

INTRODUCCIÓ A LA TEORIA DE BANDES

JOSEP PLANELLES

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I,

Apartat 224, E-12080 Castelló, Spain

Desembre 1999

Resum.

En la present nota fem una aproximació a la teoria de bandes des de distints punts de vista. En primer lloc considerem electrons lliures que es mouen dins d'una enorme caixa tridimensional, a la que li afegim una xarxa de nuclis que poden causar la seva dispersió. Alternativament estudiem, amb el mètode Hückel, la formació d'una banda en un polímer orgànic. Finalment fem un tractament més rigorós basat en l'anomenat mètode kp .

1 Difracció i llei de Bragg.

En general, quan aplega llum a un cristall, part de la llum és difractada (rebota) i part continua el seu viatge a través del cristall. El que aplica a la llum, aplica a qualsevol moviment ondulatori, com ara el de l'ona de De Broglie que acompanya als electrons en el seu moviment.

Considerem un cristall monodimensional de constant de xarxa a al que s'aproxima un feix d'electrons,

Per a que hi hagi difracció cal que les ones que reboten en el diversos nuclis del cristall sumen les seves amplituds (la intensitat és proporcional al quadrat de l'amplitud). En altres paraules, cal que tinguin una interferència constructiva.

Imaginem un feix d'electrons que és difractat pel cristall. Açò vol dir que al primer nucli es produeix difracció (és a dir, part del feix d'electrons reboten contra el primer nucli), a la vegada que al segon i nuclis subsegüents. Anomenem x a la posició del primer nucli, $x + a$ a la del segon, $x + 2a$ al tercer ... i anomenem t al temps. En cada punt del espai-temps (x, t) es superposen les ones que reboten en tots els nuclis. Per a que la interferència siga constructiva cal que les ones que reboten estiguin en fase. Si anomenem Δt al temps que tarda l'ona que reboten en un nucli en aplegar al següent ($\Delta t = \frac{2a}{v}$, $2a$ perquè l'ona va i torna a la velocitat v de propagació del moviment ondulatori), cal que $\Delta t = nT$, on T és el període i $n = 1, 2, 3, \dots$. Atès que $v = \frac{\lambda}{T}$, tenim que: $\frac{2aT}{\lambda} = nT$, i conclouem, doncs, que la condició de difracció és:

$$\lambda = \frac{2a}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

2 Electrons lliures a un metall.

Considerem l'hamiltonià d'un electró que es mou lliurement: $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$. Les solucions de la seva equació dona lloc a funció d'ona $\Psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ on \vec{k} és l'anomenat vector d'ona. Adonem-nos que aquesta funció, que descriu ones viatgeres, és també pròpia de l'operador moment lineal $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. En efecte, $\hat{p}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -i\hbar\nabla e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Tenim, doncs, que $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. I, de la relació de De Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$, conclouem que: $|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} = \hbar|\vec{k}|$. És a dir, $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Per a normalitzar la funció escrivim:

$$1 = N^2 \int e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} dv = N^2 \int dv = N^2 V \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

La funció d'ona queda: $\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$, on V és el volum del cristall.

Per a un cristall monodimensional tindrem, en particular, $\Psi = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$.

3 Condicions de contorn per a ones estacionàries unidimensionals.

La condició de contorn per a la funció d'ona és que siga zero fora del cristall i, en particular, sobre el seu contorn: $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Açò equival a considerar que el cristall és com un pou infinitament fondo. Si ens adonem, estem en front de l'arquetípic problema de la partícula confinada en una caixa i tenim que l'aplicació d'aquestes condicions de contorn particularitzen les següents solucions per a les funcions d'ona i energies:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{Sin} \frac{n\pi x}{L}, E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2, n = 1, 2, 3...$$

4 Condicions de contorn per a ones viatgeres unidimensionals.

Per a entendre aquestes condicions de contorn (anomenades de Born-von Karmán) considerem un cristall finit circular de longitud L que es tanca sobre ell mateix. Cal imposar la condició de contorn periòdica $\Psi(x) = \Psi(x + L)$ per a assegurar el caràcter unievaluat de la funció d'ona. Açò equival a reconèixer la simetria rotacional del sistema. Si el radi es fa infinit, la curvatura de la circumferència es fa zero i tenim un cristall "recte" infinit amb simetria traslacional.

