

INSTITUTO DE FÍSICA

FÍSICA DE SEMICONDUCTORES

Curso 2023

Práctico I – Estructura Electrónica de Bandas.

Fecha de Entrega: 31 de Marzo de 2023. ¹

Parte A: Teorema de Bloch:

Ejercicio N° 1 (*) – Elemento de Matriz de Operador Periódico.

Considere la función de Bloch:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

con $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ periódica (mismo período de la red cristalina); o sea, $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ con \vec{T} vector de la red directa, y \vec{k} un vector de onda de la 1^{er} zona de Brillouin (descripción en zona reducida). De acuerdo a esto $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ admite una expansión en serie de Fourier:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} Y_{n\vec{k},\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

donde $Y_{n\vec{k},\vec{G}}$ son los coeficientes de la expansión y \vec{G} son los vectores de la red recíproca².

Análogamente un operador $A(\vec{p}, \vec{r})$ periódico admitirá una expansión del tipo:

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.

² - No confundir el vector de onda de zona reducida, \vec{k} , con \vec{G} , los vectores de la red recíproca.

$Y_{n\vec{k},\vec{G}} = Y_{n,\vec{G}}(\vec{k})$ sería proporcional a la transformada de Fourier de $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ (de argumento \vec{q} , vector de

onda en zona extendida) evaluada en $\vec{q} = \vec{G}$; únicos términos no nulos de la expansión por la periodicidad de

$u_{n\vec{k}}(\vec{r})$.

$$\mathbf{A}(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{G}}} \mathbf{A}_{\vec{\mathbf{G}}}(\vec{\mathbf{p}}) \exp(i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}).$$

- a) Considerando una expansión infinita en serie de Taylor de los coeficientes $\mathbf{A}_{\vec{\mathbf{G}}}(\vec{\mathbf{p}})$ demuestre que la aplicación del operador $\mathbf{A}(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}})$ a la función de Bloch $\psi_{n\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}})$ siempre puede escribirse como:

$$\mathbf{A}(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}}) \psi_{n\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \exp(i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) U_{n\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}})$$

donde $U_{n\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}})$ también tiene el período $\vec{\mathbf{T}}$ de la red cristalina.

NOTA: La función de la derecha de la igualdad anterior no necesariamente es una función de Bloch (aunque si puede considerarse una combinación lineal de ellas). El teorema de Bloch es un caso particular de esta relación.

- b) Utilizando el resultado de la parte anterior demuestre que el elemento de matriz:

$$\langle n_1 \vec{\mathbf{k}}_1 | \mathbf{A} | n_2 \vec{\mathbf{k}}_2 \rangle = \int d\vec{\mathbf{r}} \psi_{n_1 \vec{\mathbf{k}}_1}^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{A}(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}}) \psi_{n_2 \vec{\mathbf{k}}_2}(\vec{\mathbf{r}})$$

será nulo a menos que $\vec{\mathbf{k}}_1 = \vec{\mathbf{k}}_2$.

NOTA: En particular, este resultado se aplica al cálculo de probabilidades de transición en procesos ópticos, ya que los elementos de matriz involucrados en estas transiciones $\mathbf{A}(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}}) \propto \vec{\mathbf{p}}$. Por lo tanto las transiciones ópticas entre bandas de energía conservan el vector de onda $\vec{\mathbf{k}}$.

Ejercicio N° 2 (*) – Velocidad de un Electrón de Bloch.

Un primer resultado de gran importancia para el estudio del transporte de carga en bandas de energía es poder considerar que la velocidad de un electrón corresponde con su velocidad de grupo:

$$\vec{\mathbf{v}} = \nabla_{\vec{\mathbf{k}}} \omega(\vec{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{\mathbf{k}}} \varepsilon(\vec{\mathbf{k}})$$

donde $\varepsilon(\vec{\mathbf{k}})$ es la estructura electrónica (bandas de energía) y $\vec{\mathbf{k}}$ es el vector de onda. La ecuación anterior se puede interpretar simplemente a partir de la definición de velocidad de grupo para una relación de dispersión de ondas $\omega(\vec{\mathbf{k}})$, y la relación entre energía ε y frecuencia (angular) ω que surge de la mecánica cuántica: $\varepsilon = \hbar\omega$. En este ejercicio se obtendrá el mismo resultado pero calculando directamente el valor esperado de la velocidad

$\langle \vec{v} \rangle$ de un electrón que se encuentra en un estado cuántico de Bloch. A este estado lo llamaremos $|\vec{k}\rangle$ cuya función de onda es: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r})$; y, como en el Ejercicio anterior, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ admite una expansión en serie de Fourier en los vectores de la red recíproca \vec{G} con coeficientes $Y_{\vec{k},\vec{G}} = Y_{\vec{G}}(\vec{k})$:³

