

INSTITUTO DE FÍSICA

FÍSICA DE SEMICONDUCTORES

Curso 2023

Práctico II – Estructura Electrónica de Bandas.

Fecha de Entrega: 28 de Abril de 2023. ¹

Parte A: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos:

Ejercicio N° 1 – Enlaces del Carbono:

I. Hibridización sp^3 (Ibach-Lüth 1.9).

El átomo del carbono en su configuración de enlace tetraédrico del diamante puede ser aproximadamente representado por cuatro funciones de onda $2sp^3$, las que son superposiciones lineales de las cuatro funciones de onda hidrogenoides $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (ϕ_j):

$$\psi_i = \sum_j a_{ij} \phi_j \text{ con } i, j = 1, 2, 3, 4.$$

donde las funciones posibles ϕ_j en coordenadas esféricas r , θ , φ son:

$$\phi_1(2s) = ce^{-\rho}(1 - \rho)$$

$$\phi_2(2p_z) = ce^{-\rho}\rho \cos \theta$$

$$\phi_3(2p_x) = ce^{-\rho}\rho \sin \theta \cos \varphi$$

$$\phi_4(2p_y) = ce^{-\rho}\rho \sin \theta \sin \varphi$$

con $\rho = \frac{Zr}{2a_0}$ y a_0 el radio de Bohr (del átomo de Hidrógeno) y Z la carga nuclear.

Se exige que las funciones ψ_i , como las ϕ_j , sean ortonormales:

$$\int dr \psi_i \psi_k^* = \delta_{ik}$$

- Grafique los contornos ($\rho = \text{constante}$) de las funciones ϕ_j para los estados $2s$ y $2p$, en un diagrama polar.
- Muestre que las condiciones de ortonormalidad para las funciones ψ_i ($2sp^3$) llevan a la condición:

$$\sum_j a_{ij} a_{kj} = \delta_{ik} \text{ con } a_{ji} = a_{ij}^*$$

¹ - Los ejercicios marcados con asterisco (*) son de entrega obligatoria. Los marcados con (o) se consideran opcionales en el sentido de que requieren una profundización en algunos temas.

- c) Determine cuatro posibles funciones ψ_i que satisfagan las condiciones de ortonormalidad con $a_{ij} = \frac{1}{2}$ o $a_{ij} = -\frac{1}{2}$.
- d) Muestre que los máximos de $|\psi_i|^2$ se encuentran en direcciones tetraédricas y dibújelas por medio de vectores apuntando a los vértices de un cubo cuyas aristas son paralelas a los ejes x, y y z .
- e) Muestre que la densidad electrónica $\sum_{i=1}^4 |\psi_i|^2$ tiene simetría esférica.
- f) Discuta posibles razones por las que la densidad de carga de los electrones de valencia en un cristal de diamante no es esférica alrededor de los átomos de carbono, si no que se concentra en direcciones de enlaces tetraédricos.

II. Hibridización sp^2 (Ibach-Lüth 1.10).

- a) Análogamente a la hibridización sp^3 del carbono en la red del diamante, discuta la posibilidad de que los átomos del carbono formen orbitales híbridos sp^2 con tres direcciones planares de enlace. Grafique en forma cualitativa los tres orbitales de enlace sp^2 y el orbital remanente no apareado p_z y dé sus ocupaciones electrónicas.
- b) Asumiendo hibridización sp^2 para los átomos de carbono explique los enlaces químicos en la molécula de benceno C_6H_6 , así como en el grafeno. ¿Cuál es el origen del sistema de enlace π paralelo al esqueleto del anillo hexagonal de los seis átomos de carbono?

Ejercicio N° 2 (*) – Banda s en cristal sc (cúbico simple):

A partir del resultado de la relación de dispersión para bandas con cristales cúbicos simples (de constante de red a), con celdas monoatómicas, que se obtiene por el método de combinación de orbitales atómicos:

$$\varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) \cong E'_0 - 2\gamma [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

donde E'_0 es la energía del orbital atómico corregido (por la integral de solapamiento) y γ es la integral de solapamiento de primeros vecinos:

$$\gamma(\vec{\mathbf{R}}) = -\int d\vec{\mathbf{r}} \phi^*(\vec{\mathbf{r}}) \phi(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) U(\vec{\mathbf{r}})$$

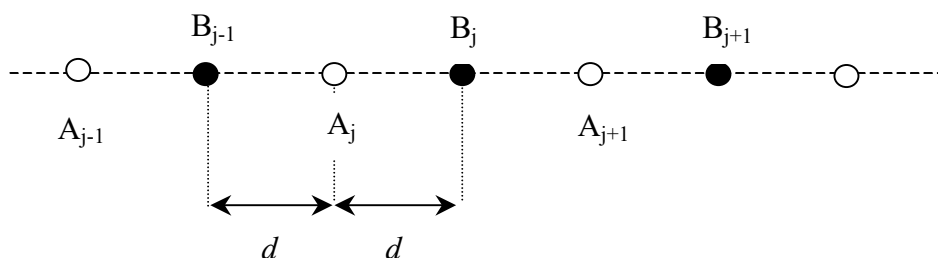
siendo $\phi(\vec{\mathbf{r}})$ los orbitales tipo s y $U(\vec{\mathbf{r}})$ el potencial atómico.

- a) Calcule γ suponiendo que los estados atómicos corresponden con el estado fundamental (orbitales $1s$) de un átomo de hidrógeno con número atómico Z (E_1 energía de ligación y a_1 radio de Bohr).
- b) Halle el ancho de la banda de energía permitida, en función de γ , en las direcciones ΓX [100] y ΓL [111].

- c) Muestre que en las cercanías del mínimo de esta banda, la misma es isotrópica. Encuentre la masa efectiva correspondiente dejándola expresada en función de γ .
- d) En el caso que las superficies de energía constante corten las caras de la zona de Brillouin, demuestre que las mismas serán perpendiculares a estas últimas.
- e) Realice diagramas de las equipotenciales para diferentes valores de energía. En particular grafique la intersección de las mismas con el plano $k_z = 0$. Observe que:
 - i. Existe una equipotencial cuya intersección con este plano es un cuadrado con vértice en los cortes de las caras de la zona de Brioullin y las direcciones principales del cristal [100] y [010].
 - ii. Para energías menores se obtienen superficies cerradas (que se aproximan a esferas cuanto menor sea la energía).
 - iii. Para energías mayores se obtienen superficies abiertas que se graficarán en tres dimensiones.

Ejercicio N° 3 (*) – Enlace Firme en Cristales Unidimensionales:

Considere el cristal unidimensional diatómico mostrado en la figura. El mismo está formado por átomos de tipos A y B equidistantes (d distancia interatómica, $2d$ constante de red correspondiente).