Escrivim la condició de Born-von Karmán:

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \Leftrightarrow e^{ikx} = e^{ik(x+L)} \implies e^{ikL} = 1 \implies kL = 2\pi m, m = 0, \pm 1, \pm 2...$$

$$\text{Aleshores, } \Psi_m = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{i2\pi mx/L}, E_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 m^2, m = 0, \pm 1, \pm 2...$$

5 Discussió qualitativa sobre teoria de bandes.

Si considerem els electrons completament lliures dins del metall, la relació entre el seu vector d'ona i la seva energia $E = E(k)$ és simplement una paràbola:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \quad k = \frac{2\pi}{L}(m_x, m_y, m_z), \quad m_i = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$$

Considerem ara l'efecte d'una xarxa monodimensional de constant de xarxa a . L'ona que descriu l'electro lliure es troba en front d'una xarxa de difracció. Aquesta ona sofreix la difracció si es compleix la condició de Bragg (en cas contrari, l'ona viatgera troba un medi transparent). L'esmentada condició s'escriu, com hem vist, $2a = n\lambda = n\frac{2\pi}{k} \Rightarrow k = n\frac{\pi}{a}$ on $n = 1, 2, 3 \dots$. En altres paraules, les ones amb $k \neq n\frac{\pi}{a}$ no "senten" la xarxa (transparència), però si $k \approx n\frac{\pi}{a}$, aleshores l'ona rebota (els estats de propagació estan prohibits). En la paràbola $E(k)$, s'obrin finestres (gaps) d'estats prohibits.

Per a entendre millor l'origen d'aquests "gaps" cal adonar-se que les interferències constructives (reflexions) succeeixen a $k = n\frac{\pi}{a}$ tant per a ones que circulen de esquerra a dreta (e^{ikx}) com per a ones que circulen de dreta a esquerra (e^{-ikx}).

Una ona amb $k = \frac{\pi}{a}$ serà reflexada i, aleshores, passarà a tenir $k = -\frac{\pi}{a}$, la qual, a la vegada serà reflexada amb $k = \frac{\pi}{a}$, etc. L'ona inicial i l'ona reflexada es superposen donant lloc a una ona estacionària. Però a partir de dues ones viatgeres degenerades $e^{\pm ikx}$ (ones amb la mateixa energia $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2$) es poden formar dues ones estacionàries també degenerades amb aquest valor d'energia:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2i}{\sqrt{L}}\text{Sin}\frac{\pi}{a}x \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2}{\sqrt{L}}\text{Cos}\frac{\pi}{a}x\end{aligned}$$

La presència d'un potencial periòdic, $V(x) = V(x + a)$, trenca, però, aquesta degen-

eració i provoca l'existència del gap. Ho mostrem tot seguit amb ajut de la teoria de pertorbacions.

Qualsevol potencial periòdic que imaginem el podem sempre expandir en sèrie de Fourier com una suma de funcions circulars, el primer terme de la qual és, multiplicat pel seu corresponent factor de pes, la funció $\text{Cos}(\frac{2\pi}{a}x)$. Considerem ara el cas particularment simple del potencial periòdic que es resumeix al primer terme de l'expansió: $V(x) = V_0\text{Cos}(\frac{2\pi}{a}x)$. Farem ús de la teoria de pertorbacions de primer ordre per a mostrar com aquest potencial trenca la degeneració. Com es tracta d'estimar la pertorbació que el potencial ocasiona en aquests dos estats degenerats, caldrà aplicar teoria de pertorbacions per a estats degenerats. Aquesta consisteix a construir i igualar a zero el determinant:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

A l'hora de calcular els elements V_{ij} integrarem sobre una caixa de longitud $L \rightarrow \infty$ (el cristall és, per a l'electró, com una caixa de dimensions incommensurables!). En aquest cas, tant la funció $\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}\text{Sin}\frac{\pi}{a}x$ com la funció $\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}}\text{Cos}\frac{\pi}{a}x$ donen compliment a les condicions de contorn de la caixa, de manera que calculem l'element $V_{11} = \int \Psi_1 V(x) \Psi_1 dx = \text{Lim}_{L \rightarrow \infty} \frac{2V_0}{L} \int \text{Sin}(\frac{\pi}{a}x) \text{Cos}(\frac{2\pi}{a}x) \text{Sin}(\frac{\pi}{a}x) dx = V_0$.

Anàlogament $V_{22} = -V_0$ i $V_{12} = V_{21} = 0$. La substitució en el determinant ens proporciona les energies de primer ordre que són $E^{(1)} = \pm V_0$.

En altres paraules, mentre que l'estat Ψ_1 és inestabilitzat amb una quantitat V_0 , l'estat Ψ_2 és estabilitzat amb la mateixa quantitat V_0 , de manera que s'obri un "gap" d'energia $\Delta E = 2V_0$.