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} Y_{\vec{G}}(\vec{k}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}).$$

- a) Escriba la condición de normalización $\langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 1$ en función de los coeficientes $Y_{\vec{G}}(\vec{k})$, donde la integral anterior se extiende por todo el volumen del cristal V .
- b) Verifique que el valor esperado de la velocidad en el estado $|\vec{k}\rangle$ se escribe como:

$$\langle \vec{v} \rangle \equiv \frac{1}{m} \langle \vec{k} | \vec{p} | \vec{k} \rangle \equiv -\frac{i\hbar}{m} \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \nabla \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{m} \left(\vec{k} + V \sum_{\vec{G}} \vec{G} \left| Y_{\vec{G}}(\vec{k}) \right|^2 \right).$$

- c) Deduzca la Ecuación Central de la Teoría de Bandas para los electrones de Bloch en un potencial periódico $U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ que determina los coeficientes $Y_{\vec{G}}(\vec{k})$, que puede escribirse como:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 Y_{\vec{G}}(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}-\vec{G}'} Y_{\vec{G}'}(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) Y_{\vec{G}}(\vec{k}).$$

- d) Multiplique la ecuación anterior por $\nabla_{\vec{k}} Y_{\vec{G}}^*(\vec{k})$ y luego sume en \vec{G} . Proceda de la misma forma en la ecuación conjugada pero multiplicando por $\nabla_{\vec{k}} Y_{\vec{G}}(\vec{k})$. Muestre que, al sumar los dos resultados anteriores, el término de la derecha (es

³ - En este Ejercicio, a diferencia del anterior, no se utiliza el subíndice n correspondiente a las bandas porque se supone que el electrón se mueve en una única banda. Como nos interesa trabajar en zona reducida se supondrá que \vec{k} pertenece a la 1^{er} zona de Brillouin.

decir, los sumandos que involucran $\varepsilon(\vec{\mathbf{k}})$ es nulo debido a la condición de normalización (parte a).

- e) Aplique el operador gradiente $\nabla_{\vec{\mathbf{k}}}$ a la ecuación central de la parte c, luego multiplíquelo por $Y_{\vec{\mathbf{G}}}^*(\vec{\mathbf{k}})$ y sume en $\vec{\mathbf{G}}$. Proceda de la misma forma en la ecuación conjugada de la anterior pero multiplicándola por $Y_{\vec{\mathbf{G}}}(\vec{\mathbf{k}})$. Finalmente sume ambas ecuaciones y, aplicando el resultado de la parte d, demuestre el resultado deseado:

$$\langle \vec{\mathbf{v}} \rangle = \frac{\hbar}{m} \left(\vec{\mathbf{k}} + V \sum_{\vec{\mathbf{G}}} \vec{\mathbf{G}} \left| Y_{\vec{\mathbf{G}}}(\vec{\mathbf{k}}) \right|^2 \right) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{\mathbf{k}}} \varepsilon(\vec{\mathbf{k}}).$$

Ejercicio N° 3 (*) – Dinámica de Electrones de Bloch.

Otro resultado de gran importancia para el estudio del transporte de carga en bandas de energía es poder escribir la ecuación de evolución del electrón en las bandas de energía en presencia de un campo o fuerza externa $\vec{\mathbf{F}}$ (por ejemplo $\vec{\mathbf{F}} = -e\vec{\mathbf{E}}$, cuando se tiene un campo eléctrico externo aplicado $\vec{\mathbf{E}}$). Se supondrá esta fuerza tiene una dependencia espacial tan suave que puede considerarse uniforme (independiente de la coordenada espacial $\vec{\mathbf{r}}$).⁴ En este Ejercicio se demostrará que esta ecuación es similar a la ley de Newton pero vincula solamente la fuerza externa (no el potencial periódico del cristal) con la evolución del momento del cristal $\hbar\vec{\mathbf{k}}$ donde $\vec{\mathbf{k}}$ es el vector de onda en zona reducida; es decir:

$$\hbar \frac{d\vec{\mathbf{k}}}{dt} = \vec{\mathbf{F}}.$$

- a) Partiendo de la ecuación de evolución temporal:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} = \left(H - \vec{\mathbf{F}} \cdot \vec{\mathbf{r}} \right) \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

para la función de onda del electrón $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$, donde H es el hamiltoniano del cristal, que admite soluciones estacionarias de Bloch:⁵

⁴ - Esta dependencia es suave en comparación con la dependencia del potencial periódico de la red; por ejemplo, podría ser la dependencia de un campo electromagnético óptico.

