

# Estructura de la Materia 2

Clase 9 - Teoría

## Docentes

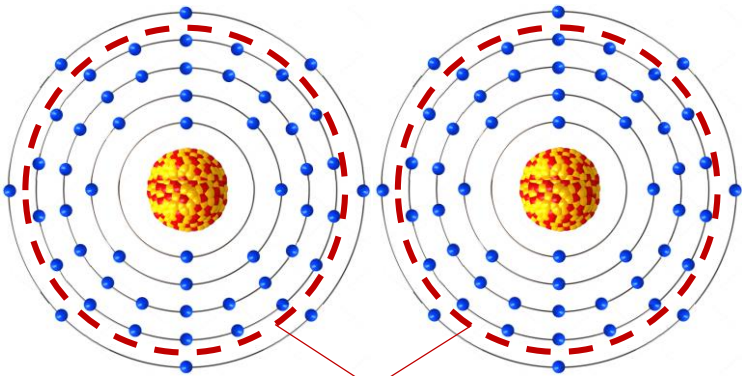
Gustavo Grinblat, Andrea Barral, Tomás Bortolin, Agustina Casafuz

Departamento de Física, FCEN, UBA – 2do Cuatrimestre, 2020

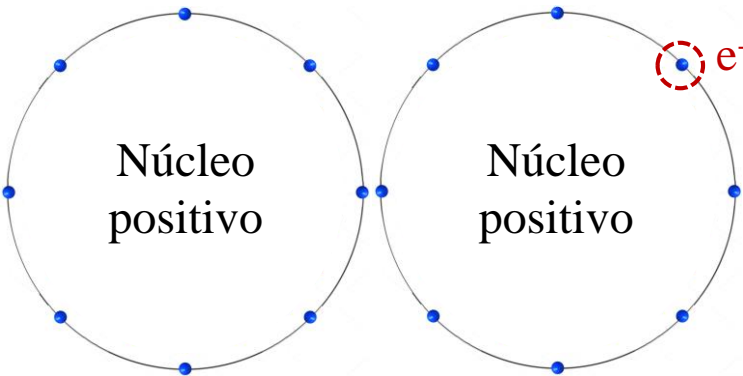
Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c2>

# Repaso

## Electrones en sólidos



Niveles aquí dentro no se modifican notablemente al formar el sólido



e<sup>-</sup> de valencia  
(Su comportamiento sí se modifica al formar el sólido)

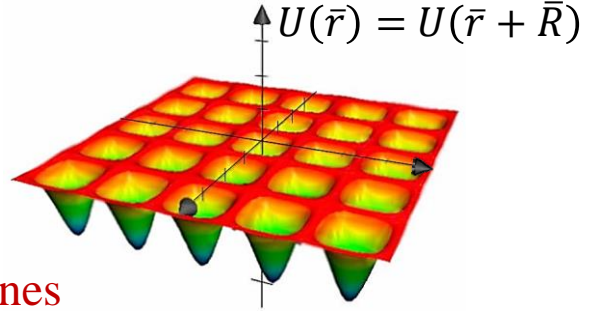


Resolvemos ec. de Shcrödinger de 1e<sup>-</sup>:

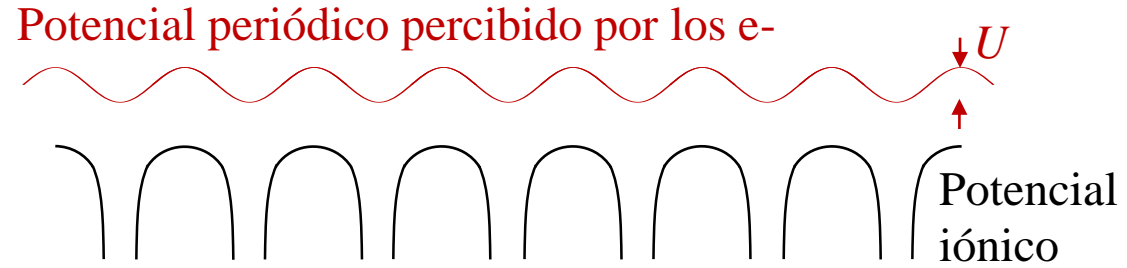
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r})$$

Periódico

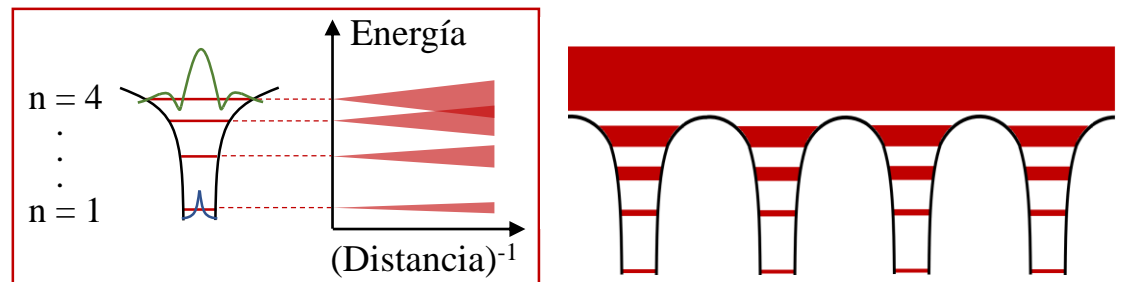
Consideramos distintas aproximaciones



### Modelo de e<sup>-</sup> cuasi-libres (potencial periódico débil)



### Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)



# Repaso

## Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

Resolvemos:  $\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) = [H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r})$

