind 1}} \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)_{\text{at. of kind 2}} \\ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})_{\text{at. of kind 2}} \\ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{\text{at. of kind 2}} \end{cases} \quad (3.5)$$

con un átomo por origen de un tipo y tres extra en los centros de las caras del triángulo definido por los ejes.

Si se quieren unos ejes que no obliguen a esta descomposición, se puede recurrir a los de la figura 3.3:

$$\{\mathbf{a}_i\} = \begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) \end{cases} \quad (3.6)$$

Con estos ejes $\{\mathbf{a}_i\}$, la celda tiene $\Omega = a^3/4$.

Su número de coordinación es 12.

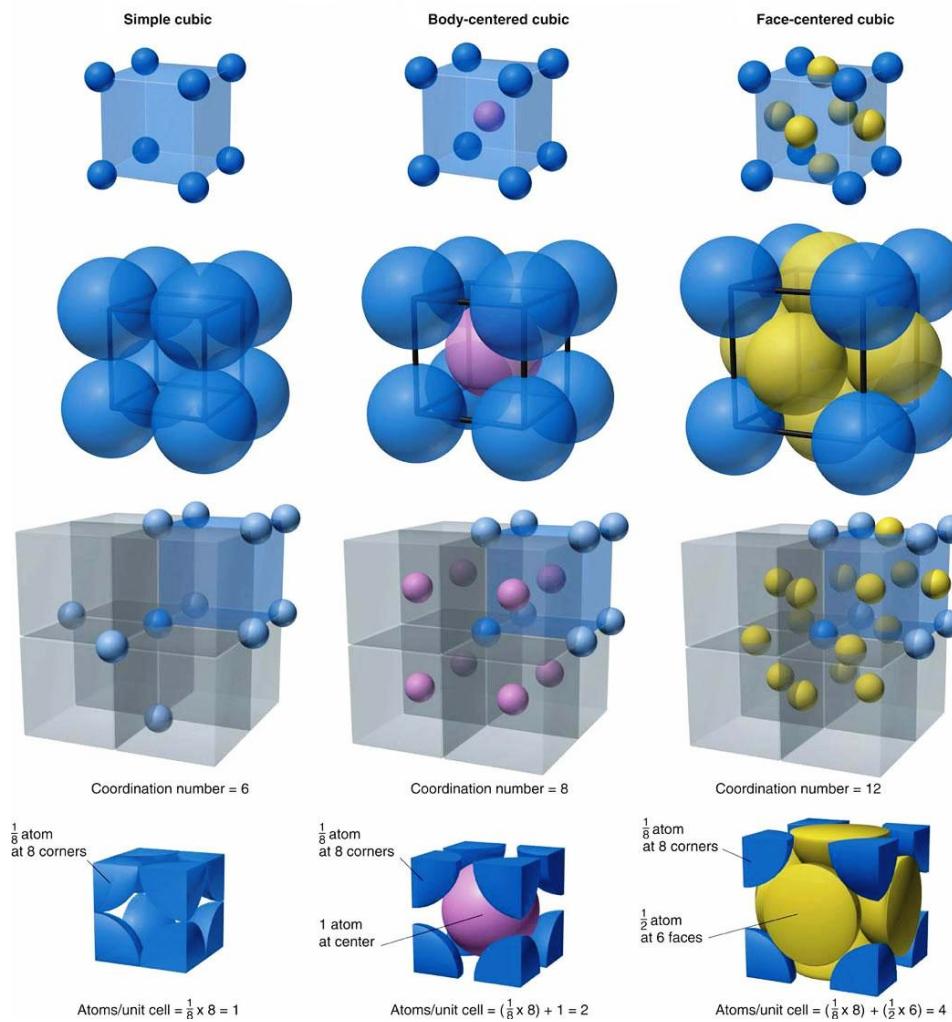


Figura 3.4: Redes de Bravais cúbicas.

3.1.4. Clasificación de estructuras

Podemos plantearnos conjuntos de operaciones que, tras aplicarlas en redes, dejen estas en su estado original:

1. Traslaciones sobre los vectores de la red.
2. Operaciones que dejan fijo un punto de la red.
3. Combinaciones de los anteriores.

Estas operaciones se agrupan en los llamados *grupos puntuales* y *grupos espaciales*, representados en la figura 3.5.

- Los grupos puntuales son los que consideran sólo operaciones que dejan fijo un punto de la red. Existen (para redes de Bravais) 7 distintos.
- Los grupos espaciales son más laxos y permiten también las traslaciones. En redes de Bravais, existen 14.

Si no nos ceñimos a redes de Bravais, se obtienen 32 grupos puntuales de estructuras cristalinas y más de 200 grupos espaciales.

3.2. La red recíproca

Hasta ahora siempre hemos trabajado con la red directa (en el espacio real). Una representación alternativa (similar a la representación en espacio de Fourier) es la red recíproca. Se define como el conjunto de los \mathbf{k} que tienen la misma periodicidad que la red.

Definición 1 (Red recíproca). *Sea una red de Bravais \mathbf{R} , y una onda plana $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Se conoce como red recíproca a los vectores \mathbf{k} , que cumplen*

$$e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rightarrow e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = 1, \forall \mathbf{R} \quad (3.7)$$

A estos vectores se les denota \mathbf{G} .

La celda de Wigner-Seitz de la red recíproca se conoce como *primera zona de Brillouin*.

3.2.1. Vectores primitivos de la red recíproca

Sea $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, se tiene que $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ donde las \mathbf{b}_i valen

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \end{cases} \quad (3.8)$$

Además $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_i^j$ y

$$\Omega_k = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (3.9)$$

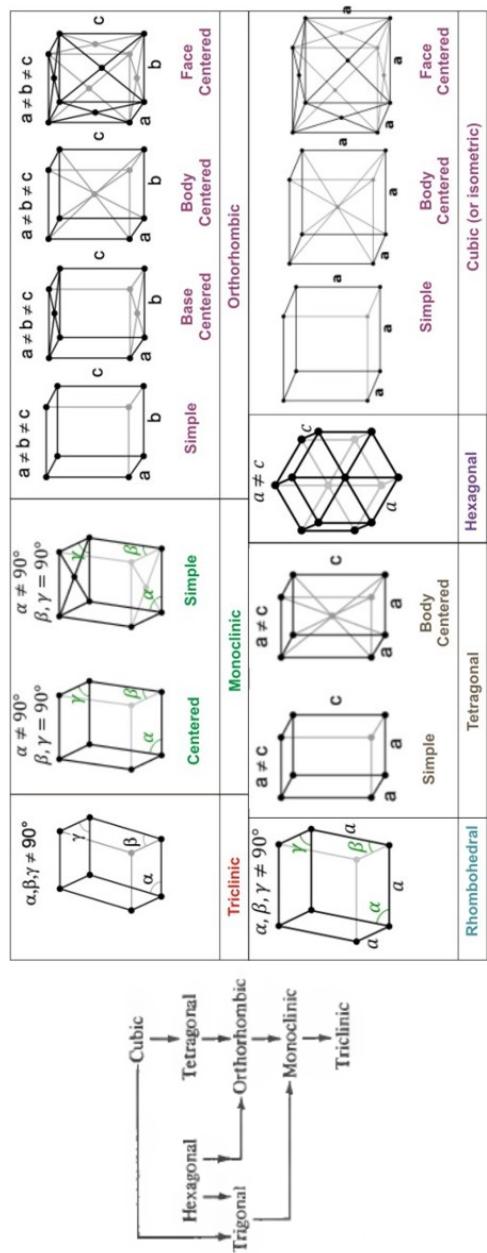


Figura 3.5: El grupo puntual más simétrico es el cúbico (las flechas indican pérdida de simetría conforme se realizan deformaciones). Al incluir traslaciones los 7 grupos puntuales se expanden en 14 espaciales.

3.3. Funciones periódicas

El potencial de la red es periódico ($f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$). Puedo expandirlo por tanto en serie de funciones periódicas. Utilizo para ello las \mathbf{G} :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \quad (3.10)$$

Para obtener los coeficientes $f_{\mathbf{G}}$ actúo como en una serie de Fourier normal. Comienzo por multiplicar por $e^{-i\mathbf{G}'\mathbf{r}}$:

$$f(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}'\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{r}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} \quad (3.11)$$

Integro en una celda primitiva. Para ello, necesito el siguiente lema:

Lema 1. *Sea Ω la región de una celda primitiva.*

$$\iiint_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Gr}} = \Omega \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{0}} \quad (3.12)$$

Demostración . Para $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ es trivial, ya que se obtiene $\iiint_{\Omega} d\mathbf{r}$ que no es más que Ω .

Para $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$, escribo el vector como $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, con $h, k, l \in \mathbb{Z}$. Expreso \mathbf{r} como $x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$, y al limitarme a una celda unidad $0 \leq x, y, z \leq 1$.

El producto \mathbf{Gr} (recordar que $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$) es $2\pi(hx + ky + lz)$, introduciendo eso en la integral:

$$\iiint_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Gr}} = \underbrace{\int_0^1 dx e^{i2\pi hx}}_{=0(\text{full cicle})} \underbrace{\int_0^1 dy e^{i2\pi ky}}_{=0(\text{full cicle})} \underbrace{\int_0^1 dz e^{i2\pi lz}}_{=0(\text{full cicle})} = 0 \cdot 0 \cdot 0 = 0 \quad (3.13)$$

□

Conocido este lema, puedo integrar la ecuación 3.11:

$$\begin{aligned} \iiint_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}} &= \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} \iiint_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \Omega \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} = \Omega f_{\mathbf{G}'} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Resultando

$$f_{\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \iiint_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}} \quad (3.15)$$

3.4. Planos cristalinos

Se denota *familia de planos cristalinos* a un conjunto de planos equiespaciados que contienen a todos los puntos de la red. En una red cúbica, por ejemplo, la familia que contiene a una cara del cubo de la celda convencional y todos los paralelos a distancia $\Omega^{1/3}$. Se relacionan con la red recíproca mediante el siguiente teorema:

Teorema 1. *Sea una familia de planos separados por una distancia d . Existen vectores en la red recíproca que son normales a la familia, el más corto de ellos con módulo $2\pi/d$.*

De manera recíproca, para cualquier vector \mathbf{G} de la red recíproca existe una familia de planos perpendiculares a éste con separación d , siendo $2\pi/d$ el módulo del vector más corto paralelo a \mathbf{G} .

3.5. Índices de Miller

El teorema 1 nos muestra una posible notación para identificar familias de planos en función de sus vectores en la red recíproca. Sea $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, al set (hkl) se le denota *índices de Miller*. Dependen de la celda usada, no son únicos para cada familia de planos. La notación tiene ciertas peculiaridades:

- Los números negativos se escriben con una barra encima.
- No se utilizan comas para separar los índices
- En simetría hexagonal, se suele usar un cuarto índice $i = -(h+k)$, quedando los índices $(h \ k \ i \ l)$.

Con esta notación, algo como $(1, -3, 2)$ se escribiría $(1 \bar{3} 2)$.

Hasta ahora sólo se han indexado planos. Para indexar direcciones en el espacio se utilizan corchetes, de tal forma que la dirección del vector paralelo a $\mathbf{R} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ más corto³ queda como $[h k l]$.

Los planos equivalentes por simetría se denotan $\langle h k l \rangle$. Por ejemplo,

$$\langle 0 0 1 \rangle = \{[1 0 0], [0 1 0], [0 0 1], [\bar{1} 0 0], [0 \bar{1} 0], [0 0 \bar{1}] \}$$

$[h k l]$ en general no es perpendicular a $(h k l)$, excepto en el sistema cúbico.

³Con más corto nos referimos a transformar $[0 0 3]$, por ejemplo, en $[0 0 1]$. Hay que recordar que h, k, l son enteros, siendo el valor más pequeño posible 1. Por ejemplo, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ no son índices válidos.

Ejemplo de cálculo Tenemos un plano en el espacio discreto que corta los ejes \mathbf{a}_i en $(2, 2, 3)$. Para calcular sus índices de Miller, calculamos los inversos de los puntos de corte:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right)$$

A continuación, dividimos por el GCD:

$$(3, 3, 2)$$

Los índices de Miller son $(3\ 3\ 2)$.

Si no hay corte con algún eje, se supone que el corte es en $\sim \infty$ y se aproxima $\frac{1}{\sim \infty} \sim 0$ cuando se invierte.

4

Determinación de estructuras

Para poder resolver las estructuras internas de los cristales, necesitamos ondas con $\lambda \sim$.

Fotones Se utilizan rayos X. Tienen que tener una energía de aproximadamente 10 keV, y tienen la ventaja de ser baratos y no desviarse por interacciones con la muestra.

Electrones Es necesario que posean unos 100 eV. Al estar cargados, interactúan fuertemente con las nubes electrónicas y tienen poco poder de penetración.

Neutrones La resolución que aportan es brutal, pero son muy caros. Además, es necesario reducir su energía a decenas de meV (a esa energía, se les denota *neutrones térmicos*, por ser su energía aproximadamente $k_B T$.)

Como no tienen carga, su interacción con las nubes electrónicas es despreciable, lo que determina su gran resolución. No obstante, como poseen spin hay una débil interacción con los electrones que nos permite estudiar interacciones magnéticas.

El flujo de neutrones de un reactor nuclear dedicado es brutal, lo que me permite realizar en 10 minutos lo que necesitaría radiación de rayos X durante un mes.

4.1. Teoría mecanocuántica del scattering

Es razonable suponer que a la salida del cristal tendrá algo parecido a

$$\underbrace{\psi(\mathbf{r})}_{\text{out}} = \underbrace{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}_{\text{no scattered}} + f \cdot \underbrace{\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}}_{\text{scattered}} \quad (4.1)$$

y que la sección eficaz será algo similar a

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |f|^2 \quad (4.2)$$

Para calcularlo de manera rigurosa, recurrimos a la ecuación de Lipman-Swinger, que es prácticamente la ecuación de Schrödinger en forma integral:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (4.3)$$

donde $U(\mathbf{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}')$.

La ecuación es muy difícil de resolver, por lo que una aproximación a distancias de detección grandes resulta especialmente útil. Para $r \gg r'$ se obtiene:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \psi) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \quad (4.4)$$

que es similar a nuestra hipótesis de partida, siendo la amplitud del scattering f , llamada *función de Born*. Hagamos una expansión en series de Born:

$$f_{\text{Born}} = \frac{-1}{4\pi} \langle \mathbf{k}' | U | \mathbf{k} \rangle \quad (4.5)$$

que no es más que la regla de oro de Fermi ($f_{\text{Born}} = \frac{-1}{4\pi} \langle \phi' | U | \phi \rangle$).

4.2. Formulaciones clásicas

Las principales son las de Bragg y Laue. En el fondo, una es la transformada de Fourier de la otra.

4.2.1. Bragg

Partimos de una serie de suposiciones:

- Un cristal es un conjunto de planos equiespaciados.
- La reflexión de la sonda utilizada en dichos planos es especular.
- Suponemos que hay interferencia constructiva de los rayos en diferentes planos.

Con estas condiciones, y un poco de geometría (ver desarrollo en los apuntes de óptica, por ejemplo), se llega a la siguiente expresión:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (4.6)$$

4.2.2. Laue

En este caso, prescindo de la hipótesis de los planos del cristal. Veo el cristal como una serie de centros dispersores, que al ser incididos radian en todas las direcciones del espacio.

Imaginemos dos centros dispersores, como los de la figura 4.1. Definimos los vectores de onda $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{n}$ y $\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{n}'$. Sea una interacción elástica, lo que implica que $k = k'$. Notar que esto no tiene por qué ser así, pero supóngase.

La diferencia de caminos es

$$\begin{aligned}\Delta &= d \cos(\theta) + d \cos(\theta') \\ &= \mathbf{d}(\hat{n} - \hat{n}') = \\ &= \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{d}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \\ &= m\lambda\end{aligned}\tag{4.7}$$

Por lo que obtenemos, simplificando λ en los últimos pasos

$$\mathbf{d}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m\tag{4.8}$$

Recordamos que estamos en una red de Bravais, por lo que $\mathbf{d} = \mathbf{R}$. Utilizando esto en la ec. 4.8 se llega la condición de Laue:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') &= 2\pi m \\ e^{\mathbf{R}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} &= e^{2\pi m} = 1, \quad \forall m\end{aligned}\tag{4.9}$$

y por tanto

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}\tag{4.10}$$

La condición de Laue (eq. 4.10) se puede escribir de manera alternativa; como $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$, tenemos $k = k' = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$ y por tanto $k^2 = k'^2 = k^2 + G^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{G}$. De ahí despejamos $G^2 = 2\mathbf{k}\mathbf{G} = 2\mathbf{k}\hat{\mathbf{G}}G$, obteniendo

$$\mathbf{k}\hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2}G\tag{4.11}$$

La nueva ecuación (eq. 4.11) me dice que si tengo 2 puntos de la red recíproca, se cumple la situación geométrica de la figura 4.2.

La formulación de Laue incluye a la de Bragg; sólo hay que analizar con detenimiento una situación como la de la figura 4.3, y utilizar lo que se sabe de la red recíproca. Partamos de la eq. 4.11 y utilicemos, viendo la figura 4.3, que $\frac{1}{2}G = k \sin(\theta)$.

$$\frac{1}{2}G = k \sin \theta \rightarrow \underbrace{G}_{=mG_{min}} = 2k \sin \theta\tag{4.12}$$

Conocemos que G_{min} es, por el teorema de reciprocidad ya visto, $\frac{2\pi}{d}$. Por tanto, al sustituir, obtenemos la condición de Bragg ($m\lambda = 2d \sin \theta$).

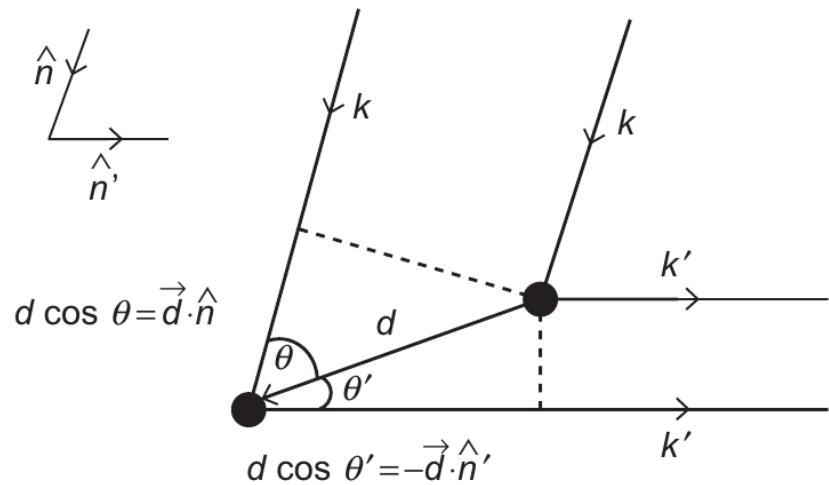


Figura 4.1: Dos centros dispersores del modelo de Laue.

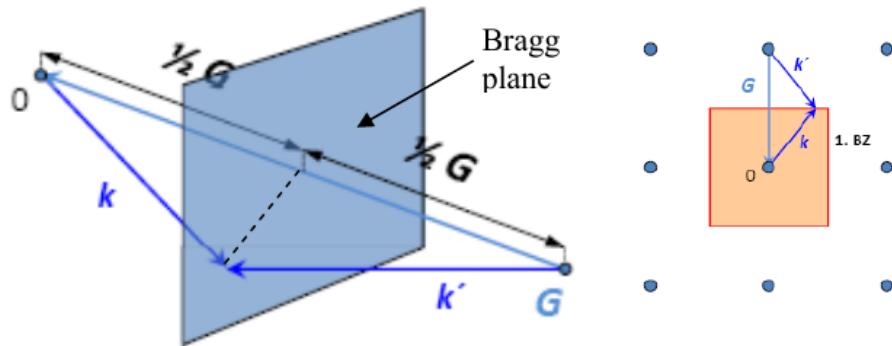


Figura 4.2: La condición de Laue, en la forma de la ecuación 4.11, nos remite a los planos de Bragg, a los cuales \mathbf{G} es perpendicular. Las zonas de Brillouin se pueden definir como regiones del espacio delimitadas por planos de Bragg, siendo la i -ésima zona de Brillouin aquella en que para llegar al punto de red es necesario cruzar, como mínimo, i planos de Bragg.

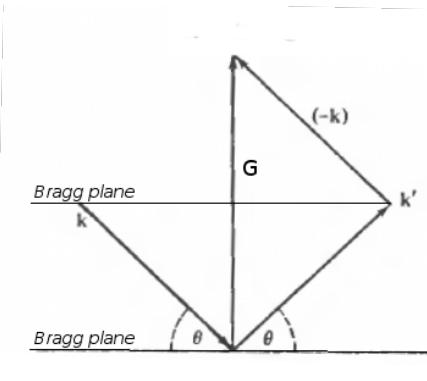


Figura 4.3: La formulación de Laue incluye a la de Bragg.

Esfera de Ewald

Imaginemos la \mathbf{k} incidente. Sea el vector de módulo k que, con la dirección marcada por la geometría experimental (y por la incidencia de la sonda en la muestra), acaba en un punto de la red. Girando ese vector por su punto de aplicación, en los ángulos polares θ y ϕ , se obtiene una esfera, denominada *esfera de Ewald*. Cualquier punto que caiga dentro verifica automáticamente la condición de Laue ($\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$), y por tanto en ellos hay difracción.

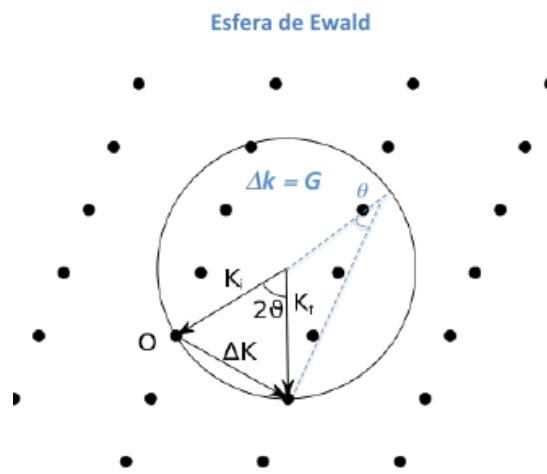


Figura 4.4: Construcción de una esfera de Ewald.

4.2.3. Factor de estructura

Vista la posibilidad de difracción, nos preguntamos cuál será la intensidad de los picos. Recuperamos la ecuación de Born ya hallada en el análisis

mecanocuántico (eq. 4.5) y tratamos de resolverla, ya que la intensidad depende de ésta como $I \propto |f_{Born}|^2$. Resolver la integral nos da un parámetro denominado *factor de estructura*.

$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle \propto \iiint_{\text{cell}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \iiint_{\text{cell}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{r}(\mathbf{k}'-\mathbf{k})} V(\mathbf{r}) = \dots \quad (4.13)$$

La normalización es indiferente, la absorbo en el prefactor junto a la resolución instrumental, etc.

Sea $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{x}$, con \mathbf{x} limitado a la celda unidad. Sumando sobre celdas,

$$\begin{aligned} \dots &= \sum_{\text{cells}} \iiint_{\text{cell}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{R}+\mathbf{x})(\mathbf{k}'-\mathbf{k})} \underbrace{V(\mathbf{R}+\mathbf{x})}_{=V(\mathbf{x})(\text{periodic})} = \\ &= \sum_{\text{cells}} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{R}} \iiint_{\text{cell}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) = \dots \end{aligned} \quad (4.14)$$

Utilizando la igualdad $\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{R}} = N\delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{G})$ (apéndice A), llegamos a

$$\dots = N_{\text{cells}} \underbrace{\iiint_{\text{cell}} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{x}} V(\mathbf{x})}_{F(\mathbf{G}), \text{ structure factor}} \quad (4.15)$$

llegamos así a que $I \propto N^2 |F(\mathbf{G})|^2$. Con un cristal grande ($N \gg$) se obtienen picos de más intensidad ($I \propto N^2$) y más estrechos ($A \propto 1/N$).

4.2.4. Factor de forma

El potencial puede ser arbitrariamente complicado, así que se realiza la aproximación

$$V(\mathbf{x}) \sim \sum_j V_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \quad (4.16)$$

donde los j son los elementos dispersores ($j \in (1, N_{\text{atoms}})$). Con ello el factor de estructura se reduce a

$$\begin{aligned} F(\mathbf{G}) &= \iiint_{\text{cell}} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{x}} \sum_j V_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \stackrel{\mathbf{x}-\mathbf{x}_j=\rho}{=} \\ &= \sum_j \iiint_{\text{cell}} d\rho e^{-i\mathbf{G}\rho} V_j(\rho) = \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G}\mathbf{x}_j} \underbrace{\iiint_{\text{cell}} d\rho e^{-i\mathbf{G}\rho} V_j(\rho)}_{f_j(\text{atomic form factor})} = \\ &= \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\mathbf{x}_j} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Si me han dado el valor de f_j para cada átomo, el problema se reduce a sumar.

Rayos X

Veamos, por ejemplo, su valor para rayos X. Los centros dispersores son electrones, así que $V_j(\boldsymbol{\rho}) \sim n_j(\boldsymbol{\rho})$ (densidad electrónica).

$$f_j^{\text{XR}} \sim \iiint_{\text{cell}} d\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\rho}} n_j(\boldsymbol{\rho}) \quad (4.18)$$

Hagamos un cálculo clásico para ver como el factor de forma depende fuertemente del elemento. Supongo que el átomo es una esfera de carga uniforme, y que la dependencia de la densidad de carga es únicamente radial ($n_j(\boldsymbol{\rho}) = n_j(r)$).

La integral se reduce, por tanto, a

$$f_j = 4\pi \int_{\mathbb{R}^+} r^2 dr n_j(r) \frac{\sin G\rho}{G\rho} \quad (4.19)$$

Cuando $\rho \sim 0$ (o $G \sim 0$), $\sin x \sim x$ y obtenemos

$$f_j = 4\pi \underbrace{\int_{\mathbb{R}^+} r^2 dr n_j(r)}_Q \underbrace{\frac{G\rho}{G\rho}}_1 = 4\pi Q \propto Z \quad (4.20)$$

El resultado nos señala que es difícil ver átomos muy ligeros, y que átomos con parecida Z resultan casi indistinguibles (fig. 4.5).

Neutrones

Con neutrones, los elementos dispersores son los núcleos, por lo que $V_j(\boldsymbol{\rho}) \sim b_j\delta(\rho)$ (interacción puntual). Los b_j , denominados *longitudes de scattering*, están tabulados y no siguen ningún patrón aparente con la masa atómica, el número atómico, etc.

El factor de estructura queda, por tanto, como

$$F(\mathbf{G}) = \sum_j b_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}_j} \quad (4.21)$$

En la figura 4.5 puede verse una comparativa de los tamaños relativos de los átomos con difracción de neutrones y rayos X.

Extinciones sistemáticas

El sumatorio en j de las ecuaciones para los factores de forma tiene implicaciones en el número de *spots* de difracción creados.

- En estructuras SC, con un solo átomo, el sumatorio solo tiene un miembro, y este nunca es nulo.

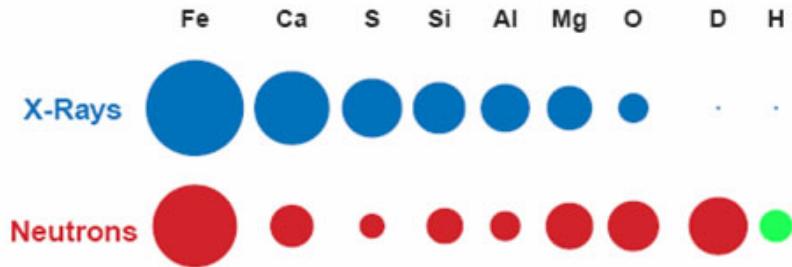


Figura 4.5: Comparativa de los tamaños relativos de los spots de difracción atómica de neutrones y rayos X.

- Para dos átomos (estructura FCC) hay ciertas condiciones en que se pueden anular los *spots* de difracción.
- Conforme la estructura posee más átomos por celda, el sumatorio tiene más términos y por tanto es más fácil que se den condiciones para que los términos sumen cero.

4.3. Determinación de estructuras

La dirección de incidencia suele venir fijada por el tubo de rayos X (la óptica de estas λ es muy cara).

El acercamiento más *naive* al problema es incidir y escanear todo el espacio. Lo estrecho de los picos de difracción ($\sim 0,01^\circ$) hace de ésta una opción inviable. Por ello, existen geometrías experimentales que solucionan este problema de maneras distintas, en todos casos aumentando la cantidad de área en la pantalla que es iluminada por efectos difractivos.

4.3.1. Geometría de Laue

Cogemos un solo cristal. Incidimos con el con radiación “blanca” (políchromática, $\lambda \in (\lambda_i, \lambda_f)$). Esto crea un rontinuo de esferas de Ewald (fig. 4.6), y todos los puntos dentro de este continuo difractan. La radiación de rayos X tiene una parte “blanca” (bremsstrahlung) y otra monocromática (picos), se utiliza la primera parte. El cono de radiación producido se puede cortar por el detector detrás (reflexión) o delante (transmisión), como muestra la figura 4.7.

De la imagen creada, saco los **G** y con ellos la red real. Este método aún se usa para orientar y cortar cristales.