Suponga que los orbitales atómicos son altamente localizados de forma que:

$$\langle \phi_{A_i} | \phi_{A_j} \rangle = \delta_{ij} \quad \langle \phi_{B_i} | \phi_{B_j} \rangle = \delta_{ij} \quad \langle \phi_{A_i} | \phi_{B_j} \rangle = 0$$

donde ϕ_{A_i} (ϕ_{B_j}) son los estados (funciones de onda) de los orbitales atómicos de tipo A (B) en las posiciones i (j). Los valores de energía atómicas correspondientes son E_A y E_B , respectivamente. Además considere que solo hay interacción de primeros vecinos y se cumplen las siguientes relaciones de simetría:

$$\langle \phi_{A_j} | V_{B_j} | \phi_{A_j} \rangle = \langle \phi_{A_j} | V_{B_{j-1}} | \phi_{A_j} \rangle = -\alpha_A$$

$$\langle \phi_{A_j} | V_{B_j} | \phi_{B_j} \rangle = \langle \phi_{A_j} | V_{B_{j-1}} | \phi_{B_{j-1}} \rangle = -\gamma_B$$

$$\langle \phi_{B_j} | V_{A_j} | \phi_{A_j} \rangle = \langle \phi_{B_j} | V_{A_{j+1}} | \phi_{A_{j+1}} \rangle = -\gamma_A$$

$$\langle \phi_{B_j} | V_{A_j} | \phi_{B_j} \rangle = \langle \phi_{B_j} | V_{A_{j+1}} | \phi_{B_j} \rangle = -\alpha_B$$

donde se supondrá las cuatro constante α_A , α_B , γ_A , γ_B son positivas.

- a) Demuestre que $\gamma_A = \gamma_B$.

NOTA: Calcule el elemento de matriz $\langle \phi_{A_j} | \frac{p^2}{2m} + V_{A_j} + V_{B_j} | \phi_{B_j} \rangle$ teniendo en cuenta

que $H_{X_j} = \frac{p^2}{2m} + V_{X_j}$ tiene autovalor E_X en el $|\phi_{X_j}\rangle$ donde $X = A$ o B alternativamente.

- b) Encuentre las relaciones de dispersión correspondientes para las bandas que surgen en estas condiciones verificando que las mismas están dadas por:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ E_A + E_B - 2(\alpha_A + \alpha_B) \pm \sqrt{[E_A - E_B - 2(\alpha_A - \alpha_B)]^2 + 16\gamma^2 \cos^2(kd)} \right\}$$

- c) Halle los valores de energía de cada una de las bandas en el centro de la zona de Brillouin ($k = 0$) y en el borde de zona ($k = \pi/2d$).

NOTA: Para simplificar el resultado, asuma $\gamma \ll |E_A - E_B - 2(\alpha_A - \alpha_B)|$.

- d) Halle las energías del mínimo de la banda superior y el máximo de la banda inferior. Calcule a partir de ellos el ancho de la región prohibida E_g .
- e) Estime el ancho de cada una de las bandas dejando expresado el resultado en función de γ y E_g .
- f) ¿Qué sucedería si los átomos del tipo A y del tipo B fuesen iguales?

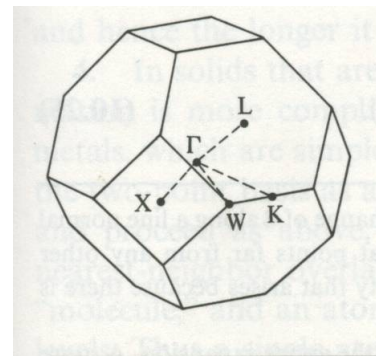
Ejercicio N° 4 (*) – Bandas en cristal fcc (Ashcroft & Mermin 10.1):

Considere el método de enlace firme (“tight-binding”) para una banda que se origina en un único orbital atómico con simetría s en un cristal cúbico centrado en las caras (fcc).

- a) Muestre que la relación de dispersión resultante es:

$$\varepsilon(\vec{k}) \cong E_s - \beta - 4\gamma \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right]$$

donde E_s es la energía del orbital de partida, a es la constante de red de la celda convencional, k_x, k_y y k_z son las componentes del vector de onda \vec{k} según las direcciones principales, y finalmente β y γ son integrales de solapamiento correspondientes (que se consideran parámetros del método de cálculo).



- b) Muestre que la estructura electrónica a lo largo de las direcciones principales de simetría que se muestran en la figura son:

- i. Según ΓX ($k_y = k_z = 0, k_x = \mu 2\pi/a$, con $0 \leq \mu \leq 1$):

$$\varepsilon \cong E_s - \beta - 4\gamma [1 + 2\cos(\mu\pi)].$$

- ii. Según ΓL ($k_x = k_y = k_z = \mu 2\pi/a$, con $0 \leq \mu \leq 1/2$):

$$\varepsilon \cong E_s - \beta - 12\gamma \cos^2(\mu\pi).$$

iii. Según ΓK ($k_z = 0, k_x = k_y = \mu 2\pi/a$, con $0 \leq \mu \leq 3/4$):

$$\varepsilon \cong E_s - \beta - 4\gamma [\cos^2(\mu\pi) + 2\cos(\mu\pi)].$$

iv. Según ΓW ($k_z = 0, k_x = \mu 2\pi/a, k_y = \mu\pi/a$ con $0 \leq \mu \leq 1$):

$$\varepsilon \cong E_s - \beta - 4\gamma \left[\cos(\mu\pi) + \cos\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) + \cos(\mu\pi)\cos\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \right].$$

- c) Grafique cada una de las relaciones de dispersión anteriores.
- d) Muestre que en las caras cuadradas de la zona, las derivadas de la relación de dispersión según la dirección normal a la superficie se anulan.
- e) Muestre que en las caras hexagonales de la zona las derivadas normales de la relación de dispersión según la dirección normal a la superficie se anulan solamente en las líneas que unen los centros del hexágono con sus vértices.

Ejercicio N° 5 – Banda p en cristales cúbicos (Ashcroft & Mermin 10.2):

En cristales cúbicos la combinación lineal más conveniente de orbitales tipo p degenerados tienen la forma $x\phi(r)$, $y\phi(r)$, y $z\phi(r)$, donde la función ϕ solo depende del modulo de la posición (vea el Ejercicio N° 1). Las energías de las tres bandas p pueden obtenerse en forma aproximada anulando el determinante:

$$\left| \left[\varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) - E_p \right] \delta_{ij} + \beta_{ij} + \tilde{\gamma}_{ij}(\vec{\mathbf{k}}) \right| \cong 0$$

donde:

$$\tilde{\gamma}_{ij}(\vec{\mathbf{k}}) = \sum_{\vec{\mathbf{R}}} \exp(i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}) \gamma_{ij}(\vec{\mathbf{R}}),$$

con:

$$\gamma_{ij}(\vec{\mathbf{R}}) = -\int d\vec{\mathbf{r}} \psi_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \psi_j(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \Delta U(\vec{\mathbf{r}}),$$

$\beta_{ij} = \gamma_{ij}(\vec{\mathbf{R}} = 0)$, $\psi_i(\vec{\mathbf{r}})$ las funciones de onda atómicas y $\Delta U(\vec{\mathbf{r}})$ es el potencial de todos los átomos salvo el del sitio en consideración.

- a) Muestre que debido a la simetría cúbica: $\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta$ y $\beta_{xy} = 0$.
- b) Asumiendo que los $\gamma_{ij}(\vec{\mathbf{R}})$ son despreciables salvo para primeros vecinos, muestre que $\tilde{\gamma}_{ij}(\vec{\mathbf{k}})$ es diagonal en cristales con red de Bravais cúbica simple, que por lo tanto $x\phi(r)$, $y\phi(r)$, y $z\phi(r)$ cada una generan bandas independientes.

NOTA: Observe que eso deja de ser cierto si se consideran los segundos vecinos.

