

CAPÍTULO 7

Electrones en estructuras periódicas. Teoría de bandas

7.1 Introducción

Se ha visto en el capítulo sexto el éxito de la teoría del electrón libre para describir algunos rasgos importantes del comportamiento de los electrones en los metales, en particular, para explicar la contribución electrónica a la capacidad calorífica así como determinados aspectos de la conductividad térmica y eléctrica. No obstante, el modelo del electrón libre resulta insatisfactorio cuando se busca explicación a cuestiones tan básicas como qué determina el número de electrones de conducción, por qué existen elementos que no son metálicos sino aislantes o semiconductores, o cual es la razón del signo del coeficiente Hall, del valor de la magnetorresistencia y de los efectos termoeléctricos y galvanométricos relacionados. La excesiva sencillez del modelo del electrón libre hacía previsible estas limitaciones.

En una teoría más ambiciosa se debería reflejar en mayor medida la naturaleza discreta de los átomos y la disposición periódica que adoptan en el cristal. En los modelos de Drude y Sommerfeld, el principal papel de los iones es servir como centro de colisiones elásticas para los electrones, suposición poco afortunada, porque los electrones no se mueven en un campo de fuerzas nulo sino en un campo de potencial creado por los iones y en el que también parece razonable incluir la interacción entre electrones.

Cuando, en 1928, conociendo los problemas del modelo de Sommerfeld de electrones libres, Werner Heisenberg sugirió a su estudiante, Felix Bloch, que investigase la teoría de los metales dentro del marco de la mecánica cuántica, el primer problema que éste se planteó fue explicar cómo los electrones del metal podían evitar a los iones y conseguir tener valores del recorrido libre medio muy superiores a las distancias interatómicas. Inspirado por un reciente trabajo de Heitler y London sobre el enlace covalente, Bloch consideró la posibilidad de introducir el efecto que ejerce el conjunto de iones sobre el sistema de electrones de conducción, a través de un potencial periódico con la periodicidad de la red cristalina.

La introducción del ahora denominado teorema de Bloch, que básicamente establece el

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

comprensión de este problema de la física de los sólidos se ha logrado en dos etapas: primero, considerando al cristal como perfecto y luego, a modo de perturbación, examinando los efectos que sobre las propiedades del cristal perfecto tienen lo que, en sentido amplio, se podría considerar como imperfecciones que, en el caso concreto de los electrones del cristal se manifiestan en los procesos de dispersión de los electrones.

Este capítulo se dedica al estudio de los electrones en una estructura periódica. La base la proporcionan el teorema de Bloch y las consecuencias que de él se derivan sobre la función de onda y la energía de los estados del sistema de electrones. Como ya se ha indicado, el teorema surge al asumir que una parte importante de las interacciones entre las partículas del cristal se puede representar mediante un potencial que refleja la disposición *periódica* de los átomos.

Entre las consecuencias, para los electrones del cristal, del efecto de este potencial periódico se encuentra la existencia de rangos de valores de energía (bandas) permitidos y prohibidos. El tamaño de estas bandas y su ocupación electrónica varía en cada cristal, en función del número de electrones y del grado de interacción del potencial. Aquí está la clave de que algunos sólidos sean buenos conductores y otros excelentes aislantes.

Los nuevos conceptos que surgen de la teoría de bandas se hacen más evidentes cuando se analizan algunos modelos sencillos que, a través de la forma analítica del potencial periódico, representan a diversos tipos de cristales. La discusión --en la última sección de este tema-- de los modelos de Kronig-Penney, de electrones cuasilibres y del enlace fuerte sirve a este propósito.

Pero, para enmarcar en su contexto a la teoría de bandas de los sólidos, es conveniente que primero se reexamine, desde el formalismo mecanocuántico, las diversas suposiciones que se han ido formulando sobre el cristal, con el fin de simplificar su estudio. El propósito de esta revisión es diverso: por un lado, ilustrar la complejidad del tratamiento del sólido --en particular, la del sistema de electrones-- y ayudar a entender las consecuencias de cada suposición simplificadora; por otro, valorar --en su justa medida-- las ventajas y limitaciones de emplear la teoría de bandas, una teoría que supone que, desde la perspectiva de un electrón, cualquier proceso que acontezca en el cristal se puede representar a través de una energía potencial efectiva, cuyo valor puede ser diferente en

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

ecuación de Schrödinger para muchas partículas. (No se consideran aquí los efectos relativistas, si se hiciese, se necesitaría la ecuación de Dirac). Así, el estado estacionario de las partículas que componen el cristal (núcleos y todos los electrones) se puede describir por la ecuación de Schrödinger,

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

donde H es el hamiltoniano del sólido y E la energía total.

El operador hamiltoniano de un sistema de N-partículas se expresa como suma de dos términos

$$H = K + U \quad (2)$$

donde K es el operador energía cinética y U el de energía potencial del sistema.

Pero en el primer capítulo se estableció que los átomos de un sólido cristalino se encuentran en su posición de equilibrio ocupando¹ los nudos de una red cristalina que tiene periodicidad tridimensional.

Denotando por \mathbf{r}_i a los radios vectores de los electrones y \mathbf{R}_k a los radios vectores de los núcleos, respecto a un origen seleccionado de manera arbitraria en un nudo cualquiera del cristal, y m a la masa de un electrón y M_k a la del núcleo del átomo k-ésimo, se puede expresar la energía cinética por

$$K = -\left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 \right) \quad (3)$$

donde el primer término de la derecha de la igualdad representa el operador de energía cinética de los electrones y el segundo término el correspondiente a los núcleos.

En cuanto a la energía potencial del conjunto de partículas del sólido, se puede suponer compuesta por tres términos que corresponden, respectivamente, a la energía de interacción coulombiana de los electrones entre sí, de los núcleos entre sí y de los electrones con los núcleos,

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (4)$$

donde Z_k denota el número atómico del núcleo situado en \mathbf{R}_k , y las sumatorias sobre i y j se extienden a *todos* los electrones del sólido. El signo negativo del último término se debe a que

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

La función de onda Ψ solución de la ecuación de Schrödinger depende de las coordenadas de todas las partículas

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_p) \quad (5)$$

Resolver una ecuación de Schrödinger que depende de tantas variables es una tarea prácticamente inviable, de manera que se realizan nuevas aproximaciones simplificadoras.

En el capítulo cuarto ya se encontró la *aproximación adiabática* o de *Born-Oppenheimer*². Su fundamento estriba en la diferencia de tamaño entre las masas de los núcleos y de los electrones, $M_k \gg m$, y las distintas velocidades que ello conlleva para las partículas --del orden de $10^8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para electrones y de $10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para núcleos-- lo que permite suponer que, desde la perspectiva de los electrones, los núcleos permanecen en reposo. De esta manera los radios vectores \mathbf{R}_k ya no son variables sino que representan las coordenadas fijas de los nudos de la red $\mathbf{R}_{01}, \dots, \mathbf{R}_{0N}$.

Al considerar a los núcleos en reposo, se puede simplificar mucho la ecuación de Schrödinger para el sistema de electrones, ya que el término de energía cinética de los núcleos se anula y el término de energía potencial se hace constante por lo que, eligiendo el origen de energías de manera conveniente, se puede tomar como nulo.