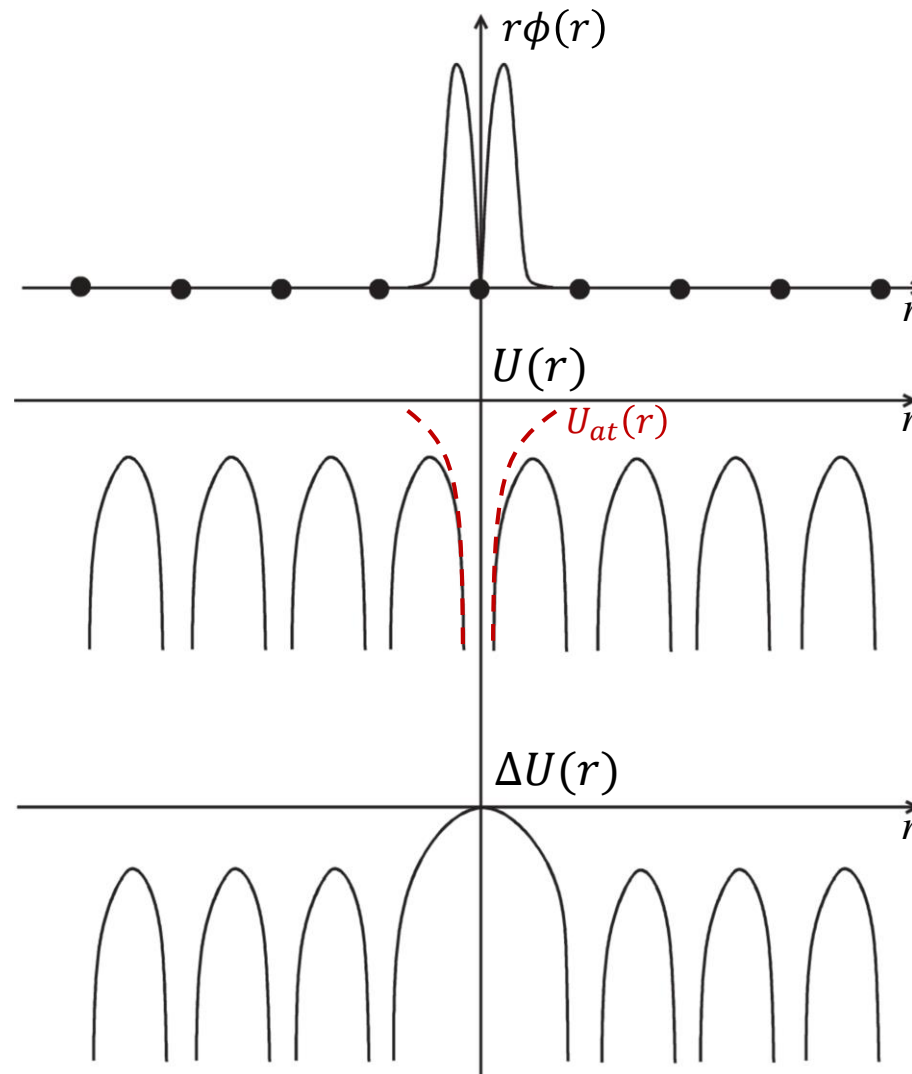
Proponemos:  $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}); \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r})$

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) b_m = - \sum_n \beta_{mn} b_n - \sum_n \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_{mn}(\vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n$$

$$- \int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) dr \quad - \int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) dr$$

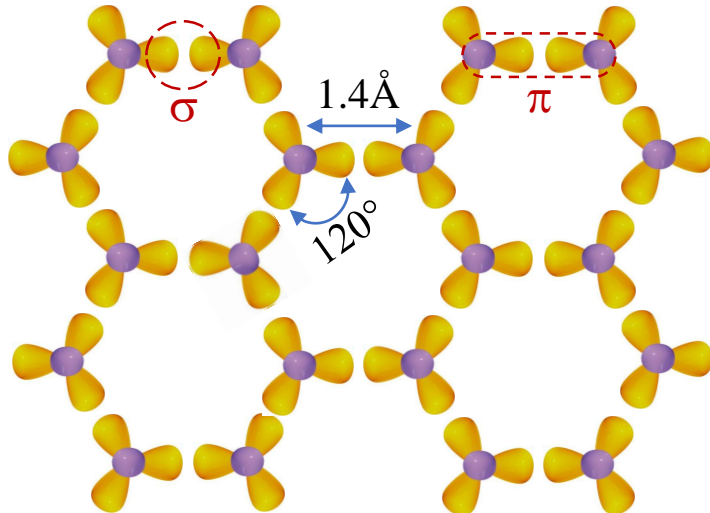
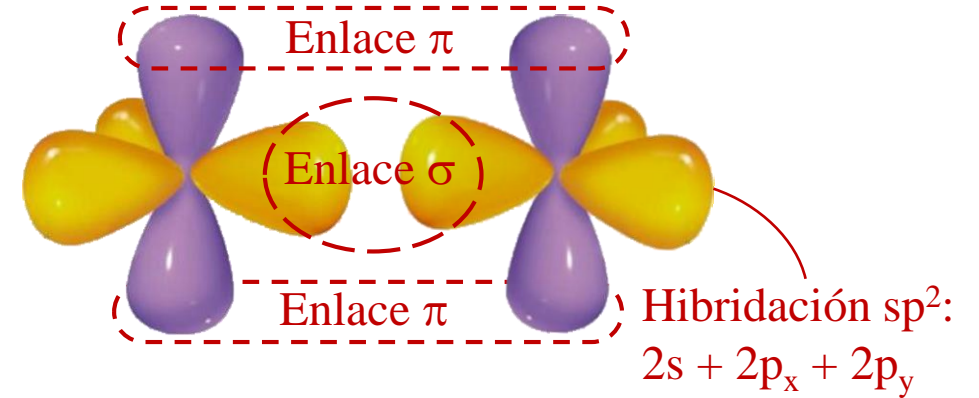
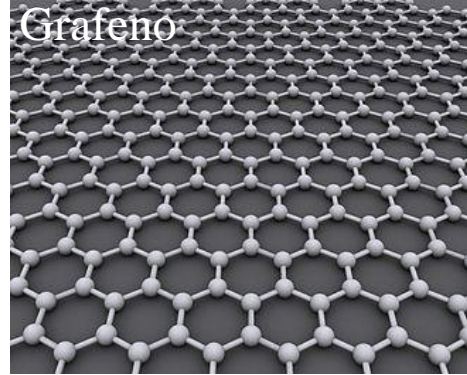
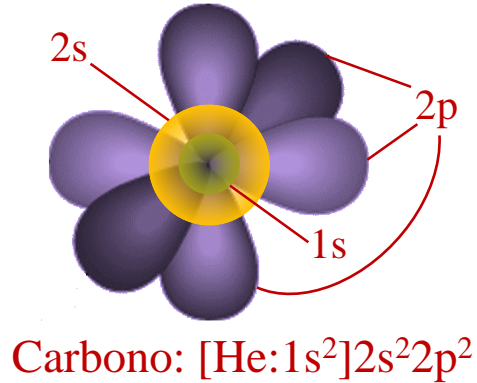
→ Se forman bandas de energía

