

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

E.A.P. DE FISICA

**Cálculo de las bandas de energía para un potencial
periódico unidimensional**

TESIS

para optar el título de Licenciado en Física

AUTOR

Jaime Francisco Vento Flores

ASESOR

Maximo Poma Torres

Lima - Perú

2008

Dedicatoria

A Leni mi esposa y a Victoria, Thiago, Cristiane y Francisco mis hijos.

Agradecimientos

Al Prof. Máximo Poma Torres mi gratitud por la amistad y la orientación en el desarrollo de la tesis

A los amigos y colegas Arnulfo, Cesar y Andrés por las discusiones amenas.

A los colegas de la Facultad de Ciencias Físicas por el apoyo.

Al Pe. Luis Fernández-Castañeda, SJ, por la amistad y orientación.

Mi agradecimiento especial al Dr. Jorge Bravo Cabrejos por el tiempo empleado en la lectura minuciosa del presente trabajo.

Índice

1	Introducción	11
2	Electrones en un potencial periódico	14
2.1	Movimiento de un electrón en una red unidimensional, funciones de Bloch.	14
2.2	Zona de Brillouin.	16
2.2.1	Esquema de zona extendida	19
2.2.2	Esquema de zona reducida	21
2.2.3	Esquema de la zona periódica	22
3	El método variacional, las funciones de base y el potencial periódico	24
3.1	El método variacional	24
3.2	Las funciones de base	28
3.3	Potencial periódico	31
3.3.1	Potencial rectangular	31
3.3.2	Potencial diente de sierra	32
3.3.3	Potencial Coseno	33
3.3.4	Potencial Armónico	33
4	Métodos de aproximación, masa efectiva y densidad de probabilidad	34
4.1	La aproximación de electrones casi libres.	35
4.2	La aproximación de <i>Enlace Fuerte</i>	38
4.2.1	Potencial coseno	42
4.2.2	Potencial armónico	43
4.3	Masa efectiva	43
4.4	Densidad de probabilidad	46

Índice	8
5 Aplicaciones y resultados	48
5.1 Masa efectiva	51
6 Funciones de Green	52
6.1 Funciones de Green independiente del tiempo	52
6.2 Densidad de estados	56
6.2.1 Caso unidimensional	56
7 Conclusión	63
Referencias	64

Lista de Figuras

2.1	Potencial de un electrón en una red unidimensional.	14
2.2	Energía de un electrón libre ($V(x) = 0$) en una red unidimensional.	20
2.3	Energía de un electrón en un potencial débil con $V(x) \approx 0$ (electrón casi libre) en una red unidimensional.	20
2.4	Energía de un electrón libre ($V(x) = 0$) en una red unidimensional como función de k	21
2.5	Energía de un electrón con ($V(x) \neq 0$) en una red unidimensional como función de k	22
2.6	Energía de un electrón en una red unidimensional, como función multivaluada de k , cuando k no esta restringida.	23
3.1	Potencial rectangular.	32
3.2	Potencial diente de sierra.	32
3.3	Potencial coseno.	33
3.4	Potencial armónico.	33
4.1	a) Átomo aislado. b) En un metal los núcleos e iones de coraza mantienen sus configuraciones como en un átomo libre, pero los electrones de valencia abandonan el átomo para formar el gas de electrones.	34
5.1	Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial rectangular. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 20.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.	48
5.2	Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial diente de sierra. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 10.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.	49

5.3	Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial coseno. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 10.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.....	49
5.4	Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial armónico. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 10.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.....	50
6.1	Polos y corte de la función $G_{ij}(z)$ en el plano complejo z	54
6.2	Super red 1D en la descripción de <i>enlace fuerte</i>	59
6.3	Proceso de eliminación de sitios en una diezmación. $V_{j,j+1+n} \rightarrow 0$ para $n \rightarrow \infty$	61
6.4	Densidad de estados de una cadena simple 1D.	62
6.5	Densidad de estados de una semicadena simple 1D.....	62

Resumen

El cálculo de las bandas electrónicas requiere resolver la ecuación de Schrödinger en presencia de un potencial debido a los iones de la red. En el presente trabajo estudiamos las propiedades electrónicas de un sistema unidimensional, considerando una serie de potenciales periódicos, en los cuales se puede variar la forma, magnitud y el periodo. Esto permite una familiarización con el estudio de electrones en cristales y da la base para entender los fenómenos eléctricos en metales, semiconductores, etc. Finalmente, introducimos el formalismo de las funciones de Green, para resolver el hamiltoniano del sistema y hacemos algunas aplicaciones.

Palabra-clave

Sistemas unidimensionales; Sistemas de baja dimensión

Abstract

The calculation of the electronic bands requires solving the equation of Schrödinger in the presence of a potential due to the ions of the lattices. In this work we study the electronic properties of a system one-dimensional, considering a series of periodic potentials, in which we can vary the forms, magnitude and the period. This allows a familiarization with the study of electrons in crystal lattices and you give the base to understand the electric phenomena in metals, semiconductors, etc. Finally, we introduce the formalism of Green's functions, to solve the hamiltoniano of the system and we make some applications.

Keywords

One-dimensional systems;

Capítulo 1

Introducción

Un área particularmente importante, que se encuentra en cualquier curso de física del estado sólido, es el estudio de las energías de los electrones en cristales. Familiarizarse con este tema es la base para entender los fenómenos eléctricos en metales y semiconductores.

Cualquier sistema, que involucra partículas, muestra características mecánico cuánticas cuando la longitud de onda de de Broglie, asociada con el momento de la partícula, es del mismo orden de magnitud que una distancia característica en que el potencial actuando sobre la partícula, cambia significativamente. Es fácil mostrar que éste es el caso para los electrones de conducción en un sólido, teniendo en cuenta lo siguiente:

- En el caso de los metales la densidad de electrones libres¹ (n) es del orden de $4 \times 10^{28} m^{-3}$.
- Un gas ideal Fermi-Dirac con esta densidad tendría energía cinética por partícula¹ $E = \frac{\hbar^2(3\pi^2n)^{2/3}}{2m_e} \sim 7 \times 10^{-19} J$, una rapidez $v = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \sim 1.2 \times 10^6 m s^{-1}$ y una longitud de onda $\lambda = \frac{h}{m_e v} \sim 6 \times 10^{-10} m$
- Para semiconductores, la energía es del orden¹ $E \sim k_B T \sim 10^{-21} J$, la rapidez $v \sim 10^5 m s^{-1}$ y una longitud de onda $\lambda \sim 7 \times 10^{-9} m$.

El potencial que actúa sobre los electrones varía significativamente en el espacio interatómico $\sim 3 \times 10^{-10} m$ y, por lo tanto, concluimos que es necesario utilizar métodos mecánico cuánticos para resolver el problema^{2,3}.

Uno de los factores más significativos que influyen en el comportamiento de los electrones en un metal y un semiconductor, es el hecho de que el potencial al cual

ellos están sujetos es periódico. La razón de la periodicidad es que los átomos están dispuestos en una red cristalina regular. En el caso de materiales amorfos y aleaciones es necesaria una aproximación diferente.

En el presente trabajo resolvemos la ecuación de Schrödinger, para electrones en un potencial periódico unidimensional (rectangular, diente de sierra, coseno y armónico). Estudiamos el caso unidimensional con la idea de aprender y evitar las complicaciones numéricas y conceptuales del caso tridimensional. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en muchos sistemas, el movimiento del electrón está en realidad efectivamente confinado a una dimensión.

La idea de crear artificialmente potenciales unidimensionales (1D) para el movimiento del electrón por medio del crecimiento epitaxial de capas muy finas ($\leq 100\text{\AA}$) de semiconductores diferentes, surgió hace más de 30 años con Esaki y Tsu^{4,5}. En esa época, la realización experimental de esas ideas tenían dificultades tecnológicas en la obtención de interfaces de calidad. Las primeras evidencias claras de estados cuantizados en superredes⁶ (SR) de $GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs$ crecidas por Molecular Beam Epitaxy, MBE, datan de 1972.

Las técnicas de MBE o Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD, permiten crecer heteroestructuras libres de defectos y rugosidades con dopaje selectivo en las capas de la SR. De este modo una enorme cantidad de perfiles se pueden obtener experimentalmente haciendo una inyección, controlando los espesores de las capas y las alturas de las barreras controlando el dopaje selectivo. Posteriormente se pasó a proyectar teóricamente esas estructuras para ser utilizados en dispositivos electrónicos y fotónicos.

A través de la yuxtaposición de películas finas de semiconductores diferentes, se puede obtener potenciales 1D para el movimiento electrónico como en problemas de mecánica cuántica básica. Una capa de un semiconductor de *gap* menor ($GaAs$) entre dos capas de otro de *gap* mayor ($GaAlAs$) crea un pozo de potencial para el movimiento electrónico perpendicular a los planos. Si ese pozo tiene un ancho

del orden, o menor, que la longitud de onda de De Broglie del electrón en el GaAs volumétrico ($\leq 250\text{\AA}$), el movimiento perpendicular queda cuantizado y los portadores quedan confinados en la capa de *GaAs*. A esa estructura se le da el nombre de Pozo Cuántico (*PC*). La yuxtaposición de una serie de pozos, dejando ahora las barreras de *GaAlAs* lo suficiente finas para permitir la superposición de las funciones de onda confinadas, dan origen a una *SR*. La periodicidad de los pozos que interactúan dan origen al alargamiento de los niveles del pozo haciendo aparecer minibandas. El origen de las minibandas es exactamente el mismo que el de las bandas de energía en un sólido, donde en el caso de las superredes los niveles individuales no pertenecen a un único átomo sino a un pozo cuántico. En ambas estructuras el movimiento electrónico puede ser separado en un movimiento 1D cuantizado, en la dirección de crecimiento de las capas, y un movimiento bidimensional (2D) libre, donde los portadores se mueven como un gas dependiendo de la densidad.

A continuación damos un breve resumen de los temas que serán abordados. En el capítulo II desarrollamos el modelo de un electrón en un potencial periódico unidimensional, considerando el teorema de Bloch. Como generalmente se emplea el método variacional en el cálculo de la estructura electrónica, desarrollamos este método en el capítulo III, donde también definimos los potenciales que utilizaremos en el presente trabajo.

En el capítulo IV consideramos algunas aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger en un potencial unidimensional y al final de este capítulo también se calculan la masa efectiva y la densidad de probabilidad. También explicamos la estructura del cálculo y como ejemplo hacemos un cálculo completo utilizando un potencial rectangular y un potencial diente de sierra.

En el capítulo V hacemos un desarrollo de las funciones de Green independiente del tiempo, presentamos la expansión perturbativa que da como resultado las ecuaciones de Dyson y el uso de las funciones de Green para el cálculo de la densidad de estados y finalmente en el capítulo VII presentamos las conclusiones.

Capítulo 2

Electrones en un potencial periódico

2.1 Movimiento de un electrón en una red unidimensional, funciones de Bloch.

En el modelo del electrón libre, el potencial periódico presente en el metal es despreciado. Con el fin de obtener alguna idea de los efectos del campo periódico, debemos discutir el problema idealizado del movimiento de un electrón en una red cristalina unidimensional^{1,2,7,8}. Siendo el potencial una función periódica de x (la distancia medida a lo largo de la red), ver figura 2.1, tomamos a como el periodo de la red y $L = aG$ como la longitud de la red, donde G es un número entero.

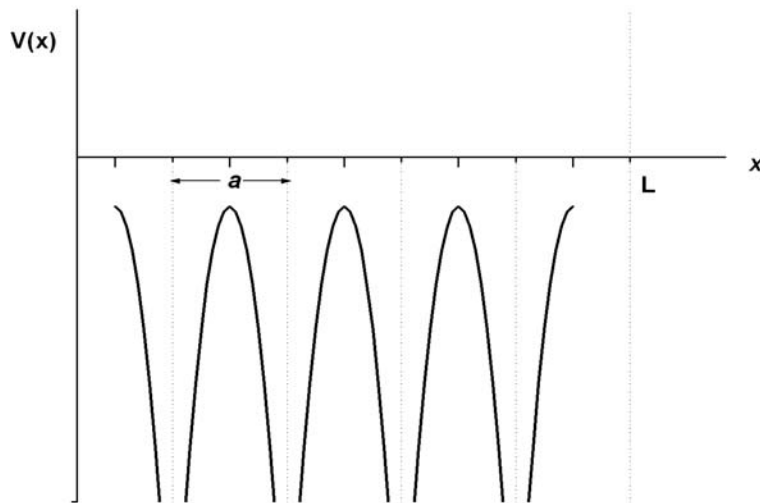


Figura 2.1: Potencial de un electrón en una red unidimensional.