Fixem-nos que mentre que no es compleix la condició de Bragg, l'electró viatja pel cristall com si aquest fos transparent i la relació entre energia i moment $E = E(k)$ és parabòlica. Ara bé, a mesura que ens arrimem a la condició $k \approx n\frac{\pi}{a}$ la relació parabòlica

$E = E(k)$ deixa de ser veritat i, per a $k = n\frac{\pi}{a}$ els estats, que en absència de xarxa presentarien una energia comuna E , obrin un "gap" $2V_0$. En altres paraules, partint de $k = 0$ l'energia creix parabòlicament fins a $k \approx \frac{\pi}{a}$. En aquest punt fa un salt (gap) $2V_0$. Després del salt, la condició de Bragg deixa de complir-se i l'energia continua un creixement mes o menys parabòlic fins a $k \approx 2\frac{\pi}{a}$, on succeix un altre salt, etc. Veiem que tots els valors d'energia entre 0 i $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 - V_0)$ estan permesos (primera banda), després l'interval $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 - V_0, \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 + V_0)$ està prohibit (primer gap). A continuació hi ha una banda entre $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 + V_0, \frac{\hbar^2}{2m}(2\frac{\pi}{a})^2 - V_0)$, etc.

6 Formació d'una banda combinant orbitals.

Un del mètodes més elementals i ben coneguts de la química quàntica és el mètode de Hückel. Aprofitarem la familiaritat que es té amb aquest mètode per a mostrar com s'agrupen les energies orbitals del polietilè a mesura que creix el nombre d'àtoms de carboni.

Comencem per escriure, per a un polietilè amb N centres, el determinant Hückel al qual anomenarem $D_N(x)$:

$$D_N(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Si desenvolupem el determinant per la primera fila trobem que,

$$D_N(x) = xD_{N-1}(x) - D_{N-2}(x).$$

Si ara D el desenvolupem per la primera columna, de seguida ens adonem que,

$$D = 1 \cdot D_{N-2}.$$

Aleshores hem trobat la següent fòrmula recurrent:

$$D_N(x) = xD_{N-1}(x) - D_{N-2}.$$

Els diferents determinants no son altra cosa que polinomis, dels quals en particularitzem alguns:

$$D_1(x) = x$$

$$D_2(x) = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1$$

$$D_3(x) = xD_2(x) - D_1(x) = x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x$$

etc.

Aquests polinomis s'anomenen polinomis de Tchebichev i podeu comprovar, si els representeu (amb l'Excel o amb el Mathematica), que presenten ondulacions dintre l'interval (-2,2) i després creixen/decreixen ràpidament, mai tornant a tallar l'eix d'ordenades. (Se us encoratja per a que feu aquestes representacions!). Aquest fet suggereix el canvi $x = 2\text{Cos}\theta$ per a trobar les solucions de $D_n(x) = 0$.

Fixem-nos que, amb aquest canvi, podem escriure que $D_1 = \frac{\text{Sin}2\theta}{\text{Sin}\theta}$.

Anàlogament,

$$\frac{\text{Sin}3\theta}{\text{Sin}\theta} = \frac{\text{Sin}\theta\text{Cos}2\theta + \text{Cos}\theta\text{Sin}2\theta}{\text{Sin}\theta} = \text{Cos}2\theta + 2\text{Cos}^2\theta = 4\text{Cos}^2\theta - 1 = D_2.$$

Per inducció escrivim que: $D_N = \frac{\text{Sin}(N+1)\theta}{\text{Sin}\theta}$.

Aquesta expressió permet fàcilment trobar les solucions dels determinants:

$$D_N = 0 \Rightarrow (N+1)\theta = n\pi \Rightarrow \theta = \frac{\pi}{N+1}n, n = 1, 2, 3, \dots, N.$$

Amb la qual cosa, tenim que:

$$x = 2\text{Cos}\frac{\pi}{N+1}n, n = 1, 2, 3...N.$$

O, el que és el mateix:

$$E = \alpha - 2\beta\text{Cos}\frac{\pi}{N+1}n, n = 1, 2, 3...N$$

El següent miniprogrameta Mathematica us permetrà veure com, a mesura que creix el nombre N de centres les energies orbitals s'aproximen unes a unes altres formant un continu d'energia d'amplada 4β .

```
ClearAll["Global`*"];
llista = {}; n = 0;
For[j = 1, j <= 100, j ++,
n = n + 1;
For[i = 1, i <= j, i ++,
llista = AppendTo[llista, {n, N[-2Cos[pi/(j + 1)]]}]
];
];
llis = {};
For[i = 1, i <= Length[llista], i ++,
llis = AppendTo[llis, Line[{{llista[[i, 1]], llista[[i, 2]]}, {llista[[i, 1]] + 0.5, llista[[i, 2]]}]]
];
Show[Graphics[llis]]
```


El model kp.