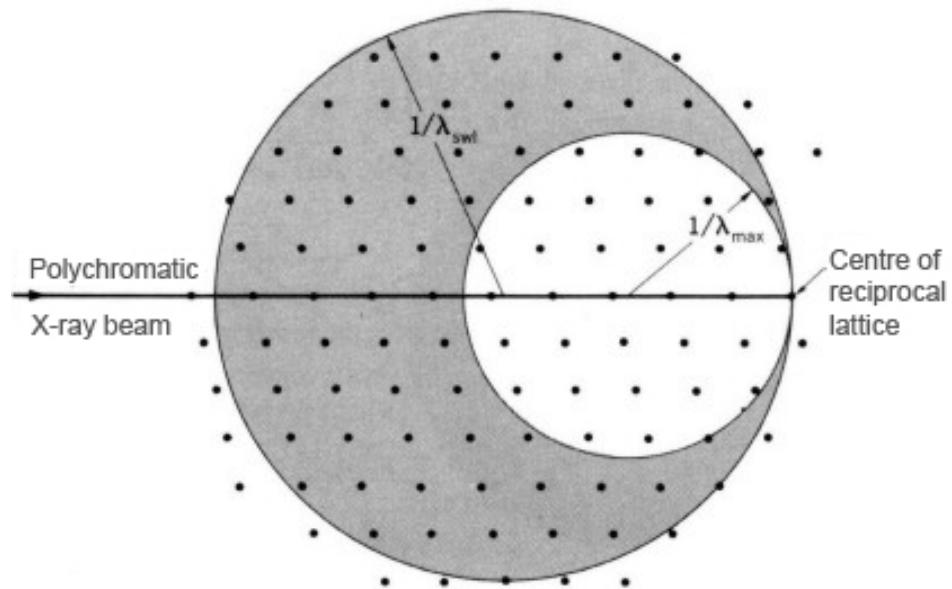


Figura 4.6: Todos los puntos contenidos en el continuo de esferas de Ewald difractan en la geometría de Laue.

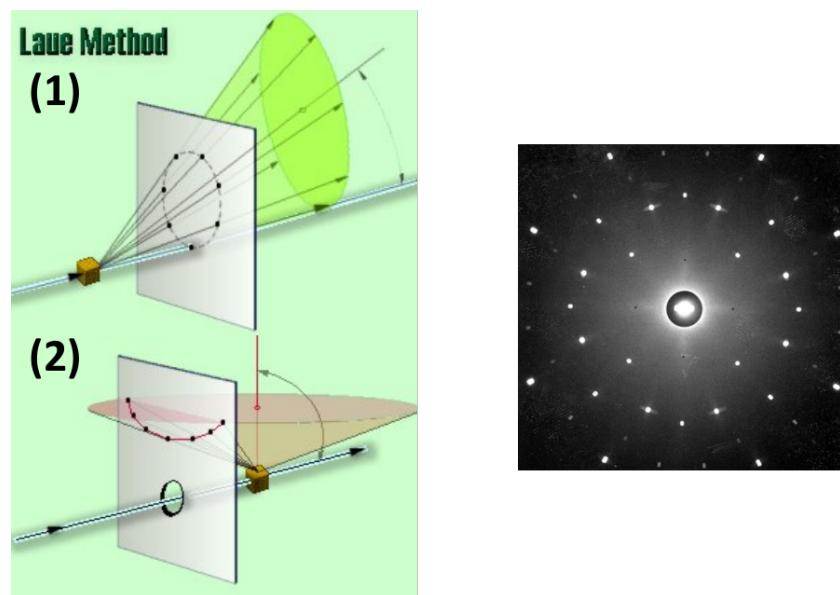


Figura 4.7: Geometrías posibles para el método de Laue; por reflexión y por transmisión. Se muestra también un ejemplo de patrón de difracción típico obtenido por este método.

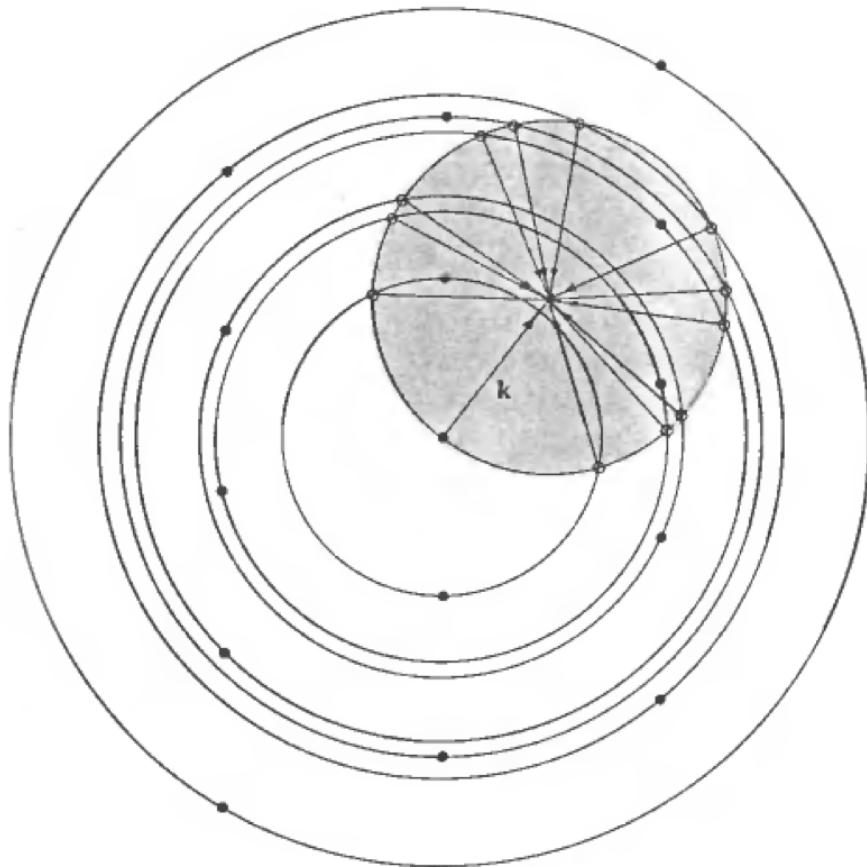


Figura 4.8: Las esferas de Ewald resultantes en el método del cristal giratorio surgen de rotar la inicial. Al rotar el cristal, los planos de éste van recorriendo los distintos ángulos de incidencia posibles con la radiación incidente, y cuando se cumple la condición de Bragg aparece un spot de difracción en la pantalla.

4.3.2. Método del cristal giratorio

En este caso se utiliza una λ única, y se rota el cristal en un eje. Junto al cristal, rota también la esfera de Ewald (fig. 4.8). La geometría se muestra en la figura 4.9, junto a un ejemplo de patrón obtenido.

4.3.3. Método del polvo (Debye-Scherrer)

Si no tengo un cristal suficientemente grande, utilizo un polvo de microcristales (sus tamaños son cercanos a las cinco micras). Tengo una esfera de Ewald por cristal, por lo que obtengo un cono en lugar de un *spot* de difracción.

Los cristales están orientados en todas las direcciones del espacio posibles, así que veo un anillo por cada vez que se cumple la condición de Bragg

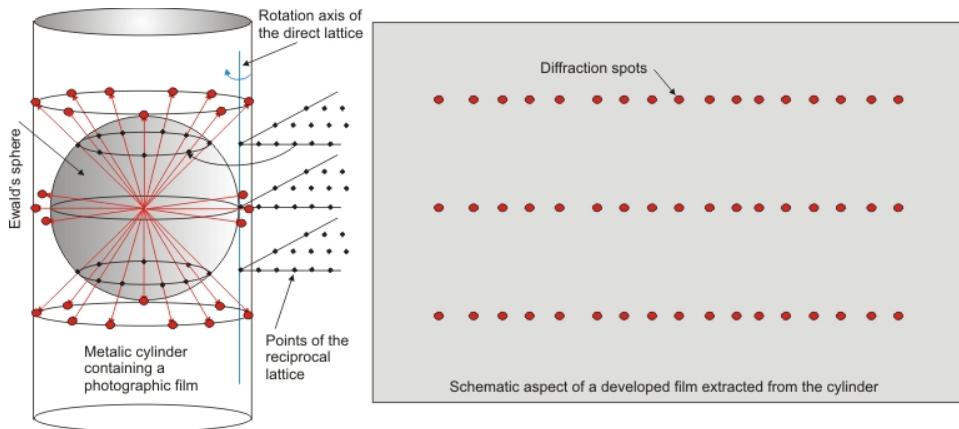


Figura 4.9: Geometría del método del cristal giratorio. La imagen se proyecta en un cilindro alrededor de la muestra.

con ese plano del cristal en concreto (el anillo viene por la simetría cilíndrica del problema respecto al rayo incidente).

El resultado en la pantalla son anillos concéntricos.

4.4. Cristales finitos y efectos térmicos

Si bien la suma de red $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ debería diverger, no lo hace por haber un número acotado de \mathbf{R} 's. Para una red 1D, por ejemplo, se tienen N puntos, con separación a en la red directa y $2\pi/a$ en la recíproca.

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \stackrel{\mathbf{R} = na}{=} \sum_{n=0}^{N-1} e^{ikna} = \Sigma(k) \quad (4.22)$$

Resolvemos multiplicando por e^{ika} en ambos lados:

$$\Sigma(k)e^{ika} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{ika(n+1)} = \Sigma(k) - 1 + e^{ikNa} \quad (4.23)$$

Por tanto

$$\Sigma(k) = \frac{e^{ikNa/2}}{e^{ika/2}} \frac{\sin \frac{kNa}{2}}{\sin \frac{ka}{2}} \quad (4.24)$$

La función intensidad es por tanto (representada en la figura 4.10)

$$I(\Delta k) \propto |\Sigma(\Delta k)|^2 = \frac{\sin^2 \frac{\Delta k Na}{2}}{\sin^2 \frac{\Delta k a}{2}} \quad (4.25)$$

- Los máximos principales están distribuidos en las posiciones $\Delta k = m \frac{2\pi}{a} = G$, con $m \in \mathbb{N}$. Su valor es N^2 .

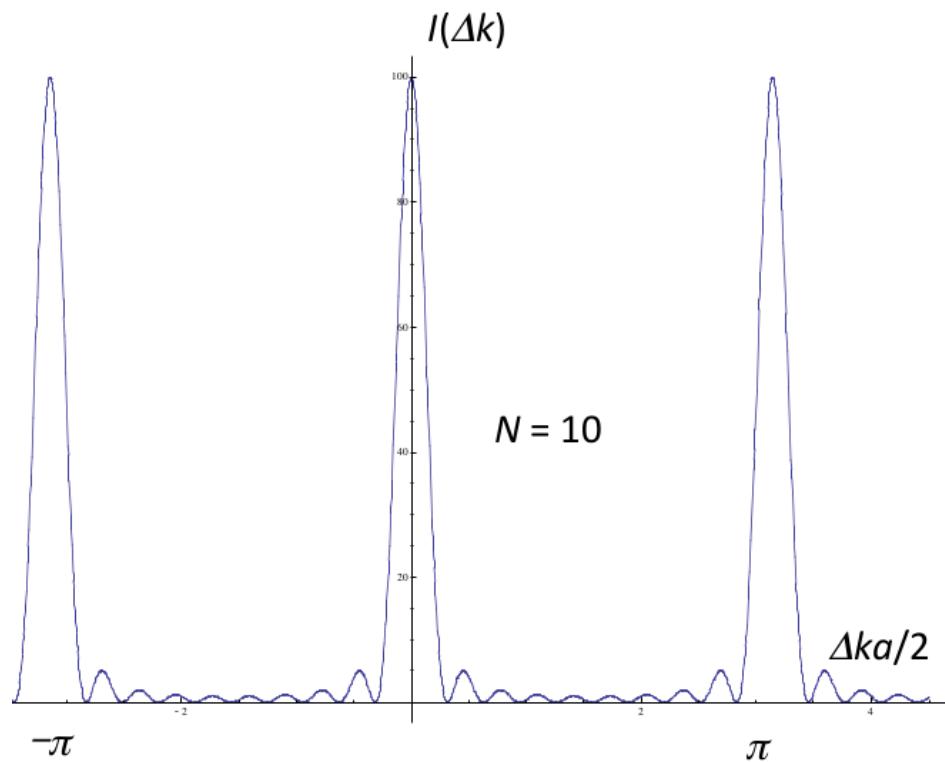


Figura 4.10: Función intensidad para un cristal de $N = 10$.

- Los segundos máximos son un 95 % menos intensos.
- Para N grande la intensidad tiende a $I(\Delta k) = N^2\delta_{\Delta k, G}$.

En lugar de k se puede utilizar el ángulo $\Delta k = 2k \sin \theta$.

4.4.1. Fórmula de Scherrer

Si yo asumo que $\exists \delta(\Delta k)$, relacionando esa anchura con el ángulo vía $\delta(\Delta k) = 2\frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta \delta\theta$ hallo $\delta(2\theta) = \frac{\delta(\Delta k)\lambda}{2\pi \cos \theta} = \frac{\lambda}{\frac{2\pi}{\delta(\Delta k)} \cos \theta} = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$. En la práctica se suele corregir la fórmula con un factor $k \sim 0,9$.

$$D \sim \frac{0,9\lambda}{\delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{Scherrer's eq.})$$

Con D el tamaño de los cristalitos del polvo. La fórmula funciona bien para D menor de la décima de micra.

4.4.2. Efectos térmicos

Los efectos térmicos se cuantifican con el denominado factor de *Debye-Waller*. Calculamos el factor de estructura, e incluimos el efecto de la temperatura perturbando las posiciones ($\mathbf{x}_j \rightarrow \mathbf{x}_j + \mathbf{u}(T)$):

$$F(\mathbf{G}) = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\mathbf{x}_j} \sim e^{-i\mathbf{Gu}} \underbrace{\sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\mathbf{x}_j}}_{\text{static}} \quad (4.26)$$

Aproximamos los desplazamientos en serie de potencias:

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{Gu}} &\sim 1 - i\mathbf{Gu} - \frac{1}{2}(\mathbf{Gu})^2 + \dots \\ \langle e^{-i\mathbf{Gu}} \rangle &\sim 1 - i\langle \mathbf{Gu} \rangle - \frac{1}{2}\langle (\mathbf{Gu})^2 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.27)$$

La agitación térmica es estocástica, así que \mathbf{G} y \mathbf{u} no están correlacionados. Por tanto, $\langle \mathbf{Gu} \rangle = 0$.

Usando $\mathbf{Gu} = Gu \cos \theta$,

$$\langle e^{-i\mathbf{Gu}} \rangle = 1 - \frac{1}{2}G^2\langle u^2 \rangle \underbrace{\langle \cos^2 \theta \rangle}_{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{1}{6}G^2\langle u^2 \rangle \simeq e^{-\frac{1}{6}G\langle u^2 \rangle} \quad (4.28)$$

donde el factor $1/3$ viene de promediar $\cos^2 \theta$ sobre una esfera¹. Llegamos, por tanto, a

$$I \propto |F(G)|^2 = I_0 \underbrace{e^{-\frac{1}{3}G^2\langle u^2 \rangle}}_{\text{Debye-Waller factor}} = I_0 e^{-2W} \quad (4.29)$$

Efectos cuánticos hacen que este factor no sea 1 a $T = 0$. En tales condiciones, conlleva una corrección del 10 %, aproximadamente.

La relación con T del factor se puede estimar con un cálculo clásico, que es una buena aproximación a altas temperaturas.

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}M\omega^2\langle u \rangle^2 = \frac{3}{2}k_B T \rightarrow \langle u \rangle^2 = \frac{3k_B T}{M\omega^2} \quad (4.30)$$

Con lo que

$$I \sim I_0 e^{-\frac{k_B T}{M\omega^2} G^2} \quad (4.31)$$

La dependencia es muy acusada con G , y por lo tanto con los índices de Miller.

A bajas temperaturas, recurrimos a los resultados cuánticos para un oscilador; el sistema está en su estado fundamental y $\frac{1}{2}M\omega^2\langle u \rangle^2 = \frac{3}{4}\hbar\omega$, por lo que $\langle u \rangle^2 = \frac{3\hbar}{2M\omega}$ y

$$I = I_0 e^{-\frac{\hbar}{2M\omega} G^2} \sim 0,9I_0 \quad (4.32)$$

¹La integral correspondiente es $\frac{1}{4\pi} \iint d\theta \sin \theta d\phi [\cos^2 \theta] = \frac{1}{4\pi} 2\pi \cdot \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{4\pi} 2\pi \cdot 2/3 = 1/3$.

5

Cohesión en cristales

En este capítulo, tratamos de responder por qué los cristales son estructuras favorables energéticamente. Además, vemos por qué mecanismo se mantiene unido cada cristal (fig 5.1):

Metales Nube electrónica

Cristales iónicos Interacción electroestática

Cristales covalentes Estados bonding

5.1. Introducción

El llenado de orbitales, en primera aproximación parece seguir la *regla de Madelung*; se llenan de menor a mayor $n + l$. Esta regla tiene múltiples excepciones, como el cobre ($[Ar] 4s^1 3d^{10}$, no rellena s^2) o la plata ($[Kr] 5s^1 4d^{10}$, mismo problema).

Diferencias de un sólo electron son importantes, como es el caso del Ne y el Na. Este electrón de más en el sodio se deslocaliza entre celdas vecinas (figura 5.2) haciéndolo buen conductor, no así como el neon sólido.

Definimos el concepto de *energía de cohesión* (por átomo, molécula, etc.) como

$$u_0 = \text{Energy of free atoms} - \text{Energy of atoms in crystal structure} \quad (5.1)$$

Su valor es de unos 5 eV, y oscila entre valores menores de 0.5 eV para enlaces de Van der Waals a valores superiores en enlaces iónicos, metálicos, etc. Los gases nobles tienen energías de cohesión de aproximadamente 0.1 eV. Es la energía necesaria para “desensamblar” el conjunto.

El potencial de interacción es el típico (Lenard-Jones 12-6):

$$u(r_{12}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \quad (\text{LJ 12-6})$$

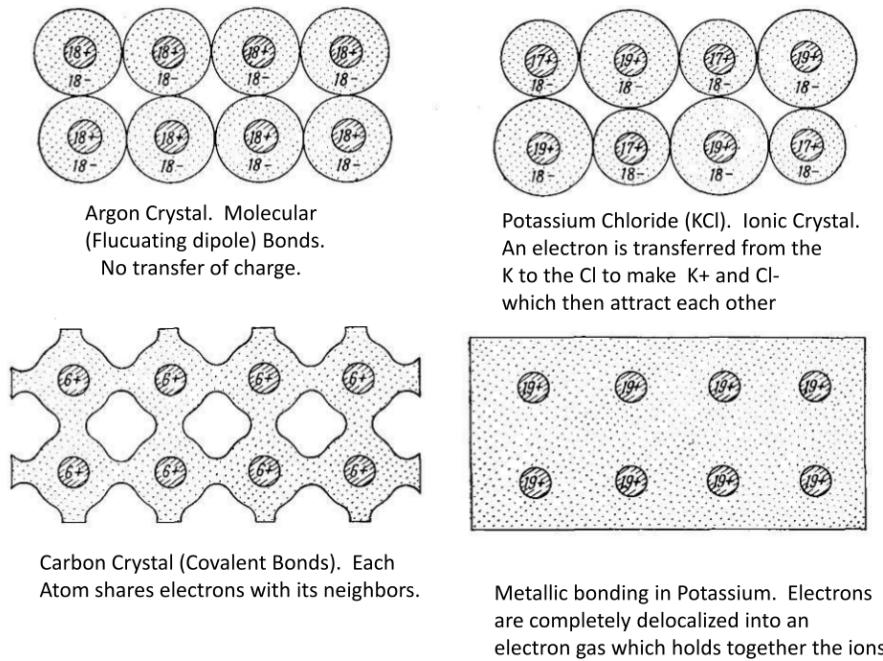


Figura 5.1: Mecanismos de unión en cristales.

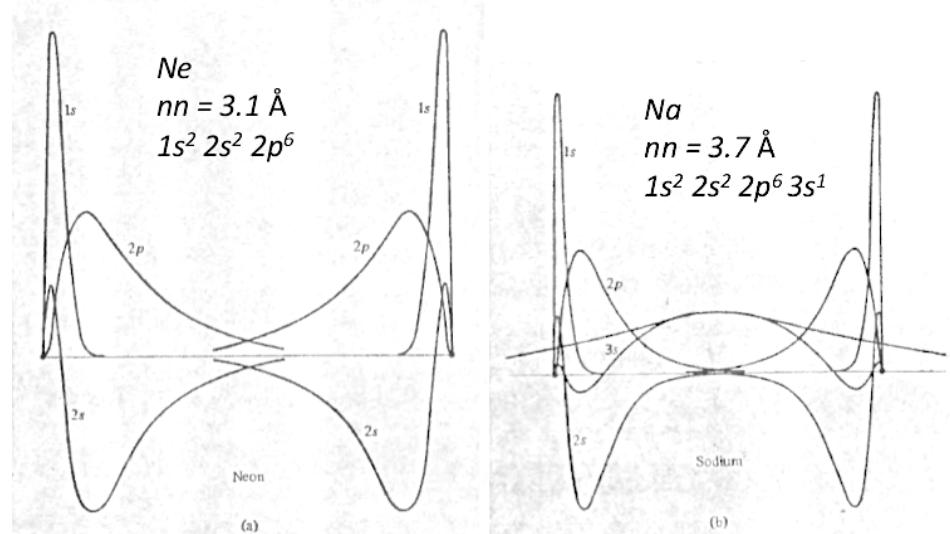


Figura 5.2: El electrón extra del sodio le da propiedades radicalmente diferentes, al establecer un “puente” electrónico entre átomos en el cristal.

5.1.1. Justificación de los exponentes del potencial

El término repulsivo es el menos importante, siendo sustituible por cualquier exponencial fuerte (también se usa $\lambda e^{-r/\rho}$, por ejemplo). Dediquemos tiempo a justificar el exponente del término atractivo.

Aproximamos el átomo a dos cargas puntuales unidas por un muelle, de signo opuesto (fig. 5.3). Supongamos dos átomos, llamamos a la distancia entre cargas positivas (los núcleos) R , y a las distancias entre las cargas positivas y negativas de cada átomo x_1, x_2 . El hamiltoniano del sistema será la suma de un hamiltoniano básico y otro de interacción:

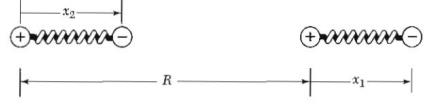


Figura 5.3: Aproximación del átomo.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{basic}} &= \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_2 && (\text{Harmonic oscillator}) \\ \mathcal{H}_{\text{int.}} &= \underbrace{\frac{e^2}{R}}_{\text{pos-pos}} + \underbrace{\frac{e^2}{R+x_1-x_2}}_{\text{neg-neg}} + \underbrace{\frac{-e^2}{R+x_1}}_{\text{pos-neg}} + \underbrace{\frac{-e^2}{R-x_2}}_{\text{pos-neg}} && (\text{Charge interaction})\end{aligned}$$

Suponiendo pequeños desplazamientos para las x_i , el hamiltoniano de interacción se reduce al de dos dipolos:

$$\mathcal{H}_{\text{int.}} \sim \frac{-2e^2x_1x_2}{R^3} \quad (5.2)$$

El hamiltoniano total queda como $\mathcal{H} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_2 - \frac{-2e^2x_1x_2}{R^3}$. Notando que es el de una pareja de osciladores armónicos acoplados, paso a coordenadas normales:

$$\begin{aligned}x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\ x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \\ \mathcal{H}_N &= \frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left[C - \frac{2e^2}{R^3} \right] x_s^2 + \\ &\quad + \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left[C + \frac{2e^2}{R^3} \right] x_a^2\end{aligned} \quad (5.3)$$

Por tanto, $\omega_{s,a}^2 = \frac{1}{m} \left(C \mp \frac{2e^2}{R^3} \right)$. Definiendo ω_0 como C/m , y aproximando $\frac{2e^2}{CR^3}$ a cero:

$$\omega_{s,a} = \omega_0 \left(1 \mp \frac{2e^2}{CR^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \omega_0 \left[1 \mp \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) \pm \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \right] \quad (5.4)$$

Aplicemos este resultado clásico a dos osciladores cuánticos. A $T = 0$ se tienen dos osciladores con frecuencias $\frac{1}{2}\hbar\omega_i$. La diferencia de energías Δu si interaccionan es

$$\begin{aligned} u_0 &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0 = \hbar\omega_0 && \text{(No int.)} \\ u'_0 &= \frac{1}{2}\hbar\omega_s + \frac{1}{2}\hbar\omega_a = \hbar\omega_0 - \frac{1}{8}\hbar\omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 && \text{(Interaction)} \\ \Delta u &= \frac{1}{8}\hbar\omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \propto \frac{-1}{R^6} && \text{(Interaction effect)} \end{aligned}$$

De donde deducimos que la interacción entre átomos está gobernada por un exponente de orden seis. Como puede verse, el efecto es puramente cuántico; para $\hbar \rightarrow 0$ no existe esta interacción.

5.2. Cristales moleculares

Son cristales de gases nobles y compuestos orgánicos. Su energía de cohesión es baja ($\sim 0,1\text{eV/át.}$), por lo que hay poca distorsión de la carga. Que las energías de cohesión estén estrechamente relacionadas con la temperatura de fusión hace que éstas sean bastante bajas en este tipo de cristales. Su estructura típica es FCC.

Son aislantes eléctricos (no hay ningún orbital muy solapante entre átomos que posibilite el transporte de electrones, como en neon en la figura 5.2) y suelen ser transparentes en el visible.

Tratemos de calcular la energía del cristal. Sumamos a todos los iones, teniendo en cuenta un potencial tipo Lenard-Jones 12,6 como el de la ecuación LJ 12-6:

$$E_{\text{ion}} = \sum_{j \neq \text{ion}} u(r_{ij}) \quad (5.5)$$

Para el cristal,

$$E_{\text{cristal}} = N E_{\text{ion}} \cdot \frac{1}{2} = 2N\varepsilon \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \dots \quad (5.6)$$

donde se ha utilizado un factor $\frac{1}{2}$ para compensar contar dos veces a los potenciales de los iones. Simplifiquemos diciendo que la interacción sólo ocurre a primeros vecinos (la interacción tiene unos exponentes tan elevados que la corrección es mínima).

Escribiendo $r_{ij} = p_{ij}R$:

$$\dots = 2N\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \sum_{i \neq j} \left[\left(\frac{1}{p_{ij}}\right)^{12} \right] - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \sum_{i \neq j} \left[\left(\frac{1}{p_{ij}}\right)^6 \right] \right) = \\ = 2N\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} S_{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 S_6 \right) \quad (5.7)$$

donde S_6 y S_{12} son dos factores puramente geométricos, que para una FCC valen 12,13 y 14,45.

Con este resultado podemos calcular varios parámetros. Para una FCC:

Distancia de equilibrio Es el mínimo del potencial, así que basta con resolver $\frac{\partial u}{\partial R} = 0$. Se obtiene

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1,09 \quad (5.8)$$

Las correcciones cuánticas, de valor pequeño (1 %) van como $1/m$.

Energía de cohesión Se calcula como

$$E_{\text{cohesion}} = \frac{E(R_0)}{N} = \frac{-S_6^2}{S_{12}} \varepsilon \sim -8,6\varepsilon \quad (5.9)$$

El ajuste con los datos experimentales es genial.

Módulo de compresibilidad El ajuste no es tan bueno como el de los demás parámetros.

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} \frac{S_6^{\frac{5}{2}}}{S_{12}^{\frac{3}{2}}} \sim 75 \frac{\varepsilon}{\sigma^3} \quad (5.10)$$

5.3. Cristales iónicos

El ejemplo típico es el cloruro sódico. El Na ha perdido completamente un e^- y el Cl lo ha ganado. El enlace tiene una fuerza del orden de los 5 eV.

Nos preguntamos por qué tienen tendencia a cristalizar, y si el enlace iónico es energéticamente favorable, a pesar de necesitar ionizar los átomos.

Las energías liberadas y absorbidas al ionizar los átomos del cristal son, para el NaCl,



Por lo que hay que aportar 1.53 eV netos por par para ionizar los átomos.

En el cristal, la energía entre átomos es deducible suponiendo un potencial de tipo Lenard-Jones:

$$u_0 \sim \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R \sim 3} \sim -5.12 \text{ eV} \quad (5.11)$$

muy cercano al experimental, -7.9 eV .

La diferencia de energías al pasar al estado cristalino es, por tanto, $-5.12 - (-1.53) = -3.59 \text{ eV}$, y el estado cristalino es favorable energéticamente.

5.3.1. Energía de Madelung

La principal contribución a la energía del cristal es la interacción coulombiana, siendo la interacción de Van der Waals despreciable (un 2 % del total). Se le denota *energía de Madelung*.

$$u_i = \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pm e^2}{p_{ij} R}}_{\text{Coulomb}} + \underbrace{\sum_{i \neq j} \lambda e^{-r_{ij}/\rho}}_{\text{repulsion}} \quad (5.12)$$

donde el \pm tiene un signo u otro dependiendo de si i, j son dos cargas del mismo signo o del contrario. Viendo que la repulsión a segundos vecinos es despreciable, y denotando al número de vecinos más próximos z ,

$$u_i = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \left[\underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}}_{\alpha} \right] + \lambda z e^{-R/\rho} \quad (5.13)$$

Con α la constante de Madelung, púramente geométrica. Su valor en un cristal FCC es 1.748.