La ecuación de Schrödinger para el sistema de electrones interaccionantes y con los núcleos fijos en una configuración determinada, se reduce entonces a los siguientes términos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{0k}|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6)$$

Ahora, tanto E_e y Ψ_e dependen sólo paramétricamente de \mathbf{R}_{0k} .

Pero esta ecuación de Schrödinger resulta aún muy compleja. La siguiente aproximación consiste en considerar los electrones de las capas internas de los átomos unidos a los núcleos, constituyendo el conjunto un ión en reposo. De esta manera, en la ecuación (6), sólo hay que considerar los electrones más externos de cada átomo, es decir, los electrones de valencia del sistema, de ahí el nombre de *aproximación de valencia*.

Aunque el número de variables de (6) se ha reducido de esta manera la ecuación sigue

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70**

Cartagena99

El no considerar estas interacciones permite separar la dependencia de Ψ_e y E_e de cada una de las variables \mathbf{r}_i , es decir, permite reducir el problema de N-cuerpos (aproximadamente 10^{23} electrones por mol), a un problema de un único electrón. En realidad, trabajar en el marco de la aproximación del electrón *independiente* no supone despreciar las complicadas interacciones electrón-electrón, sino representarlas mediante un potencial monoeléctrico, $V(\mathbf{r})$, que engloba al potencial de los iones, $U_{\text{ion}}(\mathbf{r})$, y a otro potencial, $W(\mathbf{r})$, que refleja el hecho de que el electrón siente el campo eléctrico de los otros electrones. Es decir, que el comportamiento de los N-electrones interaccionantes se puede asemejar al de un conjunto de partículas independientes, cada una sometida a un campo externo autoconsistente producido por los iones y los demás electrones.

La aproximación *monoeléctrica* de *Hartree* o de *campo autoconsistente* selecciona un potencial adecuado, de acuerdo con las consideraciones anteriores. De esta manera, el término de energía potencial de interacción de los electrones de la ecuación (6) se sustituye por una energía potencial, $\sum_{i,j} W_j(\mathbf{r}_i)$, que representa la energía de interacción del i-ésimo electrón con un campo efectivo creado por los restantes electrones, y en el que cada electrón se mueve independientemente. También se sustituye el término de interacción electrón-núcleo por un campo promedio de todos los núcleos, con el que interacciona el electrón i-ésimo. Esta energía potencial del electrón i-ésimo en el campo de todos los núcleos se denota por $U_i(\mathbf{r}_i)$.

En cuanto a la función de onda Ψ_e del hamiltoniano N-electrónico se puede tomar como producto de N funciones de onda monoeléctricas, siendo cada una de éstas únicamente función de las coordenadas de un electrón. Es decir, una función de onda adecuada a un conjunto de partículas no interaccionantes, del tipo

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \Phi_N(\mathbf{r}_N) = \prod_i \Phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (7)$$

con el índice i recorriendo los N electrones.

De manera que el hamiltoniano para el sistema de electrones, que sustituye a (6), se expresa,

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

De (8), mediante un cálculo variacional (en el que no se entra), se puede obtener el hamiltoniano del i -ésimo electrón en la forma,

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i^H(\mathbf{r}_i) \quad (9)$$

donde se ha denotado al término de repulsión coulombiana ocasionada por el resto de electrones por

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \Phi_j^* \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Phi_j \right\rangle \quad (10)$$

término hoy conocido como *potencial de Hartree* y que representa un campo electrostático promediado en el tiempo.

La solución de la ecuación (8) es un producto de funciones de onda monoeléctricas, $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$, [tal como se ha indicado anteriormente, del tipo (7)] en donde cada función satisface una ecuación de Schrödinger monoeléctrica de la forma

$$H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (11)$$

con H_i , el hamiltoniano *efectivo* monoeléctrico, dado por (9).

El conjunto de ecuaciones (11) -existe una para cada nivel monoeléctrico Φ_i ocupado- se conoce como las *ecuaciones de Hartree*.

En cuanto a la energía del sistema de electrones se expresa

$$E_e = \sum_i E_i \quad (12)$$

Y ¿cómo obtener el hamiltoniano efectivo? Para calcularlo se precisa conocer $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$, a fin de construir los valores promedios de los campos, pero $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ sólo se puede determinar si se sabe el valor del campo. El cálculo debe ser entonces *autoconsistente*, y de ahí la denominación de la aproximación.

Resolver el hamiltoniano en la aproximación del campo autoconsistente es un problema de cierta complejidad que se lleva a cabo mediante iteraciones sucesivas: se parte de un conjunto de funciones de onda Φ_i razonable, se evalúa el correspondiente potencial de Hartree. se resuelve numéricamente la ecuación (11) correspondiente a un electrón

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

7.2.1 La aproximación de Hartree-Fock

El tratamiento de Hartree (1928) deja fuera algunas interacciones muy importantes entre electrones. Por ejemplo, no considera la posibilidad de que dos electrones de espín paralelo intercambien su posición espacial. La inclusión de esta interacción, denominada de *canje* o *intercambio*, afecta a la función de onda solución de la ecuación de Schrödinger del cristal, que debe satisfacer el principio de exclusión de Pauli, por lo que debe ser una función antisimétrica.

La función de onda de la ecuación (7), considerada como solución del sistema, ya no es adecuada sino que se debe antisimetrizar de manera que, cuando dos electrones alteren su estado, la función de onda cambie de signo.

Una función de onda con esta característica es la que se expresa en forma de determinante de Slater

$$\Psi_e(u_1 \dots u_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(u_1) & \Phi_1(u_2) & \dots & \Phi_1(u_N) \\ \Phi_2(u_1) & \Phi_2(u_2) & \dots & \Phi_2(u_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_N(u_1) & \Phi_N(u_2) & \dots & \Phi_N(u_N) \end{vmatrix} \quad (13)$$

siendo N el número total de electrones y $1/\sqrt{N!}$ un factor de normalización, y donde u_i designa a las tres coordenadas espaciales más las proyecciones del espín (r_i, σ_i) . De esta forma el intercambio entre dos electrones lleva a un cambio de signo en Ψ_e .

Esta generalización conduce a las denominadas *ecuaciones de Hartree-Fock*, e introduce un término adicional en el hamiltoniano de las ecuaciones de Hartree, conocido como *término de canje*.

Una forma de expresar este término de canje es mediante el empleo de la función de densidad de canje para una partícula, que se define por

$$\rho_i^X(\mathbf{r}_i, \rho_j) = \sum_{i \neq j} \frac{\Phi_i(\mathbf{r}_i) \Phi_i^*(\mathbf{r}_i) \Phi_j(\mathbf{r}_i) \Phi_j^*(\mathbf{r}_i)}{\Phi_i(\mathbf{r}_i) \Phi_i^*(\mathbf{r}_i)} \quad (14)$$

En función de la densidad de canje, el término de canje se escribe

$$W^X(\dots) = \frac{1}{2} \int \rho_i^X(\mathbf{r}_i, \rho_j) d\mathbf{r}_i \quad (15)$$

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r})$$

se puede englobar en un único término al potencial de Hartree y al término de canje, resultando una expresión, para el *potencial de Hartree-Fock* para las interacciones electrón-electrón, tipo

$$W_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (16)$$

donde el primer término del numerador representa el potencial electrónico de repulsión coulombiana, que es el mismo para todos los estados $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$, mientras que el segundo término, que expresa el canje entre electrones, es diferente para cada estado $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$.