- c) Para un cristal con red de Bravais cúbica centrada en las caras (fcc), considerando solo $\gamma_{ij}(\vec{\mathbf{R}})$ apreciables para primeros vecinos, muestre que las bandas de energía estarán dadas por las raíces de:

$$0 = \begin{vmatrix} \varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) - \varepsilon^0(\vec{\mathbf{k}}) + 4\gamma_0 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) & -4\gamma_1 \text{sen}\left(\frac{k_y a}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{k_x a}{2}\right) & -4\gamma_1 \text{sen}\left(\frac{k_z a}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{k_x a}{2}\right) \\ -4\gamma_1 \text{sen}\left(\frac{k_y a}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{k_x a}{2}\right) & \varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) - \varepsilon^0(\vec{\mathbf{k}}) + 4\gamma_0 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) & -4\gamma_1 \text{sen}\left(\frac{k_y a}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{k_z a}{2}\right) \\ -4\gamma_1 \text{sen}\left(\frac{k_z a}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{k_x a}{2}\right) & -4\gamma_1 \text{sen}\left(\frac{k_y a}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{k_z a}{2}\right) & \varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) - \varepsilon^0(\vec{\mathbf{k}}) + 4\gamma_0 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \end{vmatrix}$$

donde:

$$\varepsilon^0(\vec{\mathbf{k}}) \cong E_p - \beta - 4\gamma_2 \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right]$$

y γ_1 , γ_2 y γ_3 son integrales de solapamiento (cuyas expresiones deben expresarse como parte del Ejercicio pero que no es necesario calcular).

- d) Muestre que las tres bandas son degeneradas en Γ ($k_x = k_y = k_z = 0$).
- e) Muestre que hay una degeneración doble a lo largo de las direcciones correspondientes al lado del cubo (ΓX : $k_y = k_z = 0$, $k_x = \mu 2\pi/a$, con $0 \leq \mu \leq 1$) y su diagonal (ΓL : $k_x = k_y = k_z = \mu 2\pi/a$, con $0 \leq \mu \leq 1/2$).
- f) Bosqueje las bandas de energía a lo largo de estas direcciones.

Ejercicio N° 6 (*) – Hibridización sp^3 en estructura diamante:

Considere un cristal con estructura diamante, es decir, red cúbica centrada en las caras con dos átomos en la base: uno en el origen de coordenadas $\vec{\mathbf{r}}_1 = 0$ y otro en $\vec{\mathbf{r}}_2 = \vec{\mathbf{b}} = \frac{a}{4}(1,1,1)$.

Considere un orbital atómico tipo s , ϕ_s , con nivel energético E_s , y tres orbitales atómicos degenerados tipo p , ϕ_x , ϕ_y , ϕ_z , con nivel energético E_p .

- a) De acuerdo al Ejercicio N° 1 construya: para el átomo en $\vec{\mathbf{r}}_1 = 0$ cuatro orbitales híbridos sp^3 : ϕ_0 , ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 , que “apuntan” en las direcciones $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ y $[1\bar{1}\bar{1}]$, respectivamente. Asimismo para el átomo en $\vec{\mathbf{r}}_2 = \vec{\mathbf{b}}$ construya los orbitales ϕ'_0 , ϕ'_1 , ϕ'_2 y ϕ'_3 que apuntan en las direcciones opuestas.
- b) Muestre que para el Hamiltoniano atómico H_{at} se verifica:

$$\langle \phi_i | H_{at} | \phi_i \rangle = \frac{E_s + 3E_p}{4} \text{ y } \langle \phi_i | H_{at} | \phi_l \rangle = \frac{E_s - E_p}{4}, \text{ si } i \neq l.$$

- c) Considere la aproximación de combinación de orbitales atómicos a partir de esas funciones hibridizadas:

$$\psi_{n,\mathbf{k}} = \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \sum_{l=0}^3 \left[A_l \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + A'_l \phi'_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{b}) \right]$$

donde \mathbf{R}_j son los puntos de la red definidos por los vectores de traslación:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_x + \hat{\mathbf{e}}_y); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_x + \hat{\mathbf{e}}_z); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_y + \hat{\mathbf{e}}_z)$$

Si solo se tienen en cuenta las integrales de solapamiento que se orientan en direcciones opuestas entre átomos vecinos, del tipo (en una misma celda y entre celdas vecinas):

$$\langle \phi_i | V | \phi'_i \rangle = -\lambda < 0$$

donde V es el potencial atómico en alguno de los sitios (se desprecian las integrales de solapamiento que no involucren primeros vecinos, las que involucren potenciales en sitios diferentes de donde se están calculando, y las que involucren orbitales que no apunten hacia el sitio del otro átomo involucrado), las ecuaciones seculares para la función del Bloch definida más arriba quedan:

$$\left[\frac{E_s + 3E_p}{4} - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \right] A_j + \frac{E_s - E_p}{4} \sum_{l \neq j} A_l - \lambda \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j) A'_j = 0$$

$$\left[\frac{E_s + 3E_p}{4} - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \right] A'_j + \frac{E_s - E_p}{4} \sum_{l \neq j} A'_l - \lambda \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j) A_j = 0$$

Escriba el determinante (8x8) que permite hallar las relaciones de dispersión $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ en esta aproximación, dejándolo expresado en función de:

$$x = \varepsilon_n(\mathbf{k}) - E_p, \quad \delta = \frac{E_p - E_s}{4} \quad \text{y} \quad \alpha_j = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j)$$

donde en estas expresiones $j = 0, 1, 2$ y 3 .

d) Las soluciones de ese determinante están dadas por la ecuación:

$$0 = (x^2 - \lambda^2)^2 (x^2 + 4\delta x - \lambda^2 + 4\delta\lambda\Phi) (x^2 + 4\delta x - \lambda^2 - 4\delta\lambda\Phi) = 0$$

siendo:

$$\Phi \equiv \left| \frac{1}{4} \sum_{j=0}^3 \alpha_j \right| = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)}$$

- i. Evalúe Φ en las direcciones $[100]$ (Δ) y $[111]$ (Λ), y en los extremos de alta simetría Γ , X y L.
- ii. Encuentre las relaciones de dispersión para las 8 bandas que se obtienen de esa ecuación.
- iii. Estudie los valores de estas bandas en los puntos Γ , X y L, en los casos:

1. $2\delta > \lambda$ (Por ejemplo $\delta = \lambda$)
 2. $2\delta < \lambda$ (Por ejemplo $3\delta = \lambda$).
 3. ¿Qué sucede si $2\delta = \lambda$?
- iv. Calcule la energía del gap E_g en cada uno de los casos anteriores. ¿Qué caso se asemeja más al del Si? Es decir, teniendo en cuenta que cada átomo tiene 4 electrones de valencia, ¿en cuál de los casos anteriores se tendrá un semiconductor?
- v. La siguiente tabla muestra valores de Energía de Ligación E_c y Energía del Gap E_g para los elementos de la columna IV:

	C	Si	Ge	Sn
E_c (eV)	14.7	7.55	6.52	5.5
E_g (eV)	5.2	1.12	0.66	0

Grafique E_c contra E_g ajustando por una línea recta.