Para N iones, $U = N(-\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + z\lambda e^{-R/\rho})$, de donde podemos calcular R_0 , U_{\min} y B_0 :

$$R_0 \leftarrow \frac{z\lambda}{\rho} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (5.14)$$

$$U_0 = \frac{U(R_0)}{N} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{r_0}{r_0} \right) \quad (5.15)$$

$$(5.16)$$

5.4. Cristales covalentes

Son cristales formados por compuestos de electronegatividades similares. Ejemplos son el silicio y los compuestos orgánicos. Las altas energías de

cohesión que poseen (el diamante, por ejemplo, 7.3 eV por átomo) les otorgan altas temperaturas de fusión.

Suelen ser aislantes eléctricos o semiconductores.

Lo que ahora une a los átomos es un estado bonding. Veamos un ejemplo con un *toy model* del hidrógeno.

5.4.1. H_2 toy model

A $T = 0$ estamos en el estado fundamental. Imaginamos el átomo de H_2 como un pozo cuadrado de potencial, de lado L . Dos átomos de hidrógeno serán equivalentes a dos cajas de lado L , con una onda estacionaria dentro de $\lambda = 2L$ (el estado fundamental). Cada electron tiene su caja, su espín y una energía de valor

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (5.17)$$

Supongamos que esas cajas se aproximan más y más, hasta compartir sus electrones. Se crea una nueva caja de lado $2L$, en la cual los electrones están ambos en el estado fundamental (pueden si tienen distinto spin). La energía de este nuevo estado es:

$$E' = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2L^2)} \quad (5.18)$$

Como $E' < 2E$ el nuevo estado bonding es favorable, como confirman modelos más complejos.

5.5. Enlace metálico

Este enlace posee una alta energía de cohesión (y temperatura de fusión), pero no tanto como el covalente.

Mediante un cálculo semicásico podemos estimar la energía del sólido. Suponemos que el cristal es un conjunto de cargas puntuales (los núcleos) separadas por una distancia R (se supone una estructura HCP para que sean iguales todas las distancias). Los iones puntuales, de carga $Q = Ze$, están rodeados de nubes esféricas de carga $-Ze$ y radio R . La densidad electrónica de esas nubes de carga es $n = \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi R^3}$, y por tanto, contando el núcleo, la carga en función del radio es

$$q(r) = +Ze - n \frac{4}{3}\pi r^3 = Ze \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \quad (5.19)$$

El potencial es, por tanto, $\phi(r) = \frac{q(r)}{4\pi\epsilon_0 r}$. Siendo $dE_p = \phi dq$, se tiene

$$E_p = \iiint_0^R dE_p = \frac{-9z^2 e^2}{40\pi\epsilon_0 R} \quad (5.20)$$

Con lo que obtenemos la energía potencial por átomo. La energía cinética es la de un gas de Fermi ($T \sim 0$), bajo el modelo de nube de electrones:

$$E_c = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{3\hbar^2 (9\pi \frac{Z}{4})^{2/3}}{10mR^2} \quad (5.21)$$

La energía total es la suma de la energía potencial y cinética.

Con estos resultados se obtiene la distancia interatómica, $2R_0 = \frac{4.9a_0}{Z^{4/3}}$ $\underset{z=1}{\sim}$ 2,6, y la energía en R_0 (unos 5 eV por átomo).

El modelo expuesto es incapaz de predecir la estructura del cristal (FCC, BCC ...), y modelos más útiles son muy complicados, al tratarse de un problema de muchos cuerpos y cuánticos.

Parte III

Fonones

6

Dinámica de red

Si permitimos que la red vibre, cambian las propiedades del sólido. El análisis de aislantes es factible al contribuir sólo los iones, pero en los conductores la vibración de la red eléctrica complica en gran medida el análisis.

Analicemos un modelo 1D sencillo, ya que es más intuitivo y no hay física extra en 3D. Sea una cadena lineal monoatómica 1D, con bolas de masa M separadas una distancia a . Contemplo una interacción a primeros vecinos de tipo muelle (con constante C).

La partícula s tiene dos vecinos, $s + 1$ y $s - 1$. Realizamos una aproximación armónica, de manera que

$$F_s = \frac{-\partial V_{tot}}{\partial u_s} = C(u_{s+1} - u_s) - C(u_{s-1} - u_s) = m\ddot{u}_s \quad (6.1)$$

Hipotetizo una solución del tipo $u(s) = u_0 e^{i q s a} e^{-i \omega t}$ ¹. Tras sustituir, obtengo la relación de dispersión:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (6.2)$$

6.1. Análisis de la relación de dispersión

La forma funcional de la relación de dispersión puede verse en la figura 6.1. Es simétrica y periódica, estando todas las ω posibles en la primera zona de Brillouin.

Para longitudes de onda largas ($q \ll 1$) recuperó la aproximación a medio continuo, y la relación de dispersión es lineal:

$$\omega(ql) \sim \sqrt{\frac{C}{M}} aq \propto q \quad (6.3)$$

¹El teorema de Bloch ya nos dice que la solución ha de ser periódica en la red, así que es una buena solución tentativa.

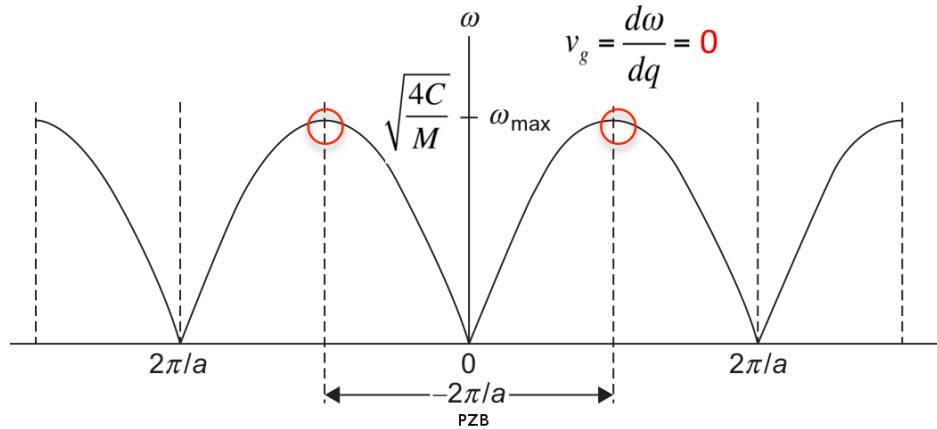


Figura 6.1: Relación de dispersión para la cadena lineal monoatómica. Notar como es periódica fuera de la primera zona de Brillouin.

En los límites de la primera zona de Brillouin ($\pm \frac{\pi}{a}$), la relación de dispersión se aplana y por tanto $v_g = \frac{d\omega}{dq} = 0$.

La máxima longitud de onda posible es $\lambda_{\min} = \frac{2\pi}{q_{\max}} = 2a$.

6.2. Cadena diatómica

Ahora supongamos que la cadena tiene, de forma alternada, dos masas $M_1 > M_2$. Llamamos a a la distancia entre dos masas iguales (la situación es como en la cadena monoatómica pero con una base doble). Siendo C la constante de acoplamiento de todos los “muelles”, y u, v las posiciones de las masas M_1, M_2 :

$$\begin{cases} M_1 \ddot{u}_s &= C[V_s + V_{s-1} - 2u_s] \\ M_2 \ddot{v}_s &= C[u_{s+1} + u_s - 2v_s] \end{cases} \quad (6.4)$$

Volviendo a probar con soluciones de tipo periódico, se obtiene

$$\begin{pmatrix} -\omega^2 M_2 + 2C & -C(1 + e^{-iqa}) \\ -C(1 + e^{iqa}) & -\omega^2 M_1 + 2C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix} = 0 \quad (6.5)$$

Para que haya soluciones, el determinante de la matriz ha de ser nulo. Imponiendo esa condición, se obtienen dos relaciones de dispersión, correspondientes a dos ramas (fig. 6.2):

$$\omega^2 = \frac{C(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 qa} \right] \quad (6.6)$$

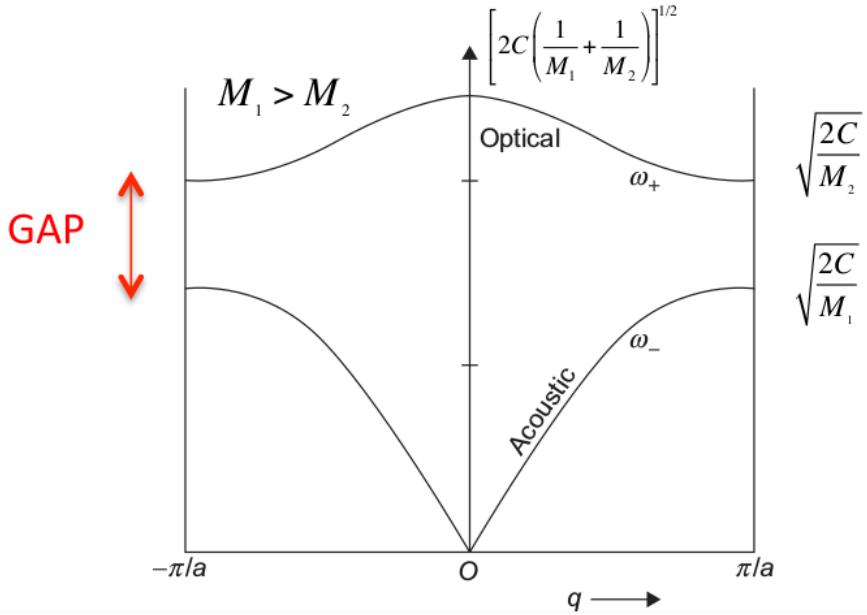


Figura 6.2: Al tener una base con más de un átomo, aparece una nueva rama en la relación de dispersión.

6.3. Caso 3D

En 3D, para una base de r átomos, hay $3r$ ramas; 3 acústicas (2 transversales y una longitudinal) y $3r - 3$ ópticas. Veamos la ecuación que las define.

Sea un átomo α en una celda unidad (fig. 6.3), $\phi = \phi(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})$. Supongo que los posibles desplazamientos son muy pequeños ($\mathbf{u}_{n\alpha}l$) y efectúo un desarrollo en serie de Taylor.

$$\begin{aligned} \phi \sim & \underbrace{\phi(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}_{\text{cohesión}} + \sum_{n,\alpha,i} \left[\frac{\partial \phi}{\partial r_{n,\alpha,i}} \right]_0 u_{n,\alpha,i} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha,i} \sum_{n,\beta,j} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{n,\alpha,i} \partial r_{n,\beta,j}} \right]_0 u_{n,\alpha,i} u_{n,\beta,j} + \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

donde $\alpha, \beta \in \{1, \dots, r\}$ recorren todos los átomos de la celda unidad, $n \in \{1, \dots, N\}$ cada índice de celda en toda la red e $i, j \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$ las 3 coordenadas x,y,z.

El segundo término es nulo, ya que se evalúa en la posición de equilibrio, y nos quedamos en aproximación armónica (orden 2). Esto nos eliminará algunos efectos anharmónicos, como la expansión térmica.

Defino las constantes de acoplamiento $\phi_{n\alpha i}^{m\beta j} = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{n,\alpha,i} \partial r_{n,\beta,j}} \right]_0$. Con esta definición, $\phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j}$ es la fuerza en el átomo α de la celda n en la direc-

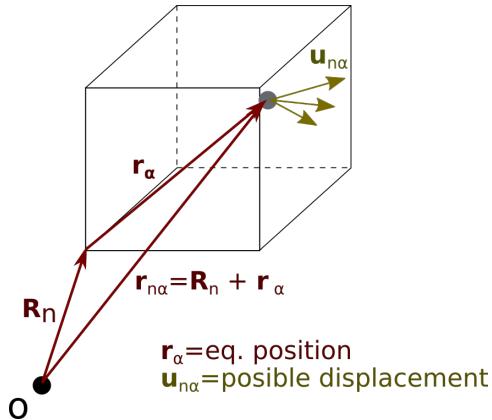


Figura 6.3: Geometría en 3D.

ción del espacio $i \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$ cuando desplace el átomo β de la celda m en la dirección $j \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$ una cantidad u . Poseen algunas características particulares:

- Invariancia translacional: $\phi_{n\alpha i}^{m\beta j} = \phi_{0\alpha i}^{(m-n)\beta j}$
- Son reales
- Son simétricas, $\phi_{n\alpha i}^{m\beta j} = \phi_{m\beta j}^{n\alpha i}$
- $\sum_{m\beta j} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} = 0$

Las ecuaciones del movimiento para el átomo α de la celda n en dirección i son el siguiente sistema de $3Nr$ ecuaciones diferenciales acopladas:

$$M_\alpha \ddot{u}_{n\alpha i} + \sum_{m\beta j} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j} = 0 \quad (6.8)$$

Para resolverlas, utilizo un ansatz:

$$u_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \omega t)} \quad (6.9)$$

Y obtengo

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{m\beta j} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{\beta j}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} = 0 \quad (6.10)$$

Defino la matriz dinámica. No es más que la transformada de Fourier de las constantes de acoplamiento, o la matriz de éstas en el espacio recíproco.

$$\begin{aligned} D_{\alpha i}^{\beta j} &= \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{m\beta j} \phi_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_p \phi_{0\alpha i}^{p\beta j} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_p)} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Posee ciertas propiedades, que nos dan información sobre las ω :

- Si las ϕ son reales, la matriz es hermítica. Por tanto, las ω^2 son reales.
- Es periódica ante desplazamientos en la red recíproca, $\tilde{D}(\mathbf{q}) = \tilde{D}(\mathbf{q} + \mathbf{G})$. Esto implica que ω también.
- Es invariante bajo inversión temporal. Si cambiamos de t a $-t$, cambiamos de q a $-q$, y tenemos que $\tilde{D}(\mathbf{q}) = \tilde{D}(-\mathbf{q})$, y por tanto $\omega(\mathbf{q}) = \omega(-\mathbf{q})$.

Con ella, el sistema se puede expresar de manera más compacta como

$$\boxed{-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j} u_{\beta j} = 0} \quad (6.12)$$

Se puede llegar a una ecuación de autovalores en poniendo la ecuación como $\sum_{\beta j} [D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha i}^{\beta j}] u_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0$:

$$|\tilde{D}(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbb{I}| = 0 \quad (6.13)$$

Esta ecuación de autovalores para la matriz dinámica nos da $3r$ soluciones; 3 son ramas acústicas y $3n - 3$ ópticas.

6.4. Modelo cuántico

6.4.1. Cadena lineal monoatómica

Definimos el hamiltoniano del sistema:

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} C \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (6.14)$$

Como estamos bajo el modelo de la física cuántica u y p son operadores, y $[u_n, p_{n'}] = i\hbar\delta_n^{n'}$. Para resolver el sistema tomamos los siguientes pasos:

- Pasamos a coordenadas normales los operadores, trabajamos en el espacio de las \mathbf{q} de los fonones.
- Hacemos las cuentas.
- Definimos los operadores de creación y destrucción.

Definimos los operadores de coordenadas normales Q y P :

$$\begin{cases} Q_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna} \\ P_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n p_n e^{iqna} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q_q e^{iqna} \\ p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q P_q e^{-iqna} \end{cases} \quad (6.15)$$

Estos operadores satisfacen la relación de conmutación, y son operadores de posición y momento:

$$[Q_q, P_{q'}] = \frac{1}{N} \underbrace{\sum_{n,n'} [u_n, p_{n'}]}_{=0+0+\dots+1+0+\dots+0} e^{-iqna} e^{iqn'a} = \frac{1}{N} i\hbar 1 \sum_n e^{i(q-q')na} = i\hbar \delta_q^{q'} \quad (6.16)$$

Notar que la última suma resulta $N\delta_q^{q'}$ por ser una suma de red (ver apéndice A). Bastaría cualquier vector de la red recíproca, pero $\mathbf{G} = 0$ es el único en primera zona de Brillouin.

Valores permitidos de q

Supongamos una cadena finita, esto nos introducirá una restricción en q que no existía en el caso previamente considerado. Impongamos unas condiciones de contorno, la cual no será determinante en tamaños grandes. En este caso utilizaremos condiciones periódicas:

$$u_n = u_{n+N} \rightarrow e^{iqNa} = 1 \rightarrow q = \boxed{\frac{2\pi n}{Na}} \quad (6.17)$$

Tenemos por tanto un espectro finito y discreto para q . No es infinito, ya que nos restringimos a primera zona de Brillouin:

$$q_{\max} = \frac{\pi}{a} \rightarrow n_{\max} = \frac{N}{a} \quad (6.18)$$

Por tanto, $q \in [\frac{-\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ y $n \in [\frac{-N}{2}, \frac{N}{2}]$.

Sustitución en \mathcal{H}

Sustituimos en \mathcal{H} los operadores Q y P . Aparecen algunas sumas de red, que crean deltas de Dirac.

$$\begin{aligned} \sum_n \frac{p^2}{2M} &= \frac{1}{2M} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,q'} p_q p'_q \sum_n e^{-i(q-q')na} = \\ &= \frac{1}{2M} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,q'} p_q p'_q (N\delta_q^{-q'}) = \frac{1}{2M} \sum_{q,q'} p_q p_{-q} \end{aligned} \quad (6.19)$$

De manera análoga,

$$\frac{1}{2} C \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 = \dots = \frac{1}{2} C \sum_q Q_q Q_{-q} (e^{iqn} - 1)(e^{-iqn} - 1) = \dots \quad (6.20)$$

Como $(e^{iqn} - 1)(e^{-iqn} - 1) = 2(1 - \cos qa) = \frac{M\omega^2(q)}{C}$, concluimos

$$\dots = \frac{M}{2} \sum_q Q_q Q_{-q} \omega^2(q) \quad (6.21)$$

En coordenadas normales, nos queda una \mathcal{H} desacoplada:

$$\boxed{\mathcal{H}_{\text{norm}} = \sum_q \left[\frac{1}{2M} P_q P_{-q} + \frac{1}{2} M \omega^2(q) Q_q Q_{-q} \right]} \quad (6.22)$$

Operadores de creación y destrucción

Su definición es similar a la del oscilador armónico:

$$Q_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega(q)}} (a_q + a_{-q}^\dagger) \quad (6.23)$$

$$P_q = \frac{i\hbar}{2} \sqrt{\frac{2M\omega(q)}{\hbar}} (a_q^\dagger - a_q) \quad (6.24)$$

Despejando los operadores explícitamente:

$$a_q = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} Q_q + \frac{i}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} P_{-q} \quad (6.25)$$

$$a_q^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} Q_{-q} - \frac{i}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} P_q \quad (6.26)$$

Recordar que no son hermíticos, pero aa^\dagger sí. Su commutador es $[a_q, a_{q'}^\dagger] = \delta_q^{q'}$.

Resolución del hamiltoniano

Con los nuevos operadores, se obtiene el hamiltoniano como

$$\mathcal{H}_{\text{norm}} = \dots = \sum_q \hbar\omega(q) \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right) \quad (6.27)$$

Es el hamiltoniano de una suma de osciladores armónicos unidimensionales, cada uno con frecuencia $\omega(q)$.

Al cuantos de vibración $\hbar\omega(q)$ lo llamamos *fonón*. Cada fonón viene indexado por q así que se define de manera natural $\hbar q$ como el *cuasimomento* del fonón. No se denota momento ya que los fonones son *cuasipartículas*, no partículas “reales”. Al interaccionar con fotones, electrones, etc. se comporta como si tuviera dicho momento.

Demostremos en segunda cuantización que su momento real es nulo. Sea P_{total} el operador momento total de la excitación colectiva del sólido:

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= \sum_q P_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \sum_q P_q e^{-iqna} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \sum_q e^{-iqna} \frac{i\hbar}{2} \sqrt{\frac{2M\omega(q)}{\hbar}} (a_q^\dagger - a_{-q}) \quad (6.28) \\ \langle P_{\text{total}} \rangle &\propto \langle n_q | a_q^\dagger - a_{-q} | n_q \rangle = 0 \end{aligned}$$

6.5. Técnicas experimentales

Las energías toman valores desde el meV hasta los 100 meV. La sonda por excelencia, para scattering inelástico, son los neutrones térmicos, pero hay más variedad:

Rayos X Su energía ronda los 10 keV, con anchura típico de ~ 1 eV. Al tener los fonones energías del orden del meV, tengo que resolver con precisiones de $\frac{10 \text{ meV}}{10 \text{ keV}} = 10^{-6}$. Hay que monocromatizar muchísimo, y el cristal ha de ser muy bueno, ya que $\Delta\lambda \propto \Delta d$.

Es posible utilizarlos sólo si se posee un sincrotrón.

Luz visible No puede hacer gran cosa como sonda ya que de $\lambda \sim 6000 \text{ \AA}$ obtenemos $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Como la primera zona de Brillouin es de aproximadamente 1 \AA^{-1} sólo podemos escanear una parte muy pequeña (su origen, en que $q \sim 0$).

En las ramas ópticas a este scattering se le llama *scattering Raman*, en las acústicas *scattering Brillouin*. Son técnicas muy complicadas experimentalmente.

Infrarrojos Ocurre lo mismo que con la luz visible, pero la absorción es al menos muy buena por parte de la muestra.

Una vez decidida la sonda, hay que realizar el experimento de scattering. Su amplitud vendrá gobernada por la siguiente ecuación (similar a la ecuación 4.14, en que se halla la función de Born, básicamente la amplitud de la onda dispersada):

$$A \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} \iiint_{\text{cell}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \propto \dots \quad (6.29)$$

Recordar que utilizamos k para fotones y q para fonones. Por sencillez, $r = 1$. Se excita un fonón con \mathbf{q} y $\omega(\mathbf{q})$:

$$\mathbf{x} = \mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_0 e^{\pm i(\mathbf{q}\mathbf{R} - \omega t)} \quad (6.30)$$

Utilizando un análisis similar al de la sección 4.2.4 podemos transformar la integral en una exponencial, salvo por el factor de forma que absorbemos en el prefactor de resolución experimental etc. Obtenemos:

$$\begin{aligned} \dots &\propto e^{-\omega_0 t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} \underbrace{e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{u}}}_{\sim 1 - i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{u}} = \\ &= \underbrace{e^{-i\omega_0 t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}}}_{\text{elastic part}} + \underbrace{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})e^{-i\omega_0 t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} \cdot \mathbf{u}_0 e^{\pm i(\mathbf{q}\mathbf{R} - \omega t)}}_{\text{inelastic part}} \end{aligned} \quad (6.31)$$

Analicemos la parte inelástica:

$$\begin{aligned} A_{\text{inelastic}} &= -i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{u}_0 e^{-i\omega_0 t} e^{\mp i\omega t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{R}} = \\ &= -i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{u}_0 \exp(-i\underbrace{(\omega_0 \pm \omega)}_{\omega_f} t) \sum_{\mathbf{R}} e^{-i[(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mp \mathbf{q}]\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (6.32)$$

El proceso es similar a una colisión clásica (fig. 6.4), tenemos una ley de conservación de la energía y otra de conservación del momento:

- La ley de conservación de la energía es simplemente $\hbar\omega_f = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega$.
- La suma de red me da una condición extra para no anularse, que será nuestra conservación del “momento”:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i[(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mp \mathbf{q}]\mathbf{R}} = \delta_{(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mp \mathbf{q}}^{\mathbf{G}} \rightarrow \mathbf{k}' - \mathbf{k} \mp \mathbf{q} = \mathbf{G} \quad (6.33)$$

Por tanto $\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k} \mp \hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{G}$.

Si el signo de $\omega_0 \pm \omega$ se toma positivo, se tiene $\omega_f = \omega_0 + \omega$, la absorción de un fonón. Se denota *proceso anti-Stokes*. Las leyes quedan como

- $\hbar\omega_f = \hbar\omega_0 + \hbar\omega(q)$
- $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G}$

Si el signo de $\omega_0 \pm \omega$ se toma negativo, se tiene $\omega_f = \omega_0 - \omega(q)$, la absorción de un fonón. Se denota *proceso Stokes*. Las leyes quedan como

- $\hbar\omega_f = \hbar\omega_0 - \hbar\omega(q)$
- $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G}$

Los procesos con $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ se denominan procesos normales o procesos N, si $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ se denominan procesos *Umklapp* o procesos U.

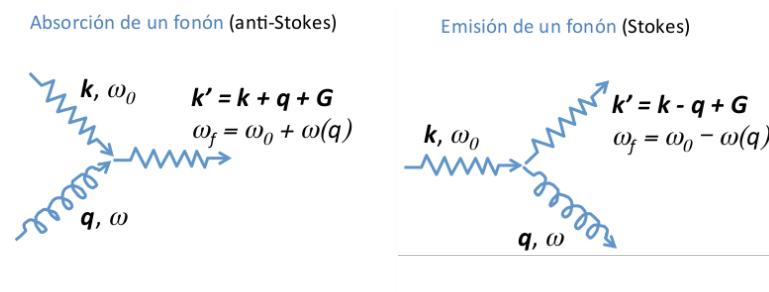


Figura 6.4: Procesos de emisión y absorción de fonones (\rightsquigarrow) por fotones (\rightsquigarrow).

7

Propiedades térmicas de la red

Comenzamos el análisis por el caso de una cadena lineal, para luego pasar al caso 3D. La cadena es finita (con N partículas). Es absolutamente imprescindible poner condiciones de contorno, pero su elección sólo se notará en cadenas cortas, siendo irrelevante para N grande.

Utilicemos condiciones de contorno periódicas (Born-Von Karman). Como ya vimos implican que $e^{iqNa} = 1$, y por tanto $q = \frac{2\pi n}{Na}$. Que $q \in \text{PZB}$ implica que $q \cdot a \in [-\pi, \pi]$ y por tanto $n \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right]$. La densidad de estados en q es

$$D(q) = \frac{dN}{dq} \sim \frac{\Delta N = 1}{\Delta q} = \frac{1}{2\pi/Na} = \frac{Na}{2\pi} \quad (7.1)$$

Para ω , conocido que $\omega(q) = \omega_{\max} |\sin \frac{qa}{2}|$, tenemos

$$\begin{aligned} D(\omega) &= \frac{dN}{d\omega} = 2 \frac{dN}{dq} \frac{1}{\frac{d\omega}{dq}} = \\ &= 2 \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{v_g} = \dots = \frac{a}{2} (\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{1/2} = \\ &= \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Con v_g calculado por magia negra¹. El 2 surge al contemplar que existen dos q distintas en cada ω , ya que q y $-q$ dan la misma ω .

La densidad de estados en función de ω diverge cuando la velocidad de grupo es nula, en primera zona de Brillouin. Para ω nulo converge a un valor constante $\frac{2N}{\pi\omega_{\max}}$.

¹Si escribes $\frac{d\omega(q)}{dq} = \frac{a}{2}(\omega_{\max}^2 - \omega^2)$ con $\omega(q) = \omega_{\max} |\sin(qa/2)|$ sale.

En 3D, la densidad de estados resulta

$$\begin{aligned} D(q) &= \frac{1}{\Delta q} = \frac{1}{\Delta q_1 + \Delta q_2 + \Delta q_3} = \frac{1}{\frac{2\pi}{N_1 a_1} + \frac{2\pi}{N_2 a_2} + \frac{2\pi}{N_3 a_3}} = \\ &= \frac{(N_1 N_2 N_3)(a_1 a_2 a_3)}{8\pi^3} = \frac{(N_{\text{cells}})(\Omega)}{8\pi^3} = \frac{V_{\text{cristal}}}{8\pi^3} = \text{cte.} \end{aligned} \quad (7.3)$$

El resultado era previsible, ya que $D(q) = \frac{\text{Number of } q\text{'s}}{\Omega_q^{\text{PZB}}} = \frac{N}{(2\pi)^3/\Omega} = \frac{N\Omega}{8\pi^3} = \frac{V_{\text{cristal}}}{8\pi^3}$.

Una vez conocida la densidad de estados, podemos convertir las sumas sobre las \mathbf{q} en integrales, quedando estas como

$$\sum_{\mathbf{q} \in \text{PZB}} f = \int D(\mathbf{q}) f d\mathbf{q} = \frac{V}{8\pi^3} \int f d\mathbf{q} \quad (7.4)$$

Si tenemos una función de ω en lugar de \mathbf{q} , se necesita la $D(\omega)$ tridimensional. Para hallarla, imaginamos en el espacio de las \mathbf{q} las superficies $\omega = \text{cte.}$ y $\omega + d\omega = \text{cte.}$ (fig. 7.1).

El volumen entre ambas superficies es el número de modos entre ω y $\omega + d\omega$, $D(\omega)d\omega$, y será:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{8\pi^3} \iint_{\partial S_\omega} \underbrace{dS_\omega dq_\perp}_{\mathbf{q}} = \dots \quad (7.5)$$

Como $d\omega = |\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|dq_\perp$, obtenemos al despejar para dq_\perp :

$$\dots = \frac{V}{8\pi^3} \iint_{\partial S_\omega} dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|} \quad (7.6)$$

Por tanto, identificando $\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})$ con la velocidad de grupo,

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{8\pi^3} d\omega \iint_{\partial S_\omega} \frac{dS_\omega}{v_g} \quad (7.7)$$

Notar como la densidad de estados en ω diverge cuando la velocidad de grupo se anula (en el caso 1D ocurría en la frontera con la primera zona de Brillouin). A estos picos se les denota *singularidades de Van Hove*.