La teoría de Hartree-Fock constituye la formulación inicial de muchos de los métodos teóricos actuales de cálculo de la estructura electrónica en la aproximación monoeléctrica y, además, permite separar los efectos de canje de los de correlación. Pero el gran reto del problema electrónico de muchos cuerpos sigue siendo el tratamiento de las correlaciones electrónicas (basta recordar las grandes incógnitas que han surgido en la superconductividad de alta temperatura crítica). Estos son problemas complejos que requieren abandonar la aproximación del electrón independiente, y cuyo tratamiento (con técnicas de interacción de configuración, mediante funciones de Green, con el funcional densidad, etc.) requiere de un curso más avanzado.

7.3 Ecuación de Schrödinger monoeléctrica

En el apartado anterior se ha establecido que el estudio del sistema de electrones en el sólido es un problema de muchos cuerpos, pero que diversas aproximaciones permiten abordarlo como un problema monoeléctrico. El hamiltoniano del sistema de electrones se transforma en una suma de hamiltonianos monoeléctricos con un potencial efectivo compuesto de dos términos, $U(\mathbf{r})$ que representa el potencial iónico de Hartree, y $W^{HF}(\mathbf{r})$ que representa al potencial repulsivo de interacción entre electrones más el canje electrónico, ninguno de los cuales son sencillos de establecer.

Pero, con independencia de cuál sea la forma analítica del potencial efectivo monoeléctrico, si se considera que el cristal es perfecto (en tanto que los iones del cristal se

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (17)$$

para cualquier vector de traslación de la red real, \mathbf{R} .

La mera consideración de esta simetría en el potencial, impone restricciones a la forma de las funciones de onda y lleva implícitas consecuencias muy importantes sobre los niveles de energía electrónicos. La naturaleza periódica del potencial es el fundamento de la teoría de bandas, línea de aproximación muy fructífera (enmarcada en el esquema conceptual de Hartree-Fock) al problema del sistema de electrones del cristal.

Cuando en el capítulo sexto se discutió el modelo de Sommerfeld de los metales, se consideró a los electrones como libres. Es decir, al suponer al electrón sometido a un potencial constante (porque el potencial repulsivo promedio de los otros electrones cancelaba el potencial atractivo de los iones) un cambio de origen permitía prescindir del término de energía potencial en la correspondiente ecuación de Schrödinger. Esta situación, válida para explicar determinadas propiedades de los metales, se puede tomar como un caso límite en el contexto actual de electrones independientes en la aproximación de la red rígida, con cada electrón satisfaciendo una ecuación de Schrödinger monoeléctronica en el espacio real con un potencial local apropiado,

$$H\Phi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Phi = E\Phi \quad (18)$$

donde, ahora, $V(\mathbf{r})$ es un potencial local periódico con la periodicidad de la red asociada al cristal.

A los electrones del cristal que satisfacen una ecuación de Schrödinger como la (18) con la condición (17), se les denomina *electrones de Bloch*. La función de onda que les representa es independiente de la energía electrónica y adopta la forma del producto de una onda plana por una función con la periodicidad de la red, como se mostrará en el próximo apartado.

7.4 El teorema de Bloch. Función de onda de Bloch

Se considera un cristal monoatómico, con la posición de cada átomo dada desde el punto origen por $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, siendo \mathbf{a}_i los vectores base de la red asociada al cristal en el espacio real. Se supone que los electrones de conducción del cristal (los denominados

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Este potencial periódico --con la misma periodicidad de la red de Bravais-- se puede desarrollar en serie de Fourier de ondas planas, $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, pero en la que, debido a las características de su periodicidad, sólo tienen cabida los vectores de red recíproca, $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3$ (con h, k, l , enteros, \mathbf{a}^*_i los vectores base de la red recíproca). Así,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (20)$$

con los coeficientes de Fourier dados por,

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V} \int_{\text{celda}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \quad (21)$$

La función de onda para el electrón se puede desarrollar también en forma de serie de Fourier, en términos de todos los vectores \mathbf{k} que satisfagan las condiciones de contorno adecuadas al problema. La forma más sencilla del desarrollo es una combinación de ondas planas

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (22)$$

con la propiedad

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{L}_i) = \Phi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Phi(\mathbf{r}) \quad (23)$$

que refleja las condiciones de contorno de Born-Karman para un cristal cualquiera. De nuevo, \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) son los vectores base de la celda primitiva del espacio real y N_i un número entero, ligado al número de celdas del cristal, que proporciona el número total de vectores unitarios en la dirección i -ésima. De manera que $\mathbf{L}_i = N_i \mathbf{a}_i$, proporciona las dimensiones del cristal en la dirección i -ésima y $N = N_1 N_2 N_3$ es el número total de celdas primitivas en el cristal.

La condición (23) implica que los vectores de onda \mathbf{k} de la ecuación (22) no varían de manera continua sino que son de la forma

$$\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{N_i \mathbf{a}_i} m_i = \frac{m_i}{N_i} \mathbf{a}_i^* \quad (24)$$

con m_i enteros, que toman los valores $(0, 1, 2, \dots, N_i)$, y \mathbf{a}_i^* denotando a los vectores base de la red recíproca.

Sustituyendo (22) y (20) en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dada por (18) se tiene

$$\nabla^2 \psi + \psi \left[\sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} - E \right] = 0$$

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

Si en el segundo término de esta expresión, correspondiente a la energía potencial y con la sumatoria extendida a todos los \mathbf{k} y \mathbf{G} , se juega con los índices haciendo $\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$, el término se escribe

$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$$

y si se cambia la notación de los índices en la sumatoria, de $(\mathbf{k}', \mathbf{G})$ a $(\mathbf{k}, \mathbf{G}')$, el término se expresa

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

De la ecuación (25) se tiene entonces la siguiente ecuación de Schrödinger en el espacio- \mathbf{k}

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \right\} = 0 \quad (26)$$

Esta serie de ecuaciones se verifica para cualquier vector \mathbf{r} , lo que significa que la parte entre llaves, que es independiente de \mathbf{r} , debe de anularse para cada \mathbf{k} . Es decir que para cada vector de onda \mathbf{k} permitido se tiene,

$$\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (27)$$

El conjunto de ecuaciones algebraicas acopladas dado por (26) es la expresión de la ecuación de Schrödinger en el espacio de los momentos, simplificada por el hecho de que $V_{\mathbf{G}}$ sólo es distinto de cero cuando \mathbf{G} es un vector de red recíproca.

La ecuación (27) –denominada ecuación secular o ecuación central– es muy interesante, puesto que especifica los $C_{\mathbf{k}}$ que intervienen en el desarrollo (22) de la función de onda. Acopla únicamente los coeficientes $C_{\mathbf{k}}$ cuando los correspondientes \mathbf{k} difieren en un vector de red recíproca. Es decir, relaciona $C_{\mathbf{k}}$ con $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$, $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}$,..., limitando los coeficientes del desarrollo.