⁵ - Nuevamente, como en el Ejercicio anterior, se asumirá el movimiento del electrón está limitado a una determinada banda, por lo que no se considera el subíndice n en las funciones de Bloch.

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r});$$

construya un paquete de ondas expandiendo $\psi(\vec{r}, t)$ en las funciones de Bloch:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}(t)\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int d\vec{k} \alpha(\vec{k}, t)\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

y encuentre la ecuación de evolución para los coeficientes $\alpha(\vec{k}, t)$.

NOTA: El último miembro de la ecuación anterior considera \vec{k} como una variable continua, lo que simplificará la notación en las partes siguientes.

SUGERENCIA: Sustituya la expansión en la ecuación de evolución de la función de onda y luego use la ortonormalidad de las funciones de Bloch.

- b) Muestre que el elemento de matriz que aparece en la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\vec{X} \equiv \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = i\nabla_{\vec{k}'} \delta_{\vec{k}', \vec{k}} - i\delta_{\vec{k}', \vec{k}} \int d\vec{r} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \nabla_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^*(\vec{r})$$

y utilice este resultado para simplificar el resultado de la parte anterior.

- c) Muestre que la ecuación de evolución para el módulo de los coeficientes $\alpha(\vec{k}, t)$ está dada por:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \alpha(\vec{k}, t) \right|^2 = -\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} \left| \alpha(\vec{k}, t) \right|^2$$

SUGERENCIA: Combine la ecuación hallada en la parte a) y su compleja conjugada y utilice la condición de normalización de las funciones de Bloch.

- d) Verifique que cualquier función del tipo $\left| \alpha(\vec{k}, t) \right|^2 = G\left(\vec{k} - \frac{1}{\hbar} \vec{F} t\right)$ es solución de la ecuación anterior. Elija entonces un paquete de onda para el movimiento electrónico en que inicialmente ($t = 0$) esté muy concentrado en torno a \vec{k}_0 ; y estudiando la evolución de ese paquete de onda deduzca la ecuación para la dinámica del movimiento electrónico.

NOTA: La ecuación a deducir en esta parte $\vec{k}(t) = \vec{k}_0 + \frac{1}{\hbar} \vec{F} t$ solo es válida para intervalos de tiempo suficientemente pequeños en que el paquete de onda no sufre los efectos dispersivos (colisiones) presentes en cristales reales.

Por esta razón la ecuación dinámica debe escribirse en forma diferencial y no como ley horaria.

Parte B: Densidad de Estados y Singularidades de van Hove:

Ejercicio N° 4 (*) – Simetría Ortorrónica (Ashcroft & Mermin 8.2).

Considere una banda de energía $E_n(\vec{\mathbf{k}})$, en la que para vectores de onda $\vec{\mathbf{k}} = k_x \hat{\mathbf{e}}_x + k_y \hat{\mathbf{e}}_y + k_z \hat{\mathbf{e}}_z$, suficientemente cercanos al centro de zona:

$$E_n(\vec{\mathbf{k}}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right)$$

siendo m_x , m_y y m_z constantes positivas.

- Muestre que si esa relación es válida (energía E suficientemente cercana a E_0) la densidad de estados correspondiente a esta banda $d_n(E)$ es proporcional a $\sqrt{E - E_0}$; y por lo tanto su derivada diverge en el valor de energía mínima E_0 (1^{er} caso de singularidad de van-Hove).
- Si la forma cuadrática anterior sigue siendo válida hasta el nivel de Fermi E_F , demuestre que puede generalizarse el resultado válido para electrones libres que da la densidad de estados en el nivel de Fermi:

$$d_n(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F - E_0}$$

donde n es la contribución de los electrones en esa banda a la densidad total de electrones.

- ¿Qué sucede en el caso que todas las constantes m_x , m_y y m_z sean negativas?

NOTA: En este caso la energía E_0 corresponde a un máximo de la banda y se tiene el 4° caso de singularidad de van-Hove.

Ejercicio N° 5 (*) – Puntos Silla de tipo II.