Aplicando la condición de frontera periódica, debemos imaginar la red como circular, coincidiendo los terminales para formar un anillo. Se sabe que la función de onda de un electrón en un potencial constante (en particular $V(x) = 0$, electrón

libre) es:

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad (2.1)$$

donde

$$k = \frac{2\pi G}{L}, \quad G = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.2)$$

Ahora, teniendo en cuenta la periodicidad del potencial, esperamos que la función de onda sea similar a la ecuación (2.1), pero modulada por el campo. Puesto que la suposición de la condición de frontera periódica implica efectos de superficie, o en nuestro caso efectos terminales, la función de onda debe tener la periodicidad de la red, en otras palabras, se espera que la función de onda tenga la forma:

$$\psi(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.3)$$

donde la función $u_k(x)$ tiene la periodicidad de la red,

$$u_k(x + a) = u_k(x) \quad (2.4)$$

el subíndice k , en $u_k(x)$, implica una dependencia de la función de onda periódica sobre k .

La demostración de que la función de onda de un electrón en un potencial periódico es de este tipo, es conocido como el Teorema de Bloch. Dicho teorema afirma que la autofunción, solución de la ecuación Schrödinger, debe de ser una onda plana modulada por una función que tiene el mismo periodo que el potencial. Las funciones de onda (2.3) son llamadas funciones de Bloch.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un electrón en una dimensión es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (2.5)$$

Si usamos unidades atómicas y medimos las energías en Rydbergs y las distancias en unidades del radio de Bohr (a_0), entonces esto es equivalente a fijar: $\hbar = 1$ y $m_e = 1/2$. Por consiguiente, para un electrón la ecuación (2.5) toma la forma:

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (2.6)$$

donde $V(x)$, es el potencial periódico, con periodo a , es decir:

$$V(x) = V(x + ma) \quad (2.7)$$

y m es un número entero.

Si, como describimos anteriormente, imaginamos la red como una curva circular que forma un anillo, es claro que de la simetría del anillo, la densidad de probabilidad debe ser una función de periodo a , es decir:

$$\psi^*(x)\psi(x) = u_k^*(x)u_k(x) \quad (2.8)$$

que demuestra que la densidad de probabilidad es de periodo a .

2.2 Zona de Brillouin.

Una consecuencia de la forma de las funciones de Bloch, es que k no está unívocamente determinada por (2.3) y (2.4); es decir, hay estados $k + \frac{2\pi n}{a}$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$) que poseen la misma energía que un estado k .

Consideremos el estado k

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.9)$$

y el estado en $k' = k + \frac{2n\pi}{a}$, de la ecuación (2.3)

$$\psi_{k'}(x) = e^{ik'x} u_{k'}(x) \quad (2.10)$$

reemplazando k' en la ecuación anterior, se tiene

$$\psi_{k'}(x) = e^{ikx} e^{i\frac{2n\pi}{a}x} u_{k'}(x) \quad (2.11)$$

donde

$$e^{i\frac{2\pi nx}{a}} \quad (2.12)$$

es de periodo a tal que

$$e^{i\frac{2\pi nx}{a}} u_k \quad (2.13)$$

es de periodo a .

Una posible forma de función, que corresponda a una solución de la ecuación (2.6), es:

$$e^{i\frac{2\pi nx}{a}} u_{k'}(x) = u_k(x) \quad (2.14)$$

en cuyo caso

$$\psi_k(x) = \psi_{k'}(x) \quad (2.15)$$

es decir, ambos estados son los mismos.

Por consiguiente, es posible restringir los valores de k a un intervalo de valores de longitud $\frac{2\pi}{a}$ y por conveniencia tomamos simétricamente alrededor de $k = 0$, es decir,

escogemos k en el intervalo $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, el cual es llamado dominio fundamental de k .

Las funciones de onda son entonces representadas por:

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikn} u_{nk}(x) \quad (2.16)$$

donde

$$u_{nk}(x+a) = u_{nk}(x) \quad (2.17)$$

y hay un número infinito de estados, designados por los números cuánticos n , correspondiente a cualquier valor de k en el dominio fundamental.

Remplazando, (2.16) en (2.6) y dividiendo entre e^{ikx} , encontramos que u_{nk} debe satisfacer la ecuación fundamental

$$-\frac{d^2}{dx^2} u_{nk}(x) + 2ik \frac{d}{dx} u_{nk}(x) + [\varepsilon_n(k) - k^2 - V(x)] u_{nk}(x) = 0 \quad (2.18)$$

El complejo conjugado de esta ecuación, donde se asume que $V(x)$ es real ($V(x) = V^*(x)$), es:

$$-\frac{d^2}{dx^2} u_{nk}^*(x) - 2ik \frac{d}{dx} u_{nk}^*(x) + [\varepsilon_n(k) - k^2 - V(x)] u_{nk}^*(x) = 0 \quad (2.19)$$

y haciendo el cambio de k por $-k$ en (2.18), la ecuación para $u_{n,-k}$ es:

$$-\frac{d^2}{dx^2} u_{n,-k}(x) + 2ik \frac{d}{dx} u_{n,-k}(x) + [\varepsilon_n(-k) - k^2 - V(x)] u_{n,-k}(x) = 0 \quad (2.20)$$

Comparando (2.19) y (2.20) deducimos que:

$$u_{nk}^*(x) = u_{n,-k}(x) \quad (2.21)$$

y

$$\varepsilon_n(k) = \varepsilon_n(-k) \quad (2.22)$$

Las funciones ψ_{nk} y $\psi_{n,-k}$ son por consiguiente degeneradas.

Un cambio muy pequeño en k debe dar solamente un cambio pequeño en u_{nk} y en $\varepsilon_n(k)$, ecuación (2.18). Por consiguiente, si dado un nivel n , este debe especificar una serie de estados, uno para cada valor de k , para el cual la energía $\varepsilon_n(k)$ es una función casi continua de k . Este conjunto de estados es llamado una zona de Brillouin.

Existen tres formas completamente diferentes de presentar la relación $\varepsilon(k)$ denominadas esquema de la zona extendida, de zona reducida y de zona periódica. Presentamos los casos cuando $V(x) = 0$ (electrón libre) y cuando el potencial es periódicamente débil ($V(x) \approx 0$).

2.2.1 Esquema de zona extendida

En este esquema ε es una función univaluada de k y las diferentes bandas se representan sobre las distintas zonas del espacio de vectores de onda. La figura 2.2, muestra el caso de un electrón libre, donde se observa que la banda es una parábola simple.

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.23)$$

La figura 2.3, muestra la energía de un electrón afectado por un potencial periódico

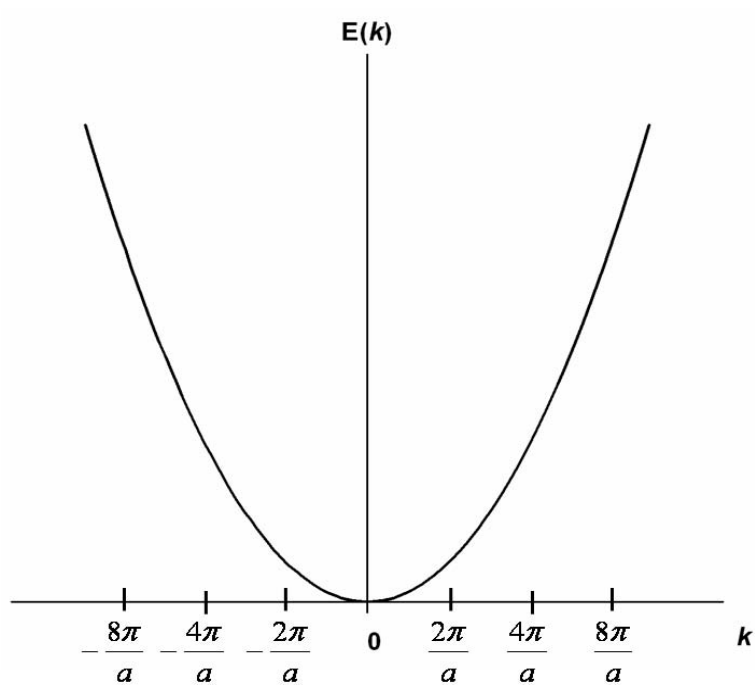


Figura 2.2: Energía de un electrón libre ($V(x) = 0$) en una red unidimensional.

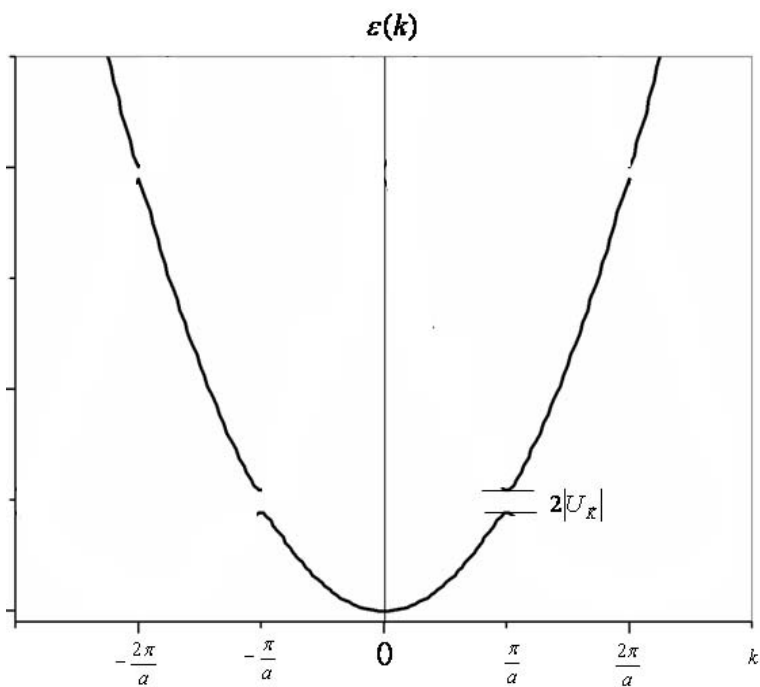


Figura 2.3: Energía de un electrón en un potencial débil con $V(x) \approx 0$ (electrón casi libre) en una red unidimensional.

débil. Se muestran todas las bandas sin restricción, donde la primera zona de Brillouin corresponde a los valores de k entre $-\frac{\pi}{a}$ y $\frac{\pi}{a}$, la segunda zona de Brillouin entre $-\frac{2\pi}{a}$ y $-\frac{\pi}{a}$ y también entre $\frac{\pi}{a}$ y $\frac{2\pi}{a}$, etc. En las figuras 2.2 y 2.3 se muestran varias zonas de Brillouin.

2.2.2 Esquema de zona reducida

Aquí ε es una función multivaluada de k y todas las bandas se representan en la primera zona de Brillouin. En el esquema de zona reducida encontramos, para un mismo valor del vector de onda, distintos valores de energía y cada valor de energía caracteriza una banda diferente. Por lo tanto, sólo tenemos que determinar los valores de energía en la primera zona de Brillouin, para cada banda, llamando banda de energía a cada una de las ramas de la representación de E en función de k . En las figuras 2.4 y 2.5 se observan los casos del electrón libre y casi libre respectivamente.

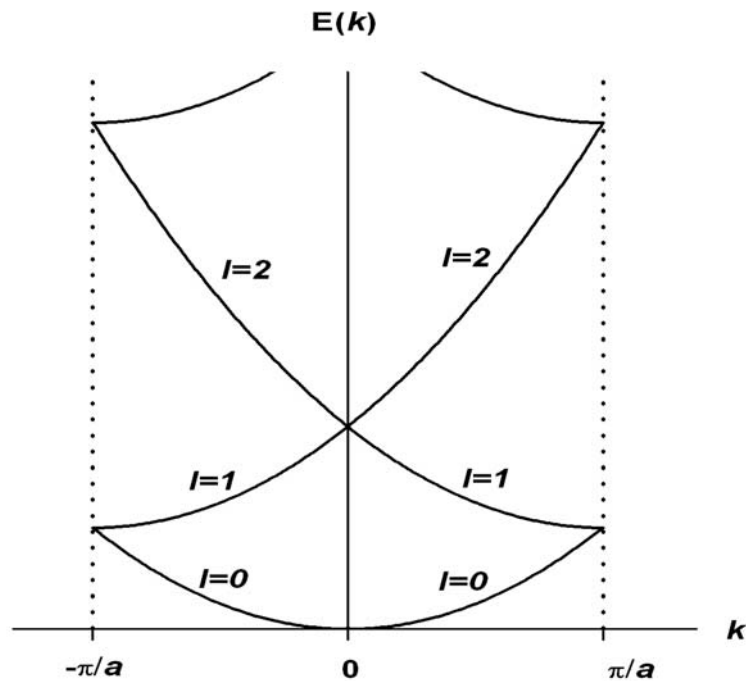


Figura 2.4: Energía de un electrón libre ($V(x) = 0$) en una red unidimensional como función de k .