De manera que la función de onda electrónica tiene una sumatoria mucho más restringida que en (22), que es sobre todos los \mathbf{k} , ahora está limitada a los que difieran en un vector de red recíproca.

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (28)$$

La función de onda (28) se puede reescribir

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

es una serie de Fourier extendida a los vectores de red recíproca \mathbf{G} , por lo que tiene la periodicidad de la red de Bravais

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (30)$$

con \mathbf{R} cualquier vector de traslación de la red de Bravais del cristal.

Es decir, que la función de onda buscada, solución de la ecuación de Schrödinger monoeléctronica con el potencial periódico con la periodicidad del cristal, se puede expresar mediante una onda plana modulada, de la forma,

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

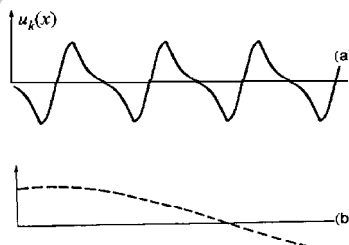
producto de una onda plana y una función de modulación $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ con la periodicidad de la red.

El resultado se conoce como el *teorema de Bloch*, y las funciones de onda (31), con la condición (30), son las *funciones de Bloch* del electrón. Muchos autores consideran este resultado como uno de los *logros más importantes* de la física del estado sólido, en tanto que establece una forma *única* para la solución del problema de los electrones en el cristal.

La parte exponencial de la función de onda de Bloch es una onda plana que describe el comportamiento global de los electrones en el cristal, mientras que la función periódica $u_{\mathbf{k}}$ describe el movimiento local de los electrones de Bloch en las proximidades del núcleo.

Por lo que respecta al subíndice \mathbf{k} , que describe a la función de onda de Bloch, se verá en el próximo apartado que se puede limitar a los valores de la primera zona de Brillouin. También se verá que el vector \mathbf{k} y la función de modulación $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pueden diferir entre los diversos estados electrónicos del mismo cristal, pero que la función de onda electrónica siempre se mantiene de la forma (31).

La figura 1(c) muestra una posible función de Bloch electrónica, composición de la función de modulación $u_{\mathbf{k}}$ de Bloch --figura 1(a)-- y de una onda plana [figura 1(b)].



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

De (30) y (31) es fácil ver que la función de onda monoeléctronica tiene la propiedad

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (32)$$

para cada \mathbf{R} de la red de Bravais.

Esta expresión, que muestra que la función de onda tiene la misma simetría *salvo* un factor de fase que el potencial del cristal, se utiliza en muchas ocasiones como forma alternativa al enunciado anterior del teorema de Bloch.

Aunque la función de onda de Bloch no es periódica en el espacio real, su cuadrado sí que lo es, $|\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$, lo que indica que la densidad de probabilidad es la misma en los puntos equivalentes de todas las celdas.

El teorema de Bloch permite establecer la función de onda del cristal resolviendo la ecuación de Schrödinger para una única celda unidad. Como se verá en el próximo apartado, esta simplificación proviene del hecho de que la función de onda en cualquier punto del cristal está automáticamente determinada una vez que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ está especificada en una celda unidad.

El teorema de Bloch es una consecuencia general de la simetría de traslación del cristal, es independiente de la *intensidad* del potencial periódico y es aplicable a *cualquier* partícula que se propague en la red (aunque la demostración se haya realizado aquí para electrones).

Otras posibles simetrías del cristal podrían añadir más información sobre la función de onda, pero siempre permaneciendo ésta como función de Bloch.

7.5 Consecuencias del teorema de Bloch

Como consecuencia directa de la periodicidad del potencial y de las características de los estados de Bloch se tienen las siguientes propiedades:

1) Periodicidad de la función de Bloch

De la expresión (28) de la función de onda de Bloch, para una misma función de modulación $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, mediante un cambio de nomenclatura en los subíndices \mathbf{k} , se sigue

$$\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

y haciendo $\mathbf{G}'' = \mathbf{G}' - \mathbf{G}$ queda

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

2) Periodicidad de la energía

La ecuación de Schrödinger para el estado \mathbf{k} se escribe

$$H\Phi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\Phi_{\mathbf{k}} \quad (34)$$

y para el estado $\mathbf{k} + \mathbf{G}$

$$H\Phi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} = E_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}\Phi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} \quad (35)$$

Si se tiene en cuenta la propiedad (33) en (35), por comparación con (34) se deduce

$$E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} \quad (36)$$

Es decir, los autovalores de la energía $E_{\mathbf{k}}$ son funciones periódicas de \mathbf{k} , el vector de onda de las funciones de Bloch.

Las ecuaciones (33) y (36) muestran que la periodicidad de traslación del potencial iónico en el *espacio real* impone una periodicidad a la función de onda y a la energía electrónica en el *espacio recíproco*.

3) Propiedades del vector \mathbf{k}

A) Las propiedades 1) y 2) permiten establecer que el vector de onda \mathbf{k} del teorema de Bloch no es unívoco (el subíndice \mathbf{k} escogido para describir a la función de onda es arbitrario, en tanto que se puede reemplazar por $\mathbf{k} - \mathbf{G}_i$, con \mathbf{G}_i un vector de red recíproca), pero que siempre se puede confinar a la primera zona de Brillouin, o a cualquier otra celda primitiva adecuada de la red recíproca.

En muchas circunstancias, resulta muy conveniente limitar los valores de \mathbf{k} a la primera zona de Brillouin. Para ello, sólo hay que tener en cuenta que si \mathbf{k}' no pertenece a la primera zona de Brillouin siempre se puede transformar en un vector \mathbf{k} de la primera zona con la ayuda de un vector de red recíproca \mathbf{G} ,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

Y, teniendo en cuenta que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$ para cualquier \mathbf{G} , si se verifica (32) para \mathbf{k}' , también se verificará para \mathbf{k} .

B) El vector de onda \mathbf{k} , que introduce el teorema de Bloch, tiene el mismo papel en el movimiento de un electrón en un potencial periódico que el que tiene el vector de onda \mathbf{k} en el

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

El momento del electrón que se mueve bajo la acción del potencial periódico de la red varía, es decir, no se conserva. Esto es fácil de probar, basta con ver que las funciones de onda, Φ_k , no son funciones propias del operador momento, puesto que cuando una magnitud física se conserva su correspondiente operador conmuta con el hamiltoniano.

Puesto que el operador impulso es $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, se tiene

$$\mathbf{p}\Phi_k = -i\hbar\nabla\left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})\right] = \hbar\mathbf{k}\Phi_k - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hbar(\mathbf{k} - i\nabla)u_k(\mathbf{r}) \quad (37)$$

y, en general, esto no es igual a una constante por Φ_k .

La razón de que \mathbf{p} y \mathbf{H} no tengan las mismas funciones propias se debe a que el hamiltoniano con el potencial periódico no posee la invariancia de traslación total del espacio libre.