El ancho de las bandas está determinado por  $\gamma_{mn}$ , que corresponde a la magnitud de la superposición entre orbitales de celdas vecinas mediada por  $\Delta U$ . Es un parámetro de “salto” (por tuneleo cuántico).



# Grafeno: Introducción

## Grafeno (Monocapa de átomos de C)

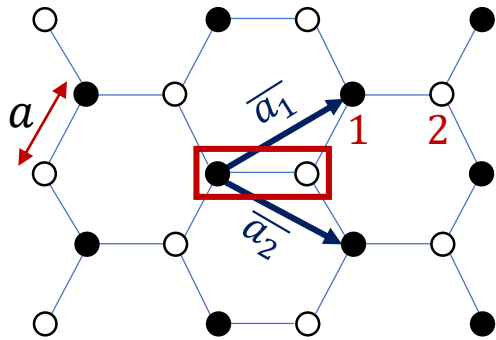


Se forman bandas  $\sigma$  y bandas  $\pi$  a las que cada C contribuye con  $4e^-$ . Como la región más profunda en energía la ocupan las bandas  $\sigma$ , las propiedades electrónicas quedan determinadas por las bandas  $\pi$ .

Graphene

# Modelo de enlaces fuertes en grafeno

## Grafeno: Bandas $\pi$ (orbitales $p_z$ )



$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m = -\sum_n \beta_{mn} b_n - \sum_n \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_{mn}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] b_n$$

$$- \int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad - \int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}); \quad \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r}) = b_1 \phi_1(\vec{r}) + b_2 \phi_2(\vec{r})$$

$$\underline{m = 1}: (\varepsilon(\vec{k}) - E_1)b_1 = -\beta_{11}b_1 - \beta_{12}b_2 - \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_{11}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] b_1 - \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_{12}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] b_2$$

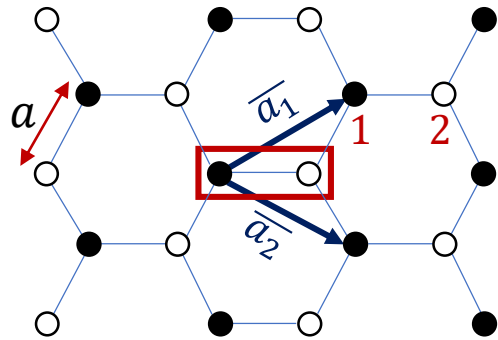
$$\rightarrow (\varepsilon(\vec{k}) - E'_1)b_1 = -\beta_{12}b_2 - 0 - [\gamma_{12}(-\vec{a}_1)e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + \gamma_{12}(-\vec{a}_2)e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] b_2 = -t[1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] b_2$$

$$\underline{m = 2}: (\varepsilon(\vec{k}) - E_2)b_2 = -\beta_{21}b_1 - \beta_{22}b_2 - \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_{21}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] b_1 - \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_{22}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] b_2$$

$$\rightarrow (\varepsilon(\vec{k}) - E'_2)b_2 = -\beta_{21}b_1 - [\gamma_{21}(\vec{a}_1)e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + \gamma_{21}(\vec{a}_2)e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] b_1 - 0 = -t[1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] b_1$$

# Modelo de enlaces fuertes en grafeno

## Grafeno: Bandas $\pi$ (orbitales $p_z$ )



$$\begin{cases} (\varepsilon(\bar{k}) - E'_p)b_1 + t[1 + e^{-i\bar{k}\cdot\bar{a}_1} + e^{-i\bar{k}\cdot\bar{a}_2}]b_2 = 0 \\ t[1 + e^{i\bar{k}\cdot\bar{a}_1} + e^{i\bar{k}\cdot\bar{a}_2}]b_1 + (\varepsilon(\bar{k}) - E'_p)b_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{a}_1 = \sqrt{3}\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \\ \bar{a}_2 = \sqrt{3}\frac{a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \end{cases}$$

$$\rightarrow (\varepsilon(\bar{k}) - E'_p)^2 = t^2 \{3 + 2 \cos(\bar{k} \cdot \bar{a}_1) + 2 \cos(\bar{k} \cdot \bar{a}_2) + 2 \cos[\bar{k} \cdot (\bar{a}_1 - \bar{a}_2)]\}$$

$$= t^2 \left[ 3 + 2 \cos\left(k_x \sqrt{3} \frac{a}{2} + k_y \frac{a}{2}\right) + 2 \cos\left(k_x \sqrt{3} \frac{a}{2} - k_y \frac{a}{2}\right) + 2 \cos(k_y a) \right]$$

$$= t^2 \left[ 3 + 4 \cos\left(k_x \sqrt{3} \frac{a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 2 \cos(k_y a) \right]$$