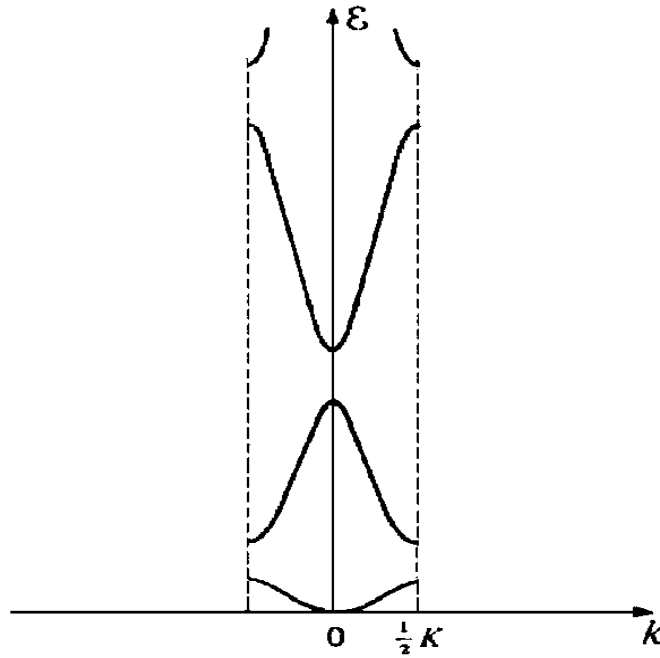


Figura 2.5: Energía de un electrón con $(V(x) \neq 0)$ en una red unidimensional como función de k .

2.2.3 Esquema de la zona periódica

En esta representación la energía ε es una función multivaluada de k y todas las bandas se representan en todas las zonas de Brillouin, figura 2.6. En algunos casos, es conveniente imaginar que la primera zona de Brillouin se repite periódicamente en el espacio de los vectores de onda. Para repetir la zona solo tenemos que trasladar ε por un vector de la red recíproca.

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k+G} \quad (2.24)$$

en donde ε_{k+G} se refiere a la misma banda de energía que E_k .

El esquema en zona periódica es útil, por ejemplo, al analizar las orbitas de los electrones en un campo magnético.

Puesto que $\varepsilon_k = \varepsilon_{-k}$ (teorema de Kramers), la energía del electrón depende de $\lambda = 2\pi/k$, pero no de que si el electrón este moviéndose en la dirección $+x$ o $-x$

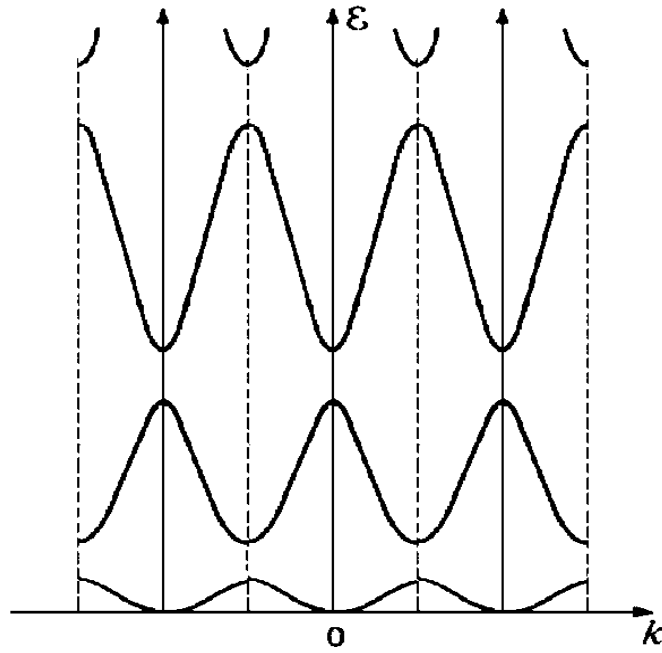


Figura 2.6: Energía de un electrón en una red unidimensional, como función multivaluada de k , cuando k no está restringida.

por consiguiente, solamente es necesario presentar los resultados para $k > 0$.

Capítulo 3

El método variacional, las funciones de base y el potencial periódico

Muchos problemas de la mecánica ondulatoria no pueden ser tratados convenientemente ya sea por una solución directa de la ecuación de onda o por el uso de la teoría de perturbación. En muchas aplicaciones, sin embargo, existen métodos accesibles que permiten obtener valores aproximados de las energías de ciertos estados del sistema. El método variacional es aplicable especialmente al estado de energía fundamental y que puede ser generalizado al cálculo de estados superiores⁹. El método variacional (de Ritz), considera la solución de cierta ecuación diferencial discutiendo el problema varacional equivalente. Una de las técnicas comúnmente usadas para el cálculo de la estructura de bandas es el método variacional, puede ser usada para encontrar las ecuaciones de Hartree y Hartree - Fock⁸, así como también se usa un procedimiento variacional en el método de la teoría del funcional de la densidad para desarrollar las ecuaciones de Kohn - Sham⁸.

3.1 El método variacional

Sea una función ψ (función variacional) y es expresado como una sucesión de N parámetros ajustables (parámetros variacionales) c_1, c_2, \dots y c_n , es decir:

$$\psi = \psi(x, c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (3.1)$$

Entonces los valores de estos parámetros para el cual:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_l} = 0 \tag{3.2}$$

donde $\langle E \rangle$ es el valor esperado de la energía, da un buen estimado para la función de onda verdadera. En el método variacional, que es el más conveniente para aplicaciones numéricas (el método variacional de Ritz^{9,10}), la función de onda no conocida es expresada como una combinación lineal de N funciones χ_l (funciones de base) que forman un conjunto ortonormal completo, los c_l escogidos son los coeficientes de la sucesión, es decir:

$$\psi(x) = \sum_{l=1}^N c_l \chi_l(x) \tag{3.3}$$

donde

$$\int \chi_l^*(x) \chi_m(x) dx = \delta_{lm} \tag{3.4}$$

es la definición de ortogonalidad.

Para estados ligados, los límites de esta integral, son generalmente $-\infty$ y $+\infty$. Para estados no ligados, el cual es de interés en el cálculo de estructuras de bandas, comúnmente se lleva la integración fuera de la celda unitaria ($0 \leq x \leq a$). Para $N \rightarrow \infty$ la serie se aproxima a una solución exacta de la ecuación de Schrödinger. En la práctica, por supuesto, la sucesión usada es finita, pero se escoge suficientemente grande para que cualquier error debido al truncamiento de la sucesión sea pequeño y por tanto despreciable.

El valor esperado $\langle E \rangle$, viene dado por:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^*(x) H \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx} \quad (3.5)$$

Remplazando la ecuación (3.3) en (3.5):

$$\langle E \rangle \int \sum_{l=1}^N c_l^* \chi_l^* \sum_{m=1}^N c_m \chi_m(x) dx = \int \sum_{l=1}^N c_l^* \chi_l^* H \sum_{m=1}^N c_m \chi_m(x) dx \quad (3.6)$$

Luego

$$\langle E \rangle \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N c_l^* c_m \int \chi_l^* \chi_m(x) dx = \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N c_l^* c_m \int \chi_l^* H \chi_m(x) dx \quad (3.7)$$

Teniendo en cuenta la condición de ortonormalidad de las funciones $\chi_l(x)$, ecuación (3.4), y escribiendo en forma compacta el segundo miembro de la ecuación (3.7), se tiene:

$$\langle E \rangle \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N c_l^* c_m \delta_{lm} = \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N c_l^* c_m H_{lm} \quad (3.8)$$

donde

$$H_{lm} = \int \chi_l^* H \chi_m(x) dx \quad (3.9)$$

De la ecuación (3.8) y la condición de ortogonalidad (ecuación 3.4):

$$\langle E \rangle \sum_{l=1}^N c_l^* c_l = \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N c_l^* c_m H_{lm} \quad (3.10)$$

Tomando la derivada, con respecto a c_l^* , en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_l^*} \sum_{l=1}^N c_l^* c_l + \langle E \rangle c_l = \sum_{m=1}^N c_m H_{lm} \quad (3.11)$$

Pero, de acuerdo con el principio variacional, el valor de las constantes c_l , correspondientes a las soluciones de la ecuación de Schrödinger, ocurren para:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_l^*} = 0 \quad (3.12)$$

Por tanto la ecuación 3.11 toma la forma:

$$\sum_{m=1}^N c_m H_{lm} = \langle E \rangle c_l \quad (3.13)$$

Esto constituye un conjunto de ecuaciones simultáneas, que tienen soluciones no triviales si:

$$\det \begin{vmatrix} (H_{11} - \langle E \rangle) & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & (H_{22} - \langle E \rangle) & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \dots & \dots & (H_{NN} - \langle E \rangle) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.14)$$

Esta ecuación tiene N raíces para $\langle E \rangle$ y puede ser resuelta. Las N raíces constituyen una buena aproximación de los N niveles de energía del sistema, para las funciones

de base escogida.

Los valores correspondientes de los coeficientes c_l y por consiguiente $\psi(x)$, pueden también ser hallados.

Un problema clave, por consiguiente, es la selección de una base $\chi_l(x)$ y el siguiente problema central es el análisis de la evaluación de:

$$H_{lm} = \int \chi_l^* H \chi_m(x) dx \quad (3.15)$$

Una característica del método variacional es que los resultados para $\langle E \rangle$ son generalmente más exactos que los resultados para $\psi(x)$, porque un error de primer orden para $\psi(x)$ lleva a un error de segundo orden en $\langle E \rangle$.

3.2 Las funciones de base

Para aplicar el método variacional del Ritz, debemos expresar $u_k(x)$ como una combinación lineal de funciones ortogonales completas, de la forma:

$$u_k(x) = \sum_{l=1}^N c_l \chi_l(x) \quad (3.16)$$

El hecho de que $u_k(x)$ sea periódica, de periodo a , sugiere la posibilidad de expresar $u_k(x)$, como una serie de Fourier completa, con:

$$\chi_l(x) = e^{i \frac{2\pi l x}{a}} \quad (3.17)$$

y expresar la serie de Fourier como:

$$u_k(x) = \sum_{l=-N}^N c_l e^{i \frac{2\pi l x}{a}} \quad (3.18)$$

donde los c_l son en general complejos.

Estas funciones están normalizadas a a , antes que a 1, sobre la celda unitaria pero este factor posteriormente se cancela.

El potencial $V(x)$ es también periódico y puede igualmente ser desarrollado como una sucesión de Fourier:

$$V(x) = \sum_{j=-N}^N f_j e^{i \frac{2\pi j x}{a}} \quad (3.19)$$

Muchos cristales poseen centro de inversión y si dicho punto es elegido como el origen de coordenadas entonces $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$. Las simetrías de esta clase llevan a una reducción considerable en los cálculos. Para todos los potenciales considerados en el presente trabajo, podemos escoger un origen tal que:

$$V(x) = V(-x) \quad (3.20)$$

por tanto, como el potencial es una función par se tiene

$$f_j = f_{-j} \quad (3.21)$$

y, puesto que $V(x)$ es real, todos los f_j son reales.

El operador Hamiltoniano tiene la forma:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} - 2ik\frac{d}{dx} + k^2 + V(x) \quad (3.22)$$

Remplazando, 3.19 en 3.22, se tiene:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} - 2ik\frac{d}{dx} + k^2 + \sum_{j=-N}^N f_j e^{i\frac{2\pi jx}{a}} \quad (3.23)$$

Por consiguiente, de la ecuación 3.9, el elemento H_{lm} del operador hamiltoniano en la base χ_l toma la forma:

$$H_{lm} = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i\frac{2\pi lx}{a}} \left[\frac{4\pi^2 m^2}{a^2} + k^2 - \sum_{j=-N}^N f_j e^{i\frac{2\pi jx}{a}} \right] e^{i\frac{2\pi mx}{a}} dx \quad (3.24)$$

La integral es sobre la celda unitaria y el factor de celda, $\frac{1}{a}$, se cancela con la norma de las funciones de base. A causa de la ortogonalidad de las funciones de base sobre la celda unitaria, la ecuación 3.24 toma la forma:

$$H_{lm} = \begin{cases} f_{l-m}, & l \neq m \\ (k + \frac{2\pi m}{a})^2 + f_0, & l = m \end{cases} \quad (3.25)$$

Por consiguiente, usando la ecuación 3.21, la matriz hamiltoniana toma la forma:

$$H = \begin{pmatrix} (k - \frac{2\pi N}{a})^2 + f_0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & f_N \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & (k - \frac{2\pi}{a})^2 + f_0 & f_1 & f_2 & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & f_1 & k^2 + f_0 & f_1 & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & f_2 & f_1 & (k + \frac{2\pi}{a})^2 & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ f_N & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & (k + \frac{2\pi N}{a})^2 + f_0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

El problema se reduce al análisis de Fourier del potencial y de la matriz hamiltoniana H . Luego para determinar las energías y las correspondientes funciones de onda, se emplean técnicas numéricas (diagonalización).