No obstante, se puede definir una magnitud $\hbar\mathbf{k}$, análoga al impulso y que se conserva con el tiempo, que se denomina *pseudomomento* o *momento cristalino* del electrón (en muchos aspectos es como el momento del electrón en el caso de un potencial periódico) pero que no se debe de confundir con el verdadero momento.

4) Propiedades de la función de modulación

A) La función de modulación $u_k(\mathbf{r})$ queda especificada en una celda unidad del cristal.

Si se sustituye la función de onda (31), con \mathbf{k} fijo, en la ecuación de Schrödinger (18) se tiene

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) = E_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$$

de donde se deduce la siguiente ecuación para $u_k(\mathbf{r})$

$$H_k u_k(\mathbf{r}) = \left[\frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_k(\mathbf{r}) = E_k u_k(\mathbf{r}) \quad (38)$$

con $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$.

La resolución de esta ecuación determina E_k y $u_k(\mathbf{r})$. La función propia, $u_k(\mathbf{r})$, junto al factor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, proporciona la solución a la ecuación de Schrödinger monoeléctronica original, es decir, la función de Bloch.

Las funciones $u_k(\mathbf{r})$ son muy generales, porque sólo tienen que satisfacer la condición

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

todo el cristal está automáticamente definida una vez que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ está determinada en una celda unidad.

Esto es una enorme simplificación, el hamiltoniano original (18) se ha transformado en un *hamiltoniano efectivo* (38) cuya solución sólo hay que buscarla en una celda unidad y no en todo el cristal

B) Para cualquier valor de \mathbf{k} existen muchas funciones de onda $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ solución de la ecuación de Schrödinger (38).

La función de onda $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ también se puede escribir

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Dado que tanto $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ son periódicas, su producto también lo será. Esto significa que la función de onda satisface la condición (31) no sólo para \mathbf{k} sino también para $\mathbf{k} + \mathbf{G}$. Es decir, que se tiene un conjunto de funciones de onda, todas diferentes, pero que son soluciones de la ecuación de Bloch con el mismo \mathbf{k} .

Nótese que la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ no es igual que $u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$, y que la ecuación de Schrödinger tiene infinitas soluciones. El teorema de Bloch permite que estas soluciones se clasifiquen de acuerdo con el valor de \mathbf{k} , o bien con el valor de \mathbf{k} después de haberle añadido un vector de red recíproca.

5) Índice de banda

En ocasiones es conveniente clasificar los estados de Bloch especificando el valor de \mathbf{k} sólo en la primera zona de Brillouin. Entonces, para definir completamente el estado se precisa introducir un *índice de banda*, que está relacionado con los valores de \mathbf{G} necesarios para lograr la reducción a la primera zona.

Porque, en tanto que la función de modulación $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, solución de (38), está definida en una celda unidad del cristal, y dado que ésta tiene un volumen finito³, para un \mathbf{k} dado se espera encontrar una familia numerosa de soluciones $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Estas soluciones se identifican con el índice n , siendo n un entero⁴, y se acompañan de autovalores discretos de energía. Estos

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Si se incorpora este índice n a las funciones de Bloch, éstas se expresan,

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (39)$$

con la propiedad

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Phi_{nk}(\mathbf{r})$$

donde \mathbf{R} un vector de traslación de la red del cristal en el espacio real.

Cada solución $u_k(\mathbf{r})$ proporciona los valores de energía de una banda. La diferencia entre las funciones de onda de cada banda para un \mathbf{k} dado reside en la simetría de la función $u_k(\mathbf{r})$.

Puesto que el vector de onda \mathbf{k} sólo aparece en el hamiltoniano (38) como un parámetro, el correspondiente valor propio de energía varía de manera continua al variar \mathbf{k} . Es decir, que los niveles de energía del electrón en el potencial periódico del cristal se pueden describir en términos de una familia de funciones continuas⁵, $E_n(\mathbf{k})$.

El conjunto de valores E_{nk} , con el mismo índice n , obtenidos al variar \mathbf{k} forman una *banda* de energía. Cada banda de energía viene dada por un valor de n – el denominado índice de banda-- que denota los niveles en orden de energía creciente. Es decir, E_{1k} es el nivel de menor energía asociado a \mathbf{k} , E_{2k} es el siguiente en energía, etc.

Cada banda de energía tiene la periodicidad del espacio recíproco, es decir, $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k})$, con \mathbf{G} un vector de red recíproca.

La información contenida en el conjunto de funciones $E_n(\mathbf{k})$ proporciona la *estructura de bandas* completa del cristal.

7.6 Estructura de bandas de energía. Representaciones gráficas

En el apartado anterior se ha encontrado que el vector de onda \mathbf{k} de una función de onda dada no está unívocamente definido puesto que se puede trasladar \mathbf{k} en un vector de red recíproca, \mathbf{G} , sin alterar la periodicidad de $u_k(\mathbf{r})$. También se ha visto que el conjunto de funciones de onda y niveles de energía para dos valores de \mathbf{k} que difieran en un vector de red recíproca, \mathbf{G} , son físicamente equivalentes; y que, tanto la función de onda como los valores propios de la energía del electrón en el cristal, son funciones periódicas en \mathbf{k} .

Asimismo se ha indicado que la equivalencia física entre los estados caracterizados por \mathbf{k} y $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, siendo \mathbf{G} un vector de red recíproca, permite clasificar los estados limitando los valores

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

De manera que es posible representar $E(\mathbf{k})$ en función de \mathbf{k} de diversas maneras. La figura 2(a) ilustra la estructura de bandas de un cristal unidimensional con parámetro de red a . En este esquema \mathbf{k} toma cualquier valor consistente con las condiciones de contorno del cristal. Esta forma de representar la relación $E \sim k$, es el denominado *esquema zonal ampliado o extendido*. Las diversas bandas energéticas en el espacio- \mathbf{k} se sitúan en distintas zonas de Brillouin [figura 2(a)]. $E(\mathbf{k})$ se toma aquí como una función univaluada que crece de manera monótona al aumentar \mathbf{k} . En esta representación aparecen discontinuidades en el espectro energético, en los puntos \mathbf{k} de las fronteras entre zonas de Brillouin (para cristales monoatómicos de parámetro a , sería en $k = n\pi/a$, tal como se ha representado).

Una representación de los estados de energía en función de \mathbf{k} , en la que se haya seleccionado para cada estado de energía el valor correspondiente de \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin, se denomina una representación en el *esquema de zona reducida*. La figura 2(b) ilustra este tipo de representación.

Para realizar una representación de este tipo, cada posible estado- \mathbf{k} se traslada a la primera zona de Brillouin mediante el vector $\mathbf{G}(hkl)$ apropiado. Así, para una situación unidimensional en que la primera zona de Brillouin está limitada por $\pm \frac{\pi}{a}$, aquellos estados con

vector de onda $\mathbf{k}' \in \left[\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \right]$, en la segunda zona de Brillouin, pasarían a la primera zona con $\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{G}$, mediante el vector $G = \frac{2\pi}{a}$. Y el mismo procedimiento, con el vector de red recíproca

adecuado, se puede llevar a cabo para las sucesivas (tercera, cuarta, etc.) zonas de Brillouin

Se tiene así un conjunto de curvas en la primera zona de Brillouin, cada una separada por una zona de energía prohibida. La energía es ahora una función multivaluada de \mathbf{k} .