Los resultados del Ejercicio N° 4 pueden generalizarse fácilmente a cualquier mínimo o máximo relativo de una banda, aunque este no se encuentre en el centro de la zona de Brillouin. Para ello alcanza con sustituir en las relaciones de dispersión correspondientes k_x, k_y, k_z por $\tilde{k}_x = k_x - k_a, \tilde{k}_y = k_y - k_b, \tilde{k}_z = k_z - k_c$ donde $\vec{\mathbf{k}}_0 = k_a \hat{\mathbf{e}}_x + k_b \hat{\mathbf{e}}_y + k_c \hat{\mathbf{e}}_z$ es el vector de onda en que se da el extremo E_0 . Ahora se estudiarán la densidad de estados $d(E)$ en el caso en que la banda de energía en consideración tenga una relación de dispersión como la del Ejercicio N° 4 pero siendo m_x y m_y constantes negativas mientras que m_z sigue siendo positiva.

- Observe que es posible escalar las componentes del vector de onda para que la relación de dispersión, en este caso, pueda escribirse con simetría cilíndrica:

$$E(\vec{\mathbf{q}}) = E_c - a(q_1^2 + q_2^2 - q_3^2)$$

donde $\vec{\mathbf{q}}$ tiene unidades de vector de onda y verifica condiciones de borde similares a las de Born-von Karman que verifica $\vec{\mathbf{k}}$; q_1 , q_2 , y q_3 son sus componentes en coordenadas cartesianas, y $a = \frac{\hbar^2}{2m_z} > 0$.

b) Estudie cómo son las superficies de energía constante $E(\vec{\mathbf{q}}) = E_1$, para:

- i. $E_1 < E_0$
- ii. $E_1 > E_0$

NOTA: Se sugiere hacer una gráfica de $q_z = q_3$ en función de $q_r = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}$.

c) Como solo interesa estudiar esa relación de dispersión en las proximidades del punto singular, se considerará que esta relación de dispersión se cumple en una región limitada del espacio recíproco (equivalente a una primer zona de Brillouin), que para simplificar se supondrá esférica y de radio Q . En esta aproximación halle y grafique la densidad de estados $d(E)$ en torno a la energía del punto singular E_0 verificando que:

- i. Si $E < E_0$ entonces $d(E) \propto \sqrt{aQ^2 + E - E_0}$
- ii. Si $E > E_0$ entonces $d(E) \propto \frac{1}{2} \sqrt{aQ^2 + E - E_0} - \sqrt{E - E_0}$

SUGERENCIAS:

1. Es posible trabajar en función de q_z y q_r , calculando adecuadamente los elementos de las superficies halladas en la parte b. Alternativamente pueden ser de utilidad los cambios de variables $q_1, q_2, q_3 \rightarrow E, \xi, \varphi$ con:

$$q_1 = \sqrt{\frac{(E_0 - E)}{a}} \cosh \xi \cos \varphi$$

- i. $q_2 = \sqrt{\frac{(E_0 - E)}{a}} \cosh \xi \sin \varphi$ si $E < E_0$.

$$q_3 = \sqrt{\frac{(E_0 - E)}{a}} \sinh \xi$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{(E - E_0)}{a}} \cosh \xi \cos \varphi$$

$$\text{ii. } q_2 = \sqrt{\frac{(E - E_0)}{a}} \cosh \xi \sin \varphi \text{ si } E > E_0$$

$$q_3 = \sqrt{\frac{(E - E_0)}{a}} \sinh \xi$$

2. Estudie adecuadamente los límites de la región de integración que estarán dados por la región de variación de q_r (o ξ) desde su valor mínimo a su valor máximo (superficie de radio Q).

d) Concluya que en las cercanías del punto singular en consideración se tiene el 3^{er} caso de singularidad de van Hove en que:

$$\text{i. Si } E < E_0: d(E) \propto \sqrt{a} Q \left(1 - \frac{E_0 - E}{2aQ^2} \right) \sim \text{cte}$$

$$\text{ii. Si } E > E_0: d(E) \propto d(E_0) - \sqrt{E - E_0} \text{ y su derivada diverge en } E_0.$$

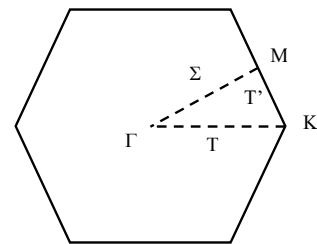
Ejercicio N° 6 – Puntos Silla de tipo I (Ashcroft & Mermin 8.2 e Ibach-Lüth 7.4).

Estudie la densidad de estados $d(E)$ en el caso en que la banda de energía en consideración tenga una relación de dispersión como la del Ejercicio N° 4 pero siendo m_x y m_y constantes positivas mientras que m_z es ahora negativa. Demuestre que esta densidad de estados es aproximadamente lineal para energías levemente mayores que la energía singular E_0 , y que tiene pendiente infinita para energía levemente menores que el punto singular; manteniéndose continua en ese valor de energía.