- vi. Calcule la energía de ligación E_c como la energía del estado fundamental atómico (sin hibridizar) menos la energía promedio por átomo del cristal. Para calcular esta última asuma las bandas de espere despreciable y por lo tanto todos los estados tienen como promedio el valor de la banda en el punto Γ . Expresé esta energía en función de la energía del gap E_g y compare con el resultado de la regresión lineal anterior.

NOTA: La energía de excitación del orbital atómico fundamental (s) al primer estado excitado (p): $E_p - E_s$, puede estimarse de física atómica prácticamente independiente del átomo y en el orden de 5 eV.

Ejercicio N° 7 (o) – Estructura Diamante vs Zinblende:

Para un cristal con estructura diamante, el método tight-binding combinando orbitales s y p (sin hibridizar), y considerando todos los parámetros de solapamiento con interacción de primeros vecinos, se obtiene la matriz característica de la derecha.² En ella E_s y E_p son los niveles de energía de los orbitales atómicos, E_k la relación de dispersión de la estructura de bandas del cristal, los parámetros V_{ij} son los parámetros de solapamiento relevantes y los g_α son los factores de estructura:

Table 2.25. Matrix for the eight s and p bands in the diamond structure within the tight binding approximation

	S1	S2	X1	Y1	Z1	X2	Y2	Z2
S1	$E_s - E_k$	$V_{ss}g_1$	0	0	0	$V_{sp}g_2$	$V_{sp}g_3$	$V_{sp}g_4$
S2	$V_{ss}g_1^*$	$E_s - E_k$	$-V_{sp}g_2^*$	$-V_{sp}g_3^*$	$-V_{sp}g_4^*$	0	0	0
X1	0	$-V_{sp}g_2$	$E_p - E_k$	0	0	$V_{xx}g_1$	$V_{xy}g_4$	$V_{xy}g_3$
Y1	0	$-V_{sp}g_3$	0	$E_p - E_k$	0	$V_{xy}g_4$	$V_{xx}g_1$	$V_{xy}g_2$
Z1	0	$-V_{sp}g_4$	0	0	$E_p - E_k$	$V_{xy}g_3$	$V_{xy}g_2$	$V_{xx}g_1$
X2	$V_{sp}g_2^*$	0	$V_{xx}g_1^*$	$V_{xy}g_4^*$	$V_{xy}g_3^*$	$E_p - E_k$	0	0
Y2	$V_{sp}g_3^*$	0	$V_{xy}g_4^*$	$V_{xx}g_1^*$	$V_{xy}g_2^*$	0	$E_p - E_k$	0
Z2	$V_{sp}g_4^*$	0	$V_{xy}g_3^*$	$V_{xy}g_2^*$	$V_{xx}g_1^*$	0	0	$E_p - E_k$

$$\begin{aligned}
 g_1 &= (1/4)\{\exp [i(d_1 \cdot k)] + \exp [i(d_2 \cdot k)] + \exp [i(d_3 \cdot k)] + \exp [i(d_4 \cdot k)]\}, \\
 g_2 &= (1/4)\{\exp [i(d_1 \cdot k)] + \exp [i(d_2 \cdot k)] - \exp [i(d_3 \cdot k)] - \exp [i(d_4 \cdot k)]\}, \\
 g_3 &= (1/4)\{\exp [i(d_1 \cdot k)] - \exp [i(d_2 \cdot k)] + \exp [i(d_3 \cdot k)] - \exp [i(d_4 \cdot k)]\}, \\
 g_4 &= (1/4)\{\exp [i(d_1 \cdot k)] - \exp [i(d_2 \cdot k)] - \exp [i(d_3 \cdot k)] + \exp [i(d_4 \cdot k)]\}.
 \end{aligned}$$

² - Yu & Cardona, Fundamentals of Semiconductor: Physics and Materials Properties, 4th Ed, pag. 90.

con \vec{k} vector de onda, $\vec{d}_1 = \frac{a}{4}(\hat{e}_x + \hat{e}_y + \hat{e}_z)$, $\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{e}_x - \hat{e}_y - \hat{e}_z)$, $\vec{d}_3 = \frac{a}{4}(-\hat{e}_x + \hat{e}_y - \hat{e}_z)$ y $\vec{d}_4 = \frac{a}{4}(-\hat{e}_x - \hat{e}_y + \hat{e}_z)$.

- Evalúe esa matriz en el centro de la zona de Brillouin (Γ), encontrando que se limita a una matriz 2 x 2 correspondiente a los estados s y tres matrices 2 x 2 iguales correspondientes a los estados p .
- Encuentre los autovalores de energía correspondientes en ese punto (Γ).

- Utilizando la tabla de la derecha que da valores de parámetros de solapamiento, evalúe las posiciones relativas de esos estados en Γ , para C, Si y Ge.

Table 2.26. Tight-binding interaction parameters (in eV) for C, Si, and Ge obtained by Chadi and Cohen [2.25] when only nearest-neighbor interactions are included

	$E_p - E_s$	V_{ss}	V_{sp}	V_{xx}	V_{xy}
C	7.40	-15.2	10.25	3.0	8.3
Si	7.20	-8.13	5.88	3.17	7.51
Ge	8.41	-6.78	5.31	2.62	6.82

- (Yu & Cardona 2.16) Para una estructura zincblende, los átomos de la base ya no son del mismo tipo, sino diferentes. La matriz anterior se modifica en que los niveles de los orbitales atómicos para un átomo de un tipo (1) y del otro tipo (2) son diferentes: E_{s1} y E_{p1} para los átomos 1, y E_{s2} y E_{p2} para los átomos 2, para los orbitales s y p , respectivamente. Realice los cambios correspondientes en esa matriz y muestre que en este caso los estados electrónicos en Γ son:

$$E_{s\pm}(0) = \frac{1}{2} \left\{ E_{s1} + E_{s2} \pm \sqrt{(E_{s1} - E_{s2})^2 + 4|V_{ss}|^2} \right\}$$

$$E_{p\pm}(0) = \frac{1}{2} \left\{ E_{p1} + E_{p2} \pm \sqrt{(E_{p1} - E_{p2})^2 + 4|V_{xx}|^2} \right\}.$$

Parte B: Seudopotenciales:

Ejercicio N° 8 – OPW (Ondas Planas Ortogonalizadas):

Considere una onda plana ortogonalizadas (con los estados del core) dada por:

$$\Phi_{\vec{k}} = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \sum_c b_c \Psi_{\vec{k}}^c$$

donde $\Psi_{\vec{k}}^c$ son ondas de Bloch originadas en los estados de electrones del core. Suponga estas funciones están dadas por una combinación lineal de orbitales atómicos ϕ_i .

- Calcule las constantes b_c para que las ondas ortogonalizadas $\Phi_{\vec{k}}$ sean ortogonales a los estados del core $\Psi_{\vec{k}}^c$ y exprese b_c en función de los estados atómicos ϕ_i .
- Las ondas planas del modelo de electrón libre son ortogonales para diferentes valores del vector de onda \vec{k} . ¿Son las ondas planas ortogonalizadas dadas por los

coeficientes b_c hallados en la parte anterior ortogonales entre si (para diferentes valores del vector de onda \vec{k})?