Por esto, cuando los \mathbf{k} se reducen a los de la primera zona de Brillouin, para definir un estado de manera completa se necesita el índice de banda. Este está relacionado con el vector \mathbf{G} necesario para alcanzar la reducción de los \mathbf{k} a la primera banda.

Los valores de energía correspondientes a los \mathbf{k} de la n -ésima zona de Brillouin constituyen la denominada n -ésima banda de energía.

En el esquema zonal reducido, cada función $E_n(\mathbf{k})$ periódica (cada banda de energía) es

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

contiene N estados electrónicos (cada estado acepta dos valores de espín). Este resultado será muy útil cuando se desarrolle la noción de ocupación de las bandas y la clasificación de los materiales.

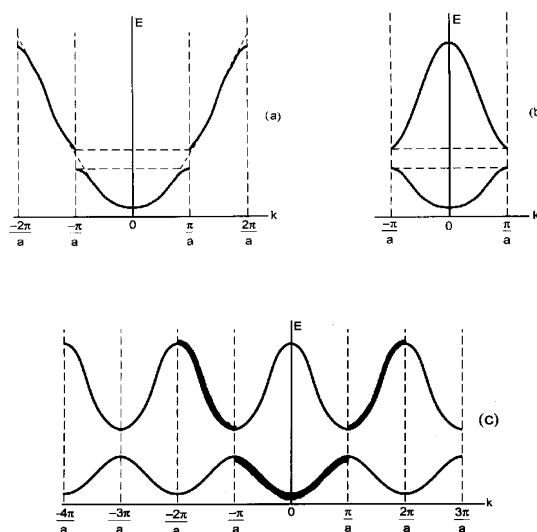


Figura 2. (a) Relación $E-k$ en el esquema zonal ampliado para un sólido unidimensional (electrón libre, línea punteada; trazos continuos, electrones sometidos a un potencial periódico). (b) El mismo espectro de energías en el esquema zonal reducido. (c) El esquema zonal periódico mostrando las dos primeras bandas de energía.

Existe una tercera forma de representar la estructura de bandas, que se ilustra en la figura 2 (c). En este caso, la representación se ha realizado permitiendo para cada banda que k varíe en todo el espacio- k . Aunque esto es repetitivo, puesto que el conjunto de todos los niveles de energía se puede describir con los k de una celda primitiva, permite prescindir del índice de banda. Se obtiene así una representación $E - k$ en la que aparecen los valores de k de las diversas zonas de Brillouin y las energías de todas las bandas. Esta representación se denomina *esquema zonal periódico* o *repetido*. En este esquema se ve claramente que la energía de una banda es una función periódica, $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, que proporciona los valores para todo el espacio- k como una mera repetición de los valores de la primera zona. (Nótese que en esta figura, algunas secciones de cada banda y en distintas zonas de Brillouin, se muestran en trazo más grueso. Esto se ha hecho para una mejor comparación con los otros esquemas gráficos).

La figura 3(a) muestra, en el esquema zona reducida, las bandas de energía de un metal (poliatómico) para una dirección específica de k . Una representación más completa de la

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

como origen, pero muestra de manera simultánea la forma de las bandas en diversas direcciones⁶ correspondientes a Γ K, Γ L, Γ W y Γ X. La figura también muestra el poliedro correspondiente a la primera zona de Brillouin del cristal. La figura 3(c) corresponde al arseniuro de galio, un semiconductor.

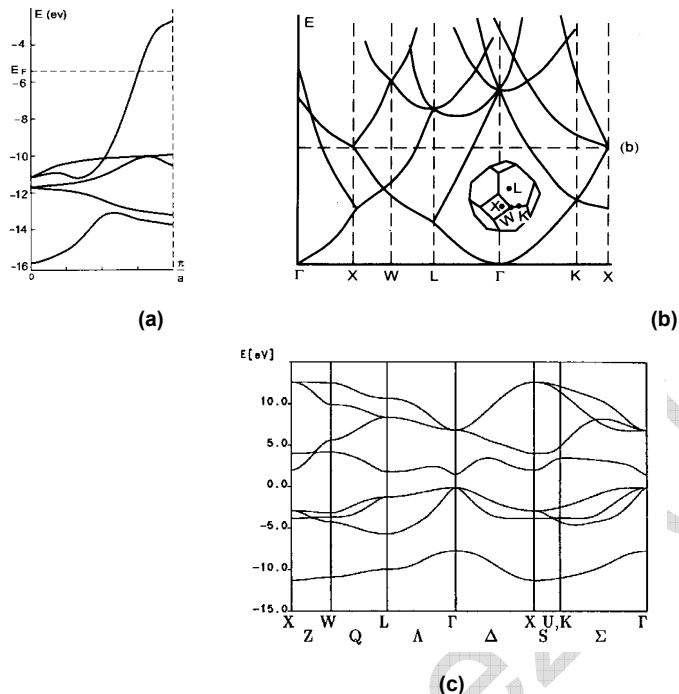


Figura 3. (a) Bandas de energía para el cobre policristalino en el esquema zona reducida. El vector de propagación es en la dirección [100]. (b) Bandas de energía de un material c.c.c. Las energías se han representado en la primera zona de Brillouin, a lo largo de las direcciones que unen los puntos Γ ($k = 0$), K, L, W y X. (c) Bandas de energía electrónicas del AsGa a lo largo de diversas direcciones de simetría.

Puede suceder que las diversas bandas de energía para una dirección de \mathbf{k} dada se encuentren separadas por intervalos de energía de hasta varios eV, dando lugar a *bandas prohibidas* de energía electrónica en el espectro. Esto se observa con claridad entre las bandas 1 y 2 del arseniuro de galio [figura 3(c)]. Pero no siempre tiene que existir una banda prohibida entre dos bandas adyacentes. Por ejemplo, si el mínimo de energía de una banda dada es inferior al máximo de energía de la banda inmediatamente inferior a ella, no existirá banda prohibida. Así ocurre entre las bandas 3 y 4 de la figura 3(a).

La elección del tipo de esquema de bandas más conveniente depende de la forma de la superficie de Fermi, en particular de si ésta se extiende a zonas de Brillouin distinta de la

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

7.7 Origen de la banda prohibida

En el apartado anterior se ha indicado la existencia de discontinuidades en la energía en las fronteras de las zonas de Brillouin, lo que supone en muchos casos que ciertos rangos de energía no se corresponden con ningún estado, es decir, que existen bandas prohibidas de energía para los electrones.

Pero, ¿cual es la razón física de estas discontinuidades y de las bandas prohibidas de energía que aparecen al considerar al electrón en un potencial periódico? Por sencillez, se realiza un razonamiento semicuantitativo en un sólido unidimensional de constante de red a y en la aproximación denominada de *red vacía*, que representa el hipotético caso de un cristal en el que el potencial periódico es tan pequeño que prácticamente es nulo. Se mostrará que cuando un electrón de este cristal tiene un vector de onda que pertenece a la frontera de una zona de Brillouin, la onda que lleva asociada no se puede propagar en el cristal (se podría decir que se queda atrapada). Como consecuencia, el valor de la energía correspondiente a este vector de onda es un valor prohibido para los electrones del cristal. De manera que las bandas de energía prohibida vienen determinadas por la simetría de traslación de la red asociada al cristal.