El resultado hallado con el análisis de las superficies $\omega = \text{cte.}$ es general y vale para otros casos, como los electrones.

7.1. Calor específico de la red

El calor específico a volumen constante será

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (7.8)$$

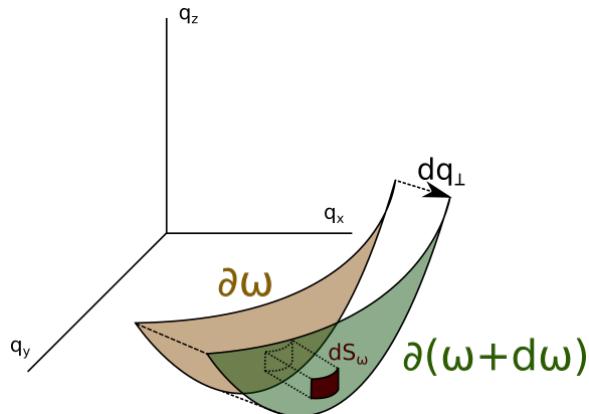


Figura 7.1: Se muestra un corte de la zona entre las superficies $\omega = \text{cte}$. y $\omega + d\omega = \text{cte}$.

Se puede relacionar con el calor específico a presión constante con la relación experimental $c_p - c_v = 9\alpha^2 BV^2 T$, donde α es el coeficiente de dilatación térmica y B el módulo de compresibilidad. En aproximación armónica, como se demostrará a continuación, $\alpha = 0$ y $c_v = c_p$.

Para los fonones se tiene que $E = \sum_{q,\lambda} (n_{q,\lambda} + 1/2)\hbar\omega_\lambda(q)$, donde λ son las distintas ramas de fonones. Por tanto, en el sólido,

$$U = \langle E \rangle + U_{\text{eq}} = \sum_{q,\lambda} (\langle n_{q,\lambda} \rangle + 1/2)\hbar\omega_\lambda(q) + U_{\text{eq}} \quad (7.9)$$

Al ser bosones siguen una distribución de Bose-Einstein con $\mu = 0$, luego $\langle n_{q,\lambda} \rangle = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_\lambda(q)}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ y por tanto el calor específico es (a volumen constante):

$$c_{\text{phonons}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \dots = k_B \sum_{q,\lambda} x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T} \quad (7.10)$$

Si conozco las $\omega_{q,\lambda}$ puedo resolver c_{ph} numéricamente. Cuando $k_B T \gg \hbar\omega_{q,\lambda}$ la expresión se reduce a la ley de Dulong-Petit, y resulta

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_{\text{ph}} = \dots = k_B N 3r = \text{cte.} \quad (7.11)$$

o $3R \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Recordar que r son los átomos en la celda unidad.

La forma funcional no es clara, pero con modelos adecuados para $D(\omega)$ (Debye, Einstein) podemos convertir la suma en integral utilizando la mecánica estadística.

7.1.1. Modelo de Einstein

Se tiene $\omega_\lambda(q) \equiv \omega_E$, y una densidad de estados cuya distribución es una delta de Dirac:

$$D(\omega) = 3Nr\delta(\omega - \omega_E) \quad (7.12)$$

El calor específico es, por tanto (sólo queda un término en el sumatorio):

$$c_{\text{phonons}} = k_B 3Nr \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (7.13)$$

A temperaturas bajas $c_{\text{ph}} \rightarrow 0$ y a temperaturas altas se recupera el resultado de la ley de Dulong-Petit (fig. 7.2). Notar que tiende a cero de forma exponencial, no con T^3 como debiera.

El modelo de Einstein funciona bien con las ramas ópticas porque su $\omega_\lambda(q) \sim \text{cte}$. Con las acústicas no es muy exacto. Escribiéndolo sólo para las ramas ópticas se obtiene:

$$c_{\text{ph}}^{\text{opt}} = k_B 3NR(r-1)F_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \quad (7.14)$$

donde $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ es la *temperatura de Einstein* y $F_E(x) = x^2 \frac{e^x}{(e^x-1)^2}$ es la *función de Einstein*.

Para aproximar correctamente las ramas acústicas utilizamos el modelo de Debye.

7.1.2. Modelo de Debye

Suponemos que $\omega = vq$, y por tanto

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{V}{8\pi^3}d\omega \iint_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{v_g = v = \text{cte.}} = \frac{V}{8\pi^3}d\omega \frac{1}{v} \underbrace{[4\pi q^2]}_{\iint dS_\omega} = \\ &= \frac{V}{8\pi^3 v}d\omega 4\pi \left(\frac{\omega}{v} \right)^2 = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \end{aligned} \quad (7.15)$$

El problema con la expresión obtenida es que hay infinitos estados. Lo solucionamos introduciendo a mano una frecuencia de corte ω_D , y ajustándola para que $\int_0^{\omega_D} d\omega = n_{\text{states}}$. Se suele definir una única frecuencia de corte para todas las ramas:

$$\int_0^{\omega_D} [D_L(\omega) + D_T(\omega)]d\omega = 3N \rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2 v_{\text{av}}^3 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.16)$$

donde D_L, D_T son las densidades de estados para el modo longitudinal y los dos modos transversales. v_{av} se define como

$$\frac{3}{v_{\text{av}}^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \quad (7.17)$$

Ahora estamos en condiciones de escribir la energía como integral:

$$U = \sum_{q,\lambda} \frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{e^{\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1} = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{e^{\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1} D(\omega)d\omega \quad (7.18)$$

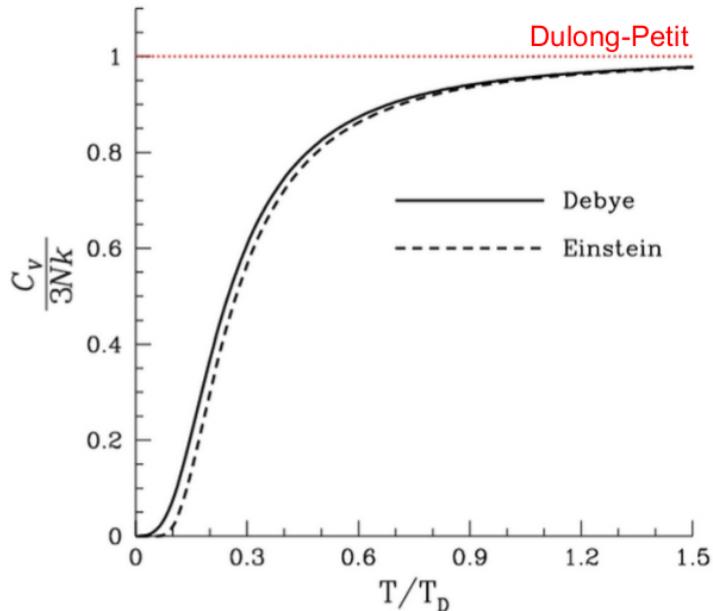


Figura 7.2: Comparativa de la forma funcional de c_{ph} con las estadísticas de Einstein y Debye. Notar la discrepancia en el orden de la convergencia a cero.

donde $D(\omega)d\omega = D_L(\omega) + D_T(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_{av}^3} \omega^2 d\omega$. La energía queda, por tanto,

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (7.19)$$

con $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ y $\theta = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar v_{av}}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$. El calor específico es por tanto

$$c_{ph}^{\text{acoustic}} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7.20)$$

A altas temperaturas se recupera la ley de Dulong-Petit, y a bajas convergemos a cero con T^3 , como se espera. En la figura 7.2 puede verse la forma funcional.

7.2. Dilatación térmica

La dilatación térmica es un efecto puramente anharmónico, como veremos a continuación.

Sea el potencial de interacción del sólido $U(x) = \text{cte.} + cx^2 - gx^3 - fx^4 - \dots$, con $c, f, g > 0$.

7.2.1. Estadística clásica

La posición media es ($\beta = (k_B T)^{-1}$):

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}} dx x e^{-\beta U(x)}}{\mathcal{Z} = \int_{\mathbb{R}} dx e^{-\beta U(x)}} = \dots \quad (7.21)$$

Si nos quedamos en tercer orden de aproximación,

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\mathbb{R}} dx e^{-\beta cx^2} e^{\beta(gx^3 + fx^4)} \sim \\ &\stackrel{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\mathbb{R}} dx x e^{-\beta cx^2} (1 + \beta gx^3 + fx^4) \stackrel{\sim 0}{=} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \beta g \int_{\mathbb{R}} dx x^4 e^{-\beta cx^2} = \frac{3g}{4c^2} k_B T \end{aligned} \quad (7.22)$$

Por tanto α es

$$\alpha = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial T} \right)_P = \frac{3gk_B}{4ac^2} = \text{cte.} \quad (7.23)$$

Notar que la aproximación armónica ($g = 0$) resulta en $\alpha = 0$. Experimentalmente existen ciertas discrepancias; $\alpha = \alpha(T)$ y α puede ser negativa.

Las carencias del modelo se pueden solucionar mediante la aplicación de la mecánica cuántica².

7.2.2. Modelo cuántico (Teoría de Grüneisen)

Conocemos que

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7.24)$$

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (7.25)$$

donde el 3 en α proviene de considerar un medio isótropo o cúbico. Ambas expresiones se relacionan mediante $\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Escribimos la energía libre de Helmholtz:

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = \sum_{q,\lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_\lambda(q) + \sum_{q,\lambda} k_B T \log \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_\lambda(q)} \right) \quad (7.26)$$

y con ella la presión, notando que la dependencia con el volumen está en ω :

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \sum_{q,\lambda} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_\lambda(q)) - \sum_{q,\lambda} k_B T \frac{\beta \frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_\lambda(q))}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_\lambda(q)}} \\ &= - \sum_{q,\lambda} \left(\langle n_{q,\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \right) \frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_\lambda(q)) \end{aligned} \quad (7.27)$$

²Cómo no.

Para el último paso, se ha identificado $(1 - \exp(1 - \beta\hbar\omega_\lambda))^{-1}$ como la función de distribución. Por último, calculamos la derivada de la presión con la temperatura:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \sum_{q,\lambda} \frac{\partial \langle n_{q,\lambda} \rangle}{\partial T} \frac{\partial}{\partial V} (\hbar\omega_\lambda(q)) \quad (7.28)$$

y por tanto, recordando que $\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$,

$$-\sum_{q,\lambda} \frac{\partial \langle n_{q,\lambda} \rangle}{\partial T} \frac{\partial}{\partial V} (\hbar\omega_\lambda(q)) = 3B\alpha \quad (7.29)$$

Si recordamos las ecuaciones 7.9 y 7.10, tenemos que el calor específico por rama es $c_{\text{ph}}^{\lambda(q)} = \frac{1}{V} \hbar\omega_\lambda(q) \frac{\partial \langle n_{q,\lambda} \rangle}{\partial T}$, y definiendo el parámetro $-\gamma_{q,\lambda}$ como $\frac{V}{\omega_\lambda(q)} \frac{\partial}{\partial V} \omega_\lambda(q) = -\frac{\partial}{\partial V} \log \omega_\lambda(q)$ se tiene

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{q,\lambda} c_{\text{ph}}^{\lambda(q)} \gamma_{q,\lambda} \quad (7.30)$$

Definimos el *parámetro de Grüneisen* como

$$\gamma = \frac{\sum_{q,\lambda} c_{\text{ph}}^{\lambda(q)} \gamma_{q,\lambda}}{c_{\text{ph}}} \quad (7.31)$$

con valor aproximado entre 1 y 2. El coeficiente de expansión térmica queda como

$$\alpha(T) = \frac{\gamma c_{\text{ph}}}{3B} \quad (7.32)$$

A pesar de que todos los términos dependen de la temperatura la mayor dependencia está en c_{ph} , ya que $B \sim \text{cte.}$ y γ oscila entre 1 y 2.

7.3. Conductividad térmica

La ley de Fourier (1807) dicta

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad (7.33)$$

donde κ es la *conductividad térmica*. Calculémosla para un aislante eléctrico; en él solo habrá dinámica de red.

7.3.1. Teoría cinética elemental

Identificamos a los fonones como los portadores de calor en el sólido, crean la *corriente térmica*. Se descarta que los portadores sean los electrones por estar considerando un aislante.

Los fonones poseerán un recorrido libre medio Λ , limitado por factores intrínsecos (las colisiones entre fonones, efecto anharmónico) y extrínsecos:

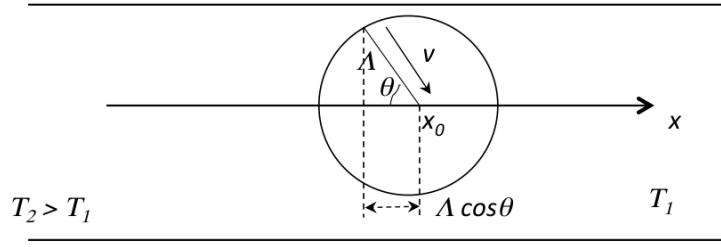


Figura 7.3: Dispersión de los fonones en una corriente térmica.

- Límites geométricos, dados por las dimensiones del cristal.
- Dispersión de fonones por defectos en el cristal.
- Dispersión por impurezas.

La corriente térmica depende de Λ (figura 7.3) a través de la energía de los fonones:

$$\mathbf{J}_Q \cdot \hat{x} = \underbrace{\langle v_x \rangle_{V_{\text{ph}}} \cdot \underbrace{u(x_0 - \Lambda \cos \theta)}_{\text{volume unit energy of ph.}}}_{\dots} \quad (7.34)$$

donde el subíndice θ indica un promediado a todos los ángulos y $v_x = v \cos \theta$. Integrando a todo el ángulo sólido ($d\Omega = d\theta \sin \theta d\phi$):

$$\begin{aligned} \dots &= \int_0^\pi [v \cos \theta][u(x_0 - \Lambda \cos \theta)] \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} = \\ &= \frac{v}{2} \int_0^\pi \underbrace{\left[u(x_0) - \Lambda \cos \theta \frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x_0}}_{u(x_0 - \Lambda \cos \theta)} \cos \theta \sin \theta d\theta = \\ &= \frac{u(x_0)v}{2} \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta - \frac{1}{2} \Lambda v \frac{\partial u}{\partial x} \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}_{2/3} = \\ &= -\frac{1}{3} \Lambda v \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{3} \Lambda v c_v \frac{\partial T}{\partial x} = -\kappa \nabla T \end{aligned} \quad (7.35)$$

Por tanto, $\kappa = \Lambda c_v v / 3$. En función del tiempo de relajación τ , donde $\Lambda = v\tau$, se tiene

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v \quad (7.36)$$

7.4. Ecuación de fonones de Boltzmann

La corriente tiene unidades de energía por velocidad, así que de manera genérica:

$$\mathbf{J}_Q = \sum_{\mathbf{q}} \langle n(\mathbf{q}) \rangle \hbar \omega(\mathbf{q}) \mathbf{v}(\mathbf{q}) \quad (7.37)$$

Trabajando en 1D para eliminar vectores, $j_q = \sum_{\mathbf{q}} \langle n(\mathbf{q}) \rangle \hbar \omega(\mathbf{q}) v_x(\mathbf{q})$. Es tentativo usar una función de distribución de Bose-Einstein, pero no estoy en equilibrio (existe un gradiente de temperatura).

En equilibrio, $\langle n(q) \rangle = \langle n(-q) \rangle$, y como $\omega(q) = \omega(-q)$ y $v(q) = -v(-q)$ se tiene que $j_q^{\text{eq}} = 0$ al sumar todas las q y $-q$. Introducimos una corrección de no-equilibrio a la función de distribución, de forma que $\langle n = q \rangle = \langle n_0(q) \rangle + \langle n_1(q) \rangle$ con $\langle n_0 \rangle$ la función de distribución de equilibrio (Bose-Einstein). Por tanto:

$$j_q = \sum_{\mathbf{q}} [\langle n_{\mathbf{q}} \rangle_0 + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle_1] \hbar \omega_{\mathbf{q}} v_{x,\mathbf{q}} = j_q^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{q}} \rangle_1 \hbar \omega_{\mathbf{q}} v_{x,\mathbf{q}} \quad (7.38)$$

El problema ahora es aproximar $\langle n_{\mathbf{q}} \rangle_1$. Comienzo por notar que estamos en un proceso estacionario y la variación temporal de $\langle n \rangle$ es nula:

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{diffusion}} + \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{decay}} = 0 \quad (7.39)$$

Evaluamos el término de difusión:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{diff}} &\sim \frac{\langle n(x - v_x \Delta t) \rangle - \langle n(x) \rangle}{\Delta t} \sim \frac{\langle n(x) \rangle - v_x \Delta t \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} - \langle n(x) \rangle}{\Delta t} \sim \\ &= -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \sim -v_x \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned} \quad (7.40)$$

Para el término de decaimiento, suponemos una vuelta al equilibrio exponencial:

$$\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{decay}} \sim \frac{-\langle n \rangle - \langle n \rangle_0}{\tau} \quad (7.41)$$

Volviendo a la ecuación 7.39, obtengo:

$$v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle_0}{\tau} = 0 \quad (7.42)$$

Comienzo por linealizar la ecuación, $\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} \sim \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial x}$. Nos queda una ecuación lineal, con el término que nos interesa ($\langle n \rangle - \langle n \rangle_0$) ya despejado, $\langle n \rangle - \langle n \rangle_0 = -v_x \tau \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$. Por tanto, volviendo a la corriente térmica, obtenemos

$$j_q = \sum_q \tau \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \hbar \omega v_x^2 \quad (7.43)$$

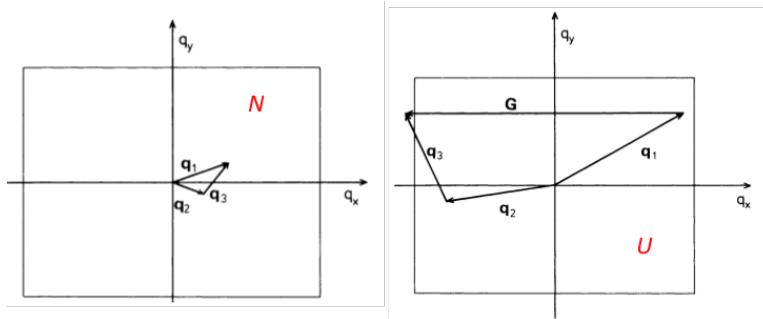


Figura 7.4: Los fonones de procesos U pueden ir en dirección contraria al incidente con el soporte de \mathbf{G} .

Si el sólido es isótropo o cúbico, $v_x^2 = v^2/3$ y $j_x = -\frac{1}{3}v^2\frac{\partial T}{\partial x}\tau \sum_q \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial T} \hbar\omega = -\frac{1}{3}v^2\tau c_v \frac{\partial T}{\partial x}$, recuperándose la antigua aproximación $\kappa = \frac{-1}{3}v^2\tau c_v$

7.5. Interacción fonón-fonón

Es un fenómeno anharmónico en que aparecen procesos a 3 fonones, en que un fonón crea dos o un par se aniquila creando uno. Si uso una aproximación a mayor orden del hamiltoniano, aparecen procesos a cuatro fonones, cinco...

De manera similar a la cuantización de la aproximación armónica, se obtiene $\hbar\omega_i = \hbar\omega_f$ y $\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_f + \mathbf{G}$, con \mathbf{G} nula en procesos umklapp.

La densidad de corriente del gas de fonones será

$$\mathbf{J}_{ph} = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} \hbar \mathbf{q} \quad (7.44)$$

Imaginemos un proceso a tres fonones, en que el fonón 1 se descompone en los fonones 2 y 3, de forma que $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$. La densidad de corriente si añadimos estos procesos queda como

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'_{ph} &= \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} n_{\mathbf{q}} \hbar \mathbf{q} + (n_1 - 1) \hbar \mathbf{q}_1 + (n_1 + 2) \hbar \mathbf{q}_2 + (n_3 + 1) \hbar \mathbf{q}_3 \\ &= \mathbf{J}_{ph} + \hbar(-\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \end{aligned} \quad (7.45)$$

Para procesos N resulta igual a \mathbf{J}_{ph} ya que $q_1 = q_2 + q_3$, y por tanto su influencia es nula en la corriente. Esto puede entenderse de manera gráfica pensando en como los fonones de procesos N están limitados a ir en la dirección del original y los de procesos U pueden ir en dirección contraria gracias al vector extra \mathbf{G} (figura 7.4). Los que van en dirección contraria son los que colaboran en la corriente de fonones, haciendo que la conductividad térmica no diverja (figura 7.5).

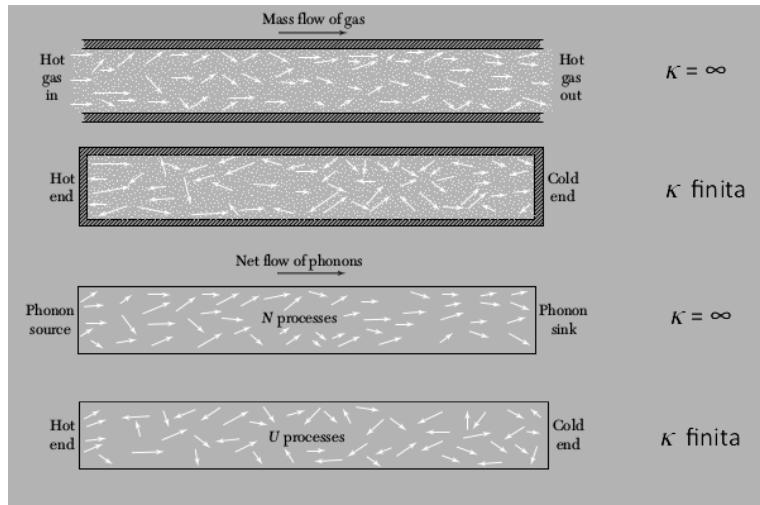


Figura 7.5: La conductividad térmica sólo se ve afectada por los procesos U . En la analogía de la imagen, se muestra como al igual que en los tubos cerrados las paredes generan flujo en dirección contraria y limitan la corriente térmica, los fonones de procesos U cumplen dicho papel en un sólido.

7.6. Dependencia térmica de κ

Recordamos que $\kappa(T) = \frac{1}{3}v^2\tau c_v$. En la figura B.2 del apéndice³ puede verse la forma funcional aproximada.

Altas temperaturas Para $T \gg \theta_D$ tenemos un calor específico constante, dado por la ley de Dulong-Petit. La función de distribución es

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} \frac{1}{\beta\hbar\omega(q)} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (7.46)$$

Como $\tau(T) \propto \langle n_q \rangle^{-1}$ (ya que nos importan sólo las colisiones fonón-fonón), tenemos que $\kappa(T) \propto T^{-1}$.

Bajas temperaturas A temperaturas muy bajas desaparecen muchos fonones y la τ divergería si no fuera por contribuciones como la geometría, que la llevan a un valor constante. Obtenemos:

$$\kappa \propto c_v \tau \propto T^3 \cdot \text{cte.} \propto T^3 \quad (7.47)$$

³En el apéndice B se analiza con más detalle la dependencia térmica.

Parte IV

Electrones, transporte electrónico

8

Modelo de Drude

A lo largo del bloque se estudiarán diversos modelos. Comenzamos con el modelo de Drude y el de Sommerfield, que suponen

- Electrones libres (no hay interacción con el potencial de la red).
- No hay interacción electrón-electrón.

Modelos más complicados, como los electrones Bloch, liberan la primera restricción. Prescindir de la segunda excede gratamente el nivel de este curso.

El modelo de Drude fue formulado por P. Drude en el año 1900, cuatro años después del descubrimiento del electrón por J. J. Thompson. La base es la teoría cinética clásica.

Estimamos la densidad electrónica y con ella el radio “efectivo” de los electrones:

$$\underbrace{n}_{\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}} \sim \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_s^3} \rightarrow r_s \sim 2,5a_0 \quad (8.1)$$

Utilizo varias hipótesis:

- Los electrones son libres y no interactúan entre ellos. La aproximación más restrictiva es la primera (no interacción con la red).
- . El mecanismo es irrelevante, Drude propuso que se producía con los iones de la red.
- Realizamos una aproximación de tiempo de relajación, donde $\tau \sim \text{cte}$. es el tiempo medio entre colisiones. τ es independiente de la posición o velocidad.
- El equilibrio térmico de los electrones se alcanza a base de colisiones con la red, los electrones sufren procesos de scattering instantáneos que les producen cambios en la velocidad. La velocidad tras la colisión depende de la temperatura local, vía $\frac{1}{2}mv^2 \sim \frac{3}{2}k_B T$.

Tratamos de resolver la conducción eléctrica con el modelo.

8.1. Conducción eléctrica

Nota: la constante e es positiva.

Si el campo eléctrico es nulo, el promedio de la velocidad electrónica es nulo, y por tanto $\mathbf{J} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle = 0$. Aplicamos un campo \mathbf{E} no nulo constante, en $t = 0$ se produce el primer choque y el electrón en cuestión obtiene una velocidad \mathbf{v}_0 . Mientras no choque, irá incrementando su velocidad por efecto del campo eléctrico:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(t) &= \mathbf{v}_0 - \frac{e\mathbf{E}t}{m} \\ \langle \mathbf{v} \rangle &= \underbrace{\langle \mathbf{v}_0 \rangle}_{=0} - \frac{e}{m}\mathbf{E} \underbrace{\langle t \rangle}_{=\tau} = \frac{-e}{m}\mathbf{E}\tau\end{aligned}\quad (8.2)$$

donde $\langle \mathbf{v}_0 \rangle$ es nulo porque las direcciones de los electrones tras la colisión son aleatorias. Para la densidad de corriente tenemos:

$$\mathbf{J} = -ne \left(\frac{-e\mathbf{E}\tau}{m} \right) = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E} \quad (\text{Ohm's law})$$

con $\sigma = \rho^{-1} = \frac{ne^2\tau}{m}$. Como consecuencia, $\tau = \tau(T) \rightarrow \sigma = \sigma(T)$. Valores típicos de τ son 27 fs a 273 K y 210 fs a 77 K.

El recorrido libre medio es $l = v_0\tau$, con v_0 estimable como

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T \rightarrow v_0 = \left(\frac{3k_B T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \underset{273 \text{ K}}{\sim} 1 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1} \quad (8.3)$$

Por tanto $l \sim 5$, los electrones casi no salen de la celda unidad sin chocar.

8.2. Momento electrónico

La ley de conservación del momento nos dice que

$$\begin{aligned}\mathbf{p}(t + dt) &= [\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}(t)dt] \left(1 - \frac{dt}{\tau} \right) \sim \\ &\sim \mathbf{p}(t) - \mathbf{p}(t) \frac{dt}{2} + \mathbf{F}(t)dt\end{aligned}\quad (8.4)$$

donde \mathbf{F} es una fuerza genérica y $\left(1 - \frac{dt}{\tau} \right)$ es la probabilidad de no colisión. El diferencial del momento será $d\mathbf{p} = \mathbf{p}(t + dt) - \mathbf{p}(t)$, desarrollándolo con el resultado anterior para $\mathbf{p}(t + dt)$ obtenemos:

$$\begin{aligned}d\mathbf{p} &= \underbrace{+ \mathbf{p}(t) - \mathbf{p}(t) \frac{dt}{2} + \mathbf{F}(t)dt - \mathbf{p}(t)}_{\mathbf{p}(t+dt)} = \\ &= \mathbf{p}(t) \frac{dt}{2} + \mathbf{F}(t)dt\end{aligned}\quad (8.5)$$

Reordenando llegamos a

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{-\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{F}(t) \quad (8.6)$$

El modelo de Drude supone por tanto que si no hay una fuerza externa se vuelve al equilibrio de forma exponencial, según el tiempo de relajación ($\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 e^{-t/\tau}$).

8.3. Efecto Hall, magnetoresistencia

Si la fuerza externa es causada por un campo magnético, se tiene por la ley de Lorentz que

$$\mathbf{F}(t) = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B} = -e\mathbf{E} - \frac{e}{m}\mathbf{p} \times \mathbf{B} \quad (8.7)$$

y por tanto

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= \frac{-\mathbf{p}}{\tau} - \mathbf{F} = \\ &= \frac{-\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E} - \frac{e}{m}\mathbf{p} \times \mathbf{B} \end{aligned} \quad (8.8)$$

Inyectamos una corriente en la dirección \hat{x} , sobre una placa fina situada en el plano XY . En \hat{z} se aplica un campo magnético.

En condiciones estacionarias tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= \frac{-p_x}{\tau} - eE_x - \frac{e}{m}p_yB = 0 \\ \frac{dp_y}{dt} &= \frac{-p_y}{\tau} - eE_y + \frac{e}{m}p_xB = 0 \end{aligned} \quad (8.9)$$

La corriente inyectada en \hat{x} será de la forma $\mathbf{J} = -nev = -\frac{ne}{m}\mathbf{p}$, $\mathbf{J} \parallel \hat{x}$. Suponemos que p_y es por tanto prácticamente nulo. Sustituyendo los nuevos valores para los momentos ($p_y = 0$, $p_x = \frac{-j_x m}{ne}$) en la ecuación para $\frac{dp_x}{dt}$, se obtiene

$$\frac{m}{ne\tau}j_x - eE_x = 0 \rightarrow \sigma_x = \frac{ne^2\tau}{m} \neq f(B) \quad (8.10)$$

Obtenemos el primer fallo de este modelo, pues la conductividad sí que depende del campo magnético de manera tenue (a este fenómeno se le denomina *magnetoresistencia*). Sustituyendo en la ecuación de $\frac{dp_y}{dt}$:

$$E_y = \frac{1}{m}p_xB = \frac{-1}{ne}Bj_x \quad (8.11)$$

Obtenemos una predicción de campo en \hat{y} , el denominado *efecto Hall*. Va gobernado por un coeficiente R_H tal que

$$\frac{E_y}{j_xB} = \frac{-1}{ne} = R_H \quad (8.12)$$

Con mediciones del efecto Hall puedo calcular n , y si ya lo conozco B . Es el fundamento de las sondas magnéticas por efecto Hall.