Ejercicio N° 9 (*) – Punto X Estructura Zinblende (Yu & Cardona 2.8):

Considere el método de cálculo por medio de los pseudopotenciales en el punto X de un semiconductor con Estructura Zinblende. Las funciones de onda de electrón libre que dan lugar a estados degenerados en este punto corresponden a los vectores de onda $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$, por un lado, y $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, \pm 1)$, por otro. Si se les llama $|100\rangle$, $|\bar{1}00\rangle$, $|011\rangle$, $|0\bar{1}\bar{1}\rangle$, $|01\bar{1}\rangle$ y $|0\bar{1}\bar{1}\rangle$, respectivamente. Las funciones simetrizadas de acuerdo a las representaciones irreducibles son:

$$X_5: |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|011\rangle + |0\bar{1}\bar{1}\rangle) \text{ y } |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|011\rangle - |0\bar{1}\bar{1}\rangle),$$

$$X_3: |\psi_3\rangle = \frac{1}{2}[(|011\rangle - |0\bar{1}\bar{1}\rangle) + i(|01\bar{1}\rangle + |0\bar{1}1\rangle)],$$

$$X_1: |\psi_4\rangle = \frac{1}{2}[(|011\rangle - |0\bar{1}\bar{1}\rangle) - i(|01\bar{1}\rangle + |0\bar{1}1\rangle)],$$

$$X_1: |\psi_5\rangle = \frac{1}{2}[(|100\rangle + |\bar{1}00\rangle) + i(|100\rangle - |\bar{1}00\rangle)],$$

$$X_3: |\psi_6\rangle = \frac{1}{2}[(|100\rangle + |\bar{1}00\rangle) - i(|100\rangle - |\bar{1}00\rangle)],$$

- a) Calcule los elementos de matriz del pseudopotencial entre estas funciones de onda y muestre que la matriz resultante para los elementos V_{ij} es:

$$\begin{pmatrix} -v_8^s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -v_8^s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_8^s + 2v_4^a & 0 & 0 & i\sqrt{2}(-v_3^a - 2v_3^s) \\ 0 & 0 & 0 & v_8^s - 2v_4^a & i\sqrt{2}(-v_3^a + v_3^s) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{2}(-v_3^a + v_3^s) & -v_4^a & 0 \\ 0 & 0 & -i\sqrt{2}(-v_3^a - v_3^s) & 0 & 0 & v_4^a \end{pmatrix}$$

SUGERENCIA: Utilice el teorema del elemento de matriz para identificar los únicos elementos que serán no nulos, suponiendo que, como el pseudopotencial tiene la simetría completa del cristal, pertenece a la representación irreducible Γ_1 .

- b) Diagonalice el determinante anterior, observando que puede reducirse a tres determinantes 2×2 , hallando los autovalores de energía correspondientes. Verifique que los mismos serán:

$$E(X_5) = \frac{4\pi^2\hbar^2}{ma^2} - v_8^s,$$

$$E(X_1) = \frac{1}{2} \left[\frac{6\pi^2\hbar^2}{ma^2} + v_8^s - 3v_4^a \pm \sqrt{\left(\frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2} + v_8^s - v_4^a \right)^2 + 8(v_3^a - v_3^s)^2} \right]$$

$$E(X_3) = \frac{1}{2} \left[\frac{6\pi^2\hbar^2}{ma^2} + v_8^s + 3v_4^a \pm \sqrt{\left(\frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2} + v_8^s + v_4^a \right)^2 + 8(v_3^a + v_3^s)^2} \right]$$

- c) Calcule las energías de los niveles X_1 , X_3 y X_5 en GaAs estudiando la dependencia con los siguientes valores reportados por diferentes fuentes para los parámetros involucrados:

Ref.	a (Å)	v_3^s (Ry)	v_3^a (Ry)	v_4^a (Ry)	v_8^s (Ry)
Yu & Cardona	5.642	-0.252	0.068	0.066	0
Hamaguchi	5.653	-0.23	0.07	0.05	0.01

Parte C: Método k.p:

Ejercicio N° 10 (o) – Masa Efectiva de Conducción en Cristales Zinblende:

- a) (Yu & Cardona 2.9) Utilizando las funciones simetrizadas del Ejercicio N° 2.4 del Yu & Cardona:

$$\Gamma_1: \sqrt{8} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right)$$

$$\Gamma_4(x): \sqrt{8} \text{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right)$$

$$\Gamma_4(y): \sqrt{8} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right)$$

$$\Gamma_4(z): \sqrt{8} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi z}{a}\right)$$

muestre que las componentes de los elementos de matriz del operador momento \vec{p} entre las funciones Γ_1 y Γ_4 son:

$$\left| \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_4(x) \rangle \right|^2 = \left| \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_4(y) \rangle \right|^2 = \left| \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_4(z) \rangle \right|^2 = \left(\frac{\hbar}{a} \right)^2$$

y son nulos en otro caso (por ejemplo: $\left| \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_4(y) \rangle \right|^2 = 0$).

- b) Aplique el método de cálculo de masa efectiva del método k.p para demostrar que la masa efectiva m_c^* de la banda de conducción puede expresarse como:

$$\frac{m_0}{m_c^*} = 1 + \frac{2P^2}{m_0 E_g}$$

donde E_g es la energía del gap, m_0 es la masa del electrón libre y P se calculará utilizando los resultados de la parte anterior.

- c) Para una constante de red típica (ver por ejemplo Ejercicio N° 9) verifique que $\frac{2P^2}{m_0} \approx 20eV$.
- d) Utilizando el valor anterior (20 eV) estime de la ecuación de la parte b) los valores de la masa efectiva de diferentes semiconductores a partir de su energía del gap E_g . Busque en la bibliografía valores experimentales de esas masas efectivas para estudiar la aplicabilidad del modelo.

NOTA: Para asegurar la confiabilidad (o no) del método aplíquelo a varios casos diferentes.

Ejercicio N° 11 (*) – Borde de la Banda de Valencia:

Los estados del extremo (máximo en el punto Γ) de la banda de valencia en cristales diamante y zincblende son degenerados. Para estudiar la relación de dispersión en este punto debe diagonalizarse el hamiltoniano del método k.p teniendo en cuenta no solo los 3 estados degenerados ($|X\rangle, |Y\rangle$ y $|Z\rangle$)³, sino también el acoplamiento con el estado de la banda de conducción, $|c\rangle$.^{4 5}

- a) Verifique que, manteniendo solo las correcciones a primer orden en el vector de onda \vec{k} la relación de dispersión estará dada por:

$$\begin{vmatrix} E_c - \lambda & Pk_x & Pk_y & Pk_z \\ Pk_x & E_v - \lambda & 0 & 0 \\ Pk_y & 0 & E_v - \lambda & 0 \\ Pk_z & 0 & 0 & E_v - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

donde E_c, E_v son las energías de las bandas de conducción y valencia en Γ , respectivamente, $\lambda = \varepsilon(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0}$, k_x, k_y y k_z son las componentes de \vec{k} y P es un

³ - Simetría Γ_4 en zincblende y $\Gamma_{25'}$ en diamante.

⁴ - Simetría Γ_1 en zincblende y Γ_2 en Ge.