El hecho de que el electrón con esa energía se vea atrapado por la periodicidad del cristal se puede explicar semicuantitativamente ayudándose de la condición de Laue para la difracción, que para una onda de vector \mathbf{k} se expresa (capítulo segundo) por

$$(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 = k^2$$

y que, en un cristal unidimensional, se reduce a

$$k = \pm \frac{G}{2} = \pm n \frac{\pi}{a} \quad \text{con } n \text{ un número entero.} \quad (40)$$

Puesto que el número de onda se puede expresar por, $k = 2\pi/\lambda$, la condición de Laue resulta,

$$n\lambda = 2a$$

Esta expresión coincide con la de la ley de Bragg para el caso de una onda que incide con un ángulo de $\pi/2$ sobre los átomos de un cristal unidimensional, onda que se ve reflejada. De aquí que se diga (en un sentido amplio y que genera diversidad de opiniones) que los electrones con vector de onda perteneciente a la frontera de la zona de Brillouin se comportan

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

$k' = -\frac{\pi}{a}$, puesto que se puede tomar $\mathbf{G} = -\frac{2\pi}{a}$ y satisfacer así las condiciones de Laue,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \text{ y } |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|.$$

De manera que las funciones de onda con estos valores especiales de k --valores en las fronteras de la zona de Brillouin, en esta caso particular dados por (40)-- ya no son ondas progresivas sino ondas estacionarias que se pueden suponer como composición a partes iguales de ondas que viajan en sentidos opuestos. Estas ondas estacionarias se pueden representar a partir de dos ondas progresivas, $\Phi(k)$ y $\Phi(-k)$, que interfieren de dos maneras posibles, en la forma

$$\Phi(+) = u(x)[\exp(i\pi x/a) + \exp(-i\pi x/a)] = 2u(x) \cos(\pi x/a) \quad (41)$$

$$\Phi(-) = u(x)[\exp(i\pi x/a) - \exp(-i\pi x/a)] = 2u(x) \text{sen}(\pi x/a) \quad (42)$$

La expresión de la primera onda no varía si se cambia $+x$ por $-x$, pero la de la segunda onda cambia de signo. Ambas representan la misma densidad de carga eléctrica, $-e|\Phi|^2$, pero concentran electrones en regiones diferentes y tienen, por tanto, valores distintos de la energía potencial (figura 4). Así para $\Phi(+)$ se tiene

$$\rho_+ = |\Phi(+)|^2 \sim \cos^2(\pi x/a) \quad (43)$$

lo que significa que la densidad es máxima (equivalentemente, que acumula densidad de carga electrónica) en $x = 0, a, 2a, \dots$, es decir, en las posiciones de los iones del cristal.

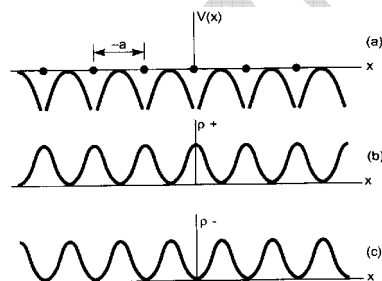


Figura 4. (a) Posición de los iones en una red unidimensional de constante a , y forma de la energía potencial $V(x)$. (b) y (c) Densidad de probabilidad de ρ_+ y ρ_- , respectivamente, para la onda estacionaria producida por reflexión de Bragg en $k = \pm \pi/a$.

La otra onda estacionaria, $\Phi(-)$, tiene una densidad de probabilidad

$$\rho_- = |\Phi(-)|^2 \sim \text{sen}^2(\pi x/a) \quad (44)$$

que se puede interpretar como que acumula la carga electrónica en los puntos medios del

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

energía correspondiente a la onda $\Phi(+)$ es *inferior* a la de la onda progresiva y que la energía de la onda $\Phi(-)$ es *superior* a la de esta última. Es decir, que entre las energías correspondientes a los estados con $\Phi(-)$ y $\Phi(+)$ existe una banda de energía prohibida. Cuando en un próximo apartado se trate el modelo de electrones cuasilibres, se verá que el valor de estas bandas se puede cuantificar en este modelo, tomando un valor de $2|V_G|$ siendo V_G la correspondiente componente de Fourier del potencial periódico.

7.8 Superficie de Fermi. Clasificación de los sólidos en función de la ocupación de las bandas: metales, aislantes, semiconductores.

El estado fundamental de N electrones de Bloch se construye de forma análoga al estado fundamental de N electrones libres, ocupando los niveles monoeléctricos definidos por \mathbf{k} y n con energía $E_{n\mathbf{k}}$, pero cuya expresión ya no tiene la forma sencilla del modelo de electrones libres. Cada banda de energía tiene un número dado de estados (en el cristal monoatómico, tantos como celdas primitivas tiene el cristal) y cada uno de estos estados, representado por el vector \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin, acomoda dos electrones. Los electrones se distribuyen ocupando primero los niveles de menor energía, que se corresponden con los valores de \mathbf{k} más pequeños, así hasta que el número de niveles ocupados coincida con la mitad del número de electrones (cada nivel acepta dos electrones). Cuando se han acomodado de esta manera todos los electrones se pueden encontrar varias situaciones:

a) Un cierto número de bandas están completamente ocupadas y las restantes vacías. La diferencia de energía, entre el nivel ocupado de mayor energía de la última banda llena y el nivel de menor energía desocupado de la siguiente banda, define la banda prohibida de energía.

b) Un cierto número de bandas están parcialmente ocupadas. La energía del nivel ocupado más alto, a $T = 0$ K, es la energía de Fermi, E_F , que claramente esta en el rango de energía de una o varias de estas bandas.

La superficie de Fermi para electrones de Bloch de un metal se define como el lugar geométrico de los valores de \mathbf{k} para los que $E(\mathbf{k}) = E_F$. Mientras que para electrones libres esta superficie es una esfera, para los electrones de Bloch existen distorsiones más o menos acusadas de esta forma esférica, debido a las discontinuidades de $E(\mathbf{k})$.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

La contribución a la superficie de Fermi de cada banda parcialmente llena se la nombra como *rama* de la superficie de Fermi. La rama de la banda n-ésima de la superficie de Fermi, es la superficie del espacio-**k** determinada por

$$E_n(\mathbf{k}) = E_F \quad (45)$$

La ecuación (45) se puede resolver de manera gráfica representando E en función de \mathbf{k} para cada rama, en diversas direcciones, en la primera zona de Brillouin. La intersección de las curvas con la línea $E = E_F$ proporciona los puntos de la superficie de Fermi, y así se puede dibujar ésta. La superficie de Fermi para electrones de Bloch es una superficie de energía constante (un conjunto de superficies de energía constante) en el espacio-**k** que, en general, no es continua ni sencilla y cuya forma viene determinada por el potencial del cristal.