Parte C: Red Vacía:

Ejercicio N° 7: Red Hexagonal Bidimensional.

La figura muestra un hexágono que representa la primer zona de Brillouin de una red hexagonal simple (red bidimensional). Los puntos de alta simetría de esta zona se denominan: Γ (el centro de zona), K (el borde de zona en el vértice del hexágono) y M (el borde de zona en el centro de una arista). Por otro lado se denomina T a un punto genérico en la dirección ΓK , Σ a un punto genérico en la dirección ΓM y T' a un punto genérico en el borde de zona KM .



Los vectores de traslación de la red directa de partida pueden definirse como: $\vec{a}_1 = a \hat{e}_x$ y $\vec{a}_2 = a \left(-\frac{1}{2} \hat{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{e}_y \right)$, con a la constante de red hexagonal (distancia entre vecinos próximos).

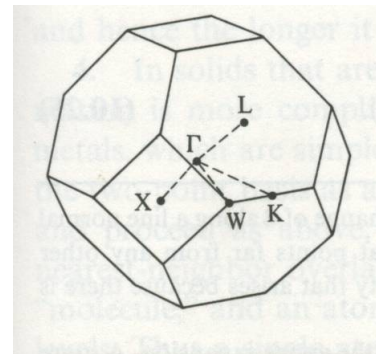
- a) Encuentre los vectores de traslación de la red recíproca correspondiente y las coordenadas de los puntos Γ , K y M.
- b) Encuentre y grafique la relación de dispersión $E(\vec{k})$ de red vacía según las direcciones ΓK , ΓM y KM desde el mínimo (correspondiente al punto Γ) hasta el segundo cruzamiento en el punto K.
- NOTA: Simplifique el cálculo y las gráficas expresando los resultados normalizados a los valores de energía E y vector de onda \vec{k} en alguno de los primeros cruzamientos en los puntos K (o M).
- c) Identifique para las diversas ramas (en la zona reducida) las correspondientes ramas en la zona extendida; es decir, especifique claramente cuál es el vector \vec{G} de la red recíproca que fue usado para trasladarlos a la primer zona de Brillouin.

Ejercicio N° 8 (*): Red Cúbica Centrada en las Caras.

Las estructuras cristalinas más usuales en semiconductores son la estructura diamante y la estructura zincblende. Ambas corresponden con una red cúbica centrada en las caras (fcc) con una base de dos átomos. Sea a el largo de la arista de la celda cúbica convencional de la red directa correspondiente ($\frac{a}{\sqrt{2}}$ es la distancia entre centro de celdas vecinas). Los vectores de traslación de la red directa de partida pueden definirse como:

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

- a) Encuentre \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 , los vectores de traslación de la red recíproca correspondiente (red cúbica centrada en el cuerpo, bcc).
- b) Se define $\eta = \frac{2\pi}{a}$ como unidad de distancia en el espacio recíproco. Y se clasifican los vectores de la red recíproca por un subíndice α , de forma que $\vec{G}_\alpha = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ (con n_1, n_2 y n_3 enteros) son todos los vectores de la red recíproca que tienen módulo $(\vec{G}_\alpha)^2 = \alpha\eta^2$. Halle todos los vectores \vec{G}_α con α variando desde 0 hasta 11.
- d) Los puntos de alta simetría de la primer zona de Brillouin correspondiente (ver figura) se denominan:
- $\Gamma = \vec{G}_0 = [000]$ (el centro de zona), $X = \frac{\vec{G}_4}{2} \sim \eta\hat{e}_x$ (el borde de zona en el centro de la cara cuadrada; es decir, la intersección del borde de zona con las direcciones $\langle 100 \rangle$ paralelas a las aristas de la celda



convencional cúbica de la red directa de partida) y $L = \frac{\vec{G}_3}{2} \sim \frac{\eta}{2} (\hat{e}_x + \hat{e}_y + \hat{e}_z)$ (el borde de zona en el centro de la cara hexagonal; es decir, la intersección del borde de zona con las direcciones $\langle 111 \rangle$ paralelas a las diagonales de la celda convencional cúbica de la red directa de partida). Definiendo la unidad de energía como $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \eta^2}{2m}$, encuentre y grafique la relación de dispersión $E(\vec{k})$ de red vacía (en zona reducida) según las direcciones ΓX y ΓL , para todas las ramas que se originan en traslaciones de todos los vectores \vec{G}_0 , \vec{G}_3 y \vec{G}_4 . Identifique para cada rama los vectores \vec{G} de la red recíproca que la originan.