⁵ - Sería la misma aproximación del Ejercicio N° 10 anterior, donde adicionalmente aparece la dificultad de la degeneración de los estados P.

parámetro que permite escribir los elementos de matriz relevantes de la forma:

$$\langle c | -i \frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k} \cdot \nabla | X \rangle = P k_x.$$

- Encuentre las relaciones de dispersión que se obtienen de este modelo.
- Bosqueje esas relaciones de dispersión hallando las masas efectivas correspondiente.
- De acuerdo a los resultados obtenidos discuta sobre la aplicabilidad del método.
- Para mejorar la aproximación deben tomarse los términos cuadráticos que llevan a correcciones del siguiente tipo en la parte del determinante anterior asociada a los estados ($|X\rangle$, $|Y\rangle$ y $|Z\rangle$):

$$\begin{pmatrix} Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) \end{pmatrix}$$

donde $L, M, N > 0$ son parámetros asociados a la corrección de 2º orden. Despreciando en este caso el acoplamiento con los estados de la banda de conducción encuentre las relaciones de dispersión en las direcciones de alta simetría $\Gamma X [100]$, $\Gamma K [110]$ y $\Gamma L [111]$, en las cercanías del punto Γ .

Ejercicio N° 12 (*) – Interacción Spin-Órbita:

- La degeneración del extremo de la banda de valencia se levanta parcialmente por interacción spin-órbita, dada por el Hamiltoniano:

$$H_{so} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

donde $\xi(r) = \frac{1}{2m_0^2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$ con $V(r)$ el potencial atómico (supuesto con simetría

esférica), \vec{L} es el operador momento angular y $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ es el operador de spin, con

$\vec{\sigma}$ el operador cuyas componentes son las matrices de Pauli ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$). Las componentes del momento angular en el en la base de estados $|X\rangle, |Y\rangle$ y $|Z\rangle$ del punto Γ de la banda de valencia son:

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad L_z = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Verifique que en la base definida por los estados u_+, u_z, u_- definidos por:

$$u_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|X\rangle \pm i|Y\rangle), \quad u_z = |Z\rangle$$

el momento angular estará dado por $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$, y que el hamiltoniano podrá escribirse como:

$$H_{so} = \frac{\Delta}{\hbar} \left[\frac{1}{2} (L_+ \sigma_+ + L_- \sigma_-) + L_z \sigma_z \right]$$

donde $\sigma_{\pm} = \sigma_x \pm i\sigma_y$.

- b) Verifique que, la matriz de este hamiltoniano, en la base de estados incluyendo el spin $|u_+\alpha\rangle, |u_+\beta\rangle, |u_z\alpha\rangle, |u_z\beta\rangle, |u_-\alpha\rangle$ y $|u_-\beta\rangle$, donde α y β son los dos estados de spin (con autovalores de $\vec{S} \frac{\hbar}{2}$ y $-\frac{\hbar}{2}$, respectivamente), se escribirá como:

$$\begin{pmatrix} \Delta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Delta & \sqrt{2}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta & \sqrt{2}\Delta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta & 0 \end{pmatrix}$$

- c) Diagonalice esta matriz y encuentre los autovalores de energía, (tomando como referencia el estado de energía en ausencia de interacción spin-órbita) y demuestre que existirán cuatro estados degenerados que aumentan su energía (si $\Delta > 0$) y los otros dos estados también degenerados disminuirán su energía. Calcule Δ_{so} la *energía de split-off* o el *desdoblamiento spin-órbita*, es decir, la diferencia entre estos estados, en función de Δ .

II. A partir de los estados de la banda de valencia deducidos anteriormente, es posible aplicar el método k.p incluyendo interacción con las bandas de conducción de menor energía, con simetrías Γ_1 y Γ_4 en la estructura zincblende⁶, obteniéndose las siguientes relaciones de dispersión:

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{\mathbf{k}}) = Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)}$$

$$\varepsilon_{so}(\vec{\mathbf{k}}) = Ak^2 - \Delta_{so}$$

donde los parámetros A, B y C son:

$$A = \frac{1}{3}(L + 2M), \quad B = \frac{1}{3}(L - M), \quad C = \frac{1}{3}[N^2 - (L - M)^2],$$

donde L , M y N son los mismos coeficientes introducidos en el Ejercicio N° 11 anterior, aunque su expresión exacta puede depender del número de estados

⁶ - A estas bandas les llamaremos Γ_{1c} y Γ_{4c} , para diferenciarlas de la banda de valencia con simetría Γ_4 , que llamaremos a su vez Γ_{4v} .

considerados en el modelo. Por ejemplo, para las interacciones antes mencionadas (inclusión de las bandas Γ_{1c} y Γ_{4c}):

$$\frac{2m_0}{\hbar^2} A = 1 - \frac{2}{3} \left[\frac{P^2}{m_0 E_0} + \frac{2Q^2}{m_0 E'_0} \right]$$

$$\frac{2m_0}{\hbar^2} B = \frac{2}{3} \left[\frac{Q^2}{m_0 E'_0} - \frac{P^2}{m_0 E_0} \right]$$

$$\left(\frac{2m_0}{\hbar^2} C \right)^2 = 16 \frac{P^2}{m_0 E_0} \frac{Q^2}{m_0 E'_0}$$

donde P (Q) son elementos de matriz de momento entre los estados Γ_{4v} de la banda de valencia y los estados Γ_{1c} (Γ_{4c}) de la banda de conducción y E_0 (E'_0) son las diferencias de estas bandas con los niveles energéticos de las bandas de valencia (en el punto Γ).⁷

- a) Expresé L , M y N en función de A , B y C , y de esta forma calcule los primeros en función de P , Q , E_0 , E'_0 . ¿Cuántos parámetros realmente independientes hay en esta segunda descripción?
- b) En los cristales zincblende la banda de conducción Γ_{1c} es inferior que la Γ_{4c} , por lo tanto $P > Q$ y $E_0 < E'_0$. Así puede suponerse $\frac{P^2}{m_0 E_0} \gg \frac{Q^2}{m_0 E'_0}$ además de que $\frac{P^2}{m_0 E_0} \gg 1$.
 - i. Calcule A , B y C y L , M y N en esta aproximación.
 - ii. Verifique que $A, B < 0$ y $C^2 \ll A^2, B^2$.
- c) Si se supone $C \sim 0$:
 - i. Verifique que las tres bandas de energía se aproximarán a bandas esféricamente simétricas.
 - ii. Calcule las masas efectivas correspondientes. Estudie el signo de cada una de ellas.
 - iii. Haga un bosquejo de estas bandas en las cercanías del punto Γ , analizando cuidadosamente sus posiciones relativas.
- d) En caso que C no sea completamente despreciable:
 - i. Analizando los signos de cada término establezca un ordenamiento de las bandas en las cercanías del punto Γ .
 - ii. Realice un bosquejo de las equipotenciales de cada banda en el plano $k_z = 0$.