Un tractament més rigorós, encara relativament simple de la teoria de bandes és proporcionat pel model kp. Aquest model permet fer prediccions semiempíriques i ha estat, i està encara sent, prou utilitzat en física d'estat sòlid.

Comencem per escriure l'equació d'autovalors de l'hamiltonià d'un electró a un cristall:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) - E_n\right)\Psi_n(\vec{r}) = 0.$$

En aquesta equació el potencial és periòdic $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \sum n_i \vec{a}_i)$ i li confereix simetria translacional a l'hamiltonià i a les funcions d'ona. Si anomenem \hat{T} a l'operador de translació, cal que el n-èsim estat Ψ_n (perquè presenta simetria translacional) en siga propi, és a dir: $\hat{T} \Psi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r} + \vec{d}) = t \Psi_n(\vec{r})$.

Per a determinar t , evitant tot coneixement de teoria de grups de translacions, imaginarem un cristall monodimensional "circular" (que presenta simetria rotacional), i després farem que el radi es faci infinit, amb el que la simetria rotacional es transformarà en simetria translacional.

Si hi ha N àtoms: $\vec{r} + N\vec{d} \equiv \vec{r}$. Aleshores:

$$\hat{T}^N \Psi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r} + N\vec{d}) = \Psi_n(\vec{r})$$

però

$$\Psi_n(\vec{r}) = t^N \Psi_n(\vec{r})$$

Amb la qual cosa $t^N = 1 \Rightarrow t_m = e^{2\pi mi/N}$; $m = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$.

Si anomenem k a m dividit pel radi r del cristall circular i d a la distància entre dos àtoms consecutius, atès que $dN = 2\pi r$, podem escriure que $dN = 2\pi \frac{m}{k}$ i, aleshores, $t_k = e^{ikd}$.

En tres dimensions, d és un vector i t_k passa a poder escriure's $t_k = e^{i \vec{k} \cdot \vec{d}}$. Fixem-nos que a més a més de n que representa el números quàntics associats a l'hamiltonià, la funció d'ona també és pròpia de \hat{T} amb valor propi t_k que es calcula a partir del número quàntic k , el qual passarà a etiquetar també l'esmentada funció. Escriurem, doncs, $\Psi_{nk}(\vec{r})$.

L'equació de valors propis de \hat{T} suggereix que $\Psi_{nk}(\vec{r})$ pugui escriure's en la forma $\Psi_{nk}(\vec{r}) = N e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$ (teorema de Bloch), on $u_{nk}(\vec{r})$ és una funció periòdica: $u_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r} + \sum n_i \vec{a}_i)$.

Si substituïm $\Psi_{nk}(\vec{r}) = N e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$ en

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E_n\right) \Psi_{nk}(\vec{r}) = 0,$$

després d'alguna àlgebra trobem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} - E_{nk}\right) u_{nk}(\vec{r}) = 0$$

on \vec{p} representa l'operador vectorial $-i\hbar\nabla$.

Si ens adonem la suma dels dos primers termes d'aquesta equació no és altra cosa que l'hamiltonià \hat{H} del sistema. Reescriurem, doncs l'equació:

$$\left(\hat{H} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} - E_{nk}\right) u_{nk}(\vec{r}) = 0.$$

Les solucions E_{nk} d'aquesta equació per a diferents valors n podem representar-les en front de k (que per a un cristall real -immens si el comparem amb les dimensions d'un electró- és un paràmetre quasi continu). Si ho fem així observem "franges" d'energies permeses. La banda que hem calculat adés amb Hückel seria una d'aquestes franges. Per a un n donat, la forma de $E_{nk}(k)$ enfront de k és aproximadament parabòlica en les rodalies

de $k = 0$, cosa que ve a reforçar el primer model que em descrit per a aproximar-nos al concepte de bandes en cristalls i semiconductors.

Aprofundir en aquest model cau fora dels objectius de les presents notes de caràcter més aviat introductori. Atès, però, el revival d'aquest mètode per a explicar el comportament de les estructures quàntiques de baixa dimensió (pous quàntics, fils quàntics, punts quàntics) que tanta importància tecnològica presenten, tant en els processos de miniaturització de components electrònics, com per les seves particulars propietats fotoluminiscentes o la possibilitat de l'anomenat *tayloring* (construcció artificial d'estructures quàntiques en funció de l'aplicació desitjada), no deixarem de referenciar almenys un text on podreu aprofundir en aquest tema. El text en qüestió (G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, Editions de Physique, Les Ulis Cedex, France) tot i ser relativament modern, es pot considerar un clàssic en el tema i, és, per damunt de tot, de lectura amena i presentació prou didàctica.