El modelo de Drude predice que $R_H < 0$, y que no es función ni de la temperatura ni del campo. No obstante, sí que es función de dichos parámetros, y a veces incluso es mayor que cero.

8.4. Conductividad AC

Sabemos que $\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{F}(t)$, investiguemos el efecto de un $\mathbf{E} = \mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}$. Si busco soluciones de la forma $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$ obtengo tras sustituir:

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{-e\mathbf{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \quad (8.13)$$

por tanto, como $\mathbf{J}(t) = -nev(t) = \frac{-ne}{m}\mathbf{p}(t)$,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\omega) &= \frac{\frac{ne^2}{m}}{\frac{1}{\tau} - i\omega}\mathbf{E}(\omega) = \frac{\frac{ne^2\tau}{m}}{1 - i\omega\tau}\mathbf{E}(\omega) = \\ &= \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \end{aligned} \quad (8.14)$$

donde $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}$, con $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$. A $\omega = 0$ recupero los resultados de DC.

Utilizando las ecuaciones de Maxwell (concretamente que $\nabla^2\mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)\mathbf{E} = 0$), puedo derivar la constante dieléctrica del medio. Obtengo

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega} \xrightarrow{\omega\tau \gg 1} 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (8.15)$$

donde a $\omega_p = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0\tau}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ se le denota *frecuencia del plasma*. Según el valor de ω_p tenemos dos regímenes para una onda electromagnética de frecuencia ω :

- Si $\omega < \omega_p$ la constante dieléctrica es negativa y real; $\kappa^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)$ es imaginaria y las ondas electromagnéticas decaen de forma exponencial dentro del metal, haciéndolo opaco.
- $\omega > \omega_p$ implica una $\epsilon(\omega)$ real y positiva, y por tanto $\kappa(\omega)$ es real. La onda puede atravesar el metal sin atenuación; el metal es transparente a la onda electromagnética.

El valor de ω_p es de aproximadamente 1×10^{15} Hz, lo que nos da ondas electromagnéticas de unos 300 nm (UV cercano).

8.5. Propiedades térmicas

La teoría cinética elemental (los cálculos son similares a los de los fonones, sección 7.3.1) nos da $\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T$, con $\kappa = \frac{1}{3} c_v v^2 \tau$ (con los parámetros electrónicos en lugar de los de los fonones). Hallando el calor específico ($\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \rightarrow c_v = \frac{3}{2}nk_B$) y con la fórmula obtenida para la conductividad eléctrica ($\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$) podemos obtener la ley de *Wiedemann-Franz* (1853):

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \dots = LT \propto T \quad (8.16)$$

La teoría de Drude reproduce por tanto correctamente esta ley experimentalmente comprobada, pero la constante de proporcionalidad L es la mitad del valor experimental.

La realidad es que el resultado es una afortunada coincidencia, ya que c_v difiere del valor experimental en un factor $\frac{1}{100}$ y v en un factor 100, cancelándose los errores.

8.6. Efecto Seebeck

El efecto *Seebeck* se basa en la aparición de un voltaje al aplicar gradientes de temperatura y viceversa. Hay una explicación detallada en el Callen, capítulo “Irreversible Thermodinamics”.

De manera precisa:

$$\Delta T \rightarrow \mathbf{E} = Q \Delta T \quad (8.17)$$

A la constante Q se la denota *thermopower*. Para deducirla, vemos las contribuciones a la velocidad de los electrones por el gradiente térmico y el eléctrico:

Gradiente térmico La velocidad media por el ΔT es

$$v_Q = \frac{1}{2}[v(x-v\tau)-v(x+v\tau)] \sim -v\tau \frac{dv}{dx} = -\frac{1}{2}\tau \frac{d(v^2)}{dx} = -\frac{1}{2}\tau \frac{d(v^2)}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (8.18)$$

Por tanto $v_Q = -\frac{1}{2}\tau \frac{dv^2}{dT} \nabla T$.

Campo eléctrico El campo eléctrico genera una velocidad media $v_E = -\frac{eE\tau}{m}$.

En estado estacionario, ambas deben ser iguales. Obtenemos:

$$\mathbf{E} = \frac{-m}{6e} \frac{dv^2}{dT} \nabla T = Q \nabla T \quad (8.19)$$

El modelo de Drude nos predice por tanto un *thermopower* de valor

$$Q = \frac{-m}{6e} \left[\frac{2}{m} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) \right] = \frac{-c_v}{3ne} = \dots \quad (8.20)$$

utilizando como calor específico $\frac{3}{2}nk_B$,

$$\dots = \frac{-k_B}{2e} = \text{cte.} \sim -43 \mu\text{V/K} \quad (8.21)$$

Experimentalmente, se comprueba que no es constante y ronda el $\mu\text{V/K}$. Además, puede ser positivo para algunos metales. El error en magnitud (un factor cien) es explicable por la pobre estimación de c_v que ya se comentó en la sección de propiedades térmicas.

9

Modelo de Sommerfield

Para mejorar el modelo de Drude podemos utilizar la estadística de Fermi-Dirac en lugar de la de Boltzmann. Aproximamos el metal a un gas de Fermi a temperatura nula (la aproximación es razonable por lo elevado de las temperaturas de Fermi, recordar los apuntes de termodinámica).

Suponemos electrones libres (usaremos una aproximación monoelectrónica), con función de onda ψ definida como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (9.1)$$

Utilizamos condiciones periódicas, lo que nos impone

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L_i}, \quad \begin{cases} i = \{x, y, z\} \\ n_i \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (9.2)$$

Un valor de $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ ocupa un volumen $\frac{(2\pi)^3}{V}$ (fig. 9.1), si intento acomodar N electrones con degeneración $2s + 1$ ($s = \frac{1}{2}$) obtengo el vector de ondas de Fermi:

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\frac{(2\pi)^3}{V}} \rightarrow k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(3\pi^2 n \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9.3)$$

Podemos deducir los demás parámetros de Fermi con la k_F :

Nivel de Fermi $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$

Velocidad de Fermi $v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m}$

Temperatura de Fermi $\varepsilon_F = k_B T_F$, por lo que $T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n)^{2/3}$

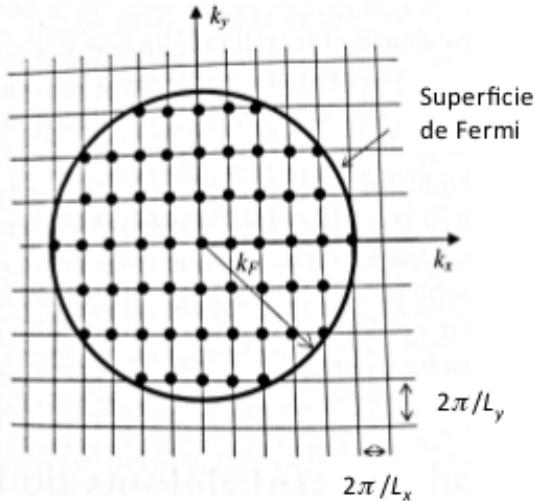


Figura 9.1: Cada k está separada en la red recíproca por aproximadamente $\frac{2\pi}{L_i}$

Si no estoy a temperatura nula, la distribución de estados es la función de distribución de Fermi ya conocida:

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (9.4)$$

La función de distribución es similar a un escalón, pero con el salto suavizado y de anchura aproximada $k_B T$. El escalón se produce en ε_F . Si $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ recuperamos la función de distribución de Boltzmann.

El potencial químico puede aproximarse con la expansión de Sommerfield:

$$\mu(T) \sim \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9.5)$$

La densidad de estados es proporcional a $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$, ya que $N \propto \varepsilon^{\frac{3}{2}}$, y por tanto $\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ obteniendo

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon} \propto \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon} \propto \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (9.6)$$

No es necesario acotarla como en la estadística de Debye, ya que hay un corte natural de la energía en ε_F .

9.1. Calor específico

La energía es

$$U(T) = \int_{\mathbb{R}^+} \varepsilon f(\varepsilon, T) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (9.7)$$

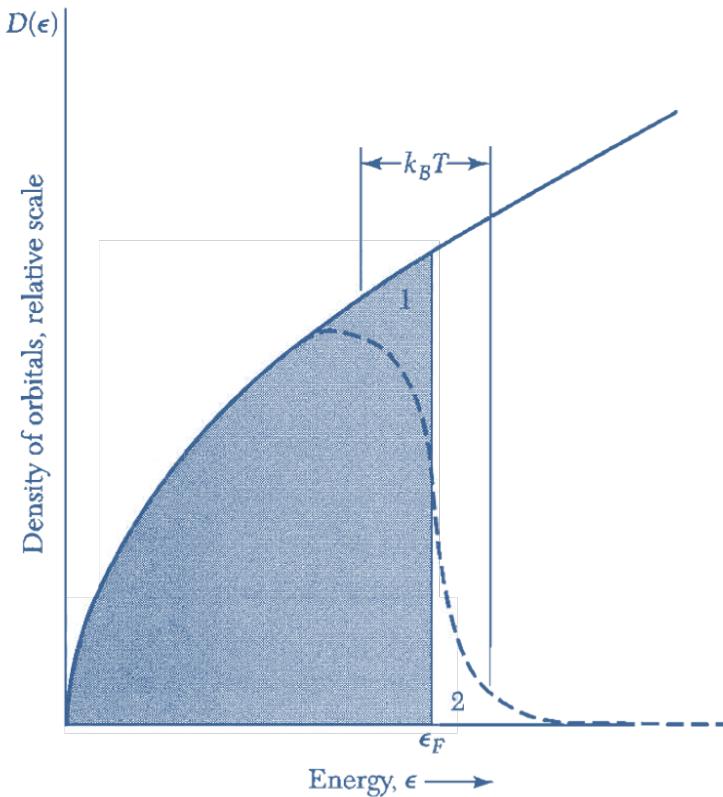


Figura 9.2: Al reducir la temperatura, el escalón (de anchura aproximada $k_B T$) se vuelve más acusado. Para ello, electrones pasan de la región 2 a la región 1.

Observando la forma funcional (fig. 9.2), la integral es fácilmente aproximable:

$$\begin{aligned}
 U(T) &\sim \underbrace{N \frac{k_B T}{\varepsilon_F}}_{\text{fraction of e}^- \text{ passing}} \cdot \underbrace{k_B T}_{\substack{\text{energy increment}}} = \\
 &= \frac{N k_B^2}{\varepsilon_F} T^2 \propto T^2
 \end{aligned} \tag{9.8}$$

Por lo tanto el calor específico es

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2 N k_B^2 T}{\varepsilon_F} \propto T \tag{9.9}$$

Recordar que en los fonones $c_v \propto T^2$.

El calor específico clásico es $\frac{3}{2} N k_B$, la corrección echa es de un factor 100 a temperatura ambiente y con parámetros típicos. Es también el factor de error en c_v que poseía el modelo de Drude.

9.1.1. Cálculo preciso

Utilizamos la expansión de Sommerfield (eq. 9.5):

$$U(T) = U(0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\varepsilon_F) \quad (9.10)$$

Derivando, obtenemos el calor específico. Recordar que $D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$:

$$c_v = \frac{\pi^2 k_B^2 TN}{2\varepsilon_F} = \gamma T \quad (9.11)$$

donde a γ se le denomina *parámetro de Sommerfield*. No obstante, esto no es el calor específico del metal ya que falta sumar la contribución de los fonones ,mucho mayor excepto a baja temperatura, como puede verse en la figura B.1. Si la temperatura es muy inferior a la de Fermi y a la de Debye ($T_F \sim 10^4$ K, pero $\Theta_D \sim 300$ K) tenemos

$$c_v = c_{v,e^-} + c_{v,ph} = \gamma T + \beta T^3 \quad (9.12)$$

γ no encaja bien con los resultados experimentales (en los peores casos - los llamados *heavy fermions*- difiere en un factor 10^3). La solución pasa por contemplar la interacción de los electrones con el potencial periódico de la red y la consecuente teoría de bandas. Esta me da una masa efectiva que cambia el valor de ε_F y me corrige γ ; dicha masa efectiva puede ser mayor o menor que la del electrón.

Las interacciones electrón-electrón, al igual que las interacciones electrón-fonón, también aumentan la masa efectiva.

El principal fallo de este modelo está en suponer que de $D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$. Esta aproximación para $D(\varepsilon)$ funciona bien con electrones del tipo s , pero falla estrepitosamente para electrones de otros tipos ($p,d,f\dots$) como puede verse en la figura 9.3. La plata, por ejemplo, con un electrón s en la banda de conducción, tiene un buen ajuste para γ .

9.2. Propiedades del gas de Fermi

Partimos de que el trabajo de un electrón en un campo externo E es

$$\delta E = -eEv_g \cdot \delta t \quad (9.13)$$

Hallamos la relación entre δE y δk :

$$\delta E = \frac{dE}{dk} \delta k = \frac{d\hbar\omega}{dk} \delta k = \hbar \frac{d\omega}{dk} \delta k = \hbar v_g \delta k \quad (9.14)$$

Por tanto hallamos que $\delta E = \hbar v_g \delta k = -eEv_g \delta t$ y en 3D:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E} = \mathbf{F} \quad (9.15)$$

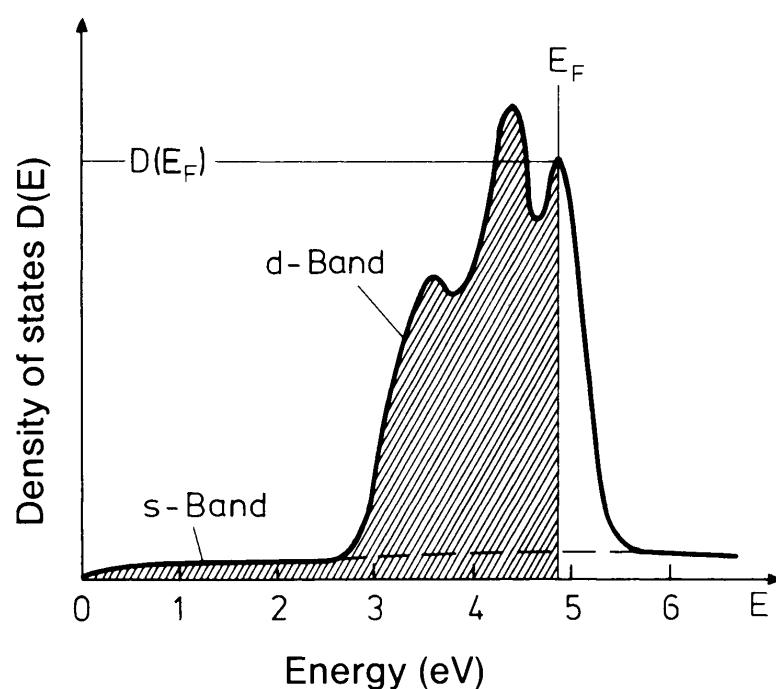


Figura 9.3: Los electrones s tienen una forma funcional muy similar a \sqrt{x} , no así los del tipo d. Estos últimos tienen una contribución en la densidad de estados de incluso un orden de magnitud, por lo que ignorarlos puede introducir grandes errores en los modelos.

En una dimensión podemos escribir

$$dk_x = \frac{-eE_x}{\hbar} dt \rightarrow \delta k_x \sim \delta k_x \tau \quad (9.16)$$

La esfera de Fermi se desplaza a la derecha una cantidad δk_x muy pequeña; los procesos de relajación la devolverán al equilibrio. Esto marca una diferencia fundamental con el modelo de Drude: no todos los electrones contribuyen a la corriente, sino solo unos pocos. Como se verá, en lugar de desplazarse a una pequeña velocidad todos por igual (modelo de Drude) se desplazan todos los que están fuera de equilibrio a velocidad v_F .

Como los componentes del gas de electrones son fermiones los procesos de scattering no pueden llevar electrones a estados ocupados, lo que implica que han de atravesar toda la esfera de Fermi para volver al equilibrio (fig. 9.4). Los procesos de scattering han de ser capaces de cambiar mucho la \mathbf{k} del electrón (la esfera de Fermi es de aproximadamente el tamaño de la primera zona de Brillouin), han de ser interacciones o con impurezas o con fonones de alta \mathbf{q} . Expresando esto en función de τ obtenemos la *regla de Matthiessen*:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_L(T)} \quad (9.17)$$

donde τ_i es el término debido a las colisiones con impurezas y $\tau_L(T)$ el debido a la interacción electrón-fonón, que depende de la temperatura por depender el número de fonones de T (es nulo a temperatura nula por no quedar fonones). Esta regla implica que la resistividad, que es proporcional a τ^{-1} ($\rho = \sigma^{-1} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)^{-1} \propto \tau^{-1}$) converge en temperatura nula a un valor constante dado por las impurezas del sólido:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \rho &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau} = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau_i + \tau_L(T)} = \\ &= \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau_i} \propto \tau_i^{-1} \end{aligned} \quad (9.18)$$

9.2.1. Conductividad eléctrica

Tenemos que

$$\rho(T) = \frac{m}{ne^2\tau(T)} \quad (9.19)$$

Veamos la influencia de los procesos N, ya que son mayoritarios y contribuyen a ρ en metales (no así a la conductividad térmica).

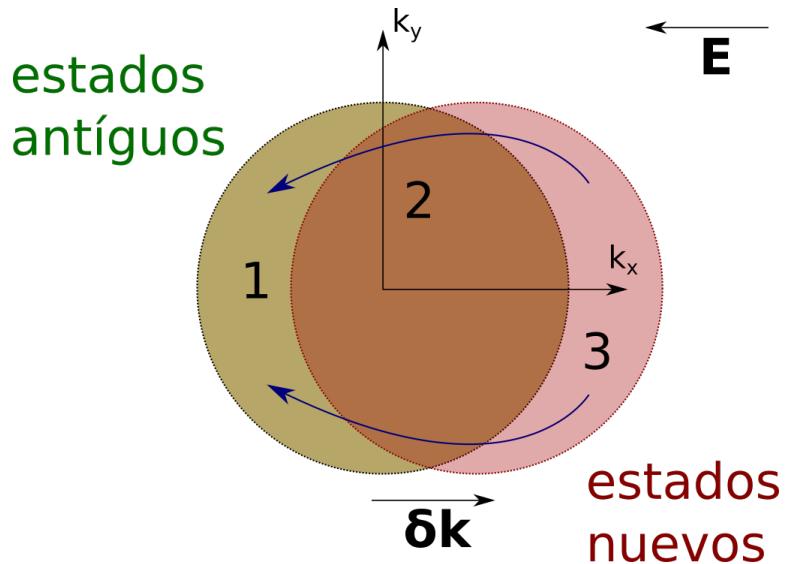


Figura 9.4: Los electrones pasan de la esfera vieja (zonas 1 y 2) a la nueva (zonas 2 y 3). Los procesos de relajación llevan a los electrones fuera del equilibrio (zona 3, la única no presente en la esfera de Fermi original) a la esfera vieja. Estos podrían ir a la zona 2, pero esta ya está ocupada por electrones, así que sólo les queda ir a la zona 1, atravesando toda la esfera.

Altas temperaturas

Si las temperaturas son mucho más altas que la de Debye,

$$\langle n_q \rangle \sim \frac{1}{\left[1 + \frac{\hbar\omega(q)}{k_B T}\right] - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega(q)} \quad (9.20)$$

Como $\tau^{-1} \propto \langle n_q \rangle \propto T$ (el principal mecanismo que limita el recorrido libre medio son las colisiones electrón-fonón), tenemos que $\rho \propto T$.

Bajas temperaturas

A temperaturas mucho menores que las de Debye el scattering de electrones por fonones sigue siendo el mecanismo que genera la mayor parte de la resistividad. la energía de los fonones esta dominada por la agitación térmica, $\hbar\omega(q) < k_B T$.

Deducimos que, debido al principio de exclusión de Pauli, los electrones interactuantes han de tener una energía similar a $k_B T$ para poder pasar a una zona desocupada; en la figura 9.2 vemos como la única zona en la que hay posibles transiciones es la cercana a la energía por agitación térmica, especialmente a bajas temperaturas, cuando el escalón se vuelve más acusado.

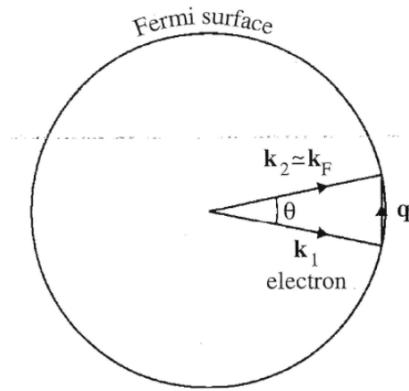


Figura 9.5: Scattering de un electrón de vector de ondas \mathbf{k} por un fonón con vector de ondas \mathbf{q} . Los procesos de scattering electrón-fonón a baja temperatura tienen bajo ángulo por el pequeño módulo de los fonones implicados.

Dichos electrones tienen una q muy pequeña, por lo que los procesos de scattering tienen un ángulo prácticamente nulo (fig. 9.5). Por tanto, necesito procesos a varios fonones para que los electrones vuelvan al equilibrio:

$$\frac{1}{\tau_L} \propto \langle n_q \rangle (1 - \cos \theta) \quad (9.21)$$

donde el término angular da cuenta de la efectividad de la colisión; los fonones en dirección contraria a los electrones son más efectivos para “girarlos”.

La dependencia térmica del proceso está implícita en el ángulo (ver geometría en la figura 9.5):

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{q/2}{k_F} \sim \frac{\theta}{2} \quad (9.22)$$

Por tanto,

$$1 - \cos \theta \sim \left(\frac{\theta}{2} \right)^2 \sim \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \propto q^2 = \left(\frac{\omega(q)}{v_s} \right)^2 \sim \left(\frac{k_B T}{v_s} \right)^2 \propto T^2 \quad (9.23)$$

Teniendo en cuenta que la densidad de estados de los fonones va como T^3 (modelo de Debye), la resistividad por interacción electrón-fonón queda como

$$\rho_L \propto \frac{1}{\tau_L} = \langle n_q \rangle (1 - \cos \theta) \propto T^3 T^2 = T^5 \quad (9.24)$$

Notar como la resistividad se desvía de la ley T^3 por la influencia de los ángulos de scattering; a esto se le denota *ley de Bloch de la resistividad*.

Los procesos U añaden desviaciones adicionales a la ley T^5 recién hallada.

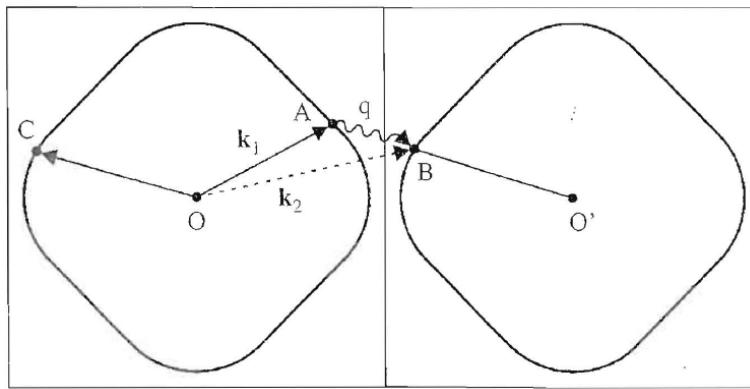


Figura 9.6: Para pasar de A a C los electrones pueden emplear fonones de baja \mathbf{q} y volver a la PZB si se ayudan de un vector \mathbf{G} de la red recíproca.

Procesos U Los procesos que no pueden existir como procesos N (por las limitaciones de la primera zona de Brillouin) pueden existir como procesos Umklapp (figura 9.6).

La geometría de la esfera de Fermi respecto a la PZB es influyente (la esfera de Fermi no tiene por qué tener forma esférica si no son electrones libres). Estos “encajes” de la esfera de Fermi con la red recíproca determinan si hay o no procesos U (fig. 9.7), dandonos un vector de ondas mínimo para los fonones, que determina un ω_{\min} . Como $k_B T l \hbar \omega_{\min}$, el número de fonones es $n(q_{\min}) \sim \exp(-\frac{\hbar \omega_{\min}}{k_B T}) = e^{\frac{-\theta_F}{T}}$ con θ_F un factor dependiente de la geometría. La colaboración a la resistividad por estos procesos queda como

$$\rho_U \propto \frac{1}{\tau} \propto \langle n_q \rangle \propto e^{\frac{-\theta_F}{T}} \quad (9.25)$$

Temperaturas prácticamente nulas

A ultrabaja temperatura el único scattering de los electrones es debido a las impurezas. Obtenemos por tanto que $\rho \rightarrow \text{cte.}$

9.2.2. Conductividad térmica

Los elementos que más aportan a la conductividad térmica de un metal son sus electrones. En aleaciones con estructura poco ordenada o muestras con muchas impurezas la conductividad térmica otorgada por la red puede llegar a ser comparable a la electrónica.

Veamos la contribución electrónica. Sabemos que $\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v$, con $v \sim v_F$ ya que sólo participan los electrones del exterior de la esfera de Fermi. Con $c_v = \gamma T = \frac{\pi^2 n k_B^2}{2 \epsilon_F} T$:

$$\kappa = \dots = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n k_B^2}{m} T \quad (9.26)$$

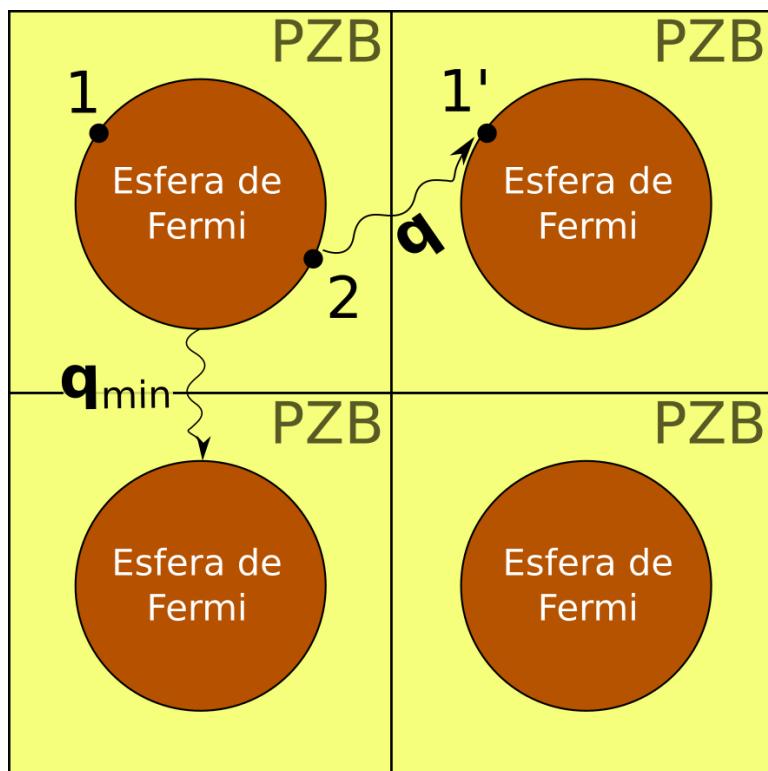


Figura 9.7: Para pasar de 2 a 1 el electrón puede ayudarse de un proceso U que le transporte a $1'$ mediante un fonón \mathbf{q} y le devuelva a 1 con un \mathbf{G} . Este proceso nos da una \mathbf{q}_{min} , en este caso la separación entre las esferas.

donde se ha utilizado que $\varepsilon_F = \frac{1}{2}mv_F^2$.

El coeficiente de la ley de Wiedemann-Franz, con $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$, queda como

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \dots = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \sim 2,45 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-1} \quad (9.27)$$

El valor coincide muy bien con el experimental, no como el de Drude que sufría de un factor 2 de error.

$$\frac{L}{L_{\text{Drude}}} = \frac{2\pi^2}{9} \sim 2,19 \quad (9.28)$$

En el efecto Seebeck la discrepancia es mayor:

$$\begin{cases} Q &= \frac{-1}{3ne} c_v = \frac{-1}{6ne} \frac{\pi^2 n k_B^2}{\varepsilon_F} T \\ Q_{\text{Drude}} &= \frac{-1}{3ne} c_v = \frac{-k_B}{2e} \end{cases} \rightarrow \frac{Q}{Q_{\text{Drude}}} = \frac{1}{100} @ 100 \text{ K} \quad (9.29)$$

Dependencia térmica de κ

Suponemos temperaturas suficiente bajas como para asumir $T \ll T_F$ (buena aproximación, pues a la temperatura de Fermi casi todos los metales ya están fundidos y no hay sólido con el que trabajar). Tenemos entonces que $c_v \sim \gamma T$ y por tanto

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} v_{\text{ph}}^2 \tau(T) c_v(T) \propto T \tau(T) \quad (9.30)$$

Si la temperatura es mucho mayor que la de Debye,

$$\frac{1}{\tau} \propto T \rightarrow \kappa(T \gg \theta_D) \propto T \cdot \frac{1}{T} = \text{cte.} \quad (9.31)$$

Si la temperatura es mucho menor que la de Debye,

$$\underbrace{\frac{1}{\tau}}_{\text{Debye model}} \propto T^3 \rightarrow \kappa(T) \propto T \cdot \frac{1}{T^3} = T^{-2} \quad (9.32)$$

Y si la temperatura es prácticamente nula,

$$T \sim 0 \rightarrow \frac{1}{\tau} \sim \text{cte.} = \frac{1}{\tau_i} \rightarrow \kappa(T) = T \cdot \text{cte.} \quad (9.33)$$

Pueden verse más detalles en el apéndice B

Ley de Wiedemann-Franz en zona intermedia

Notar como estos resultados implican que la ley de Wiedemann-Franz no se cumple en la zona intermedia, ya que las τ de numerador y denominador no son cancelables. En el numerador tenemos la τ por κ que es proporcional a T^{-3} (eq. 9.32) y en el denominador la τ por σ que es proporcional a T^{-5} (eq. 9.24).