⁷ - Se desprecia en este caso Δ_{so} frente a estos valores.

iii. Calcule las masas efectivas en las direcciones ΓX [100], ΓK [110] y ΓL [111].

e) En la práctica se considera como valores adecuados para las masas efectivas de las dos bandas superiores (hh: heavy hole y lh: light holes) los siguientes promedios espaciales:

$$\frac{m_0}{m_{hh}^*} = \frac{m_0}{\hbar^2} \left[-2A + 2B \left(1 + \frac{2C^2}{15B^2} \right) \right]$$

$$\frac{m_0}{m_{ll}^*} = \frac{m_0}{\hbar^2} \left[-2A - 2B \left(1 + \frac{2C^2}{15B^2} \right) \right].$$

Aplique estas ecuaciones para calcular valores de masas efectivas de huecos pesados, huecos livianos y banda split-off utilizando los valores de la tabla que se muestra a la derecha. En

	A	B	C ^2	Δ_0 [eV]
C ^b	-2.5	0.2	4.6	0.013 ^a
Si ^c	-4.28	-0.68	24	0.044
Ge	-13.38	-8.5	173	0.295
SiC ^c	-2.8	-1.016	5.8	0.014
GaN ^d	-5.05	-1.2	34	0.017
GaP ^e	-4.05	-0.98	16	0.08
GaAs	-6.9	-4.4	43	0.341
GaSb	-13.3	-8.8	230	0.75
InP ^c	-5.15	-1.9	21	0.11
InAs	-20.4	-16.6	167	0.38
InSb	-36.41	-32.5	43	0.81
ZnS	-2.54	-1.5		0.07
ZnSe	-2.75	-1.0	7.5	0.43
ZnTe	-3.8	-1.44	14.0	0.93
CdTe	-4.14	-2.18	30.3	0.92

esta tabla A , B y C están dados en unidades de $\frac{\hbar^2}{2m_0}$ y $\Delta_0 = \Delta_{so}$ en eV. Compare los resultados con valores experimentales de estas masas efectivas.

f) (Yu & Cardona 2.15) Un procedimiento alternativo para hallar estas bandas de energía consiste en la simetrización del Hamiltoniano por un procedimiento similar al de la parte I anterior: diagonalizar el mismo introduciendo un operador de momento angular total \vec{J} . En este caso se encuentra que el método k.p, en presencia de acoplamiento spin-órbita, lleva al denominado Hamiltoniano de Luttinger:

$$H_L = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2 \right) \nabla^2 \vec{J} - 2\gamma_2 \left(\nabla \cdot \vec{J} \right)^2 + 2(\gamma_3 - \gamma_2) \left(\nabla_x^2 J_x^2 + \nabla_y^2 J_y^2 + \nabla_z^2 J_z^2 \right) \right]$$

donde γ_1 , γ_2 , γ_3 son los denominados parámetros de Luttinger-Kohn.⁸ Los autovalores de energía para las bandas de huecos pesados y huecos livianos quedan en este caso:

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\gamma_1 k^2 \pm \sqrt{4\gamma_2^2 k^4 + 12(\gamma_3^2 - \gamma_2^2)(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)} \right]$$

- i. Comparando este resultado con el mencionado en el encabezamiento de la parte II, calcule los parámetros de Luttinger-Kohn en función de A , B y C .
- ii. ¿Qué condición deben cumplir estos parámetros para que las bandas sean esféricamente simétricas?

⁸ - Observe que el último término solo puede escribirse en un sistemas de coordenadas cartesianas, por lo que es altamente dependiente de estas coordenadas; o sea, depende de la simetría cúbica del cristal.

- iii. Utilice la tabla de la parte e) anterior para realizar una tabla de los valores de los parámetros de Luttinger-Kohn.

Ejercicio N° 13 – No Parabolicidad de la Banda de Conducción:

En el Ejercicio N° 10 se estudió la masa efectiva de la banda de conducción en un cristal zincblende. En los Ejercicios N° 11 y 12 se estudiaron las masas efectivas de la banda de valencia (tanto en cristales zincblende como en cristales diamante), las cuales son complicadas por la degeneración de las bandas de valencia y el acoplamiento spin-órbita. Estos efectos pueden utilizarse para mejorar la aproximación del Ejercicio N° 10. Para ello si incluimos el acoplamiento spin-órbita de la parte I del Ejercicio N° 12 en el determinante del Ejercicio N° 11, y para simplificar se limita el estudio la relación de dispersión en la dirección $\Gamma X [010]$, se obtiene:

$$\begin{vmatrix} E_c - \lambda & 0 & Pk & 0 \\ 0 & E_v - \frac{\Delta_{so}}{3} - \lambda & \frac{\sqrt{2}\Delta_{so}}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta_{so}}{3} & E_v - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta_{so}}{3} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

donde todos los parámetros tienen la misma interpretación del Ejercicio N° 11 y Δ_{so} es el desdoblamiento spin-órbita del Ejercicio N° 12.

- a) Partiendo de la ecuación secular anterior y aproximando en todos aquellos términos del tipo $\lambda - E_v$ ($\gg \lambda - E_c$ para estados de la banda de conducción en las cercanías del punto Γ) por $E_c - E_v$ demuestre que el resultado para la masa efectiva de la banda de conducción hallado en el Ejercicio N° 10 puede mejorarse por:⁹

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2P^2}{3\hbar^2} \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{so}} \right)$$

- b) Utilice este resultado y la tabla del Ejercicio N° 12 para mejorar los resultados de la parte d del Ejercicio N° 10.
- c) Encuentre las correcciones a la masa efectiva de la parte a) si no se desprecian los términos de orden k^4 .
- d) De la Tabla del Ejercicio N° 11 se observa que el acoplamiento spin-órbita aumenta con la masa atómica de los elementos constitutivos. En un caso extremo en que los átomos sean muy pesados (como la energía del gap E_g disminuye con la masa) podrá suponerse $\Delta_{so} \gg E_g$. De esta forma, haciendo esta aproximación¹⁰ en la ecuación secular, demuestre que la relación de dispersión medida a partir del mínimo de la banda de conducción se aproxima por:

⁹ - Observe que este resultado se limita al anterior en ausencia de acoplamiento spin-órbita.

¹⁰ - Denominada aproximación de dos bandas porque solo se considera la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia.

$$\varepsilon'(\vec{\mathbf{k}}) \equiv \varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) - E_c \cong \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{E_g}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4E_p}{E_g^2} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}} - 1 \right)$$

donde $E_p \equiv \frac{4P^2 m_0}{3\hbar^2}$.

- e) Invierta la relación anterior hallando $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ en función de ε' ; y aproximando el resultado en las cercanías del punto Γ ($\varepsilon' \ll E_g, E_p$) muestre que:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \cong \varepsilon' \left[\frac{E_g}{E_g + E_p} + \frac{E_p^2 \varepsilon'}{(E_g + E_p)^3} - \frac{2E_p^3 \varepsilon'^2}{(E_g + E_p)^5} \right]$$

- f) Utilice esta ecuación para hallar una nueva expresión para la masa efectiva y compárelo con el resultado del Ejercicio N° 10. ¿Será el resultado válido solo para los semiconductores de los átomos más pesados?
- g) Utilice los resultados de las dos partes anteriores para escribir una ecuación que permita hallar cómo depende la masa efectiva con la energía:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \cong \varepsilon' (1 + \alpha \varepsilon' + \beta \varepsilon'^2)$$

hallando los coeficientes constantes α y β .

- h) Suponiendo $E_g \ll E_p$ deduzca la siguiente relación que nos permite calcular una corrección de la masa efectiva a medida que nos alejamos del punto Γ , realizando un bosquejo de la relación de dispersión correspondiente:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \cong \varepsilon' \left(1 + \frac{\varepsilon'}{E_g} \right).$$

Parte C: Método k.p:

Ejercicio N° 14 (o): Método k.p por perturbaciones.