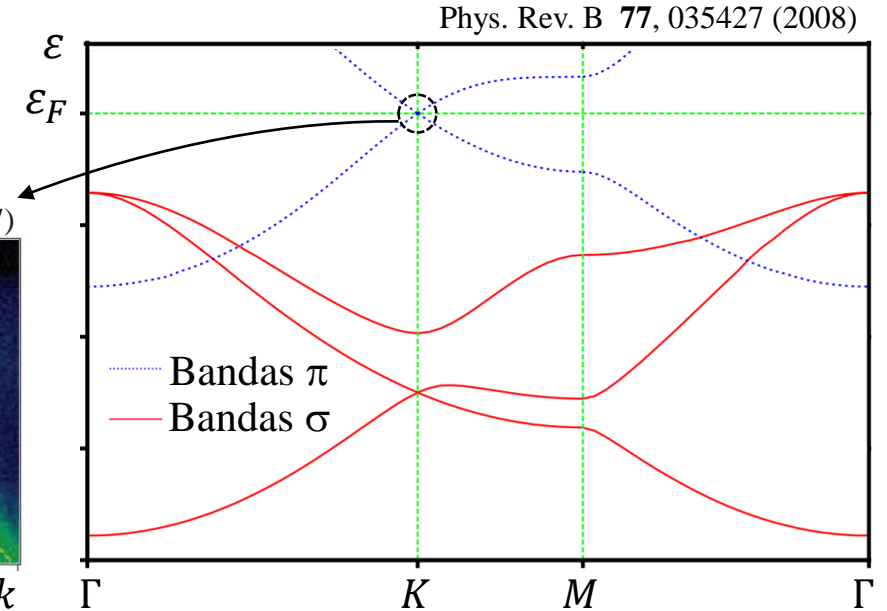
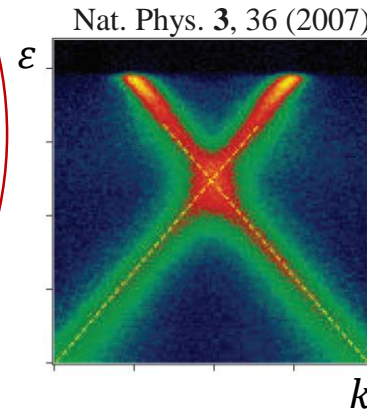
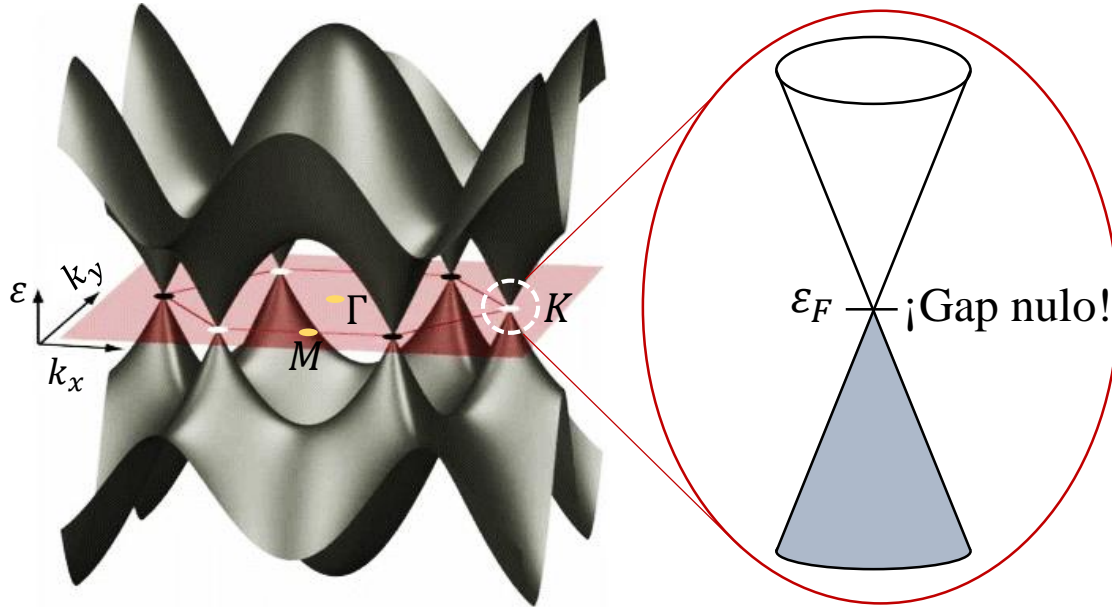
$$\downarrow \cos(A+B) + \cos(A-B) = 2\cos(A)\cos(B)$$

$$\rightarrow \varepsilon(\bar{k}) = \pm t \sqrt{3 + 4 \cos\left(k_x \sqrt{3} \frac{a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 2 \cos(k_y a)}$$

$\downarrow$   
Tomamos  $E'_p = 0$

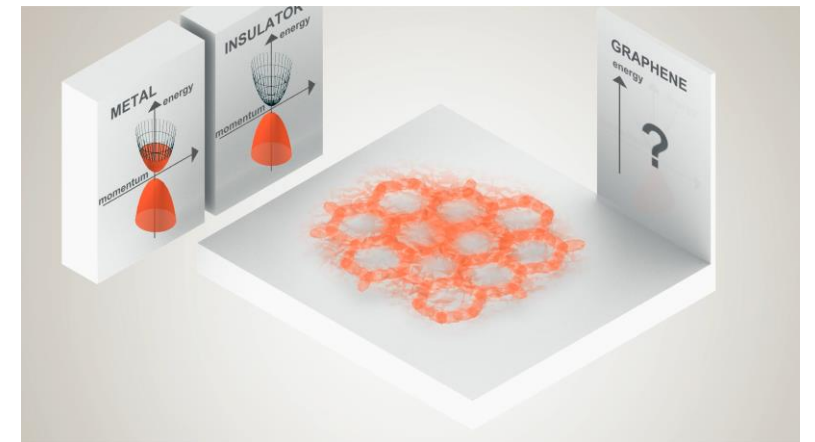
# Modelo de enlaces fuertes en grafeno

## Grafeno: Bandas $\pi$ (orbitales $p_z$ )



$$\epsilon_{\pi}(\bar{k}) = \pm t \sqrt{3 + 4 \cos\left(k_x \sqrt{3} \frac{a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 2 \cos(k_y a)}$$

- Los  $4e^-$  que aporta cada C llenan 3 bandas  $\sigma$  y la banda  $\pi$  inferior.
- La relación de dispersión en torno a  $\epsilon_F$  resulta lineal  $\rightarrow \epsilon = (\hbar v_F)k$ .
- Los  $e^-$  en esta región se mueven todos a la misma velocidad, y se comportan como partículas relativistas sin masa!