Parte D: Aproximación Electrón Casi-Libre:

Ejercicio N° 9 (*): Cristal Unidimensional.

Considere el movimiento de un electrón “libre” de masa m_0 en un cristal unidimensional con un potencial *periódico* $V(x)$, que asumiremos es mucho menor que la energía total E del electrón. La constante de red del cristal es a .

a) Verifique que la ecuación de Schroedinger en este caso puede escribirse como:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + (k_0^2 + \gamma f(x)) \psi = 0$$

con:

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0}$$

$$\gamma f(x) = -\frac{2m_0 V(x)}{\hbar^2}$$

y donde γ es un parámetro arbitrario que varía entre 0 y 1.⁶

Observe que si $\gamma = 0$, la solución será $\psi^{(0)}(x) = b_0 \exp(\pm ik_0 x)$.

b) Expresando $f(x)$ como una serie de Fourier:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} c_n \exp\left(-\frac{2\pi i n x}{a}\right)$$

⁶ - Este parámetro se introduce para poder utilizar los argumentos de teoría de perturbaciones asociados a que el potencial $V(x)$ es chico.

donde $\gamma c_n = -\frac{2m_0}{\hbar^2} V_n$, con $V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) \exp\left(\frac{2\pi i n x}{a}\right) dx$ (tales que $V_{-n} = V_n^*$ y $V_0 = 0$) y buscando soluciones de onda de Bloch $\psi(x) = \exp(ikx) u_k(x)$ con $u_k(x) = b_0 + \gamma \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{n=\infty} b_n \exp\left(-\frac{2\pi i n x}{a}\right)$ ⁷ verifique que, a primer orden en γ :

$$k \approx k_0$$

$$\psi^{(1)}(x) \approx b_0 \exp(ikx) \left[1 + \gamma \sum_{n \neq 0} \frac{c_n}{k^2 - k_n^2} \exp\left(-\frac{2\pi i n x}{a}\right) \right]$$

en donde $k_n = k - \frac{2\pi n}{a}$. ⁸

SUGERENCIA: Aplique teoría de perturbaciones al primer orden en γ .

c) Demuestre que a segundo orden en γ :

$$E^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2}$$

SUGERENCIA: Aplique teoría de perturbaciones al segundo orden en γ .

d) En los casos que $k \approx \frac{\pi n}{a}$ las aproximaciones anteriores no son válidas pues el coeficiente b_n diverge. En este caso los únicos términos relevantes en la expansión de la función de onda serán:

$$\psi(x) \approx e^{ikx} \left(b_0 + \gamma b_n \exp\left(-\frac{2\pi i n x}{a}\right) \right)$$

Demuestre que la relación de dispersión en este caso vendrá dada por:

$$E^{(2)} = \frac{\hbar^2}{4m_0} \left[k^2 + \left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2 \pm \sqrt{\left(k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{4m_0 |V_n|}{\hbar^2}\right)^2} \right]$$

y discuta su dependencia en torno de $\frac{\pi n}{a}$.

e) Calcule la masa efectiva en los bordes de las bandas y demuestre que es:

⁷ - Esta solución verifica automáticamente la solución para $\gamma = 0$.

⁸ - Observe que para $k^2 \approx k_n^2$ el coeficiente b_n diverge.

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left| \frac{d^2 E}{dk^2} \right|} = \frac{m_0}{\frac{4\varepsilon_n \pm 1}{\varepsilon_g}}$$

siendo $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 a^2}$ y ε_g la energía del gap. Halle esta energía de gap y discuta el resultado.

Ejercicio N° 10 (*): Ancho de la Región Prohibida.

Para el caso simple de una mezcla de dos estados en el borde de una zona de Brillouin $\vec{k}_{\pm} = \pm \frac{\vec{G}}{2}$ se concluye que (a primer orden en el potencial) se abre un gap de ancho $\varepsilon_g = 2|U_{\vec{G}}|$, con \vec{G} un vector de la red recíproca y $U_{\vec{G}}$ la componente \vec{G} del desarrollo en serie de Fourier de la energía potencial:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

que tiene la periodicidad de la red: $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ con $\vec{R} = \vec{T}$ vector de la red directa.

NOTA: Recordar que $U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{celda} d\vec{r} U(\vec{r}) \exp(-i\vec{r} \cdot \vec{G})$ donde la integral se hace en una celda unitaria y V_c es el volumen de esta celda.