3.3 Potencial periódico

En un cristal real, el potencial periódico (de periodo a) da lugar a la interacción de Coulomb entre los electrones y de éstos con todos los núcleos atómicos.

Los potenciales que tenemos en cuenta en el presente trabajo fueron seleccionados desde un punto de vista didáctico, antes que a su similitud a potenciales reales. Los potenciales son de periodo a y el origen es un centro de inversión, es decir $V(x) = V(-x)$, tal que solamente es necesario especificar ellos para $0 \leq x \leq \frac{a}{2}$.

Los potenciales son:

3.3.1 Potencial rectangular

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x < (\frac{a}{2} - \frac{b}{2}) \\ V_0, & (\frac{a}{2} - \frac{b}{2}) < x \leq \frac{a}{2} \end{cases} \quad (3.27)$$

Ver figura 3.1

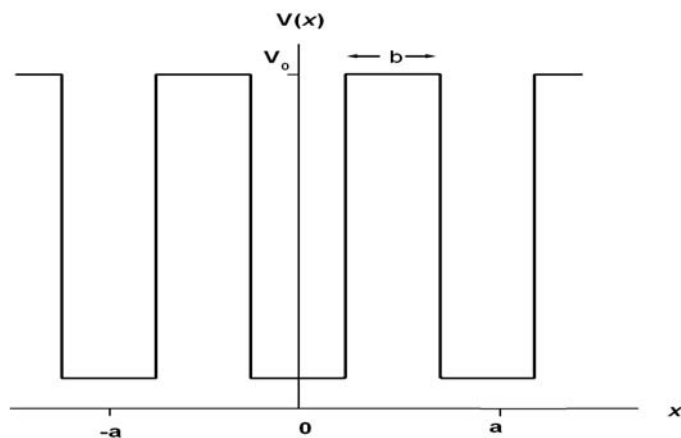


Figura 3.1: Potencial rectangular.

3.3.2 Potencial diente de sierra

$$V(x) = 2V_0 \frac{x}{a}, \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \quad (3.28)$$

tal que

$$V\left(x = \pm \frac{a}{2}\right) = V_0 \quad (3.29)$$

Ver figura 3.2

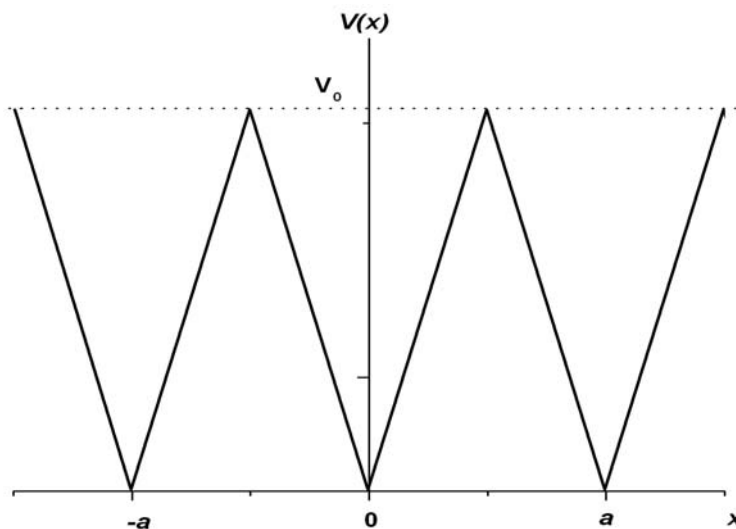


Figura 3.2: Potencial diente de sierra.

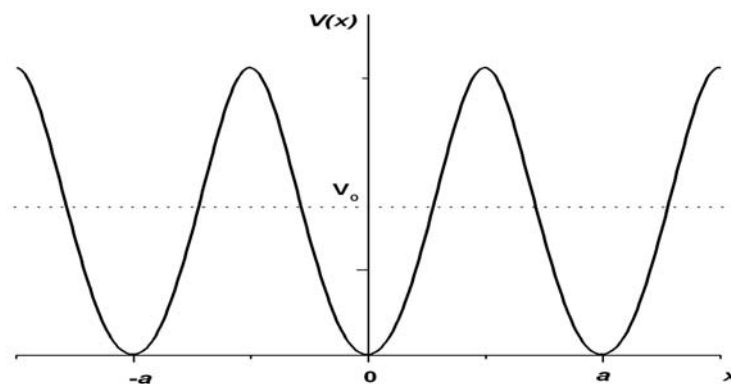


Figura 3.3: Potencial coseno.

3.3.3 Potencial Coseno

$$V(x) = V_0 \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi x}{a} \right) \right] \quad (3.30)$$

Ver figura 3.3

3.3.4 Potencial Armónico

$$V(x) = 4V_0 \frac{x^2}{a^2}, \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \quad (3.31)$$

tal que

$$V \left(x = \pm \frac{a}{2} \right) = V_0 \quad (3.32)$$

Ver figura 3.4

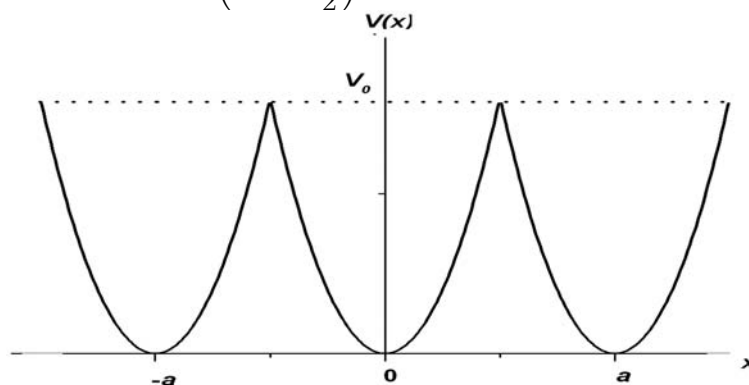


Figura 3.4: Potencial armónico.

Capítulo 4

Métodos de aproximación, masa efectiva y densidad de probabilidad

Los electrones en un átomo aislado pueden ser divididos en electrones de coraza, que están fuertemente ligados al núcleo y electrones de valencia que están débilmente ligados al núcleo y son pocos. Estos átomos al condensarse para formar un sólido (por ejemplo un metal) mantienen sus electrones de coraza fuertemente ligados al núcleo, en tanto que los electrones de valencia se mueven libremente a través del sólido y son llamados electrones de conducción en el contexto metálico (ver figura 4.1) Por lo tanto, esto es equivalente a considerar que los electrones de coraza tienen

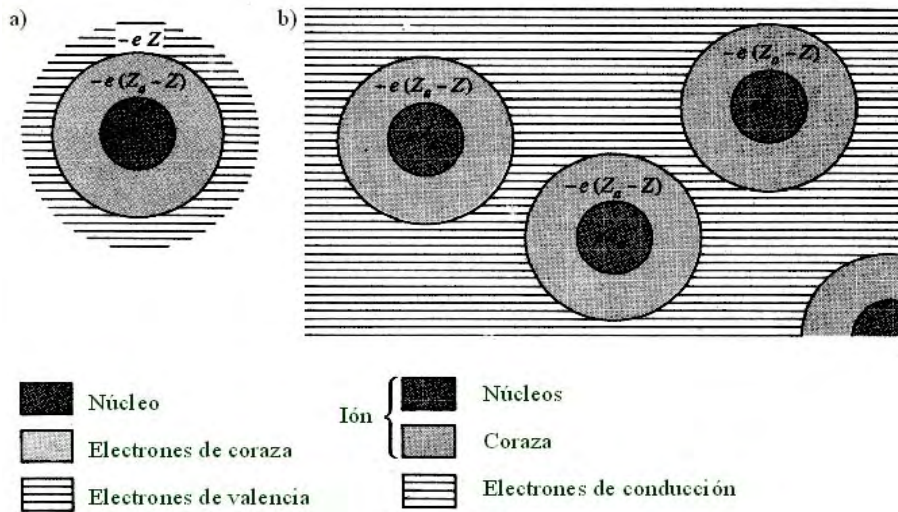


Figura 4.1: a) Átomo aislado. b) En un metal los núcleos e iones de coraza mantienen sus configuraciones como en un átomo libre, pero los electrones de valencia abandonan el átomo para formar el gas de electrones.

prácticamente las mismas energías y funciones de onda en el sólido como en un átomo aislado. Una condición necesaria para la validez de la aproximación de los estados de coraza puede ser obtenida de la teoría de perturbaciones de segundo orden.

4.1 La aproximación de electrones casi libres

La aproximación de electrones casi libres (Nearly Free Electrons, NFE) corresponde a valores muy pequeños V_0a . En el caso de electrones libres, es decir cuando $V(x) = 0$, la función de onda y la energía del electrón viene dado por:

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad (4.1)$$

y

$$E \propto k^2 \quad (4.2)$$

Si el potencial $V(x)$ es pequeño, podemos tratar esto como una perturbación aplicada a un sistema de electrones libres y de la teoría de perturbaciones no degenerada de segundo orden se tiene:

$$E = k^2 + \frac{1}{a} \int_0^a \psi^*(x)V(x)\psi(x) dx + \frac{1}{a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\int_0^a \psi^*(x)V(x)\psi(x) dx|^2}{k^2 - k'^2} dk' \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} &= k^2 + \frac{1}{a} \int_0^a e^{-ikx} \sum_{j=-N}^N f_j e^{i\frac{2\pi jx}{a}} e^{ikx} dx \\ &+ \frac{1}{a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\int_0^a e^{-ik'x} \sum_{j=-N}^N f_j e^{i\frac{2\pi jx}{a}} e^{ikx} dx|^2}{k^2 - k'^2} dk' \end{aligned} \quad (4.4)$$

Los factores $\frac{1}{a}$ y $\frac{1}{a^2}$ surgen de las normas de las funciones de onda sobre la celda unitaria que es a .

Como las funciones exponenciales son ortogonales sobre la celda unitaria se tiene:

$$E = k^2 + f_0 + \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq 0}}^N \frac{f_j^2}{\left[k^2 - \left(k - \frac{2\pi j}{a} \right)^2 \right]} \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) es exacta, excepto cuando hay degeneración o casi degeneración, entre estados en k y $k - \frac{2\pi j}{a}$, es decir:

$$|k| \approx \left| k - \frac{2\pi j}{a} \right|, \quad j \neq 0 \quad (4.6)$$

principalmente para

$$k \approx \frac{\pi j}{a}, \quad j = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.7)$$

que implica

$$k \approx -k + \frac{2\pi j}{a} \quad (4.8)$$

como sería el caso en la zona de frontera. Necesitamos entonces considerar la forma explícita de las funciones de onda.

Como un ejemplo de la aproximación, consideramos la banda de energía más baja. La función de onda no perturbada es $\psi(x) = e^{ikx}$ y la perturbación $V(x)$ mezcla en la zona de frontera los estados no perturbados con funciones de onda:

$$e^{i(k-\frac{2\pi j}{a})x}, \quad j = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.9)$$

que son degenerados próximos a $k = \frac{\pi}{a}$ (la zona de frontera), es decir:

$$\psi(x) \approx \alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x} \quad (4.10)$$

donde α y β son constantes por determinar y la contribución principal es debido al estado $e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x}$.

Remplazando en la ecuación de Schrödinger (2.6) éste toma la forma:

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + \sum_{j=-N}^N f_j e^{i\frac{2\pi j}{a}x} \right] \left[\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x} \right] = E \left[\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x} \right] \quad (4.11)$$

y llegamos a la forma,

$$\begin{aligned} (k^2 - E)\alpha e^{ikx} + \left[\left(k - \frac{2\pi}{a} \right) - E \right] \beta e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x} \\ + \sum_{j=-N}^N f_j e^{i\frac{2\pi j}{a}x} \left[\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x} \right] = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Puesto que esta ecuación es verdadera para todo x , los coeficientes de todos los términos exponenciales deben anularse.

El coeficiente de e^{ikx} es:

$$(k^2 - E)\alpha + f_0\alpha + f_1\beta = 0 \quad (4.13)$$

y el coeficiente de $e^{i(k-\frac{2\pi}{a})x}$ es:

$$\left[\left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 - E \right] \beta + f_0\beta - f_{-1}\alpha = 0 \quad (4.14)$$

Los otros términos exponenciales son incorporados en ecuaciones similares, incluyendo las funciones de onda mixtas (despreciables).