Para los electrones de Bloch, moviéndose en un potencial periódico:

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

con $\vec{\mathbf{R}}$ un vector cualquiera de la red de Bravais, la función de onda se escribe como:

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

donde $u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$ tienen la misma periodicidad de la red: $u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) = u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}})$, $\vec{\mathbf{k}}$ es el vector de onda de zona reducida, n es un número cuántico adicional para contar estados diferentes para un mismo vector de onda $\vec{\mathbf{k}}$. Las bandas de energía tienen la relación de dispersión $E = E_n(\vec{\mathbf{k}})$.

a) Demuestre que la ecuación que verifican las funciones $u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$ es:

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + U(\vec{\mathbf{r}}) \right] u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) = E_n(\vec{\mathbf{k}}) u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$$

donde $k^2 = \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{k}}$ y $\vec{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar \nabla$.

b) Suponga conocidas las soluciones de la ecuación de la parte a) para un determinado vector de onda $\vec{\mathbf{k}}_0$ particular; ¹¹ es decir, se conocen $u_{n,\mathbf{k}_0}(\vec{\mathbf{r}})$ y $E = E_n(\vec{\mathbf{k}}_0)$ tales que:

$$H(\vec{\mathbf{k}}_0) u_{n,\mathbf{k}_0}(\vec{\mathbf{r}}) = E_n(\vec{\mathbf{k}}_0) u_{n,\mathbf{k}_0}(\vec{\mathbf{r}})$$

donde, por definición:

$$H(\vec{\mathbf{k}}) \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + U(\vec{\mathbf{r}})$$

Utilice el método de perturbaciones para hallar las funciones de Bloch $u_{n,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$ (en primer orden de aproximación) y las relaciones de dispersión $E_n(\vec{\mathbf{k}})$ (en segundo orden de aproximación), para $\vec{\mathbf{k}} \neq \vec{\mathbf{k}}_0$ pero próximo.

Se sugiere proceder de la siguiente forma:

1. Observe que:

$$H(\vec{\mathbf{k}}) = H(\vec{\mathbf{k}}_0) + \frac{\hbar^2 (k^2 - k_0^2)}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \cdot \vec{\mathbf{p}}$$

¹¹ - Por ejemplo, un punto de muy alta simetría de la Primer Zona de Brillouin.

Dado que el término $\frac{\hbar^2(k^2 - k_0^2)}{2m_0}$ es solo un término algebraico aditivo puede considerarse de inmediato como una corrección aditiva en la relación de dispersión:¹²

$$E_n(\vec{\mathbf{k}}) \approx E_n(\vec{\mathbf{k}}_0) + \frac{\hbar^2(k^2 - k_0^2)}{2m_0}$$

El método de perturbaciones se aplicará entonces para tener en cuenta solamente el término $\frac{\hbar}{m_0}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \cdot \vec{\mathbf{p}}$ como perturbación.

2. Expanda las funciones de Bloch en $\vec{\mathbf{k}}$ en función de las de $\vec{\mathbf{k}}_0$:

$$u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n'} c_{n'}^n u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}})$$

donde los coeficientes de la expansión $c_{n'}^n$ son funciones de $\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0$. O sea, podemos escribir $c_{n'}^n = c_{n'}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0)$, sobreentendiendo que el subíndice n' se reserva para la función que queremos hallar. Observe que si $\vec{\mathbf{k}} = \vec{\mathbf{k}}_0$ tendremos: $c_{n'}^n = c_{n'}(0) = \delta_{nn'}$.

3. Calcule:

$$\int d\vec{\mathbf{r}} \left[u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}}) \right]^* H(\vec{\mathbf{k}}) u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}})$$

teniendo en cuenta que las funciones $u_{n,\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}})$ son ortonormales:

$$\int d\vec{\mathbf{r}} \left[u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}}) \right]^* u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}}) = \delta_{n'n'}$$

obteniendo un sistema de ecuaciones algebraicas lineales en los coeficientes $c_{n'}^n$, acopladas debido al término $\frac{\hbar}{m_0}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \cdot \vec{\mathbf{p}}$. Expresar los términos de acoplamiento en función de los elementos de matriz del vector cantidad de movimiento:

$$\vec{\mathbf{p}}_{n'n'} \equiv \int d\vec{\mathbf{r}} \left[u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}}) \right]^* \vec{\mathbf{p}} u_{n,\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}})$$

¹² - Podríamos decir que esta es una corrección de orden 0 que solamente tienen en cuenta la diferencia de energía cinética de un electrón libre con diferentes vectores de onda.

4. Propiedades de los elementos de matriz del momento. Demuestre que:

i.
$$\left(\vec{\mathbf{p}}_{n'n'} \right)^* = \vec{\mathbf{p}}_{n'n'}$$

ii. $\vec{\mathbf{p}}_{n'n'} = 0$ cuando $\vec{\mathbf{k}}_0$ es un punto de alta simetría, de forma que la función $u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}})$ es simétrica o antisimétrica en dicho punto.¹³

5. Considerando el acoplamiento $\frac{\hbar}{m_0}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \cdot \vec{\mathbf{p}}$ como una perturbación de orden de grandeza γ y expandiendo las soluciones en términos de γ :

$$c_{n''}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) = c_{n''}^{(0)} + \gamma c_{n''}^{(1)} + \dots$$

$$E_{n''}(\vec{\mathbf{k}}) = E_{n''}^{(0)}(\vec{\mathbf{k}}) + \gamma E_{n''}^{(1)}(\vec{\mathbf{k}}) + \gamma^2 E_{n''}^{(2)}(\vec{\mathbf{k}}) + \dots$$

halle los coeficientes $c_{n''}^{(1)}$ y demuestre que:

$$E_n(\vec{\mathbf{k}}) = E_n(\vec{\mathbf{k}}_0) + \frac{\hbar^2(k^2 - k_0^2)}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \cdot \vec{\mathbf{p}}_{nn} + \left(\frac{\hbar}{m_0}\right)^2 \sum_{n'} \frac{\left|(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \cdot \vec{\mathbf{p}}_{nn'}\right|^2}{E_n(\vec{\mathbf{k}}_0) - E_{n'}(\vec{\mathbf{k}}_0)}$$

NOTA: La expresión anterior puede tener problemas de convergencia si existen bandas degeneradas. Para que esto no ocurra, el conjunto de funciones de Bloch $u_{n,\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}})$ de partida debe ser adecuadamente elegido de forma que los términos correspondientes no contribuyan. Esto se hace diagonalizando la perturbación en $\vec{\mathbf{p}}_{n'n}$ (según la dirección de interés).

c) Escriba la ecuación anterior cuando $\vec{\mathbf{k}}_0 = 0$ (punto Γ , centro de la Primer Zona de Brillouin). Demuestre que allí la relación de dispersión de la energía posee

¹³ - Es decir, $u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(\vec{\mathbf{r}}) = u_{n',\vec{\mathbf{k}}_0}(x, y, z)$ es par o impar respecto a cualquiera de las coordenadas x, y o z del vector posición $\vec{\mathbf{r}}$.

extremos relativos y que puede escribirse en función de un *tensor masa efectiva*

$$\left(\frac{1}{\mathbf{M}} \right):$$

$$E_n(\vec{\mathbf{k}}) = E_n(\vec{\mathbf{k}}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \vec{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{\mathbf{M}} \right) \vec{\mathbf{k}} \quad (1)$$

Halle una expresión para $\left(\frac{1}{\mathbf{M}} \right)$.