10

Electrones en potencial periódico

Los modelos vistos hasta ahora tienen algunas deficiencias:

- No hay ninguna distinción entre metales, semimetales y aislantes.
- En los efectos de Hall y de Seebeck los coeficientes son estrictamente positivos.
- No hay ninguna relación entre los electrones de conducción y los de valencia.
- No hay efectos de magnetotransporte.

Estas deficiencias¹ vienen de la consideración de electrones libres, sin contemplar las interacciones electrón-electrón ni las interacciones electrón-red. Además, estamos limitados por la aproximación de tiempo de relajación.

Por último, los modelos considerados asumen que se aportan todos los electrones de valencia a la conducción, lo cual es falso.

10.1. Teorema de Bloch

Veamos qué pasa con la interacción de los electrones con la red.
El potencial ha de ser, debido a la periodicidad de la red,

$$U(\mathbf{r}) \mid U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (10.1)$$

quedando la ecuación de Schrodinger como

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (10.2)$$

¹El capítulo 3 del Ashcroft comenta más fallos de los modelos con más detalle.

El *teorema de Bloch* (en una dimensión se llama *teorema de Floquet*) me dice que

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (10.3)$$

es decir, la función de ondas $\psi_{\mathbf{k}}$ es una onda plana modulada por una función periódica de la red. De manera alternativa, el teorema puede expresarse como

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} u(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10.4)$$

Ambas formulaciones del teorema de Bloch son completamente equivalentes.

Demostración del teorema de Bloch. Comenzamos por introducir el operador “traslación por un vector de la red”, $T_{\mathbf{R}}$, definido como

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (10.5)$$

El operador commuta con \mathcal{H} :

$$T_{\mathbf{R}}[\mathcal{H}\psi] = \mathcal{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \mathcal{H}(\mathbf{r})[T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})] = \mathcal{H}[T_{\mathbf{R}}\psi], \quad \forall\psi \quad (10.6)$$

Donde se ha usado que la energía de la red $U(\mathbf{r})$ ha de ser invariante ante traslación para escribir $\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \mathcal{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

Al comutar, podemos escoger una base de autovalores común a ambos operadores:

$$\begin{cases} \mathcal{H}\psi &= E\psi \\ T_{\mathbf{R}}\psi &= c(\mathbf{R})\psi \end{cases} \quad (10.7)$$

Además,

$$T_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}'} \psi = T_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}' + \mathbf{R}) = T_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'} \psi \quad (10.8)$$

De esta última propiedad deduzco que $c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$. La normalización de la función de ondas nos indica que

$$\int |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 d\mathbf{r} = |c(\mathbf{R})|^2 \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (10.9)$$

Donde se ha usado que $|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})| = |T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})| = |c(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})| = |c(\mathbf{R})||\psi(\mathbf{r})|$. Por tanto, $|c(\mathbf{R})| = 1$ y $c(\mathbf{R}) = e^{i\theta(\mathbf{R})}$. Utilizando que $c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$, obtenemos que una posible función candidata a θ es $i\mathbf{k}\mathbf{R}$. Se tiene entonces que

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (10.10)$$

y por tanto

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \underbrace{c(\mathbf{R})}_{e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (10.11)$$

Obteniéndose que $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$. \square

Condiciones de contorno

Utilizo condiciones de contorno periódicas, de forma que, por ejemplo,

$$\psi_{\mathbf{k}}(x + L_x, y, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \rightarrow e^{ik_x(x+L_x)} = e^{ik_x x} \quad (10.12)$$

Obtenemos tras aplicar esto a las 3 coordenadas espaciales que

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad \begin{cases} i \in \{1, 2, 3\} \\ N_1 N_2 N_3 = N \end{cases} \quad (10.13)$$

Aplicando el teorema de Bloch obtengo a estas condiciones de contorno obtengo

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}N_i \mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (10.14)$$

y por tanto $i\mathbf{k}N_i \mathbf{a}_i = 2\pi n_i i$, $n_i \in \mathbb{Z}$. Como $\mathbf{k} = \sum_{i=1,2,3} k_i \mathbf{b}_i$ y $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_i^j$, tengo que $N_i k_i 2\pi = 2\pi n_i$ y $k_i = \frac{n_i}{N_i}$, $i \in \{1, 2, 3\}$.

La densidad de estados en \mathbf{k} será

$$D(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 2 = \frac{V}{4\pi^3} \quad (10.15)$$

10.2. Consecuencias del teorema de Bloch

1. $\hbar\mathbf{k}$ ya no es el momento del electrón.

El operador momento en mecánica cuántica es $-i\hbar\nabla$. Aplicándoselo a una función de ondas de un electrón Bloch obtengo

$$\begin{aligned} -i\hbar\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -i\hbar\nabla \left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \right] = \\ &= -i\hbar i \mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) - i\hbar e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla u(\mathbf{r}) = \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \underbrace{i\hbar e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}_{\text{extra term}} \end{aligned} \quad (10.16)$$

al término $\hbar\mathbf{k}$ se le denota, al igual que con los fonones, *cuasimomento*. Notar que el momento ya no es paralelo a \mathbf{k} , como ocurría con los electrones libres.

2. Siempre puede tomarse un $\mathbf{k} \in \text{PZB}$.

Si un \mathbf{k}' ne está en la primera zona de Brillouin, lo escribimos como $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \in \text{PZB} + \mathbf{G}$, y tenemos que

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \cancel{e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}}} \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10.17)$$

3. Necesitamos un índice adicional n .

Si no, existe ambigüedad en $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Tratemos de resolver la ecuación de Schrodinger, $\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \varepsilon\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] [e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] &= \varepsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10.18)$$

En el término del laplaciano, tenemos

$$\begin{aligned} -\nabla^2 [e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] &= -\nabla [i\mathbf{k}e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{kr}} \nabla^2 u_{\mathbf{k}}] \\ &= \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}} - 2i\mathbf{k}e^{i\mathbf{kr}} \nabla u_{\mathbf{k}} - e^{i\mathbf{kr}} \nabla^2 u_{\mathbf{k}} = \\ &= (\mathbf{k} - i\nabla)^2 e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (10.19)$$

Obteniendo

$$\begin{cases} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - i\nabla)^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ u_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \end{cases} \quad (10.20)$$

que no es más que la ecuación de Schrodinger con condiciones de contorno en un recinto cerrado (la primera zona de Brillouin). Al ser un problema de autovalores en una región finita del espacio, tiene infinitas soluciones, de manera análoga al pozo de potencial (problema con infinitas soluciones discretas).

Por tanto, doy las funciones de onda como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (10.21)$$

donde el índice n , denotado *índice de banda*, me indexa las posibles soluciones.

4. Puedo elegir los índices de banda de forma que la periodicidad de las funciones sea justo la de la red.

$$\exists n \mid \begin{cases} \varepsilon_{n,\mathbf{k}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \\ \psi_{n,\mathbf{k}} = \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \end{cases} \quad (10.22)$$

A este conjunto de soluciones $\{\varepsilon_{n,\mathbf{k}} = \varepsilon_n(\mathbf{k})\}$ se le denota *estructura de bandas del sólido*. Al fijar la n , a los $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ se les denota *bandas de energía*. Como son funciones periódicas y continuas² en \mathbf{k} , han de tener una cota superior e inferior (de manera análoga al $\sin x$).

²Notar que las \mathbf{k} son continuas porque el teorema de Bloch no les impone ninguna restricción. Posteriores imposiciones, como condiciones periódicas, pueden discretizar las \mathbf{k} .

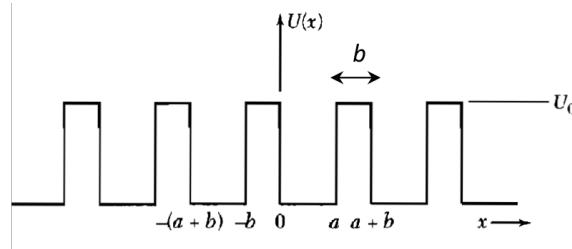


Figura 10.1: Potencial periódico del modelo de Kronnig-Penney.

5. En el tema de dinámica semicásica veremos que puedo definir una velocidad electrónica promedio tal que

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_n(\mathbf{k}) \quad (10.23)$$

A $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ se le llama *velocidad promedio de la banda n*.

Notar que de momento sólo hemos levantado la restricción de no interacción con la red. Los electrones siguen sin interaccionar entre ellos.

10.3. Modelo 1D

Vamos a resolver el modelo de Kronnig-Penney. Es un modelo 1D de potencial periódico. Como potencial utilizamos (fig. 10.1):

$$u(x) = \begin{cases} u_0, & x \in [a, b] \\ 0, & x \in (0, a) \end{cases}, \quad u(x) = u(x + a + b) \quad (10.24)$$

Tras los correspondientes cálculos, obtenemos la ecuación para ψ :

$$\psi = \begin{cases} Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, & x \in (0, a) \\ Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, & x \in (-b, 0) \end{cases} \quad (10.25)$$

Donde $\alpha^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}$ y $\beta = \frac{2m(\mu_0 - \varepsilon)}{\hbar^2}$. Las demás zonas podemos calcularlas con el teorema de Bloch. Nuestro parámetro de red es, en este caso, $a + b$. Por ejemplo:

$$x \in (a, b) \rightarrow \psi_{x \in (a, b)} = e^{ik(a+b)} \psi_{x \in (-b, 0)} \quad (10.26)$$

Tras una serie de cuentas³, obtenemos

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta\alpha} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos[k(a + b)] \quad (10.27)$$

³No pocas. La cosa es elegir A, B, C, D tales que la función de ondas sea continua en las transiciones entre pozos, lo que exige plantear dos sistemas de ecuaciones (continuidad en $x = 0$ y $x = a$) y resolver un determinante (para obtener las soluciones no triviales). En palabras textuales del Kittel, “Is rather tedious to obtain this equation”.

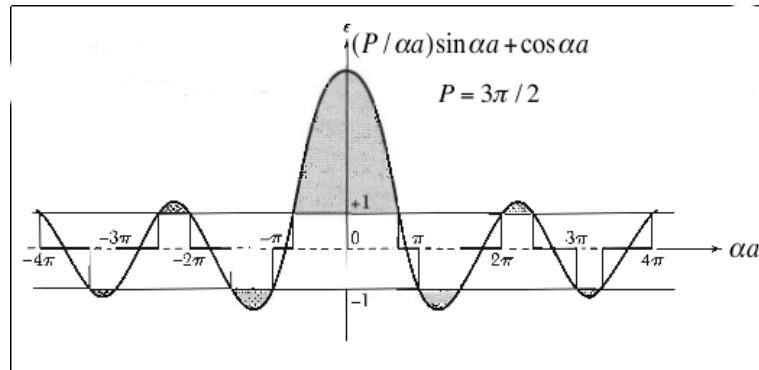


Figura 10.2: Solución gráfica de $\frac{P}{\alpha a} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka$. Al ser $\cos ka$ una función acotada entre ± 1 , sólo existen soluciones para α en la zona sin sombrear. Las zonas sombreadas representan regiones energéticas para las que no existe una solución con forma de onda Bloch.

Donde $\alpha^2 + \beta^2 = \frac{2mU_0}{\hbar^2}$. Utilizamos una aproximación a deltas de Dirac para obtener una expresión más analizable analíticamente:

$$b \rightarrow 0, U_0 \rightarrow \infty \rightarrow \frac{P}{\alpha a} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \quad (10.28)$$

con $P = \frac{1}{2}\beta^2 ba$.

La ecuación tiene una solución numérica en forma de bandas de energía (fig. 10.3) predecible mediante métodos de análisis gráfico (fig. 10.2).

10.4. Ecuación central

No es más que la ecuación de Schrodinger en un potencial periódico y en momentos. Partamos por expresar el potencial periódico como una suma de momentos:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \xrightarrow{\text{sec. 3,3}} U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \quad (10.29)$$

donde los coeficientes vienen dados por:

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Gr}} \quad (10.30)$$

como $U_{\mathbf{G}} \in \mathbb{R}$, tenemos que $U_{\mathbf{G}}^* = U_{-\mathbf{G}}$ y ademas si $U_{\mathbf{G}} = U_{-\mathbf{G}}$ se tiene que $U_{\mathbf{G}}^* = U_{\mathbf{G}}$.

Usualmente se toma $U_0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = 0$ para tener el origen de energías en el centro de la PZB (el llamado *punto Γ*).

Tenemos una función de tipo Bloch; imponiendo condiciones de contorno periódicas (o de Born-Von Karman):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}}, \quad \begin{cases} \mathbf{q} = \sum_{\{1,2,3\}} \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \\ m_i \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (10.31)$$

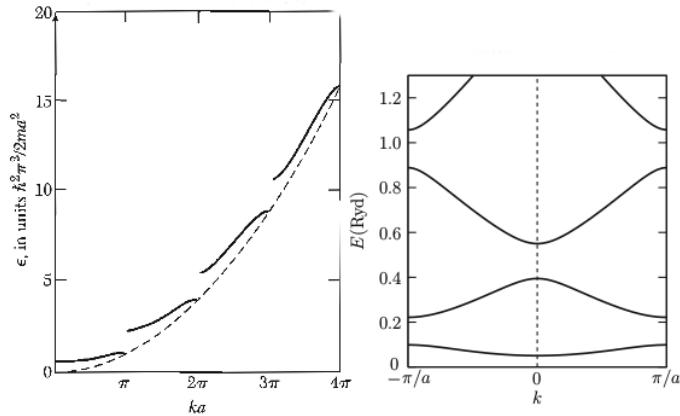


Figura 10.3: Energía en función de la longitud de onda para el modelo de Kronig-Penney en zona extendida y reducida. Se obtiene como la solución numérica de $\frac{P}{\alpha a} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka$.

Ya sólo resta sustituir todo en la ecuación de Schrodinger. El término de la laplaciana queda como:

$$\begin{aligned} -\nabla^2 \psi &= -\nabla^2 \left[\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{q}} q^2 C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \end{aligned} \quad (10.32)$$

y el del potencial:

$$\begin{aligned} u\psi &= \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} = \\ &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\mathbf{r}} \stackrel{\mathbf{G}+\mathbf{q}=\mathbf{q}'}{=} \\ &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q}'} U_{\mathbf{G}} C_{(\mathbf{q}'-\mathbf{G})} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} = \dots \end{aligned} \quad (10.33)$$

Como \mathbf{q}' es un índice mudo puedo cambiarlo sin problemas por q .

$$\dots = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q}} U_{\mathbf{G}} C_{(\mathbf{q}-\mathbf{G})} e^{i\mathbf{qr}} = \dots \quad (10.34)$$

Puedo realizar la misma operación y cambiar \mathbf{G} por \mathbf{G}' :

$$\dots = \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{q}} U_{\mathbf{G}'} C_{(\mathbf{q}-\mathbf{G}')} e^{i\mathbf{qr}} \quad (10.35)$$

La ecuación de Schrodinger queda como

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) C_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} = 0 \quad (10.36)$$

Por último, desplazo \mathbf{q} de manera que la ecuación que en función de $\mathbf{k} \in \text{PZB}$, es decir, $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \quad (10.37)$$

Manipulo el segundo sumatorio para que quede más limpio:

$$\sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-(\mathbf{G}+\mathbf{G}')} = \sum_{\mathbf{G}''} U_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-(\mathbf{G}'')} \stackrel{\mathbf{G}''=\mathbf{G}'}{=} \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \quad (10.38)$$

y obtengo al sustituir de vuelta en la ecuación de Schrodinger un conjunto de N ecuaciones llamado *ecuación central*:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (10.39)$$

Con lo visto en esta sección se puede demostrar el teorema de Bloch de una manera nueva.

Demostración alternativa del teorema de Bloch. Tenemos una función de ondas ψ , podemos escribirla en función de sus componentes especiales como

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} = \\ &= e^{i\mathbf{kr}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{Gr}} = e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10.40)$$

Esta $u_{\mathbf{k}}$ cumple que es periódica con la red:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{Gr}} e^{-i\mathbf{GR}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (10.41)$$

Por tanto, ψ se puede expresar como producto de una onda plana y una función periódica de la red. \square

10.5. Aproximación de red vacía

Si suponemos que el potencial no es nulo pero es tan débil que no perturba el espectro de energías; estamos en lo que se llama *aproximación de red vacía*. Con $u_{\mathbf{G}} \sim 0$, $\forall \mathbf{G}$ la ecuación central queda

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (10.42)$$

Por tanto, obtenemos que $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2$ tras despejar⁴. Obtenemos un resultado idéntico a los electrones libres pero periódico en la red recíproca. En la figura 10.4 puede verse una representación gráfica para el caso 1D.

10.6. Aproximación de electrones cuasilibres

La k_F es del orden de $1/a$ (tamaño de la PZB), así que esperamos efectos difractivos fuertes por parte de la red. Si no nos conformamos con la aproximación de red vacía, podemos utilizar la teoría de perturbaciones para mejorar el modelo. Suponemos que el potencial no es demasiado grande, y por tanto

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \langle \mathbf{k}|U|\mathbf{k}' \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}|U|\mathbf{k}' \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^0} \quad (10.43)$$

donde $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (electrones libres). Resolvemos el término de primer orden:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}|U|\mathbf{k}' \rangle &= \frac{1}{V} \iiint d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} = \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{V} u_{\mathbf{G}} \iiint d\mathbf{r} e^{i[\mathbf{G} - (\mathbf{k} - \mathbf{k}')]\mathbf{r}} = \\ &= u_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = u_{\mathbf{G}}, \quad \mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \end{aligned} \quad (10.44)$$

donde se ha utilizado que $u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$. Por tanto

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + U_0 + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}|U|\mathbf{k}' \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^0} \quad (10.45)$$

Se ha tomado el origen de energías en el punto Γ , de forma que $U_0 = 0$. Tras el resultado, obtenemos algunas conclusiones:

- La corrección a la energía es de orden $\mathcal{O}(U^2)$. Si el potencial es débil, la corrección es aún más débil. Obtenemos, por tanto, una justificación del modelo de red vacía.
- No obstante si $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 \sim \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$ (frontera de PZB) la corrección diverge. Predecimos por tanto que el modelo de red vacía falla en la frontera.

10.6.1. Demostración alternativa

Podemos llegar a los resultados de esta sección a partir del teorema de Bloch, sin necesidad de la teoría de perturbaciones. Utilizamos el teorema de Bloch para escribir la función de ondas:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (10.46)$$

⁴Notar que se ha supuesto que no hay degeneración, cosa que es falsa en frontera de primera zona de Brillouin. Más adelante se tratará este asunto.

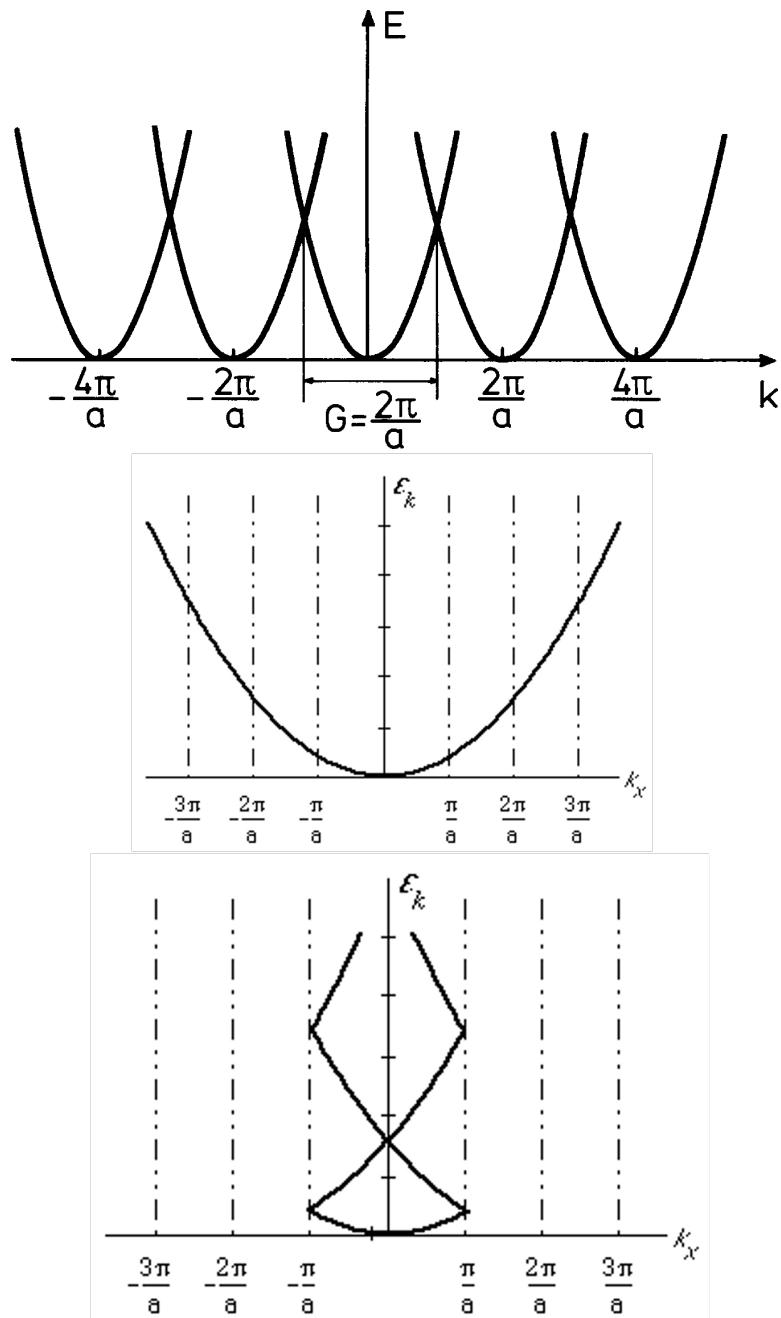


Figura 10.4: Representación $\epsilon(k)$ para un electrón en aproximación de red vacía, caso 1D. Se muestra en orden ascendente el esquema de zona repetida, extendida y reducida.

y despejo $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ de la ecuación central:

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{\sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0} \quad (10.47)$$

Supongo que todas las $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ son minúsculas salvo $C_{\mathbf{k}}$ (en la cual $\mathbf{G} = 0$), y que $\varepsilon \sim \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$. Obtengo

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{U_{-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0} \quad (10.48)$$

Tenemos una aproximación algo más restrictiva que en el modelo de red vacía, y algo completamente equivalente a la teoría de perturbaciones de segundo orden tras algunas transformaciones. Al despejar, obtenemos la misma $\varepsilon(\mathbf{k})$ de antes y llegamos a las mismas conclusiones. Para ello introducimos la $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ hallada en el término para $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ de la ecuación central (utilizamos $\mathbf{G} = 0$):

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} &= 0 \\ [\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon(\mathbf{k})] C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} \frac{U_{-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}^0} &= 0 \\ [\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon(\mathbf{k})] C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} \frac{U_{\mathbf{G}'}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}^0} C_{\mathbf{k}} &= 0 \\ \varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \sum_{\mathbf{G}'} \frac{U_{\mathbf{G}'}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}^0} & \end{aligned} \quad (10.49)$$

10.6.2. Comportamiento de la energía en la frontera

Paso al siguiente nivel de aproximación y me quedo con los coeficientes $\mathbf{k} - (1\mathbf{G})$, además de los $\mathbf{k} - (0\mathbf{G})$. La ecuación central me queda como el siguiente sistema de dos ecuaciones:

$$\begin{cases} (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + U_{-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} + U_0 C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \\ (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon) C_{\mathbf{k}} + U_0 C_{\mathbf{k}} + U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \end{cases} \quad (10.50)$$

donde se ha usado que $U_0 C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = U_0 C_{\mathbf{k}} \stackrel{\text{def}}{=} 0$. Tengo dos ecuaciones con dos incógnitas, como quiero que no tengan una solución trivial impongo un determinante nulo:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon & U_{\mathbf{G}} \\ U_{-\mathbf{G}} & \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (10.51)$$

Resolviendo (recordar que $U_{\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^*$) obtenemos

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\mathbf{G}}|^2} \quad (10.52)$$

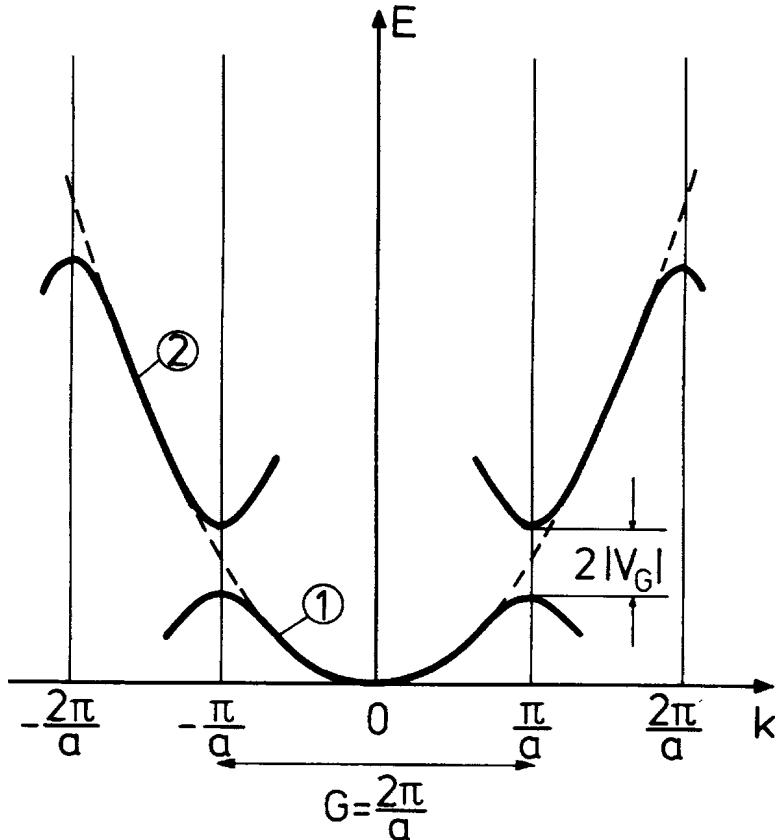


Figura 10.5: Forma funcional de la energía en la aproximación de electrones cuasi-libres tras la corrección en la frontera resultante de usar dos coeficientes. En línea discontinua se muestra el caso de electrones libres.

En el caso $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$ tenemos que $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$ y por tanto

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 \pm |U_{\mathbf{G}}| \quad (10.53)$$

En la figura 10.5 puede verse esta diferencia de energía de valor $2|U_{\mathbf{G}}|$ y la forma funcional de $\varepsilon(\mathbf{k})$.

Con la ecuación central podemos hallar las funciones de onda⁵ de cada rama en los puntos degenerados (\mathbf{k} en frontera de PZB). Supongamos que el potencial es positivo (si no simplemente la ψ^+ se intercambia con la ψ^-), y resolvamos para la rama de ψ^- la ecuación central (recordemos que para la frontera $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 \pm |U_{\mathbf{G}}|$):

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon^+) C_{\mathbf{k}} + U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= 0 \\ (\tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^0 - \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^0 - |U_{\mathbf{G}}|) C_{\mathbf{k}} + U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= 0 \\ \frac{C_{\mathbf{k}}}{C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}} &= \frac{U_{\mathbf{G}}}{|U_{\mathbf{G}}|} = \text{sgn}(U_{\mathbf{G}}) > 0 \end{aligned} \quad (10.54)$$

⁵La notación ψ^{\pm} indica la simetría de la onda al cambiar x por $-x$.

obtengo que

$$\psi^+ \propto e^{i\mathbf{kr}} + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} \rightarrow |\psi^-|^2 \propto \cos^2 \frac{\mathbf{Gr}}{2} \quad (\text{S wave})$$

Repetiendo las cuentas para la rama de ψ^- obtengo

$$\psi^- \propto e^{i\mathbf{kr}} - e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} \rightarrow |\psi^-|^2 \propto \sin^2 \frac{\mathbf{Gr}}{2} \quad (\text{P wave})$$

Notar que sólo han aparecido dos puntos degenerados por haber sido el problema tratado en 1D. En N dimensiones pueden aparecer muchos más puntos degenerados, con varios cruces en ellos y determinantes más grandes.