# Dinámica de electrones de Bloch

## Momento cristalino y velocidad media (repass)

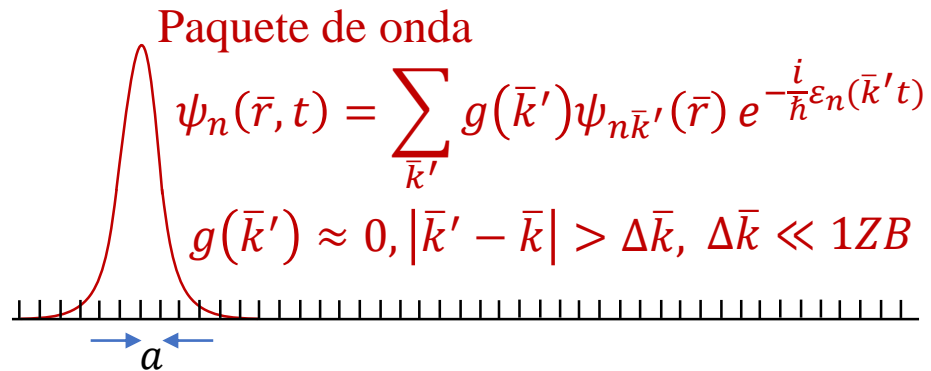
$$\psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u_{n\bar{k}}(\bar{r}); \quad u_{n\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R}) = u_{n\bar{k}}(\bar{r})$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad \longrightarrow \quad \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) = \frac{\hbar}{i} \nabla [e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u_{n\bar{k}}(\bar{r})] = \hbar\bar{k} \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) + e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{n\bar{k}}(\bar{r}) \quad \longrightarrow$$

A diferencia del caso de e<sup>-</sup> libres, para e<sup>-</sup> de Bloch  $\bar{k}$  no es proporcional al momento, y  $\hbar\bar{k}$  recibe el nombre de “Momento cristalino”.

Además, encontramos:  $\bar{p}_n(\bar{k}) = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\bar{k}} \varepsilon_n(\bar{k}) \longrightarrow \bar{v}_n(\bar{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\bar{k}} \varepsilon_n(\bar{k})$  (velocidad media de un e<sup>-</sup> de Bloch en el estado n,  $\bar{k}$ )

## Modelo semiclásico para la dinámica de e<sup>-</sup>



$$\bar{v}_g(\bar{k}) = \frac{\partial \omega}{\partial \bar{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{k}}$$

$$\longrightarrow \dot{\bar{r}} = \bar{v}_n(\bar{k})$$

Evolución de la posición en el tiempo en la banda n

El modelo semiclásico describe la dinámica de paquetes de onda bien definidos en la 1ZB, con una precisión en la localización en el espacio real de varios parámetros de red, satisfaciendo el principio de incertidumbre.



# Dinámica de electrones de Bloch

## Momento cristalino y velocidad media (repass)

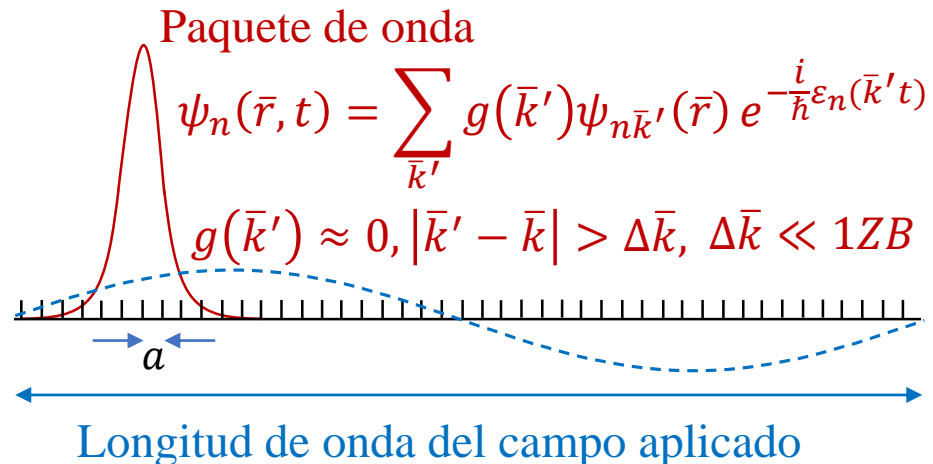
$$\psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u_{n\bar{k}}(\bar{r}); \quad u_{n\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R}) = u_{n\bar{k}}(\bar{r})$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad \longrightarrow \quad \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) = \frac{\hbar}{i} \nabla [e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u_{n\bar{k}}(\bar{r})] = \hbar\bar{k} \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) + e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{n\bar{k}}(\bar{r}) \quad \longrightarrow$$

A diferencia del caso de e<sup>-</sup> libres, para e<sup>-</sup> de Bloch  $\bar{k}$  no es proporcional al momento, y  $\hbar\bar{k}$  recibe el nombre de “Momento cristalino”.