- a) En el caso (como en Si o Ge) que la estructura cristalina esté formada por átomos del mismo tipo la energía potencial puede escribirse como:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_j \phi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_j)$$

donde $\vec{R} = \vec{T}$ son los puntos de la red directa, \vec{d}_j son las posiciones de la base de átomos y $\phi(\vec{r})$ es la energía potencial de cada núcleo atómico (supuesta igual para todos los átomos de la base y localizada en torno al origen).

- i. Demuestre que en este caso:

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \phi(\vec{G}) S_{\vec{G}}^*$$

siendo $\phi(\vec{\mathbf{G}}) = \int d\vec{\mathbf{r}} \phi(\vec{\mathbf{r}}) \exp(-i\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}})$ la transformada de Fourier de $\phi(\vec{\mathbf{r}})$ (la integral en este caso se realiza en todo el espacio) y $S_{\vec{\mathbf{G}}} = \sum_j \exp(i\vec{\mathbf{d}}_j \cdot \vec{\mathbf{G}})$ es el factor de estructura.

- ii. ¿Qué sucederá (a primer orden en el potencial) en el caso particular que las posiciones de los átomos de la base generen extinciones; es decir, $S_{\vec{\mathbf{G}}} = 0$ para algunos valores particulares de $\vec{\mathbf{G}}$?

NOTA: Las extinciones se originan a periodicidades (en el espacio directo) introducidas por los átomos de la base, y por lo tanto de menor dimensión que las consideradas en la red. En el caso que esto suceda puede ser conveniente trabajar con una zona del espacio recíproco de mayor tamaño que la 1^{er} zona de Brillouin. A estas zonas se les llama zonas de Jones.

- b) En el caso (como en las aleaciones binarias III-V y II-VI) que la estructura cristalina esté formada por dos átomos de diferente tipo la energía potencial puede escribirse como:

$$U(\vec{\mathbf{r}}) = U_1(\vec{\mathbf{r}}) + U_2(\vec{\mathbf{r}})$$

con: $U_1(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{R}}} \phi_1(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}} - \vec{\mathbf{d}})$ y $U_2(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{R}}} \phi_2(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{d}})$, donde la separación entre los átomos de la base es $2\vec{\mathbf{d}}$ y $\phi_1(\vec{\mathbf{r}})$, $\phi_2(\vec{\mathbf{r}})$ son las energías potenciales de cada tipo de núcleo atómico (“ion core”).

- i. Demuestre que en este caso se abre un gap:

$$\epsilon_g \propto \sqrt{|U_{\vec{\mathbf{G}}}^S|^2 \cos^2(\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{d}}) + |U_{\vec{\mathbf{G}}}^A|^2 \sin^2(\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{d}})}$$

donde $U_{\vec{\mathbf{G}}}^S = \frac{U_{2\vec{\mathbf{G}}} + U_{1\vec{\mathbf{G}}}}{2}$ y $U_{\vec{\mathbf{G}}}^A = \frac{U_{2\vec{\mathbf{G}}} - U_{1\vec{\mathbf{G}}}}{2}$ son la parte simétrica (homopolar) y antisimétrica (heteropolar), respectivamente, de la componente de Fourier del potencial (con $U_{1\vec{\mathbf{G}}}$, $U_{2\vec{\mathbf{G}}}$ las componentes de los potenciales U_1 y U_2 de cada átomo definidos anteriormente).

- ii. Utilice el resultado anterior para estudiar cómo depende la energía del gap con la ionicidad; es decir, si nos movemos en una fila de la tabla periódica en la serie IV→III-V→II-VI (Ej: Ge→GaAs→ZnSe).

Ejercicio N° 11 (o) – Densidad de Estados de Dos Bandas (Ashcroft & Mermin 9.2).

Considere la siguiente aproximación para calcular la desviación de la densidad de estados respecto a la del modelo de electrón libre para energías cuyas equipotenciales son cercanas al borde de zona. Se asumirá la degeneración es levantada por una componente del potencial $U_{\vec{G}}$ que se supondrá es la única componente relevante.⁹ Separando el vector de onda

(en zona extendida) en dos componentes $\vec{q} = \vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}$ donde \vec{q}_{\parallel} y \vec{q}_{\perp} son respectivamente las componentes paralela y perpendicular a \vec{G} :

- a) Observe que es posible escribir la energía que surge del modelo de electrón casi libre como:

$$E = \frac{\hbar^2 q_{\perp}^2}{2m_0} + h_{\pm}(q_{\parallel})$$

donde $h_{\pm}(q_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[q_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}(G^2 - 2q_{\parallel}G)q_{\parallel} \right] \pm \sqrt{\left[\frac{\hbar^2}{4m_0}(G^2 - 2q_{\parallel}G) \right]^2 + |U_{\vec{G}}|^2}$.