Eliminando α y β de las ecuaciones anteriores y sustituyendo para f_0 y $f_1 (= f_{-1})$ se tiene:

$$\left[k^2 - \frac{d_0}{2} - E \right] \left[\left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \frac{d_0}{2} - E \right] - \frac{d_1^2}{2} = 0 \quad (4.15)$$

que tiene como raíces:

$$E = k^2 + \frac{d_0}{2} + \frac{2\pi}{a} \left[\frac{\pi}{a} - k \pm \sqrt{\left(\frac{\pi}{a} - k \right)^2 + \left(\frac{ad_1}{4\pi} \right)^2} \right] \quad (4.16)$$

La raíz menor se aplica a la banda más baja y la raíz mayor a la segunda banda de energía, próxima a la zona de frontera. La energía del *gap* (Δ) en la primera zona de frontera ($k = \frac{\pi}{a}$) es por consiguiente $|d_1|$ y en forma similar la energía del *gap* (Δ_j) en la j -ésima zona de frontera es $|d_j|$. Este resultado se obtiene fácilmente diagonalizando la submatriz bidimensional degenerada de la matriz Hamiltoniana, ecuación (3.26), apropiada en la j -ésima zona de frontera, es decir:

$$\det \begin{vmatrix} \frac{\pi^2 j^2}{a^2} + \frac{d_0}{2} & \frac{d_j}{2} \\ \frac{d_j}{2} & \frac{\pi^2 j^2}{a^2} + \frac{d_0}{2} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.17)$$

Por consiguiente:

$$E \left(k = \frac{\pi j}{a} \right) = \frac{\pi^2 j^2}{a^2} + \frac{d_0}{2} \pm \frac{d_j}{2} \quad (4.18)$$

4.2 La aproximación de *Enlace Fuerte*

Si $V_0 a$ es grande, pero no lo suficiente como para aplicar la aproximación de los estados de coraza, podemos asumir que una buena aproximación para las funciones de onda verdaderas sea una combinación lineal de funciones de onda atómicas $\phi_{atm}(x)$ sobre cada posición atómica.

Bloch sugirió una combinación lineal de la forma:

$$\psi_k(x) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} \phi_{atm}(x - na) \quad (4.19)$$

donde $\phi_{atm}(x - na)$ es una función de onda centrada sobre el lugar en na y A es un factor de normalización.

Estas funciones satisfacen la condición de Bloch:

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (4.20)$$

donde $u_k(x)$ es de periodo a . La condición lineal sugerida viene dada por:

$$u_k(x) = e^{-ikx} A \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} \phi_{atm}(x - na) \quad (4.21)$$

Por consiguiente:

$$\begin{aligned} u_k(x + ma) &= e^{-ik(x+ma)} A \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} \phi_{atm}(x + ma - na) \\ &= e^{-ikx} A \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ik(n-m)a} \phi_{atm}(x - (n-m)a) \end{aligned} \quad (4.22)$$

y puesto que la suma en n va desde $-\infty$ a ∞ ,

$$\begin{aligned} u_k(x + ma) &= e^{-ikx} A \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} \phi_{atm}(x - na) \\ &= u_k(x) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ahora de la ecuación (3.5) se tiene:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^a \psi^*(x) H \psi(x) dx}{\int_0^a \psi^*(x) \psi(x) dx} = \frac{N}{D} \quad (4.24)$$

Usando la ecuación (4.19), el denominador toma la forma:

$$\begin{aligned} D &= \int_0^a \psi^*(x) \psi(x) dx \\ &= A^* A \int_0^a dx \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-ikna} \phi_{atm}^*(x - na) \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{ikma} \phi_{atm}(x - ma) \\ &= A^* A \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-ik(n-m)a} \int_0^a dx \phi_{atm}^*(x - na) \phi_{atm}(x - ma) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Si hacemos $l = n - m$, la ecuación (4.25) toma la forma:

$$D = A^* A \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ikla} \int_0^a \phi_{atm}^*(x - na) \phi_{atm}(x - (n - l)a) dx \quad (4.26)$$

Sumar en n y luego integrar en el intervalo $0 \leq x \leq a$, es decir sobre la celda unitaria, es equivalente a integrar sobre todo el espacio:

$$D = A^* A \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ikla} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{atm}^*(x) \phi_{atm}(x + la) dx \quad (4.27)$$

Si hacemos:

$$S_l = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{atm}^*(x) \phi_{atm}(x + la) dx \quad (4.28)$$

la ecuación (4.27) toma la forma:

$$D = A^* A \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ikla} S_l \quad (4.29)$$

en donde se ve que S_0 es simplemente la norma de $\phi_{atm}(x)$.

Cuando la aproximación de *enlace fuerte* es la adecuada, ocurre una mejor simplificación, porque las funciones de ondas atómicas $\phi_{atm}(x)$ están bien localizadas y S_l es significativo solamente para $l = 0$ (el término dominante) y para $l = \pm 1$.

El numerador en la expresión (4.24) para el valor esperado de la energía $\langle E \rangle$ es:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \int_0^a \psi^*(x) H \psi(x) dx \\ &= A^* A \int_0^a \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-ikna} \phi_{atm}^*(x - na) H \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{ikma} \phi_{atm}(x - ma) dx \end{aligned} \quad (4.30)$$

y si definimos:

$$H_l = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{atm}^*(x) H \phi_{atm}(x + la) dx \quad (4.31)$$

la ecuación (4.30) toma la forma:

$$N = A^* A \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ikla} H_l \quad (4.32)$$

Ahora,

$$\begin{aligned}
 H\phi_{atm}(x+la) &= \left[-\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi_{atm}(x+la) \\
 &= \left[-\frac{d^2}{dx^2} + U_{atm}(x+la) \right] \phi_{atm}(x+la) \\
 &\quad + \left[V(x) - U_{atm}(x+la) \right] \phi_{atm}(x+la)
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

donde $U_{atm}(x+la)$ es el potencial atómico centrado en la .

Por consiguiente:

$$H\phi_{atm}(x+la) = E_{atm}\phi_{atm}(x+la) + [V(x) - U_{atm}(x+la)]\phi_{atm}(x+la) \tag{4.34}$$

tal que:

$$H_l = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{atm}^*(x) H\phi_{atm}(x+la) dx \tag{4.35}$$

$$H_l = E_{atm}S_l + g_l \tag{4.36}$$

donde,

$$g_l = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{atm}^*(x) [V(x) - U_{atm}(x+la)] \phi_{atm}(x+la) dx \tag{4.37}$$

Los términos g_l se refieren como las integrales de solapamiento. Por consiguiente:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \frac{\sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{-ikla} (E_{atm}S_l + g_l)}{\sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{-ikla} S_l} \\
 &= E_{atm} + \frac{\sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{-ikla} g_l}{\sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{-ikla} S_l}
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

y los términos significativos corresponden a $|l|$ pequeños.

Para $V_0a \rightarrow \infty$ los términos significativos son para $l = 0$ y

$$\langle E \rangle \approx E_{atm} + \frac{g_0}{S_0} \tag{4.39}$$

El primer término es la aproximación de los estados de coraza. El segundo término es la corrección determinada por la teoría de perturbaciones de primer orden.

Para valores muy pequeños de V_0a los términos $|l| = 1$ deben también ser significativos. Generalmente el término $g_{\pm 1}$ es significativo antes que $S_{\pm 1}$ y puesto que $g_1 = g_{-1}$,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &\approx E_{atm} + \frac{g_0}{S_0} + \frac{g_1}{S_0} (e^{ikx} + e^{-ikx}) \\ &\approx E_{atm} + \frac{g_0}{S_0} + 2\frac{g_1}{S_0} \cos(ka)\end{aligned}\quad (4.40)$$

y si $\phi_{atm}(x)$ está normalizada a la unidad

$$\langle E \rangle \approx E_{atm} + g_0 + 2g_1 \cos(ka) \quad (4.41)$$

Así, en la aproximación de *Enlace Fuerte*

$$E(k=0) - E(k=\pi/a) = 4g_1 \quad (4.42)$$

y

$$E(k=\pi/2a) = E_{atm} + g_0 \quad (4.43)$$

Aplicamos la aproximación de *Enlace Fuerte* a los potenciales:

4.2.1 Potencial coseno

Para la banda de energía más baja,

$$\begin{aligned}g_0 &= V_0 \left(\frac{2V_0}{a^2}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\sqrt{2V_0}\pi}{a}x^2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \frac{2\pi^2}{a^2}x^2\right] dx \\ &= V_0 \left[1 - \frac{\pi}{\sqrt{2V_0}a} - e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2V_0}a}}\right]\end{aligned}\quad (4.44)$$

y

$$\begin{aligned}g_1 &= V_0 \left(\frac{2V_0}{a^2}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\pi}{a}\sqrt{\frac{V_0}{2}}x^2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \frac{2\pi^2}{a^2}(x+a)^2\right] e^{-\frac{\pi}{a}\sqrt{\frac{V_0}{2}}(x+a)^2} dx \\ &= V_0 - \frac{\pi a}{2} \sqrt{\frac{V_0}{2}} \left[1 - \frac{\pi^2}{2} - \frac{\pi}{a\sqrt{2V_0}} e^{-\frac{\pi}{a\sqrt{2V_0}}}\right]\end{aligned}\quad (4.45)$$

4.2.2 Potencial armónico

Para la banda de energía más baja:

$$\begin{aligned} g_0 &= \frac{8}{a^2} \left(\frac{4V_0}{a^2\pi^2} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2\sqrt{V_0}}{a}x^2} [V_0(x-a)^2 - V_0x^2] dx \\ &= 4V_0 \left[1 - \phi \left(\sqrt{a}V_0^{1/4} \right) \right] - \frac{4\sqrt{2}V_0^{3/4}}{\sqrt{\pi a}} e^{-\frac{\sqrt{V_0}a}{2}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

y

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{4}{a^2} \left(\frac{4V_0}{a^2\pi^2} \right)^{1/4} \int_{-a/2}^{a/2} e^{-\frac{\sqrt{V_0}}{a}x^2} [V_0x^2 - V_0(x+a)^2] e^{-\frac{\sqrt{V_0}}{a}(x+a)^2} dx \\ &= 2\sqrt{2} \frac{V_0^{3/4}}{\sqrt{\pi a}} e^{\frac{a}{2}\sqrt{V_0}} \left[e^{-2a\sqrt{V_0}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.47)$$

Para el potencial armónico, se requiere la integral de probabilidad:

$$\phi(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (4.48)$$

Esta integral no puede obtenerse en forma exacta. Se aproxima por una expansión en serie, pero para valores grandes de z la convergencia es lenta y por eso es más conveniente usar valores tabulados de $\phi(z)$.

4.3 Masa efectiva

Existen situaciones, particularmente aquellas en las que se tiene en cuenta el comportamiento dinámico de los electrones, donde relaciones entre $E \sim k$ no son de la forma más útil para presentar los resultados del cálculo de una estructura de bandas.

La función de onda $\psi(x) = e^{ikx}u_k(x)$ se extiende sobre todo el espacio, si deseamos presentar el movimiento de un electrón localizado, el principio de indeterminación indica que debemos construir un paquete de ondas con un intervalo de valores de k . La velocidad apropiada es entonces la velocidad de grupo v_G , que es igual a la derivada de la frecuencia angular ω con respecto a k ,

$$v_G = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial k} \quad (4.49)$$

donde $E = \omega$ puesto que $\hbar = 1$ en el sistema atómico de unidades.

Si actúa una fuerza F sobre este paquete de onda del electrón en la dirección $+x$, entonces:

$$F v_G = \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.50)$$

y derivando (4.49) con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{\partial v_G}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right) \quad (4.51)$$

Remplazando las ecuaciones (4.49), (4.50) en (4.51)

$$\frac{\partial v_G}{\partial t} = F \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (4.52)$$

Comparando este resultado con la segunda ley de Newton para el movimiento de una partícula de masa M , es decir, con:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{M} F \quad (4.53)$$

vemos que el movimiento del paquete de onda del electrón puede ser descrito por el concepto semiclásico de una masa efectiva:

$$m^* = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (4.54)$$

Debemos quizás observar que hay situaciones donde puede ser apropiado una definición diferente de masa efectiva, usando la ecuación (4.49) y $v_g = p/m^* = k/m^*$, como:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{k} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (4.55)$$

De la ecuación (4.54), se tiene para la banda de energía más baja que $\partial^2 E / \partial k^2 > 0$ próximo a $k=0$, pero $\partial^2 E / \partial k^2 < 0$ próximo a $k = \pi/a$. Antes que referirnos a una masa efectiva negativa, es conveniente tomar el valor absoluto:

$$m^* = \frac{1}{\left| \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right|} \quad (4.56)$$

Donde nos referimos a electrones (con carga eléctrica negativa -e) cuando $\partial^2 E / \partial k^2 > 0$ y a huecos (con carga positiva +e) cuando $\partial^2 E / \partial k^2 < 0$, considerando al hueco como la ausencia de un electrón en una banda.