10.7. Tight binding

Existen muchos métodos para resolver las bandas de un sólido. Una vez visto el extremo de electrones cuasilibres, es interesante ver el ejemplo opuesto, electrones muy ligados a sus iones, siendo sus ψ prácticamente los orbitales del átomo libre. A esta aproximación se le denomina *tight binding*. De forma matemática,

$$\mathcal{H} \sim \mathcal{H}_{\text{atomic}}, \quad \mathcal{H}_{\text{at}}\phi_n = \varepsilon_n\phi_n \quad (10.55)$$

donde las $\phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ corresponden a los distintos orbitales atómicos del átomo libre. Suponemos una colectividad de átomos con los niveles atómicos como espectro energético, sin influenciarse entre ellos.

Queremos resolver \mathcal{H} , donde $\mathcal{H}\phi = \varepsilon\phi$. Lo escribimos como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (10.56)$$

con ΔU el potencial de la red menos el potencial atómico. Esta forma de expresar \mathcal{H} es más útil que la clásica $\mathcal{H} = E_c + E_p$, como veremos. Presuponemos⁶ una forma para las funciones de onda del tipo:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{kr}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.57)$$

con $\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\mathbf{r})$ combinación lineal de orbitales atómicos. Nos queda

$$[\mathcal{H}_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r})]\psi = \varepsilon\psi \quad (10.58)$$

⁶Wannier demostró que toda función Bloch se puede escribir como en nuestra suposición, así que no estamos eliminando ningún grado de libertad.

Para sacar la energía, Ashcroft multiplica por un orbital atómico $\phi_m^*(\mathbf{r})$ e integra (básicamente, proyecta sobre dicho orbital):

$$\begin{aligned} \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathcal{H}_{\text{at}} + \Delta U)\psi &= \varepsilon(\mathbf{k}) \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*\psi \\ \iiint d\mathbf{r} \underbrace{\phi_m^* \mathcal{H}_{\text{at}} \psi}_{\varepsilon_m \phi_m^*} + \iiint d\mathbf{r} \phi_m^* \Delta U \psi &= \varepsilon(\mathbf{k}) \iiint d\mathbf{r} \phi_m^* \psi \quad (10.59) \\ \iiint d\mathbf{r} \phi_m^* \Delta U \psi &= (\varepsilon - \varepsilon_m) \iiint d\mathbf{r} \phi_m^* \psi \end{aligned}$$

Resuelvo ambas integrales:

- Para la primera obtengo

$$\iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_n b_n \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \dots \quad (10.60)$$

separando el caso $\mathbf{R} = \mathbf{0}$,

$$\begin{aligned} \dots &= \sum_n b_n \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_n b_n \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \quad (10.61) \end{aligned}$$

como los orbitales atómicos son ortogonales, $\iiint d\mathbf{r} \phi_m^*\phi_n = \delta_n^m$, siendo el primer sumando $\sum_n b_n \delta_n^m = b_m$.

- La segunda integral queda como

$$\begin{aligned} \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_n b_n \phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) &= \\ = \sum_n b_n \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi_m(\mathbf{r}) + & \quad (10.62) \\ + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_n b_n \iiint d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) & \end{aligned}$$

Ya sólo resta introducir las ecuaciones en un ordenador y resolverlas numéricamente. Es un método computacionalmente eficaz, funciona bien en aislantes y semiconductores y falla un poco en metales.

10.7.1. Aplicación en electrones s

En este caso el set de coeficientes sólo tiene un miembro, $\{b_n\} = b_s$, y sin degeneración (los orbitales s no lo están):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} b_s \phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \quad (10.63)$$

Tenemos que resolver una única ecuación. Los electrones p nos darían un sistema de tres ecuaciones, los d cinco, etc.

$$\begin{aligned}
 & b_s \iiint d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}) + \\
 & + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} b_s \iiint d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \\
 & = (\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_s) [b_s + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} b_s \iiint \phi_s^*(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R})]
 \end{aligned} \tag{10.64}$$

La única incógnita es la $\varepsilon(\mathbf{k})$, que es lo que busco. Tengo tres integrales a resolver:

- La última integral corresponde al solapamiento de las funciones de distintos átomos. Es muy pequeña por la suposición inicial del modelo de tight binding.

$$\alpha(\mathbf{R}) = \iiint d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \sim 0 \tag{10.65}$$

- Salvo un signo menos *ad hoc* para que resulte positiva (ya que $\Delta U < 0$) la primera integral corresponde al valor medio del potencial corregido en cada punto de la red. Es muy pequeña porque ΔU es el potencial total menos el atómico, y hemos supuesto que el atómico es la parte más representativa del potencial total, siendo la corrección ΔU pequeña.

$$\beta = - \iiint d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2 \Delta U(\mathbf{r}) \sim 0 \tag{10.66}$$

- Por último, la primera de todas las integrales tiene un significado similar a β , pero en dos puntos de la red. Si fuera nula, estaremos suponiendo átomos aislados, y no estamos interesados en llevar la aproximación tan lejos. El signo menos está por las mismas razones que el de β .

$$\gamma(\mathbf{R}) = - \iiint d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \Delta U \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \tag{10.67}$$

Con estas definiciones obtenemos la siguiente fórmula para la energía:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}$$

(s band energy)

Ahora, aproximemos. Sabemos que $\phi(\mathbf{r})$ es real (es una función del tipo del orbital s) y sólo depende de $|\mathbf{r}|$ (por el mismo motivo):

$$\phi(\mathbf{r}) = f(r) \in \mathbb{R} \tag{10.68}$$

Respecto al potencial, $\Delta U(\mathbf{r}) \in \mathbb{R}$ y por su simetría de inversión $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(-\mathbf{r})$ lo que implica que $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(-\mathbf{R})$.

Eliminando α obtenemos:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \sim \varepsilon_s - \beta - \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sim \varepsilon_s - \beta - 2\gamma \sum_{n.n.>0} \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}) \quad (10.69)$$

donde “n.n. > 0” denota sumar a primeros vecinos positivos. Notar el dos, implicando que por la simetría de γ sólo sumamos los vecinos de “un lado”. Vemos que γ nos da el ancho de banda (es la amplitud de una función coseno) y β un decrecimiento de la energía. Notar que puede existir solapamiento entre bandas si su ancho es suficiente.

Ejemplo: Estructura SC

Hay 6 primeros vecinos, pero sólo usaremos 3 para poder emplear la fórmula vista para bandas s (el factor 2 que tiene arregla este hecho). De las 6 posibles $\mathbf{k}\mathbf{R}$, empleamos sólo las positivas:

$$\mathbf{k}\mathbf{R} = \begin{cases} \pm k_x a \\ \pm k_y a \\ \pm k_z a \end{cases} \quad (10.70)$$

La energía de las bandas s es por tanto

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \beta - 2\gamma [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \quad (10.71)$$

Como ε va desde $\varepsilon_s - \beta - 6\gamma$ hasta $\varepsilon_s - \beta + 6\gamma$, el ancho de bando es $\Delta\varepsilon = 12\gamma$. Si $\mathbf{k}\mathbf{R}$ es muy pequeño se tiene que

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &\sim \varepsilon_s - \beta - 2\gamma \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2}(k_{x_i} a)^2 + 1 \right) \right] = \\ &= \varepsilon_s - \beta - 6\gamma - \gamma k^2 a^2 \end{aligned} \quad (10.72)$$

Por tanto, comprobamos como para bajos \mathbf{k} recuperamos la aproximación parabólica. La discrepancia está en la forma funcional de la energía más allá, que deja de ser parabólica y se aplana.

10.8. Bandas en metales, semiconductores y aislantes

En el siguiente capítulo veremos que una banda llena es aislante; siendo N el número de celdas primitivas del cristal, en una banda caben $2N$ electrones (uno con cada espín). Según el número de electrones de valencia del metal, podemos hacer una primera clasificación del sólido:

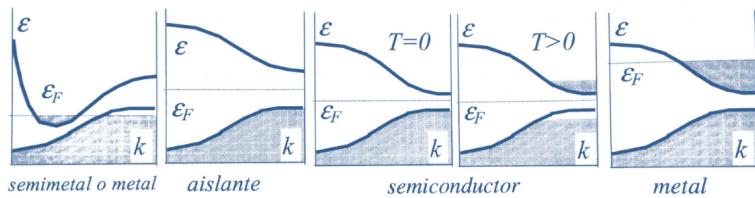


Figura 10.6: Según el solapamiento entre bandas (figura superior) tenemos distintas propiedades en el sólido.

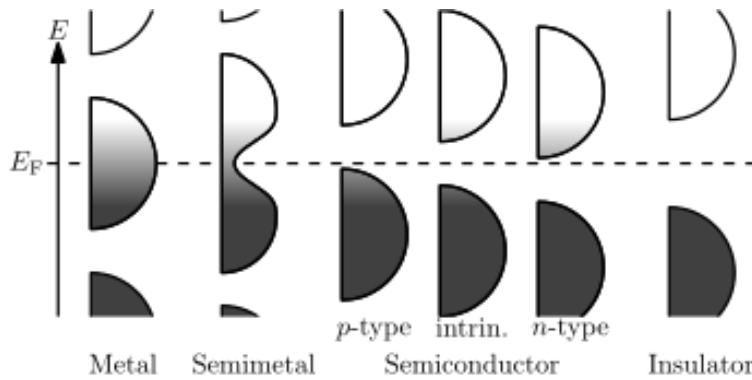


Figura 10.7: Filling of the electronic states in various types of materials at equilibrium. Here, height is energy while width is the density of available states for a certain energy in the material listed. The shade follows the Fermi-Dirac distribution (black=all states filled, white=no state filled). In metals and semimetals the Fermi level E_F lies inside at least one band. In insulators and semiconductors the Fermi level is inside a band gap; however, in semiconductors the bands are near enough to the Fermi level to be thermally populated with electrons or holes.

- Es tentador decir que si el sistema tiene un número impar de electrones es imposible llenar todas las bandas y estamos ante un conductor. Notar que este argumento supone que todos los electrones de valencia participan en la conducción, pero es una aproximación útil.
- Si el número de electrones es par, el sistema debería ser aislante. Se está presuponiendo que no hay solapamiento entre bandas, lo cual ocurre en algunos metales. Si existe solapamiento, estaremos ante un aislante o un semiconductor.

En función del solapamiento de las bandas, podemos ver las propiedades aislantes o metálicas de un sólido (fig. 10.6 y 10.7).

10.8.1. Ejemplos de aplicación de los modelos

Aluminio Tiene una estructura FCC y una configuración electrónica del tipo $[Ne]3s^2 3p^1$. En teoría debería ser un metal (y en efecto, lo es). En la

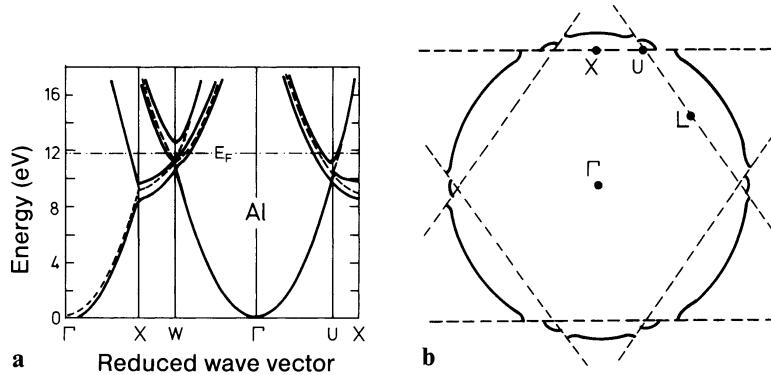


Figura 10.8: En la figura a podemos ver la estructura de bandas teórica del aluminio. Notar como la aproximación de celda vacía (línea discontinua) funciona bien. En la dirección Γ -X podemos ver un claro gap tras la parábola. En b vemos como la esfera de Fermi del aluminio (línea sólida) sobrepasa el corte mostrado de la primera zona de Brillouin.

figura 10.8 pueden verse su esfera de Fermi y su estructura de bandas.

Los metales alcalinos también tienen un buen ajuste, pero su esfera de Fermi queda justo dentro de la primera zona de Brillouin. Por tanto, junto al aluminio, son buenos candidatos a ser modelados por electrones cuasilibres.

Cobre Su estructura también predice un observable aspecto metálico ($[Ar]3d^{10}4s^1$). Cuando observamos las bandas (fig. 10.9), comprobamos que las bandas sí que se ajustan bien a un modelo de electrones cuasilibres; no así las p que tienen una relación de dispersión casi plana. El modelo de tight binding predice que bandas muy estrechas tienen poco solapamiento; podemos ver esto en como los electrones d del cobre (los cuales tienen bandas muy estrechas, casi son deltas de Dirac) tienen están muy localizados en la densidad de estados.

Germanio Su estructura electrónica es $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$, tiene una estructura cristalina como la del diamante. Según las reglas vistas anteriormente debería ser aislante (no es el caso) o semiconductor. La estructura de bandas (fig. 10.10) indica que es un semiconductor por lo pequeño del gap en las bandas.

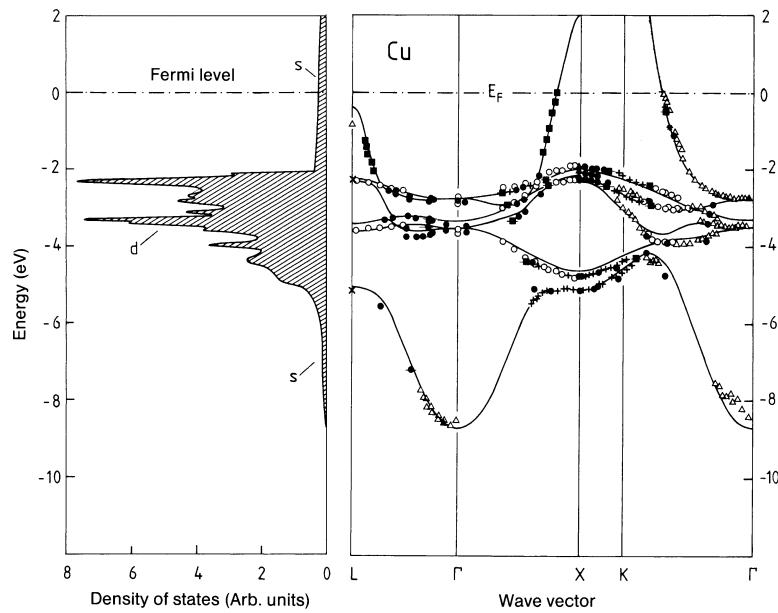


Figura 10.9: Curvas de dispersión $\epsilon(\mathbf{k})$ para el cobre. Vemos como las relaciones de dispersión de las bandas s se ajustan bien a un modelo de electrones cuasilibres pero las p no. Notar como la densidad de estados muestra una gran localización de los electrones d en la densidad de estados.

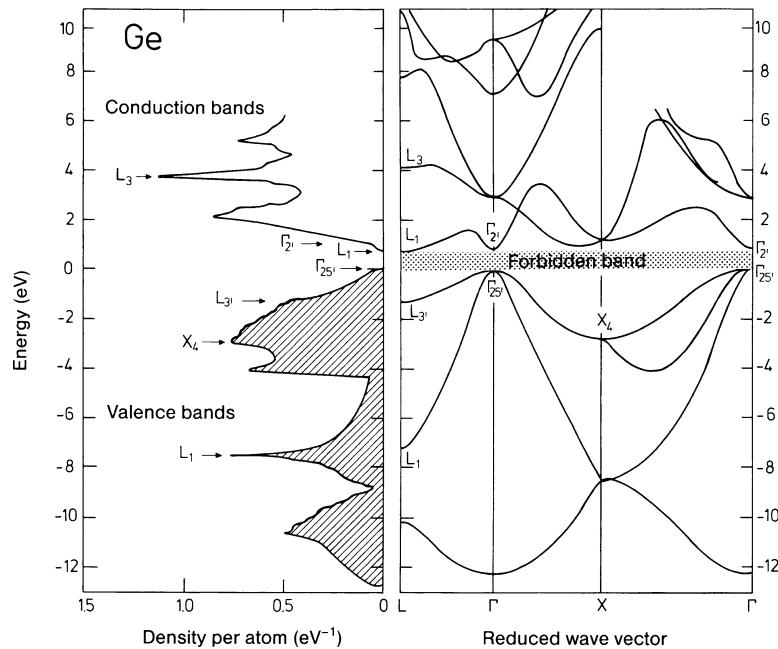


Figura 10.10: Estructura de bandas del germanio. El nivel de Fermi está situado en el origen de energías. Notar como el gap marcado es absoluto; en -10 eV podemos ver un gap para ΓL que no lo es para ΓX . Notar las singularidades de Van Hoff cuando se aplana la relación de dispersión (puntos L_1 y L_3 , por ejemplo).

11

Dinámica semicásica de electrones Bloch

11.1. Teorema de la masa efectiva

El concepto de masa efectiva es algo que ya vimos en 9.1.1; en este capítulo se verá de manera más detallada.

Sea una función de Bloch tal que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (11.1)$$

Si la sustituímos en la ecuación de Schrodinger ($\mathcal{H}\psi_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_n \psi_{n\mathbf{k}}$) obtenemos $\mathcal{H}_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_n u_{n\mathbf{k}}$. Notando que $\nabla^2(fg) = f\nabla^2g + g\nabla^2f + 2\nabla f \nabla g$ podemos escribir dicho hamiltoniano como

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}(-i\hbar\nabla) + U(\mathbf{r}) \quad (11.2)$$

No es más que el hamiltoniano original modificado con $\mathcal{H}' = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}(-i\hbar\nabla)$, de forma que $\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar}{m} \mathbf{K} \mathbf{P} \right]$.

Una posible solución al problema es suponer que $\mathcal{H}'l\mathcal{H}_0$ y utilizar la teoría de perturbaciones (método **KP**). Aquí se utilizará un método algo distinto basado en el apéndice E del Ashcroft.

Sea $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} &= \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} + \mathbf{q})(-i\hbar\nabla) + U(\mathbf{r}) = \\ &= \dots = \mathcal{H}_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \end{aligned} \quad (11.3)$$

Por tanto al modificar la \mathbf{k} obtengo el hamiltoniano original perturbado por

las \mathbf{q} . Utilizando la teoría de perturbaciones,

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) &= \varepsilon(\mathbf{k}) + \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n\mathbf{k} \right\rangle + \\ &+ \sum_{n \neq n'} \frac{\left| \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n'\mathbf{k} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})}\end{aligned}\quad (11.4)$$

Para simplificar $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ notamos que \mathbf{q} es muy pequeño respecto a \mathbf{k} , por lo que despreciamos términos mayores a q^3 :

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) &= \varepsilon(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n\mathbf{k} \right\rangle + \\ &+ \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n'\mathbf{k} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})} + \mathcal{O}(q^3)\end{aligned}\quad (11.5)$$

Si conociese las energías, podría hacer un desarrollo de Taylor conocidas las derivadas de ϵ respecto a k :

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{k}) + \sum_i \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j + \mathcal{O}(q^3) \quad (11.6)$$

Notar como los desarrollos no coinciden término a término; para los términos $\mathcal{O}(q^2)$ hay dos sumandos en el caso de teoría de perturbaciones y uno sólo para el desarrollo en serie. Igualamos ambas expansiones de la energía agrupando en potencias de \mathbf{q} :

- Para primer orden¹:

$$\begin{aligned}\sum_i \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} q_i &= \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n\mathbf{k} \right\rangle \\ \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) &= \iiint d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{m} (\mathbf{k} - i\nabla) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2}{m} \iiint d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (-i\nabla) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) &= \hbar \iiint d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-i\hbar\nabla}{m} \right) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (11.7)$$

donde se ha utilizado que $u_{n\mathbf{k}} = \psi_{n\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ y que $-i\nabla \psi_{n\mathbf{k}} = (k - i\nabla) u_{n\mathbf{k}}$. Entre paréntesis nos ha quedado el valor medio del operador

¹La notación $\langle n\mathbf{k}|x|n\mathbf{k} \rangle$ puede significar tanto $\langle \psi_{n\mathbf{k}}|x|n\psi_{n\mathbf{k}} \rangle$ como $\langle u_{n\mathbf{k}}|x|u_{n\mathbf{k}} \rangle$. En este caso y los siguientes se refiere a $u_{n\mathbf{k}}$.

momento dividido por la masa (esencialmente el operador velocidad). Llamamos a este valor “velocidad de los electrones en la banda n ”, definido como

$$\boxed{\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (11.8)$$

- Con los términos de segundo orden tenemos la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j &= \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n'\mathbf{k} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} &= \frac{\hbar^2}{2m} \delta_i^j + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}(\mathbf{k} - i\nabla) \right| n'\mathbf{k} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})} \quad (11.9) \\ \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} &= \frac{1}{m} \left[\delta_i^j + \frac{2\hbar^2}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n\mathbf{k} | - i\nabla | n'\mathbf{k} \rangle|}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})} \right] \\ &= \frac{1}{m^*} \end{aligned}$$

A esta corrección obtenida para la masa se le llama *teorema de la masa efectiva*. Nos define una masa efectiva para los electrones Bloch.

En resumen, hemos obtenido que

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{k}) + \hbar \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{q} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{ij}^*} \quad (11.10)$$

donde se ha supuesto que la masa efectiva m_{ij}^* es una constante y no un tensor.

11.1.1. Caso concreto: frontera de PZB

Sea $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_0 = 0$ tal que $v_{n\mathbf{k}}(\mathbf{k}_0) = 0$ (un máximo o un mínimo de la energía en la estructura de bandas, como en la frontera de primera zona de Brillouin). Hagamos que $\mathbf{k}_0 + \mathbf{q} \equiv \mathbf{k}$, obtenemos que

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon(0) + \hbar \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{q} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \\ &= \varepsilon(0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \mathbf{k}^2 \quad (11.11) \end{aligned}$$

Luego con la corrección de masa efectiva puedo usar bandas parabólicas, siempre y cuando estemos en un máximo o un mínimo de ε . Para una estructura SC en modelo de tight binding, por ejemplo:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \beta - 6\gamma + \gamma k^2 a^2 \rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \gamma k^2 a^2 \quad (11.12)$$

De donde obtenemos una masa efectiva $m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} \propto 1/\gamma$. Cuanto más ancha es la banda, menos masa tiene el electrón.

11.2. Aproximación semiclásica

Como ya vimos² en la sección 9.2, $\hbar\dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}$. Utilizando como velocidad del electrón su velocidad de grupo $\hbar\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon$ obtenemos

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}} &= \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n(\mathbf{k}) \\ \hbar\dot{\mathbf{k}} &= \mathbf{F} = -e[\mathbf{E} + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \\ &= -e[\mathbf{E} - \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon \times \mathbf{B}] \end{cases} \quad (11.13)$$

Calcular \mathbf{J} es complejo, pero con la teoría semiclásica es más sencillo:

$$\mathbf{J} = e \sum_{\mathbf{k} \in \text{PZB}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{-e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k} \in \text{PZB}} \nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (11.14)$$

donde la n es fija (transiciones interbanda se prohíben) y podría omitirse. Para la corriente de calor se tiene:

$$\mathbf{J}_\varepsilon = \sum_{\mathbf{k} \in \text{PZB}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{k} \in \text{PZB}} \varepsilon_n \nabla_{\mathbf{k}}(\varepsilon_n) = \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k} \in \text{PZB}} \nabla_{\mathbf{k}}(\varepsilon_n(\mathbf{k}))^2 \quad (11.15)$$

donde se ha utilizado la regla de la cadena ($x\nabla(x) = 1/2\nabla(x^2)$).

Como tengo una gran cantidad de estados, paso al continuo para poder integrar:

$$\mathbf{J} = \frac{-e}{\hbar} \frac{1}{4\pi^3} \iiint d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (11.16)$$

$$\mathbf{J}_\varepsilon = \frac{1}{\hbar} \frac{1}{4\pi^3} \iiint d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}}(\varepsilon_n(\mathbf{k}))^2 \quad (11.17)$$

Para resolver las integrales recurrimos al siguiente teorema, demostrado en el apéndice I del Ashcroft:

Teorema 2. *Sea $f(\mathbf{r})$ una función periódica de la red ($f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$),*

$$\iiint_{u.c.} d\mathbf{r} \nabla f = 0 \quad (11.18)$$

$$\iiint_{u.c.} d\mathbf{r} \nabla^2 f = 0 \quad (11.19)$$

donde las integrales se realizan sobre la celda unidad.

²Se dispone de una demostración rigurosa de la igualdad en el apéndice E del Kittel.

Como ε_n es periódica, ambas integrales son nulas, y tenemos $\mathbf{J} = \mathbf{J}_\varepsilon = 0$. De esto deducimos que si la banda n está llena el material es aislante eléctrico y térmico; hemos supuesto que la banda está llena en el momento que hemos sumado sobre todos los \mathbf{k} . Notar que una banda llena implica que $\varepsilon < \varepsilon_F$, $\forall \varepsilon$.

Concluimos³ que no hace falta computar todos los estados para hallar la conductividad eléctrica o térmica de un material; las bandas llenas son irrelevantes en cualquier tipo de transporte electrónico.

Veamos cual es la interacción del sistema con campos eléctricos y magnéticos.

11.3. Campos eléctricos constantes

Integramos las ecuaciones del movimiento:

$$\begin{cases} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \\ \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} = -e\mathbf{E} \end{cases} \rightarrow \int_{\mathbf{k}(0)}^{\mathbf{k}(t)} d\mathbf{k} = \frac{-e\mathbf{E}}{\hbar} \int_0^t dt \rightarrow \boxed{\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar}} \quad (11.20)$$

Es similar al modelo de Sommerfield pero no lo es idéntico, ya que la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t)) = \mathbf{v}(\mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar})$ no es proporcional a \mathbf{k} .

Reducmos la dimensionalidad del problema a 1D. En primera zona de Brillouin (fig. 11.1) vemos como la velocidad (que es proporcional a $\frac{\partial \varepsilon}{\partial k}$) se vuelve negativa al llegar a la frontera, lo que nos predice oscilaciones electrónicas que generarían AC, a pesar de que sólo se ha aplicado DC. Esta predicción es radicalmente nueva respecto al modelo de Drude y al de Sommerfield. De manera exacta:

Demostración de las oscilaciones Bloch. Suponemos una energía en PZB simple, de tipo sinusoidal:

$$\epsilon_{\text{PZB}} = \varepsilon_0(1 - \cos ka) \quad (11.21)$$

Para la velocidad obtenemos

$$v(k) = \frac{a\varepsilon_0}{\hbar} \sin ka \quad (11.22)$$

³Hay algo en el cálculo que no es obvio, pero está garantizado por el teorema de Liouville (apéndice 4 del Ashcroft). Nos referimos a que no hay nada que nos diga que la densidad de estados es siempre la misma ($1/4\pi^3$) a pesar del campo externo y no depende de t . La demostración es similar a la prueba de que en mecánica clásica el volumen del espacio de fases es constante.

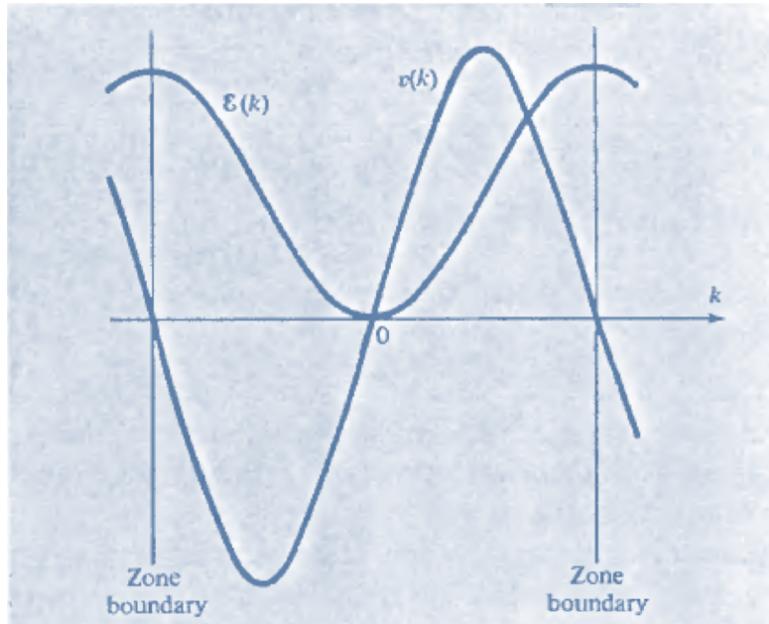


Figura 11.1: Gráfica para la formulación semicásica de la velocidad $\mathbf{v}_n = \nabla_{\mathbf{k}}\epsilon$ en 1D. Se predicen oscilaciones eléctricas bajo un campo eléctrico constante debidas a la no linealidad de la energía.

Podemos relacionar k y t con la relación $\frac{dk}{dt} = \frac{-eE}{\hbar}$. Con ello, pasamos a integrar la ecuación del movimiento:

$$\begin{aligned}\dot{x} = v &\rightarrow x(t) = C + \int dt \frac{a\epsilon_0}{\hbar} \sin ka \propto C + \int dk \frac{dt}{dk} \sin ka = \\ &= C + \int dk \frac{-\hbar}{eE} \sin ka \propto C + \cos ka = C + \cos\left(\frac{-eE}{\hbar}t\right)\end{aligned}\quad (11.23)$$

Con $x(t = 0) = 0$ obtenemos de manera exacta

$$x(t) = \frac{-\epsilon_0}{eE} \left[\cos\left(\frac{-eEa}{\hbar}t\right) - 1 \right] \quad (11.24)$$

que es oscilante en PZB. \square

En la práctica, no vemos estas *oscilaciones de Bloch* al aplicar DC debido a las colisiones con que se han ignorado en el modelo semicásico; el recorrido medio del electrón es 0.1 cm^{-1} (de $\tau = 1 \times 10^{-4} \text{ s}$), y la primera zona de Brillouin tiene un tamaño típico de $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$.