- b) A partir de la expresión anterior y de la definición de la densidad de estados de una banda n -sima como $d_n(E) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta\left(E - E_n(\vec{k})\right)$, trabajando en coordenadas cilíndricas (con el eje z orientado en la dirección \vec{G}) muestre que para cada banda:

$$d_n(E) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{2m_0}{\hbar^2} (q_{\parallel}^{max} - q_{\parallel}^{min})$$

donde q_{\parallel}^{max} y q_{\parallel}^{min} son las soluciones de $E = h_{\pm}(q_{\parallel})$.

- c) Verifique que en el límite $|U_{\vec{G}}| \rightarrow 0$ se obtiene el resultado correspondiente al electrón libre.
- d) Muestre que si la equipotencial de energía E corta el borde de zona (esto es, $\varepsilon_{\vec{G}/2}^0 - |U_{\vec{G}}| \leq E \leq \varepsilon_{\vec{G}/2}^0 + |U_{\vec{G}}|$ donde $\varepsilon_{\vec{G}/2}^0$ es el valor de la energía del electrón libre en el borde de zona), para la banda inferior:

$$q_{\parallel}^{min} = -\sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}} + O\left(U_{\vec{G}}^2\right) \text{ y } q_{\parallel}^{max} = \frac{G}{2}$$

- e) Muestre que para la banda superior, cuando $E > \varepsilon_{\vec{G}/2}^0 + |U_{\vec{G}}|$:

⁹ - En la práctica las contribuciones de otros vectores de la red recíproca (planos de Bragg) pueden llevar a correcciones comparables a las que se obtienen en esta aproximación.

$$d_+(E) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(q_{\parallel}^{max} - \frac{G}{2} \right)$$

- f) Muestre que la derivada de la densidad de estados en $E \leq \epsilon_{\frac{G}{2}}^0 \pm \left| U_{\frac{G}{2}} \right|$ tiene derivada divergente.
- g) Realice un bosquejo de la densidad de estados en las cercanías del borde de zona.

Ejercicio N° 12: Potencial Débil en W y U de Borde de Zona (Ashcroft & Mermin 9.3).

Considere el punto W con coordenadas $\vec{k}_W = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right)$ en el borde de la 1^{er} zona de Brillouin de una estructura fcc (ver figura). En este punto se encuentran los planos de Bragg (200), (111) y $(11\bar{1})$, y por lo tanto los valores de energías de electrón libre:

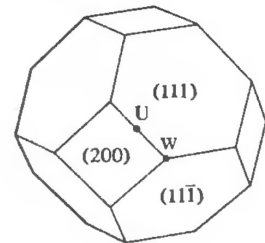
$$\epsilon_1^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}; \epsilon_2^0 = \frac{\hbar^2 \left(\vec{k} - \frac{2\pi}{a} (1,1,1) \right)^2}{2m_0}; \epsilon_3^0 = \frac{\hbar^2 \left(\vec{k} - \frac{2\pi}{a} (1,1,\bar{1}) \right)^2}{2m_0}; \epsilon_4^0 = \frac{\hbar^2 \left(\vec{k} - \frac{2\pi}{a} (2,0,0) \right)^2}{2m_0}$$

son degeneradas e iguales a $\epsilon_W = \frac{\hbar^2 \left(\vec{k}_W \right)^2}{2m_0}$.

- a) Muestre que en la región del espacio recíproco cercano a W, y en presencia de un potencial periódico que se asumirá con simetría de inversión, las energías están dadas a primer orden por:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1^0 - \epsilon & U_1 & U_1 & U_2 \\ U_1 & \epsilon_2^0 - \epsilon & U_2 & U_1 \\ U_1 & U_2 & \epsilon_3^0 - \epsilon & U_1 \\ U_2 & U_1 & U_1 & \epsilon_4^0 - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

donde $U_2 = U_{200}$, $U_1 = U_{111} = U_{11\bar{1}}$ (que serán reales debido a la simetría de inversión).



- b) Halle los valores de energía \vec{k}_W correspondientes. Verifique que uno de los valores es degenerado y está separado del valor medio de los otros dos por $2U_2$; y que estos a su vez están separados entre sí por $4U_1$.
- c) Utilice un método similar para hallar las energías en el punto U (punto medio de la arista de cara cuadrada de borde de zona) de coordenadas $\vec{k}_U = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right)$.

Verifique ahora que la separación entre dos de estos valores es $\sqrt{U_2^2 + 8U_1^2}$; y que el valor medio de estos dista del tercero $\frac{3}{2}U_2$.