Además, la relación entre masa efectiva y masa del electrón (en unidades atómicas $m_e = 1/2$), viene dado por:

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{2}{\left| \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right|} \quad (4.57)$$

Es fácil ver que la ecuación es admisible, en los dos extremos de la aproximación, tanto en la aproximación de electrones completamente libres, como en el caso de los electrones de coraza.

Para los electrones completamente libres $E = k^2$, entonces:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = 2 \quad (4.58)$$

por tanto $m^* = m_e$, la masa efectiva es igual a la masa del electrón.

En el caso de la aproximación de estados de coraza (donde los electrones no están libres para viajar a través del cristal) E es independiente de k y $M^* \rightarrow \infty$.

En la aproximación NFE o de *Enlace Fuerte*, la expresión analítica $E(k)$ puede ser transformada a una expresión analítica para $\frac{m^*}{m}$ como una función de k .

El comportamiento aparentemente intratable de los huecos se puede entender si tenemos en cuenta que en zona de frontera las reflexiones de Bragg llevan a funciones

de onda que son estacionarias. Por consiguiente, un paquete de onda en la frontera tiene $v_G = 0$ y no puede propagarse. Para la banda de energía mas baja entonces, en $k = 0$ el paquete de onda tiene velocidad cero y cuando E y k aumentan, sus velocidades iniciales aumentan, sin embargo, cuando $k = \pi/a$ la velocidad nuevamente disminuye nuevamente a cero. Por consiguiente, hay regiones de la banda de energía próxima a la zona de frontera donde un incremento de energía lleva a una disminución en la velocidad, la aceleración está en dirección opuesta a la fuerza. El concepto de hueco es usado para describir este comportamiento inesperado.

Habiendo encontrado E en $k = 0, \dots, \pi/a$, calculamos $\partial^2/\partial k^2$, para estos valores de k .

Haciendo un desarrollo en series de Taylor:

$$E_{k+\Delta k} = E_k + \Delta k \frac{\partial E}{\partial k} + \frac{1}{2}(\Delta k)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} + \dots \quad (4.59)$$

y

$$E_{k-\Delta k} = E_k - \Delta k \frac{\partial E}{\partial k} + \frac{1}{2}(\Delta k)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} - \dots \quad (4.60)$$

Por consiguiente:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \Big|_k \approx \frac{1}{(\Delta k)^2} [E_{k+\Delta k} + E_{k-\Delta k} - 2E_k] \quad (4.61)$$

de donde calculamos la relación m^*/m como una función de m .

4.4 Densidad de probabilidad

La variación de E con k es comúnmente el resultado más importante de un cálculo de estructura de banda. Sin embargo, hay situaciones donde son importantes las funciones de onda o variables relacionadas con ella. En particular, la densidad total de probabilidad del electrón, que puede determinarse experimentalmente por técnicas de rayos X y difracción de neutrones.

Por tanto, de acuerdo a la ecuación (2.16), vemos que esta involucra los productos $u_k^* u_k(x)$, donde:

$$u_k(x) = \sum_{l=-N}^N c_l e^{i\frac{2\pi l}{a}x} \quad (4.62)$$

Considerando que para sistemas con un centro de inversión, la matriz hamiltoniana es real y por consiguiente las constantes c_l son reales.

El complejo conjugado de (4.62) es:

$$u_k^*(x) = \sum_{m=-N}^N c_m e^{-i\frac{2\pi m}{a}x} \quad (4.63)$$

Por tanto:

$$u_k^*(x)u_k(x) = \sum_{m=-N}^N c_m e^{-i\frac{2\pi m}{a}x} \sum_{l=-N}^N c_l e^{i\frac{2\pi l}{a}x} \quad (4.64)$$

$$= \sum_{m=-N}^N \sum_{l=-N}^N c_m c_l e^{i\frac{2\pi(l-m)}{a}x} \quad (4.65)$$

$$= \sum_{m=-N}^N \sum_{l=-N}^N c_m c_l \cos \left[\frac{2\pi(l-m)}{a}x \right] \quad (4.66)$$

$$= 1 + \sum_{m=-N}^N \sum_{l=m+1}^N c_m c_l \cos \left[\frac{2\pi(l-m)}{a}x \right] \quad (4.67)$$

Puesto que

$$\sum_{m=-N}^N c_m^2 = 1 \quad (4.68)$$

y $u_k^*(x)u_k(x)$ es real.

Debemos advertir que, cuando se emplea el método variacional, los resultados para la densidad de estados son menos exactos que los resultados para las energías.

Capítulo 5

Aplicaciones y resultados

En este capítulo realizamos algunas aplicaciones del cálculo de la estructura de bandas de una red periódica unidimensional para los potenciales descritos en el capítulo anterior, así como también las masas efectivas de las tres primeras bandas de energía. Realizamos cálculos instructivos usando la ecuación (3.26) mediante una diagonalización directa, tomando una forma de potencial periódico, ecuaciones (3.27), (3.28), (3.30) y (3.31), variamos V_0 en un intervalo de valores y mantenemos constante el parámetro de red a . Los resultados son mostrados en las figuras (5.1), (5.2), (5.3) y (5.4).

a) Bandas de energía de un sistema unidimensional con potencial rectangular.

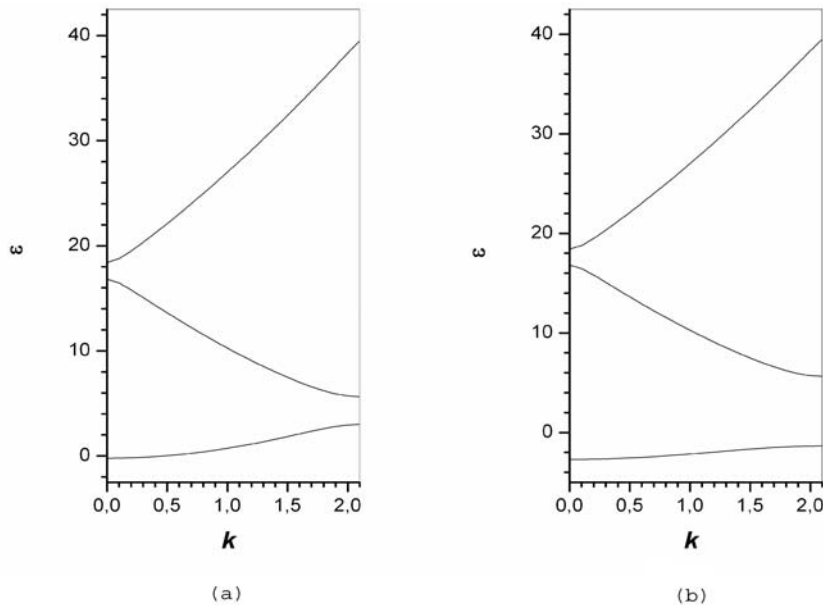


Figura 5.1: Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial rectangular. (a) $V_0 = 5.0 Ry$, (b) $V_0 = 20.0 Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.

b) Bandas de energía de un sistema unidimensional con potencial diente de sierra.

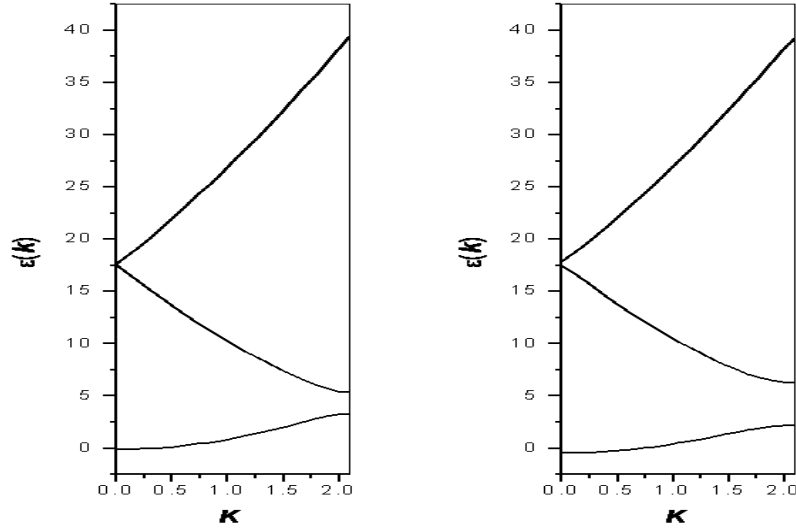


Figura 5.2: Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial diente de sierra. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 10.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.

c) Bandas de energía de un sistema unidimensional con potencial coseno.

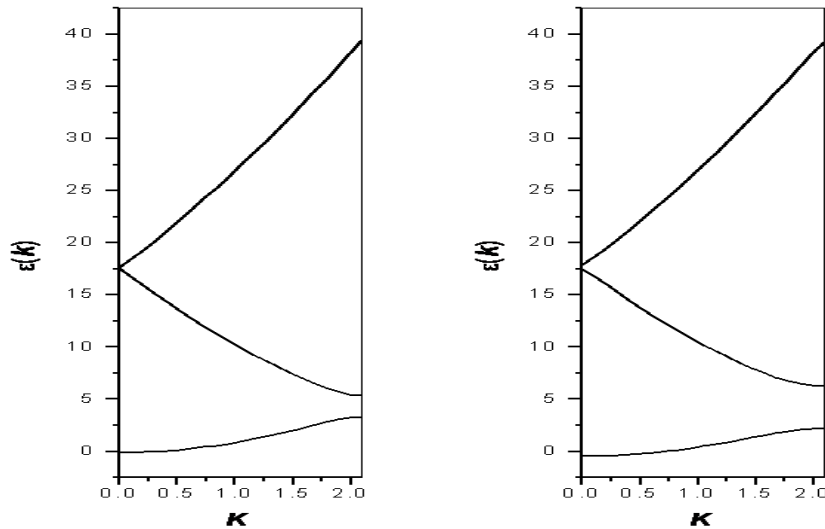


Figura 5.3: Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial coseno. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 10.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.

d) Bandas de energía de un sistema unidimensional con potencial armónico.

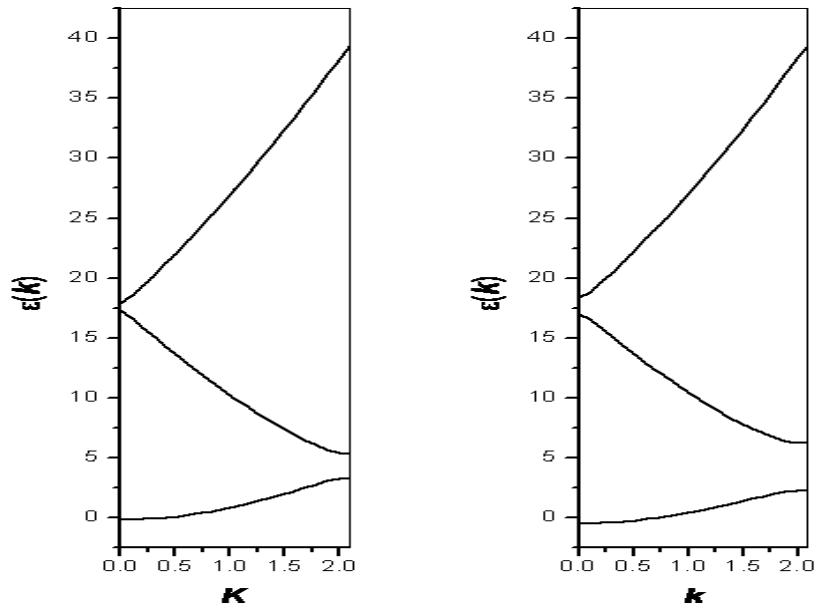


Figura 5.4: Bandas de energía de en sistema unidimensional con potencial armónico. (a) $V_0 = 5.0Ry$, (b) $V_0 = 10.0Ry$ y $a = 1.5$ en radios de Bohr.

Podemos observar efecto del potencial periódico sobre las bandas de energía, figuras (5.1), (5.2), (5.3) y (5.4), en la aproximación de electrones casi libres, principalmente en la frontera de la primera zona de Brillouin. También, podemos ver que la forma del potencial no produce grandes cambios en la estructura de las bandas de energía y en las bandas prohibidas.