Además, encontramos:  $\bar{p}_n(\bar{k}) = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\bar{k}} \varepsilon_n(\bar{k}) \longrightarrow \bar{v}_n(\bar{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\bar{k}} \varepsilon_n(\bar{k})$  (velocidad media de un e<sup>-</sup> de Bloch en el estado n,  $\bar{k}$ )

## Modelo semiclásico para la dinámica de e<sup>-</sup>



$$\bar{v}_g(\bar{k}) = \frac{\partial \omega}{\partial \bar{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{k}}$$

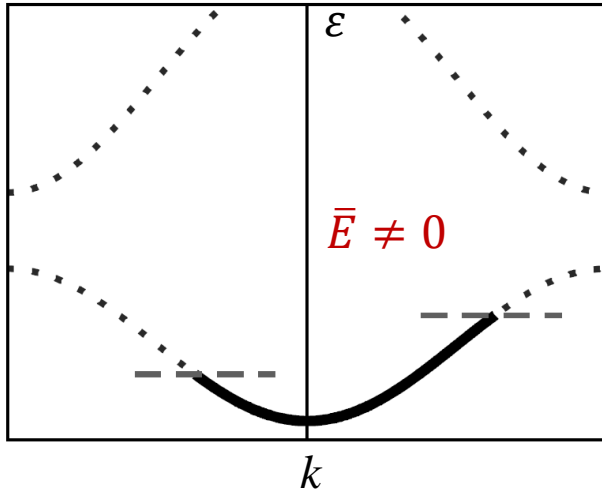
$$\longrightarrow \dot{\bar{r}} = \bar{v}_n(\bar{k})$$

Evolución de la posición en el tiempo en la banda n

Campos externos aplicados deben variar lentamente en dimensiones características del paquete y del parámetro de red. Sus amplitudes y frecuencias deben ser suficientemente pequeñas como para no producir transiciones entre bandas.

# Dinámica de electrones de Bloch

## Modelo semiclásico para la dinámica de e<sup>-</sup>: Bandas llenas y semillenas



Densidad de corriente asociada a una banda llena:  $\bar{J} = -e \int_{1ZB} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \bar{k}} \frac{d\bar{k}}{4\pi^3}$

Como  $\varepsilon_n$  es una función periódica Teorema → La integral en una CP se anula.

→ Solo bandas parcialmente llenas deben ser consideradas para la conducción eléctrica.

### Campo eléctrico DC

Trabajo  $\delta\varepsilon$  realizado por un campo  $\bar{E}$  en un intervalo  $\delta t$ :  $\delta\varepsilon = -e\bar{E}\bar{v}_n(\bar{k})\delta t$

Además:  $\delta\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \bar{k}} \delta\bar{k} = \hbar\bar{v}_n(\bar{k})\delta\bar{k} \rightarrow \hbar\delta\bar{k} = -e\bar{E}\delta t \rightarrow \boxed{\hbar\dot{\bar{k}} = -e\bar{E}} \rightarrow \bar{k}(t) = \bar{k}(0) - \frac{e\bar{E}t}{\hbar}$

$$\hbar\dot{\bar{k}} = -e \left[ \bar{E} + \frac{1}{c} \bar{v}_n \times \bar{H} \right]$$

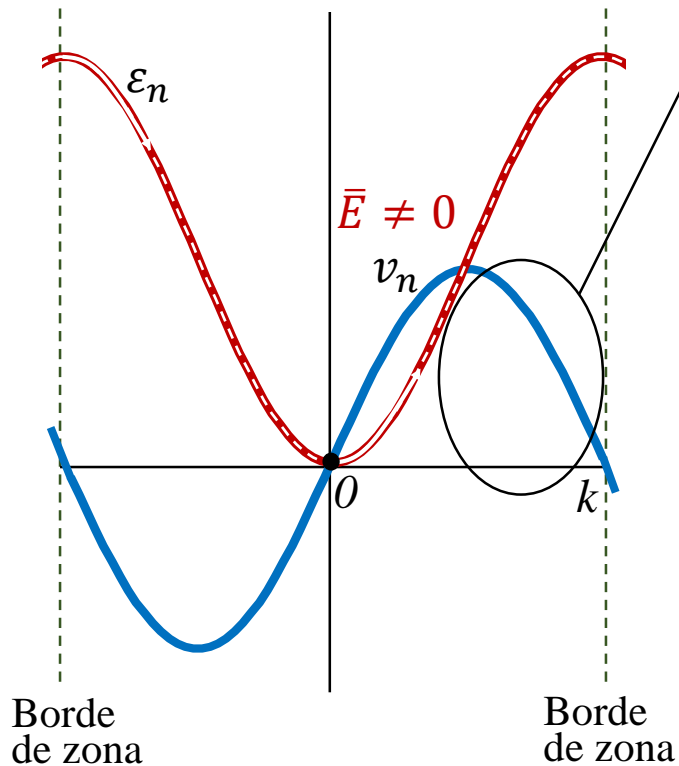
Si se agrega también un campo magnético

→ A un tiempo  $t$  todos los e<sup>-</sup> cambian su vector de onda en la misma cantidad

# Dinámica de electrones de Bloch

## Modelo semiclásico para la dinámica de e<sup>-</sup>: Campo eléctrico DC

$$\begin{cases} \dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{k}} \\ \hbar \dot{\vec{k}} = -e\vec{E} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar} \\ \vec{v}_n(\vec{k}(t)) = \vec{v}_n\left(\vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar}\right) \end{cases}$$



¡Aquí la aceleración es opuesta a la fuerza de  $\vec{E}$ !

→ ¡Un campo eléctrico DC produce una corriente AC!

¿Por qué? → Es una consecuencia de la fuerza adicional ejercida por potencial periódico, cuyo efecto está presente en  $\varepsilon_n(\vec{k})$ .