11.3.1. Huecos

Al ser la integral de \mathbf{J} nula, podemos escribir

$$\iiint_{\text{all}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 0 = \iiint_{\text{empty}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} + \iiint_{\text{occupied}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (11.25)$$

Deduzco que puedo integrar sobre estados vacíos en lugar de estados llenos sin más que cambiar el signo. Esta es la base del concepto de *hueco*; la ventaja está en que suele haber muchos menos estados llenos y la integral es más fácil. Físicamente, consideramos “huecos” que se comportan como electrones de carga positiva.

Algunas de sus propiedades son (el subíndice h denota a los huecos y e a los electrones):

$$1. \mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$$

$$2. \varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$$

$$3. v_h = v_e$$

$$4. m_h = -m_e$$

$$5. \hbar \frac{d}{dt} \mathbf{k}_e = -e (\mathbf{E} + 1/c \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}) \xrightarrow{k_h = -k_e} \hbar \frac{d}{dt} \mathbf{k}_h = -e (\mathbf{E} + 1/c \mathbf{v}_h \times \mathbf{B})$$

11.4. Movimiento en campos magnéticos

Partimos de las ecuaciones semicásicas del movimiento ya vistas, pero suponiendo por simplicidad un campo eléctrico nulo:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \\ \hbar \dot{\mathbf{k}} &= -e \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B} \end{cases} \quad (11.26)$$

De la ecuación para \mathbf{k} vemos que en el espacio recíproco el electrón se mueve de manera perpendicular al gradiente de energía (hay un producto vectorial), por lo que traza órbitas de energía constante, moviéndose en superficies de $\varepsilon = \text{cte}$.

Si el electrón está en la superficie de Fermi (la cual es una superficie de $\varepsilon = \text{cte}$) se moverá en el plano perpendicular al campo magnético, trazando órbitas abiertas o cerradas según la superficie de Fermi corte o no a la primera zona de Brillouin (fig. 11.2).

En el espacio real, las órbitas son iguales pero rotadas $\pi/2$ y escaladas, como se deduce de resolver (11.26):

$$\mathbf{r}_{\perp}(t) - \mathbf{r}_{\perp}(0) = \frac{-\hbar}{eB} \hat{B} \times (\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)) \quad (11.27)$$

La velocidad no es uniforme para una geometría arbitraria de la superficie de energía constante.

podemos tratar de calcular el periodo de las órbitas. Imaginemos una geometría como la de la figura 11.3.

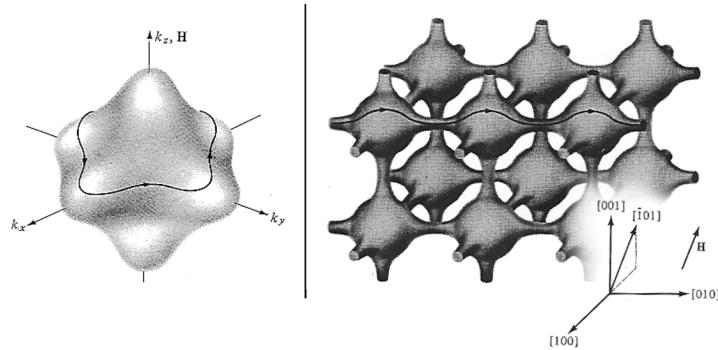


Figura 11.2: Si la superficie de Fermi se sale de la primera zona de Brillouin se conecta con las de otras celdas unidad y la órbita es abierta (figura de la derecha). En caso contrario (figura de la izquierda) la órbita es cerrada. El sentido en que se recorre la órbita es contrario si estamos tratando con un hueco en lugar de un electrón.

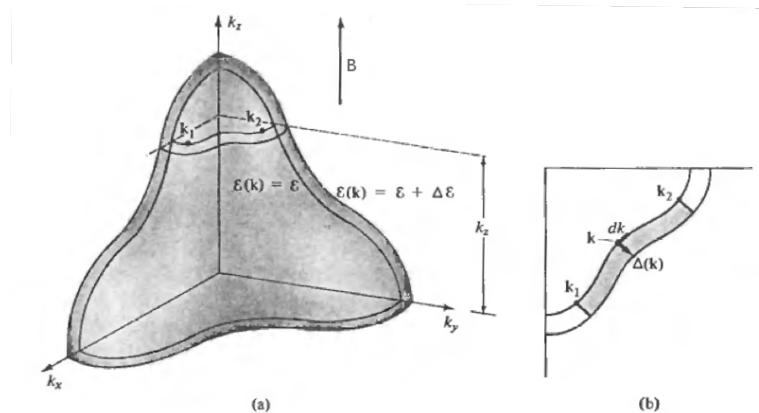


Figura 11.3: (a) Geometría del problema tratado. Se tienen dos órbitas muy cercanas, con la misma k_z pero distinta componente radial. El campo magnético externo \mathbf{B} está en la dirección k_z . Las energías de ambas órbitas difieren en $\Delta\varepsilon$. (b) Se muestra también un corte transversal (plano k_x, k_y) en que se ve el vector $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta\mathbf{k}$. El área sombreada corresponde a $\partial A_{1,2}/\partial\varepsilon \cdot \Delta\varepsilon$.

Suponemos un cambio del electrón de \mathbf{k}_1 a \mathbf{k}_2 . El cambio le cuesta un tiempo Δt :

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} d\mathbf{k} \left| \frac{dt}{d\mathbf{k}} \right| = \dots \quad (11.28)$$

Como $\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ tenemos que $|\dot{\mathbf{k}}|^{-1} = \frac{\hbar}{evB}$,

$$\dots = \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{\hbar}{eB} \frac{1}{\mathbf{v}_n(\mathbf{k})} d\mathbf{k} = \frac{\hbar^2}{eB} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{1}{|(\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon)_{\perp}|} d\mathbf{k} = \dots \quad (11.29)$$

donde la integral pasa a ser una integral de camino por $\mathbf{k}(t)$. Usamos que la variación de energía entre dos \mathbf{k} es $\Delta\varepsilon = \Delta_{\mathbf{k}}\varepsilon \cdot \Delta\mathbf{k} = |(\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon)_{\perp}| \cdot \Delta\mathbf{k}$ y escribimos

$$\dots = \frac{\hbar^2}{eB} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{\Delta\mathbf{k}}{\Delta\varepsilon} d\mathbf{k} = \dots \quad (11.30)$$

Tomando el límite $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$,

$$\dots = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{\int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \Delta\mathbf{k} dk}{\Delta\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{\partial A_{1,2}}{\partial\varepsilon} \quad (11.31)$$

Si la órbita es cerrada $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ y $\delta t = T$. Utilizando la fórmula clásica del ciclotrón despejamos la masa efectiva:

$$T(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} A(\varepsilon, k_z) = \frac{2\pi}{eB} m^*(\varepsilon, k_z) \quad (11.32)$$

Obtenemos la denominada *masa efectiva ciclotrónica*:

$$m_{\text{cicl.}}^*(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} A(\varepsilon, k_z) \quad (11.33)$$

En el caso de electrones libres la energía es $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$ y A no es más que el área de una circunferencia, $A = \pi k^2$. En ese caso obtenemos que $m_{\text{cicl.}}^* = m^*$.

Si $m^* = m$ obtenemos

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m}{eB} \rightarrow f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{eB}{2m} \xrightarrow[B=1\text{T}]{28\text{ GHz}} \quad (11.34)$$

11.5. Niveles de Landau

Nos restringimos a 2D por simplicidad (no hay pérdida de generalidad) y consideramos el efecto de un campo magnético sobre un gas de Fermi⁴. Sea un campo magnético $\mathbf{B} = B\hat{k}$ sobre un gas de Fermi bidimensional en el plano OXY , el hamiltoniano será:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 \quad (11.35)$$

⁴No es necesario suponer electrones libres siempre y cuando la corrección esté completamente representada mediante una masa efectiva m^* .

Es el del gas de Fermi corregido por el potencial vector \mathbf{A} . Recordar que su elección no es única⁵, esto tiene que ver con la invariancia de gauge de la mecánica cuántica. Utilicemos el *gauge de Landau*, definido por $\mathbf{A} = Bx\hat{y}$. Se tiene entonces que

$$\begin{cases} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) &= (p_x, p_y + eBx, 0)^T \\ (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 &= \dots = p_x^2 + p_y^2 + (eBx)^2 + 2p_yeBx \end{cases} \quad (11.36)$$

y obtenemos para el hamiltoniano

$$2m\mathcal{H} = \underbrace{p_x^2 + p_y^2}_{\mathcal{H}_0 \text{ (free)}} + \underbrace{(eBx)^2 + 2p_yeBx}_{\text{correction}} \quad (11.37)$$

Aunque parezca un hamiltoniano muy complicado hay una simetría muy importante: commuta con p_y ($[\mathcal{H}, p_y] = 0$). Con otros gauges obtenemos relaciones de commutación con otros componentes.

Conocida esta relación de commutación podemos ensayar una solución del estílo de $\psi(x, y) = e^{ik_y y} u(x)$. Al sustituir en la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo ($\mathcal{H}\psi = E\psi$) obtengo

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + k_y^2 \hbar^2 u(x) + (eBx)^2 u(x) + 2eBxu(x)(-i\hbar ik_y) &= 2mEu(x) \\ \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + k_y^2 \hbar^2 + (eBx)^2 + 2eBx\hbar k_y \right] u(x) &= 2mEu(x) \\ \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (k_y \hbar + eBx)^2 \right] u(x) &= 2mEu(x) \end{aligned} \quad (11.38)$$

Definiendo $x_0 = \frac{\hbar k_y}{eB}$ obtengo

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} eB(x + x_0)^2 \right] u(x) = Eu(x) \quad (11.39)$$

La ecuación tiene la forma de un oscilador armónico unidimensional con $\omega = \frac{eB}{m}$ (la frecuencia de ciclotrón):

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 (x + x_0)^2 = \mathcal{H}_{\text{osc}} \quad (11.40)$$

Las soluciones serán por tanto niveles discretos:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \quad (\text{Landau levels})$$

⁵La ecuación $\nabla \times \mathbf{A} = B\hat{k}$ tiene varias soluciones, como $(-By, 0, 0)^T$ o $B/2(-y, x, 0)^T$.

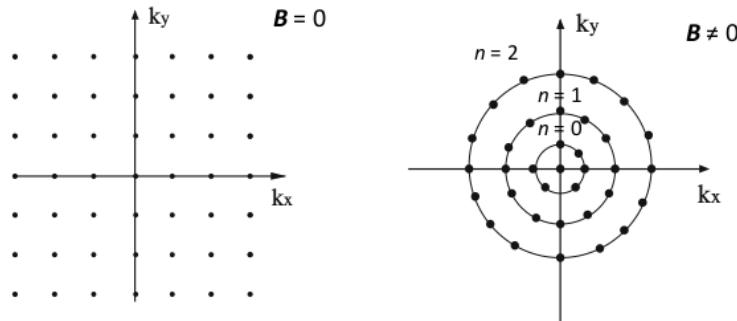


Figura 11.4: Un campo magnético transversal a un gas de Fermi bidimensional discretiza sus posibles estados.

Hemos pasado de un espectro de estados continuo⁶ a uno discreto (fig. 11.4). Los estados que teníamos se han condensado en los anillos de Landau (no han podido desaparecer), lo que hace que la degeneración de estos nuevos niveles no sea ni pequeña ni trivial.

11.5.1. Degeneración de los anillos

Las dimensiones del sistema vienen dadas por L_x, L_y ; la imposición de las condiciones de contorno periódicas resulta como ya se ha visto en otras ocasiones en una discretización de los k_y, k_x :

$$e^{ik_y y} = e^{ik_y(y+L_y)} \rightarrow e^{ik_y L_y} = 1 \rightarrow k_y L_y = 2\pi m \quad (11.41)$$

k_y está también relacionado con x_0 vía $k_y = \frac{eB}{\hbar} x_0$ este resulta también discretizado:

$$x_0 = \frac{2\pi\hbar m}{eBL_y} \quad (11.42)$$

Pero x_0 es un desplazamiento en la coordenada del oscilador armónico, así que también está limitado por geometría ($x_0 \in (0, L_x)$). Obtenemos una cota para m :

$$m \in \left[0, \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar} \right] \quad (11.43)$$

La cota superior es la degeneración de los niveles de Landau, N_L .

$$m \in [0, N_L], \quad N_L = \frac{eBS}{2\pi\hbar} \quad (11.44)$$

Vemos que es proporcional a la superficie; esto era de esperar porque cuanta más superficie en el espacio de momentos tenemos más estados hay para aglutinar. También es proporcional al campo magnético, lo que nos indica que al aumentarlo “caben” más estados por anillo y se reduce su número.

⁶Supuesto que el plano no estaba acotado. Las condiciones de contorno discretizan los niveles del gas de Fermi.

Degeneración de los niveles de Landau. Podemos comprobar la validez de N_L contando el número de estados entre dos anillos, $\pi(k_{n+1}^2 - k_n^2) \frac{L_x L_y}{4\pi^2}$. Contemplando el espín⁷ hay un dos en lugar de un cuatro en el denominador; en este caso se prescindirá de él. Para cada anillo tenemos:

$$\begin{cases} \hbar^2 k_n^2 & = 2m\hbar\omega_c(n+1) \\ \hbar^2 k_{n+1}^2 & = 2m\hbar\omega_c(n+1+1/2) \end{cases} \quad (11.45)$$

El número de estados entre los anillos n y $n+1$ resulta:

$$\begin{aligned} N_n^{n+1} &= \pi(k_{n+1}^2 - k_n^2) \frac{L_x L_y}{4\pi^2} = \pi(2m\hbar^{-1}\omega_c[n+1+1/2-n-1]) \frac{S}{4\pi^2} \\ &= \frac{\omega_c m S}{2\pi\hbar} = \frac{eBS}{2\pi\hbar} = N_L \end{aligned} \quad (11.46)$$

□

Podemos escribir N_L de manera alternativa:

$$N_L = \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{\Phi}{h/e} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (11.47)$$

A $\Phi_0 \sim 4.14 \times 10^{-7}$ G cm⁻² se le denota *cuanto de flujo magnético*.

11.5.2. Tratamiento general

Visto el tratamiento de Landau nos planteamos si los resultados se pueden extrapolar para un sólido, en el que los electrones no están libres y hay una estructura de bandas superpuesta a posteriores cuantizaciones. Para responder necesitaríamos repetir el análisis contemplando en el hamiltoniano el potencial de bandas, pero eso es muy complicado; en su lugar realizamos el tratamiento semicásico propuesto en 1956 por Onsager y Lifshitz, basado en la cuantificación de Bohr-Sommerfield.

Partimos de

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{r} = (n + \gamma)2\pi\hbar \quad (11.48)$$

donde el término γ es una corrección a la fase de la función de ondas sobre la condición de Bohr-Sommerfield original que vale $1/2$ para los electrones libres. Para el momento tenemos que

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} - e\mathbf{A} \quad (11.49)$$

⁷Añadir el espín implica tener en cuenta un término de interacción campo espín en el hamiltoniano, lo que provoca desdoblamiento de los anillos por efecto Zeeman. Por lo demás, la física es similar.

donde el campo externo \mathbf{B} queda representado mediante la inclusión del potencial vector \mathbf{A} . Sustituyendo:

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{r} = \oint \hbar \mathbf{k} dr - e \oint \mathbf{A} dr \quad (11.50)$$

Hay que resolver dos integrales.

- Para la primera, utilizamos que $\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \rightarrow \hbar \mathbf{k} = -e \mathbf{r} \times \mathbf{B}$.

$$\oint d\mathbf{k} dr = -e \oint \mathbf{r} \times \mathbf{B} dr = eB \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = \dots \quad (11.51)$$

donde se ha usado que $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{B} = -\mathbf{B}(\mathbf{A} \times \mathbf{C})$ siendo $\mathbf{A} = \mathbf{r}$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}$, $\mathbf{C} = d\mathbf{r}$. Utilizando que $\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = 2A$, siendo A el área encerrada en la órbita,

$$\dots = eB2A = 2e\Phi \quad (11.52)$$

- En la segunda integral se obtiene tras sustituir $\mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{B}$:

$$-e \oint \mathbf{A} dr = -e \oint \nabla \times \mathbf{B} dr = -e \iint \mathbf{B} d\mathbf{A} = -e\Phi \quad (11.53)$$

donde se ha utilizado el teorema de Stokes.

Se obtiene en definitiva

$$\oint \mathbf{p} dr = 2e\Phi - e\Phi = e\Phi = (n + \gamma)2\pi\hbar \quad (11.54)$$

de manera que hemos recuperado la cuantificación del flujo de la teoría de Landau sin suponer electrones libres:

$$\Phi_n = (n + \gamma) \frac{\hbar}{e} = (n + \gamma)\Phi_0 \quad (11.55)$$

11.5.3. Oscilaciones

Podemos analizar la relación de áreas en el espacio recíproco. Sea A el área de una parcela del espacio real y S la correspondiente en el espacio recíproco correspondiente:

$$\begin{aligned} \hbar \Delta k &= e \Delta r B \\ \Delta r &= \frac{\hbar}{eB} \Delta k \\ \underbrace{A}_{m^2} &= \left(\frac{\hbar}{eB} \right)^2 \underbrace{S}_{1/m^2} \end{aligned} \quad (11.56)$$

utilizando que $\Phi_n = (n + \gamma)h/e$ obtenemos

$$\begin{aligned}\Phi_n &= BA_n = B\left(\frac{\hbar}{eB}\right)^2 S_n \\ &= (n + \gamma)\frac{2\pi\hbar}{e}\end{aligned}\tag{11.57}$$

y por tanto

$$S_n = (n + \gamma)\frac{2\pi e B}{\hbar}\tag{11.58}$$

Como en el modelo de Landau se obtiene una cuantificación de las áreas barridas en el espacio recíproco, aunque se haya levantado la restricción de electrones libres. Calculemos el incremento δB necesario para que dos órbitas sucesivas $n, n + 1$ tengan la misma área S :

$$\begin{cases} S_n = S = (n + \gamma)\frac{2\pi e B_n}{\hbar} \\ S_{n+1} = S = (n + 1 + \gamma)\frac{2\pi e B_{n+1}}{\hbar} \end{cases} \rightarrow \frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} = \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S}\tag{11.59}$$

La población de las órbitas en la superficie de Fermi (y cercanas a ella) oscila con B , de forma que las propiedades físicas experimentan diversas variaciones. Obtenemos que incrementos iguales de $1/B$ producen las mismas órbitas, por lo que estas variaciones en las propiedades físicas mostrarán periodicidad en $1/B$.

Históricamente, hay dos efectos de especial importancia:

Imanación Las oscilaciones en la imanación de un metal al aplicar un campo magnético se denominan *efecto de Haas-van Alphen* (efecto dHvA).

Resistividad A las oscilaciones en la magnetoresistencia se les

11.5 puede verse un ejemplo.

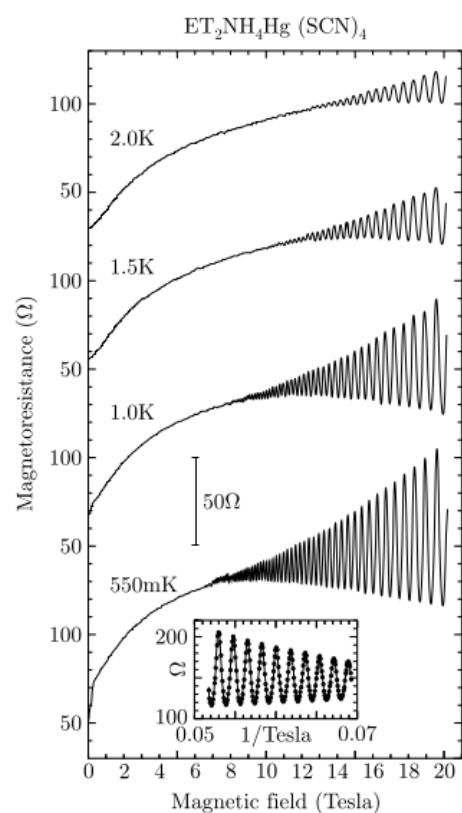


Figura 11.5: Las oscilaciones en la magnetoresistencia tienen periodicidad en $1/B$, como puede verse en el inserto.

A

Suma de red

Lo que sigue es una adaptación del capítulo F del Ashcroft.
Tratamos de demostrar que

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} = N\delta(\mathbf{k}, \mathbf{G})$$

donde \mathbf{R} corre por los N sitios de la red de Bravais:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i ; \quad n_i \in [0, N)$$

La suma ha de ser igual si desplazamos todos los \mathbf{R} la misma cantidad, ya que cumple las condiciones de contorno de Born-von Karman. En palabras de la todopoderosa Wikipedia:

The Bornvon Karman boundary condition are periodic boundary conditions which impose the restriction that a wave function must be periodic on a certain Bravais lattice.

Por tanto, suponiendo \mathbf{R}_0 un vector de la red cualquiera,

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

Esta última ecuación se cumple en dos casos:

- Si la suma $\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ es nula.
- Si $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_0}$ es la unidad.

Si $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_0}$, \mathbf{k} es un vector de la red recíproca. Por tanto, la suma valdrá N si se cumple que $\mathbf{k} \in \{\mathbf{G}\}$ o se anulará en caso contrario. ■

B

Dependencia térmica de κ

B.1. Calor específico

En los aislantes la única contribución a c_v es la red. Los modelos de Einstein y Debye (ver más en 7.1) predicen que la contribución al calor específico de los fonones es constante a alta temperatura (ley de Dulong-Petit) y proporcional a T^3 a baja temperatura (predicho por el modelo de Debye).

$$\begin{cases} c_v^{\text{ph.}}(T \ll \theta_D) \propto T^3 \\ c_v^{\text{ph.}}(T \gg \theta_D) = \text{cte.} \end{cases}$$

En los metales existe una contribución extra debida a los electrones, de menor valor (fig. B.1). Utilizando que para un gas de Fermi la densidad de estados viene dada por $D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$, con la expansión de Sommerfield hallamos

$$U(T) = U(0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\varepsilon_F T) \rightarrow c_v^e = \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2\varepsilon_F} T = \gamma T$$

donde a γ se le llama *parámetro de Sommerfield*. La expansión sólo es válida para bajas temperaturas, pero lo alto de la T_F hace que sea válida en un gran rango.

$$c_v^{\text{el.}}(T \ll T_F) = \gamma T$$

B.1.1. Contribución de $c_v^{\text{el.}}$

Siendo que en los metales la principal contribución a la conductividad térmica y eléctrica provenga de los electrones, es sorprendente que el calor específico no esté dominado por el término electrónico. La respuesta a este hecho radica en que los electrones son fermiones, y el principio de exclusión de Pauli hace que sólo los más cercanos a la ε_F puedan alcanzar estados libres

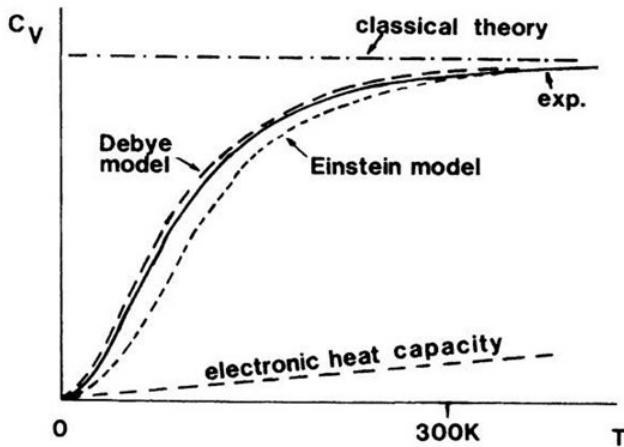


Figura B.1: La contribución al calor específico de los electrones de conducción sólo es relevante a bajas temperaturas, en las que la contribución de la red disminuye como T^3 y la electrónica de manera lineal.

únicamente con energía $k_B T$; los demás necesitan energías mucho mayores(ver la figura 9.2)

B.2. Dispersión, tiempo libre medio

Atendiendo a las fuentes de scattering típicas en la red de metales y aislantes podemos calcular κ como

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau(T) c_v(T)$$

donde v^2 es la velocidad de los portadores del calor (electrones en metales y fonones en aislantes) y τ el tiempo medio que los portadores tienen antes de sufrir una dispersión.

Analizamos la dependencia de κ en los extremos del rango de temperaturas: Muy altas ($T \geq \theta_D$), bajas ($T \sim \theta_D/10$) y muy bajas ($T \sim 0$).

Temperaturas altas

Aislantes

El principal mecanismo de dispersión de los portadores en los aislantes son las colisiones con otros fonones, pero sólo los procesos U son capaces de limitar la conductividad del cristal generando fonones en dirección contraria al flujo térmico. Deducimos por tanto que el tiempo libre medio está limitado por el número de fonones disponibles para realizar procesos U:

$$\tau \propto \frac{1}{\langle n_q \rangle} = \left[\frac{1}{1 - e^{\beta \hbar \omega}} \right]^{-1} \sim \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \propto T^{-1}$$

Obtenemos, tras utilizar que $c_v \propto \text{cte.}$ (ley de Dulong-Petit):

$$\kappa \propto \tau c_v \propto T^{-1} \cdot \text{cte.} \propto T^{-1}$$

Metales

El mecanismo principal de dispersión de los electrones es el scattering con fonones. El tiempo libre medio estará limitado de igual forma por el número de fonones:

$$\tau \propto \frac{1}{\langle n_q \rangle} = \left[\frac{1}{1 - e^{\beta \hbar \omega}} \right]^{-1} \sim \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \propto T^{-1}$$

Como el calor específico que nos interesa ahora es el electrónico obtenemos

$$\kappa \propto \tau c_v \propto T^{-1} \cdot T = \text{cte.}$$

Temperaturas bajas

Aislantes

Los portadores se siguen dispersando principalmente por procesos U. Para el tiempo libre medio tenemos

$$\tau \propto \frac{1}{\langle n_q \rangle} \sim e^{\beta \hbar \omega}$$

Como son procesos U el vector de ondas de los fonones es del tamaño de la PZB; aproximando $q_D \sim \text{PZB}$ obtenemos $\tau \sim \exp(\theta_D/T)$. Obtenemos, utilizando $c_v \propto T^3$ (modelo de Debye):

$$\kappa \propto \tau c_v \propto e^{\theta_D/T} \cdot T^3$$

Como las temperaturas son muy pequeñas, el término exponencial es más relevante que el cúbico y $\kappa \sim \exp(\theta_D/T)$

Metales

En este caso¹ utilizamos el modelo de Debye para modelar el número de fonones $\langle n_q \rangle$ como $\langle n_q \rangle \propto T^3$. Obtenemos:

$$\kappa \propto \tau c_v \propto T^{-3} \cdot T = T^{-2}$$

¹Demostración por criterio de autoridad.

Temperaturas muy bajas

Aislantes

La principal fuente de scattering de los fonones son fenómenos no dependientes de la temperatura, como los límites del cristal. Por ello $\tau \sim \text{cte.}$ y obtenemos

$$\kappa \propto \tau c_v \propto \text{cte.} \cdot T^3 \propto T^3$$

Metales

De manera similar τ alcanza un valor constante por las impurezas de la muestra; la ley de Matthiessen formaliza este resultado. Obtenemos:

$$\kappa \propto \tau c_v \propto \text{cte.} \cdot T \propto T$$

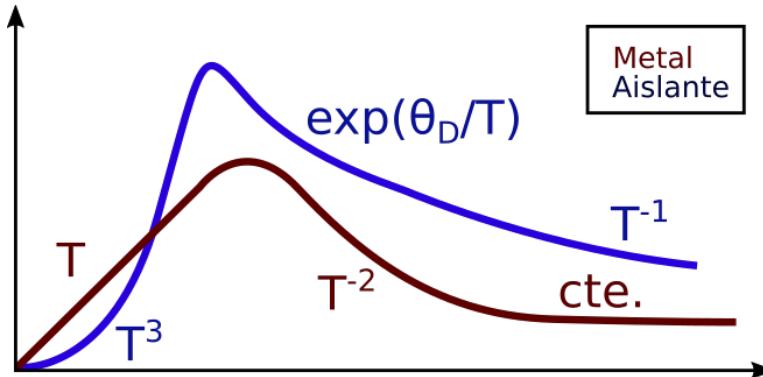


Figura B.2: Comparativa de la dependencia térmica de la conductividad térmica (κ) para aislantes y metales.

Temperatura	Metales	Aislantes
Muy baja ($T \sim 0$)	$\tau_k \propto \tau_\sigma \sim \text{cte.}$ $c_v \propto T$	$\tau \sim \text{cte.}$ $c_v \propto T^3$
Baja ($T \sim \theta_D/10$)	$\tau_k \sim T^{-3}$ $\tau_\sigma \propto T^{-5} e^{\theta_D/T}$ $c_v \propto T$	$\tau \sim e^{\theta_D/T}$ $c_v \propto T^3$
Alta ($T \geq \theta_D$)	$\tau_k \propto \tau_\sigma \propto T^{-1}$ $c_v \propto T$	$\tau \propto T^{-1}$ $c_v \sim \text{cte.}$

Tabla B.1: Recordar que $\kappa \propto c_v \tau$ y $\sigma \propto \tau$