5.1 Masa efectiva

Usando la ecuación (4.56) calculamos las masas efectivas de las tres primeras bandas de energía, las cuales se muestran en tabla 5.1, donde hemos considerado las siguientes notaciones: $m_e = 1$ es la masa del electrón libre, E representa al electrón y H representa la hueco.

k	m_1	m_2	m_3
0,0000	1,05 E	0,03 H	0,03 E
0,2094	1,05 E	0,38 H	0,21 E
0,4189	1,06 E	1,98 E	0,66 E
0,6283	1,08 E	1,10 E	0,86 E
0,8378	1,12 E	0,97 E	0,93 E
1,0472	1,20 E	0,89 E	0,96 E
1,2566	1,43 E	0,79 E	0,98 E
1,4661	2,60 E	0,63 E	0,99 E
1,6755	2,07 H	0,41 E	0,99 E
1,8850	0,35 H	0,21 E	0,47 E
2,0944	0,18 H	0,13 E	0,01 H

Tabela 5.1: Masas efectivas para las tres primeras bandas de energía

Capítulo 6

Funciones de Green

El método de la función de Green¹¹ es reconocido como una herramienta matemática potente para estudiar sistemas interactuantes de la física del estado sólido. Efectos físicos, corrimiento de niveles, inestabilidad, amortiguamiento características de sistemas interactuantes, son tomados en cuenta por las funciones de Green en su forma analítica en el plano complejo. Una característica fundamental de la función de Green es su conexión con la densidad de estados.

Como aplicación de esta técnica analizamos el tratamiento de la densidad de estados para sistemas de enlace fuerte.

6.1 Funciones de Green independiente del tiempo

Sea un operador hamiltoniano, H , actuando en un espacio de estados, ε , de una partícula. Se define el operador de Green independiente del tiempo para ese hamiltoniano como el operador, $G(z)$, que satisface la ecuación:

$$[z - H]G(z) = 1, \quad z \in C \quad (6.1)$$

Escogiendo bases diferentes de ε , podemos escribir estas ecuaciones de diversas maneras. En la representación $|r\rangle$,

$$\int d^3\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = 1 \quad (6.2)$$

Usando

$$\int d^3\vec{r}'' \langle \vec{r}'' | H | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | G(z) | \vec{r}' \rangle = H(\vec{r}) G(z, \vec{r}, \vec{r}') \quad (6.3)$$

donde

$$H(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (6.4)$$

la ecuación (6.1) se escribe:

$$[z - H(\vec{r})]G(z, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (6.5)$$

Si el hamiltoniano es el de una red cristalina, puede ser conveniente escoger como base para ε ya sea las funciones de Bloch, $|nk\rangle$, donde n es el índice de banda y k es un vector de la primera Zona de Brillouin (ZB), u orbitales localizados en los sitios $|ni\rangle$, donde n designa el tipo de orbital (s, p_x, p_y, \dots) e i es un sitio de la red de Bravais.

En un tratamiento simplificado se considera apenas estados de una banda particular (generada apenas por un tipo de orbital). En ese caso el operador identidad en ε_n (subespacio de ε) es:

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle\langle \vec{k}| = 1 \quad (6.6)$$

donde la suma es sobre los N sitios que forman la red o sobre los N valores de \vec{k} en la primera ZB.

En esa representación la ecuación (6.1) se escribe

$$z \langle i|G(z)|j\rangle - \sum_l \langle i|H|l\rangle\langle l|G(z)|j\rangle = \langle i|j\rangle$$

$$zG_{ij}(z) - \sum_l H_{il}G_{lj}(z) = \delta_{ij} \quad (6.7)$$

Manipulando la ecuación (6.1), se obtiene algunas propiedades del operador G . Representando 1 por los autoestado de H :

$$H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle \quad (6.8)$$

$$1 = \sum_n |E_n\rangle\langle E_n| + \int dE |E\rangle\langle E| \quad (6.9)$$

donde el espectro de H fue dividido en una parte discreta y una continua:

$$\langle E_n | E_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \tag{6.10}$$

$$\langle E | E' \rangle = \delta(E - E') \tag{6.11}$$

$$\langle E_n | E \rangle = 0 \tag{6.12}$$

Con eso,

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \tag{6.13}$$

$$= \sum_n \frac{|E_n\rangle\langle E_n|}{z - E_n} + \int \frac{|E\rangle\langle E|}{z - E} dE \tag{6.14}$$

En la representación *enlace fuerte*, $|i\rangle$, $G_{ij}(z)$ es una función compleja de la variable z .

$$G_{ij}(z) = \sum_n \frac{\langle i | E_n \rangle \langle E_n | j \rangle}{z - E_n} + \int \frac{\langle i | E \rangle \langle E | j \rangle}{z - E} dE \tag{6.15}$$

$G_{ij}(z)$ tiene polos simples en $z = E_n$. En la región del espectro continuo, $z = E$, $G_{ij}(z)$ tiene un corte (figura 6.1).

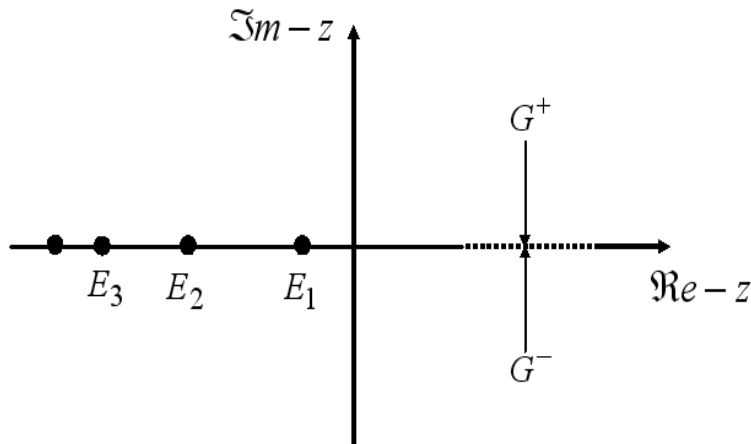


Figura 6.1: Polos y corte de la función $G_{ij}(z)$ en el plano complejo z .

Sean

$$G_{ij}^+(z) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} G_{ij}(z + i\delta) \quad (6.16)$$

$$G_{ij}^-(z) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} G_{ij}(z - i\delta) \quad (6.17)$$

entonces

$$G_{ij}^+(z) - G_{ij}^-(z) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left[\sum_n \frac{\langle i|E_n \rangle \langle E_n|j \rangle}{E + i\delta - E_n} - \sum_n \frac{\langle i|E_n \rangle \langle E_n|j \rangle}{E - i\delta - E_n} \right] \quad (6.18)$$

Cambiando el límite con la integración, y usando

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\delta} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \quad (6.19)$$

El término con la parte principal, $P(1/E - E_i)$, es cancelado y queda:

$$\begin{aligned} G_{ij}^+(z) - G_{ij}^-(z) = -2\pi i \left[\sum_n \langle i|E_n \rangle \langle E_n|j \rangle \delta(E - E_n) \right. \\ \left. + \int \langle i|E' \rangle \langle E'|j \rangle \delta(E - E') dE' \right] \end{aligned} \quad (6.20)$$

Si E pertenece a la región del espectro continuo todas las funciones delta de la sumatoria son nulas y queda apenas:

$$G_{ij}^+(z) - G_{ij}^-(z) = -2\pi i \langle i|E \rangle \langle E|j \rangle \quad (6.21)$$

donde $E \in$ al espectro continuo, mostrando que la región del espectro continuo es un corte en la función $G_{ij}(z)$ ($G_{ij}^+(E) = G_{ij}^-(E)$).

La diferencia entre G^+ y G^- , ecuación (6.20), sólo es nula cuando $E = E_n$ o $E \in$ al espectro continuo de H . Se puede obtener información sobre el número de autoestados de H en función de la energía, E , por medio de (6.20).

Tomando la traza de $G_{ij}(E)$ en (6.20) y usando la relación de completitud (6.6) y la de normalización de $|E_n \rangle$,

$$\sum_i G_{ii}^+(z) - G_{ii}^-(z) = -2\pi \left[\sum_n \delta(E - E_n) + \int \delta(E - E') \langle E'|E' \rangle dE' \right] \quad (6.22)$$

Multiplicando la traza, calculada en una energía cualquiera, por dE se obtiene:

$$(-2\pi i) \times (\# \text{ de estados entre } E \text{ y } E + dE) \quad (6.23)$$

Por tanto

$$Tr \{G_{ii}^+(E) - G_{ii}^-(E)\} = -2\pi i DOS(E) \quad (6.24)$$

donde $DOS(E)$ es la densidad de estados de H con energía E .

Usando (ver ecuación 6.15)

$$G_{ii}^+(E) = [G_{ii}^-(E)]^* \quad (6.25)$$

se puede escribir $DOS(E)$ como

$$\begin{aligned} 2i Tr \{Im [G_{ii}^+(E)]\} &= -2\pi i DOS(E) \\ DOS(E) &= -\frac{1}{\pi} Tr \{Im [G_{ii}^+(E)]\} \end{aligned} \quad (6.26)$$

El procedimiento para obtener $DOS(E)$ de un hamiltoniano cualquiera es resolver las ecuaciones (6.7) con $z = E + i\delta$ para encontrar $G_{ij}^+(E)$ en cada sitio de la red. La ecuación (6.26) inmediatamente nos da $DOS(E)$.

6.2 Densidad de estados

6.2.1 Caso unidimensional

Sea un sistema periódico cualquiera descrito por un hamiltoniano de *enlace fuerte* con solo un orbital tipo s por sitio y una interacción entre primeros vecinos. En esta aproximación se obtiene solo una única banda que puede ser, por ejemplo, la banda de conducción.

Denotando por $|i\rangle$ al orbital centrado en el sitio i (restringiendo el estudio a una dimensión) el hamiltoniano en segunda cuantización se escribe como:

$$H = \sum_i \langle i|H|i \rangle c_i^\dagger c_i + \sum_{\langle i,j \rangle} \langle i|H|j \rangle c_i^\dagger c_j \quad (6.27)$$

donde $\sum_{\langle i,j \rangle}$ denota i y j primeros vecinos ($j = i \pm 1$ en el caso unidimensional), y c_i^\dagger (c_i) son operadores de creación (aniquilación) de electrones en el sitio i .

Los parámetros ϵ y V son ajustados de la siguiente manera:

Sea un cristal puro formando una red de Bravais cúbica simple de parámetro de red a .

El Hamiltoniano *enlace fuerte* que describe la banda de conducción de este cristal solo tiene 2 parámetros $H_{ii} = E$ y $H_{ij} = V$.

Como se trata de un cristal tridimensional i en realidad representa un vector \vec{i} y \vec{j} denota uno de los seis primeros vecinos de \vec{i} .

Con los orbitales $|i \rangle$ construimos una función de Bloch, $|\vec{k} \rangle$, autoestado de H .

$$|\vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} |\vec{l} \rangle \quad (6.28)$$

donde N es el número de sitios y \vec{k} es un vector de la primera ZB ($k_x, k_y, k_z \in (-\pi/a, \pi/a]$). Con eso:

$$H|\vec{k} \rangle = E_{\vec{k}}|\vec{k} \rangle \quad (6.29)$$

$$\langle j|H|\vec{k} \rangle = E_{\vec{k}} \langle j|\vec{k} \rangle \quad (6.30)$$

$$\langle j|H|j \rangle + \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \langle j|H|j + \vec{\delta} \rangle = E_{\vec{k}} \quad (6.31)$$

donde en el último paso el término común, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{j}}/\sqrt{N}$, fue cancelado y $\sum_{\vec{\delta}}$ indica una suma sobre los seis posibles valores (red cúbica simple) de $\vec{\delta} = \{\pm a\hat{x}, \pm a\hat{y}, \pm a\hat{z}\}$.

Por lo tanto:

$$E(\vec{k}) = \epsilon + 2V [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \quad (6.32)$$

Para $V < 0$ tenemos el mínimo de la banda en $\vec{k} = \vec{0}$, con $E(\vec{0}) = \epsilon - 6|V|$, y el máximo en $\vec{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$, con $E(\vec{0}) = \epsilon + 6|V|$. Podemos ahora obtener la masa efectiva en el fondo de la banda de conducción usando la definición de masa efectiva¹.

$$[M_{-1}(\vec{k})]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (6.33)$$

En el presente caso, el tensor es un múltiplo de la identidad y vale en $\vec{k} = 0$

$$[M_{-1}(\vec{0})]_{ij} = m^* \delta_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2a^2 V} \delta_{ij} \quad (6.34)$$

Con eso se ajusta el valor de V con el valor de la masa efectiva

$$V \delta_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2a^2 m^*} \quad (6.35)$$

y el valor de ϵ fija un origen para las energías. En el caso en que la cadena no sea pura (compuesta de más de un tipo de átomos) los términos de interacción V_{ij} entre átomos del mismo tipo son ajustados para reproducir la masa efectiva en el cristal puro de aquellos átomos (redes cúbicas simples del mismo parámetro de red), y se usa una prescripción para el término de interacción entre átomos diferentes. Por ejemplo, si hay dos tipos de átomos P y B y los términos de interacción entre átomos P (B), V_p (V_b), ya fueron definidos, se puede usar $|V_{ij}| = (V_p V_b)^{1/2}$ para la interacción entre P y B .