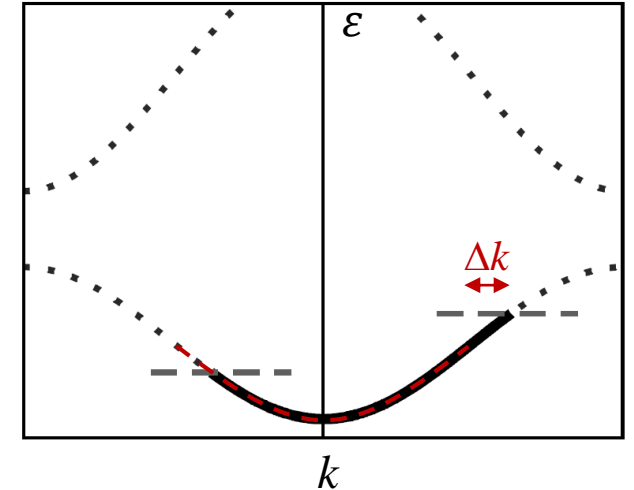
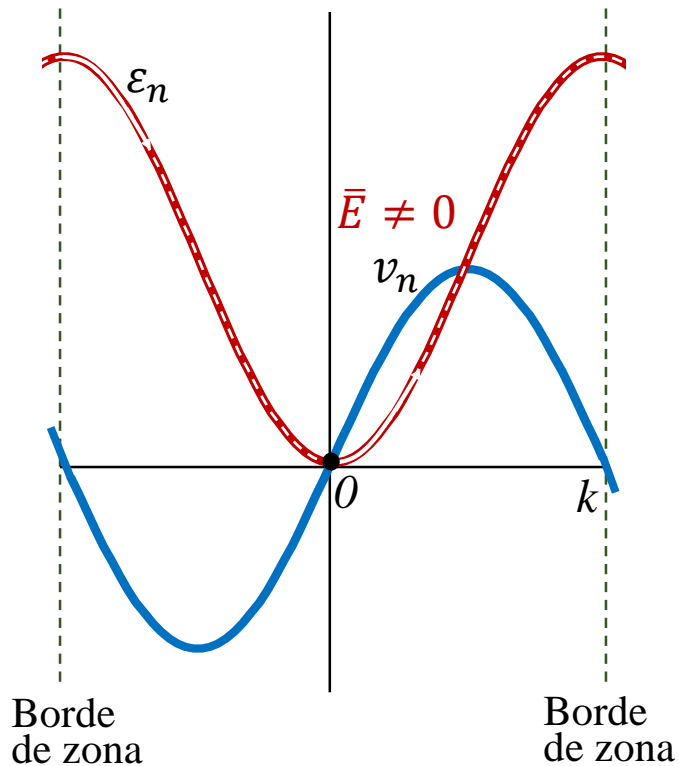
¿Se observa esto en la realidad? → No, dado que existen impurezas (y fonones) en los materiales reales que dan lugar a colisiones e<sup>-</sup>-impureza (y e<sup>-</sup>-fonón) con un tiempo medio ( $\tau_c$ ) entre colisiones  $\sim 1$  fs, varios ordenes de magnitud menor al tiempo requerido para observar una oscilación de Bloch completa.

¡Impurezas (y fonones) son el motivo de la existencia de una resistencia eléctrica!

# Dinámica de electrones de Bloch

## Modelo semiclásico para la dinámica de e<sup>-</sup>: Campo eléctrico DC

$$\begin{cases} \dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \vec{k}} \\ \hbar \dot{\vec{k}} = -e\vec{E} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar} \\ \vec{v}_n(\vec{k}(t)) = \vec{v}_n\left(\vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar}\right) \end{cases}$$



$$J \underset{\substack{| \\ \text{1D}}}{=} -e \int_{\text{Estados ocupados}} v_n(k) \frac{dk}{\pi} \approx -ev_F \frac{2\Delta k}{\pi} = -ev_F \frac{-2eEt\tau_c}{\pi\hbar} = \frac{2e^2 v_F \tau_c}{\pi\hbar} E = \sigma E$$

$$n = \frac{N}{L} = \frac{2}{L} (2k_F) \left( \frac{L}{2\pi} \right) = \frac{2k_F}{\pi} \underset{\substack{| \\ \text{e}^- \text{ libres}}}{=} \frac{2mv_F}{\pi\hbar} \rightarrow \sigma = \frac{e^2 n \tau_c}{m}$$

Conductividad

- La conductividad disminuye cuando  $\tau_c$  disminuye.
- A medida que aumenta la temperatura, aumenta la probabilidad de colisión con fonones (disminuye  $\tau_c$ ), y el sistema se hace más resistivo.
- A baja temperatura dominan colisiones con impurezas.

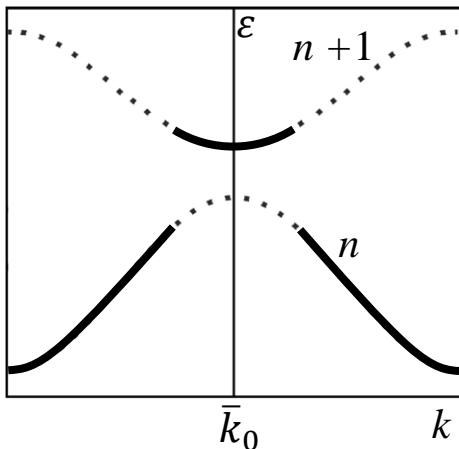
# Dinámica de electrones de Bloch

## Modelo semiclásico para la dinámica de e<sup>-</sup>: Huecos

En una dada banda,  $n$ : 
$$\bar{J} = -e \int_{\text{Estados ocupados}} \bar{v}_n(\bar{k}) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} = \underbrace{\left( -e \int_{1ZB} \bar{v}_n(\bar{k}) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \right)}_{= 0} - \left( -e \int_{\text{Estados desocupados}} \bar{v}_n(\bar{k}) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \right)$$

→  $\bar{J} = e \int_{\text{Estados desocupados}} \bar{v}_n(\bar{k}) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3}$  → La corriente producida por los e<sup>-</sup> es la misma que se produciría si los estados ocupados estuviesen desocupados, y los desocupados estuviesen ocupados con partículas de carga +e: *Huecos* o *Agujeros*.

¿Cuándo conviene hablar de electrones y cuándo de huecos?



Supongamos un caso en que las energías de los estados ocupados más energéticos en una banda ( $n$ ) están cerca del tope de la banda.

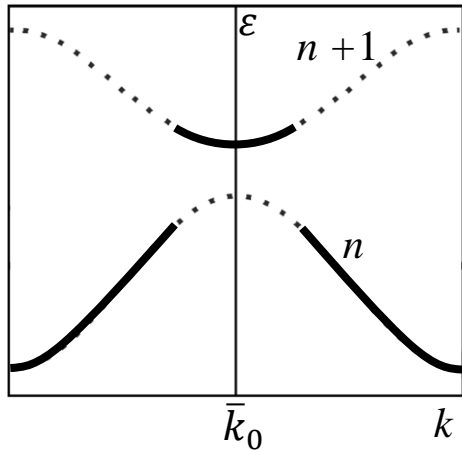
Si aproximamos esta región hasta segundo orden en  $\bar{k} \rightarrow \varepsilon(\bar{k}) \approx \varepsilon(\bar{k}_0) - A(\bar{k} - \bar{k}_0)^2$

Definimos  $m^*$  tal que  $A = \hbar^2 / 2m^*$  **Cerca de  $\bar{k}_0$**  →  $\bar{v}(\bar{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{k}} \approx -\frac{\hbar(\bar{k} - \bar{k}_0)}{m^*}$

→  $\bar{a}(\bar{k}) \approx -\frac{\hbar}{m^*} \dot{\bar{k}}$  (La aceleración resulta opuesta a  $\dot{\bar{k}}$  al introducir un campo externo.)

# Dinámica de electrones de Bloch

¿Cuándo conviene hablar de electrones y cuándo de huecos?



Cerca de  $\bar{k}_0$ :  $\varepsilon(\bar{k}) \approx \varepsilon(\bar{k}_0) - \overset{> 0}{A}(\bar{k} - \bar{k}_0)^2$ ;  $\bar{v}(\bar{k}) \approx -\frac{\hbar(\bar{k} - \bar{k}_0)}{m^*}$ ;  $\bar{a}(\bar{k}) \approx -\frac{\hbar}{\overset{> 0}{m^*}}\dot{\bar{k}}$

→  $\hbar\dot{\bar{k}} = -e\bar{E} = -m^*\bar{a}$  → El  $e^-$  responde como si tuviera masa negativa.  $> 0$

O... podemos pensar en partículas con carga positiva (+e) y masa positiva ( $m^*$ ) que se mueven en la dirección de la fuerza aplicada ( $e\bar{E} = m^*\bar{a}$ ): Huecos.

La banda  $n + 1$ , por otro lado, conviene ser descrita con electrones.

## Masa efectiva

De manera general, se define el tensor de masa efectiva:  $[\vec{M}^{-1}(\bar{k})]_{ij} = \underset{\pm}{\oplus} \frac{\partial^2 \varepsilon(\bar{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\partial v_i}{\partial k_j}$

+ (cerca de fondo de banda: electrones)

- (cerca de tope de banda: huecos)

$$\rightarrow \vec{M}(\bar{k})\bar{a} = \mp e \left[ \bar{E} + \frac{1}{c} \bar{v} \times \bar{H} \right]$$

# Dinámica de electrones – Modelo clásico

## Modelo de Drude

- Los iones se encuentran fijos en la red y los  $e^-$  forman un gas. Los  $e^-$  pueden colisionar, y entre colisiones se mueven en línea recta. Ante la presencia de un campo externo  $\rightarrow$  Leyes de Newton.
- Probabilidad de colisión por unidad de tiempo:  $1/\tau_c \rightarrow dt/\tau_c$  es la probabilidad de colisionar en  $dt$ .
- Las colisiones son eventos instantáneos que alteran la velocidad del  $e^-$ . Al colisionar, el  $e^-$  thermaliza con el entorno y emerge en una dirección al azar con una velocidad determinada por la temperatura en el lugar de la colisión (estadística de MB).

Aplicamos una fuerza  $\vec{f}(t) \rightarrow \vec{p}(t + dt) \approx \left(1 - \frac{dt}{\tau_c}\right) [\vec{p}(t) + \vec{f}(t)dt] + \frac{dt}{\tau_c} [\vec{f}(t)dt]$

Probabilidad de no colisionar entre  $t$  y  $t+dt$   
 Probabilidad de colisionar entre  $t$  y  $t+dt$

$\rightarrow \vec{p}(t + dt) \stackrel{\text{A primer orden en } dt}{=} \vec{p}(t) + \vec{f}(t)dt - \frac{dt}{\tau_c} \vec{p}(t) \rightarrow \frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t)}{dt} = \frac{d\vec{p}(t)}{dt} = \vec{f}(t) - \frac{\vec{p}(t)}{\tau_c}$

Aplicamos un campo eléctrico DC:  $\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\vec{p}(t)}{\tau_c} \xrightarrow{\text{Solución estacionaria: } d\vec{p}/dt = 0} \vec{p} = -e\vec{E}\tau_c$

Densidad de corriente:  $\vec{J} = -ne\vec{v} = -ne\frac{\vec{p}}{m} \rightarrow \vec{p} = -\frac{\vec{J}m}{ne} = -e\vec{E}\tau_c \rightarrow \vec{J} = \frac{ne^2\tau_c}{m}\vec{E} \quad \sigma$

# Resumen

- Modelo de enlaces fuertes en grafeno
- Modelo semiclásico para la dinámica de  $e^-$  de Bloch
- Origen de la resistividad en materiales
- Electrones, huecos, y masa efectiva
- Comparación con el modelo de Drude