La diferencia de energía de los sitios, $(E_p - E_b)$, es fijada para reproducir el desordenamiento del fondo de la banda de conducción de esos materiales $\Delta\epsilon_c$.

$$[\epsilon_b - 6|V_b|] - [\epsilon_p - 6|V_p|] = \Delta\epsilon_c \quad (6.36)$$

Queda entonces un parámetro para fijar el origen de las energías.

Con los parámetros del hamiltoniano (6.27) definidos, se puede obtener la densidad de estados por unidad de energía (DOS) de un sistema periódico cualquiera. En el caso específico de las SR, PC y BD (compuestas solamente por dos tipos de materiales) el

hamiltoniano solo depende de cuatro parámetros: ϵ_p , ϵ_b , V_p y V_b , Fig. 6.2, donde los átomos del tipo P (B) forman un pozo (barrera) de potencial.

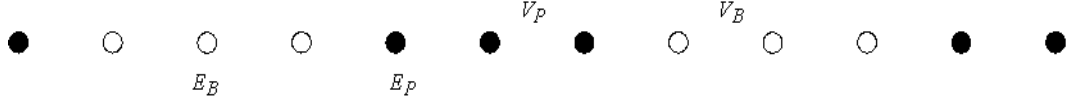


Figura 6.2: Super red 1D en la descripción de *enlace fuerte*.

Esto es realizado usando (6.26) que relaciona la DOS de un hamiltoniano H con las funciones de Green independientes del tiempo $G^+(E)$ y $G_-(E)$, donde:

$$G_{ii}^+(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left\langle i \left| \frac{1}{E - i\eta + H} \right| i \right\rangle \quad (6.37)$$

$$G_{ii}^-(E) = [G_{ii}^+(E)]^* \quad (6.38)$$

Una vez que se conoce todos los elementos de matriz, H_{ij} , se resuelve la ecuación de Dyson (6.7) usando $z = E - i\eta$ y se encuentra $G_{ii}^+(E)$ en el límite $\eta \rightarrow 0^+$. Esta ecuación es resuelta usando el método de diezmación (o técnica de renormalización del espacio real).

Para calcular $G_{ii}^+(E)$ en un sitio particular es necesario resolver un sistema de infinitas ecuaciones acopladas (en el límite en que el número de sitios $\rightarrow \infty$). Tenemos, omitiendo la dependencia de G_{ii}^+ con energía E ,

$$G_{ji}^+ = g_j \delta_{ji} + g_j V_{jj+1} G_{j+1i}^+ + g_j V_{jj-1} G_{j-1i}^+ \quad (6.39)$$

donde

$$g_j = (E + i\eta - \epsilon_j)^{-1} \quad (6.40)$$

Se puede eliminar la j -ésima ecuación, sustituyendo G_{ji} en las $(j+1)$ -ésima y $(j-1)$ -ésima ecuaciones ($j, j \pm 1 \neq i$). Esas dos queda:

$$G_{j-1i}^+ = g_{j-1}^{(1)} V_{j-1j-2} G_{j-2i}^+ + g_{j-1}^{(1)} V_{j-1j+1}^{(1)} G_{j+1i}^+ \quad (6.41)$$

$$G_{j+1i}^+ = g_{j+1}^{(1)} V_{j+1j+2} G_{j+2i}^+ + g_{j+1}^{(1)} V_{j+1j-1}^{(1)} G_{j-1i}^+ \quad (6.42)$$

donde

$$g_{j-1}^{(1)} = \frac{g_{j-1}}{1 - g_{j-1} V_{j-1j} g_j V_{jj-1}} \quad (6.43)$$

$$g_{j+1}^{(1)} = \frac{g_{j+1}}{1 - g_{j+1} V_{j+1j} g_j V_{jj+1}} \quad (6.44)$$

$$V_{j-1j+1}^{(1)} = V_{j-1j} g_j V_{jj+1} \quad (6.45)$$

$$V_{j+1j-1}^{(1)} = V_{j+1j} g_j V_{jj-1} \quad (6.46)$$

Todo sucede como si la energía ϵ_i de los sitios vecinos al sitio j fuese redefinida, y se usase una interacción efectiva entre $j + 1$ y $j - 1$ mediada por j .

Procediendo de ese modo se puede aislar un conjunto de sitios no equivalentes del sistema periódico (un sitio cualquiera de una cadena simple o un periodo de $(N_p + N_b)$ átomos en el caso de la SR, siendo N_p (N_b) el número de átomos en los pozos (barreras)) aniquilando sucesivamente a sus vecinos a la derecha y a la izquierda. Eso es posible toda vez que la interacción efectiva obtenida después de una aniquilación es menor en valor absoluto que el original, y después de cierto número n de aniquilaciones, $|V_{jj+1}| \gg |V_{jj+1+n}^{(n)}|$. En la figura 6.3 está esquematizada el proceso de eliminación de sitios en una diiezmación.

Este procedimiento da como resultado un sistema de N ecuaciones (N es el número de sitios no equivalentes) con N incógnitas, G_{ji}^+ ($j = 1, \dots, i, \dots, N$), que es resuelto para calcular G_{ii}^+ . Con eso

$$DOS(E) = -\frac{1}{N\pi} \sum_{i=1}^N \Im m [G_{ii}^+(E)] \quad (6.47)$$

donde se usa la periodicidad de la cadena para sumar solo sobre los sitios localizados en un periodo particular

$$\sum_{i=1}^N G_{ii}^+(E) = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p N} G_{ii}^+(E) \quad (6.48)$$

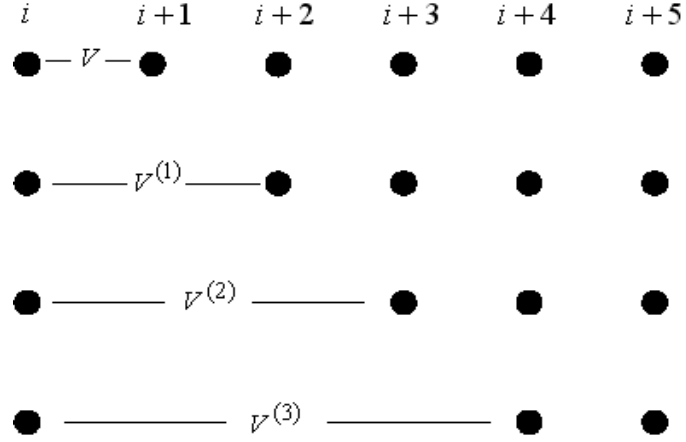


Figura 6.3: Proceso de eliminación de sitios en una diezmación.
 $V_{j,j+1+n} \rightarrow 0$ para $n \rightarrow \infty$.

donde N_p es igual al número de periodos.

Como

$$-\frac{1}{\pi N_p N} \sum_{i=1}^{N_p N} \Im m [G_{ii}^+(E)] \tag{6.49}$$

es normalizado a 1 (existen $N_p N$ autoestados de H), se sigue que la DOS dada por (6.47) también está normalizada a 1.

$$-\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi N} \left\{ \sum_{i=1}^N \Im m [G_{ii}^+(E)] \right\} dE = 1 \tag{6.50}$$

Como ejemplo del uso del método de las funciones de Green calculamos la densidad de estados para una cadena infinita y una cadena semi-infinita.

a) La densidad de estados de una cadena lineal es

$$DOS^{sc}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4V^2 - E^2}} \tag{6.51}$$

El resultado se muestra en la figura 6.4 y la principal característica principal de esta densidad de estados es la divergencia en los extremos (límites) de la banda.

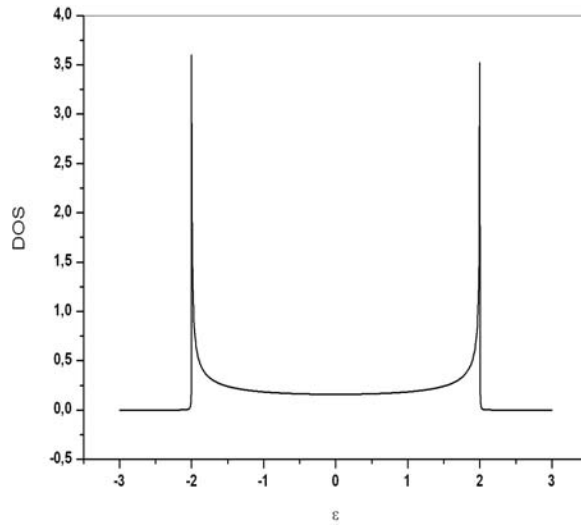


Figura 6.4: Densidad de estados de una cadena simple 1D.

b) La función de Green de la semicadena es

$$G^{sc}(E) = \frac{E \pm \sqrt{E^2 - 4V^2}}{2V^2} \quad (6.52)$$

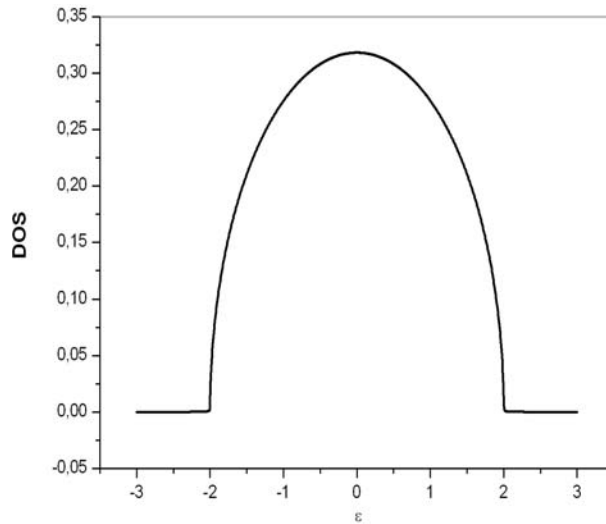


Figura 6.5: Densidad de estados de una semicadena simple 1D.

El resultado se muestra en la figura 6.5 y la característica principal de la DOS es la forma semicircular.

Capítulo 7

Conclusión

Con el objetivo de estudiar las propiedades de electrónicas de sistemas unidimensionales, partimos de solución de la ecuación de Schrödinger para varios potenciales periódicos en los cuales se puede variar la forma, magnitud y el periodo. Hacemos cálculos instructivos tomando una forma de potencial, primero variamos V_0 en un intervalo de valores manteniendo constante el periodo, y comparamos gráficamente la diferencia de energía entre la primera y segunda banda de energía en $k = \pi/a$ y/o entre la segunda y tercera banda de energía en $k = 0$ en función de V_0 .

De esta forma se puede hacer estimaciones de valores de V_0 bajo el cual la aproximación de electrones casi libres es exacta y los valores de V_0 arriba del cual la aproximación de estados de coraza se mantiene. Un segundo criterio que ayuda a identificar cual aproximación, si alguna, es apropiada, es la forma misma de la relación de E v.s. k . Si el *gap* de energía en la zona de frontera es pequeño entonces la aproximación de electrones casi libres es probable mantener; si E es casi independiente de k la aproximación de estados de coraza probablemente se aplique.

Finalmente, usando el formalismo de las funciones de Green, en la aproximación *enlace fuerte* de una banda por sitio, a modo de ejemplo calculamos la densidad de estados de una cadena infinita y de una semicadena observando que se obtienen buenos resultados.

Referencias

- [1] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics* (Ed. Reverté, Inc. 1976)
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë (Ed. John Wiley and Sons, 1977)
- [3] R. Eisberg y R. Resnick, *Física Cuántica* (Ed. John Wiley and Sons, Inc, 1993)
- [4] L. Esaki and R. Tsu, IBM Res. Note, RC-2418 (1969)
- [5] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Develop, pp 61-65 Jan (1970)
- [6] L. Esaki, IEEE J. Quant. Elect. QE-22 1611(1986)
- [7] C. Kittel, *Introducción a la Física de Estado Sólido* (Ed. Reverté, S.A., 1993)
- [8] Giuseppe Grosso and Giuseppe Pastori Parravicini, *Solid State Physics* (Ed. Academic Press, 2000)
- [9] L. Pauling and B. Wilson Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*(Ed. McGraw - Hill, New York, 1935)
- [10] Albert Messiah, *Mecánica Cuántica* (Ed. Tecnos, S.A., 1983)
- [11] E. N. Economou, *Green's Function in Quantum Physics; Springer Series in Solid State Sciences 7* (Springer-Verlag, 1979)