Metales, aislantes, semiconductores

Si una banda queda parcialmente ocupada, existe una rama de la superficie de Fermi y el material tiene propiedades metálicas. La presencia de un campo eléctrico exterior acelera a los electrones de los niveles ocupados de mayor energía que pasan entonces a ocupar niveles de energía superiores de la misma banda que antes estaban vacantes [figura 6, gráfica(a) izquierda]. La corriente puede así circular.

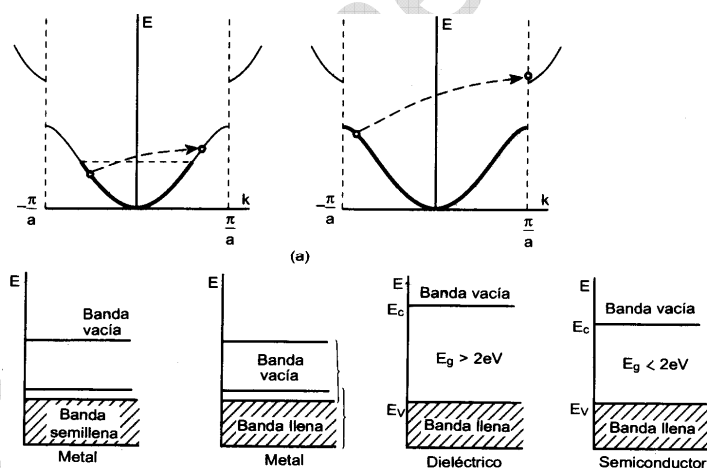


Figura 6. (a) Los estados ocupados están por debajo de la línea E_F . El movimiento de los electrones, como se indica, permite el paso de la corriente. Si la banda inferior estuviese totalmente llena, el electrón debería saltar a los estados de la siguiente banda, lo que no siempre es factible. En la parte inferior de la figura se muestra de manera esquemática la ocupación de las bandas por los electrones en el caso de un metal, sin y con un aislante de bandas, un dieléctrico y un semiconductor.

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

entre bandas y se tiene un estado fundamental en el que varias bandas aparecen semiocupadas.

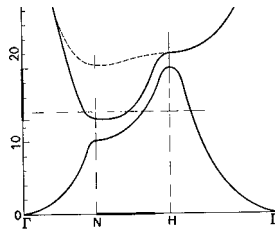


Figura 7. Ilustración de un posible solapamiento de bandas.

Por *superposición* o *solapamiento* se entiende el hecho de que parte de los estados de una banda con un cierto índice tengan una energía menor que algunos estados de otra banda de índice inferior. De manera que, aunque existan suficientes electrones como para llenar la banda de índice inferior, esto no sucederá porque algunos electrones se moverán a los estados de menor energía de la banda de índice superior. La figura 7 muestra dos bandas superpuestas de un metal. Los estados de la primera banda, próximos al punto H, estarán desocupados mientras que los estados de la segunda banda, en las proximidades de N, estarán ocupados. Es decir, que existe solapamiento en un cierto rango de energías.

El solapamiento de bandas ocurre en el magnesio y metales divalentes similares de la segunda columna del sistema periódico. En estos metales los electrones deberían ocupar la totalidad de la banda 3s pero, superpuesta a esta banda, se encuentra la 3p que esta vacante. En presencia de un campo eléctrico los electrones de la banda 3s empiezan a pasar a la 3p con algunos niveles de energía inferiores al máximo de la banda 3s. También se da esta situación de solapamiento en el caso de los metales de transición, como el wolframio, hierro, rodio, etc., que tienen una capa *d* que puede acomodar hasta diez electrones, pero que tienen bandas parcialmente llenas. Las bandas de este tipo son más estrechas que las bandas de conducción de los electrones libres pero la densidad de estados es mucho más elevada que en las bandas *s* o *p*. (Este efecto se aprecia en el calor específico que, para los metales de transición, tiene un valor mucho más elevado que para los metales simples).

Pero si se da la situación de que entre una banda totalmente ocupada y la banda inmediatamente superior que está vacía existe un intervalo de energías no permitidas, el

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

ocupada pueden adquirir energía suficiente para saltar a la banda inmediata superior que se encuentra vacía [figura 6, gráfica (a) derecha]. El material puede conducir bajo la acción de un campo eléctrico pero los valores de la conductividad serán inferiores a los de cualquier metal. A temperaturas muy bajas, la energía térmica no es suficiente para ocasionar el salto y el material se vuelve aislante.

Si el tamaño de la banda de energía prohibida es bastante superior a $k_B T$ (con $T \approx T_{amb}$), es decir, del orden de 2eV o superior, se está en presencia de un dieléctrico. Un campo eléctrico ordinario no puede crear corriente porque los electrones así excitados no tienen energía suficiente para sobrepasar esa zanja de energía.

En la Tabla I se indican los valores de la banda de energía prohibida de algunos sólidos interesantes.

TABLA I
VALOR DE LA BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA PARA DIVERSOS AISLANTES Y SEMICONDUCTORES

Cristal	$E_g(eV)$		Cristal	$E_g(eV)$	
	(4 K)	(300 K)		(4 K)	(300 K)
Diamante	5,6	5,5	Silicio	1,16	1,11
BN	---	4,6	Germanio	0,74	0,66
Al ₂ O ₃	---	7,0	GaAs	1,52	1,43
TiO ₂	3,03	---	InSb	0,23	0,17
ZnO	3,43	3,2	Estaño gris	---	0,1

MODELOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS

Al inicio de este capítulo se ha indicado cómo la aproximación monoeléctrica simplifica en gran medida el tratamiento del problema de los electrones del sólido, al permitir expresar el hamiltoniano del conjunto de electrones como suma de hamiltonianos monoeléctricos efectivos. El punto crucial de estos hamiltonianos efectivos es el potencial promedio –el potencial del cristal– en el que se mueven los electrones, potencial no siempre bien conocido pero invariante con respecto a las propiedades de simetría del cristal. En los apartados precedentes se ha discutido de manera cualitativa el comportamiento de un electrón en un potencial periódico. En los apartados que siguen, se explican algunos modelos que, utilizando formas analíticas sencillas para el potencial del cristal, proporcionan una función de

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

7.10 Modelo de Kronig-Penney

Este es un modelo unidimensional singular que permite deducir con relativa facilidad la relación $E \sim k$ generada por un potencial bien definido, y que ilustra algunas de las propiedades de la función energía que se han encontrado anteriormente en el estudio realizado con un potencial periódico genérico.

El potencial unidimensional de pozo cuadrado, introducido por R. Kronig y W. Penney, en 1931, se muestra en la figura 9.

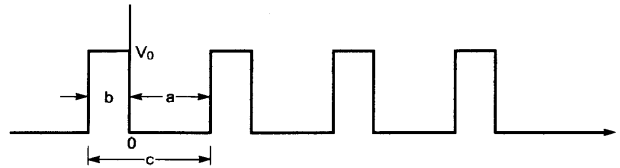


Figura 9. Potencial periódico de pozo cuadrado de tipo Kronig-Penney.

Esta es constituido por una secuencia periódica infinita de pozos, que reflejan que el periodo de la red cristalina es $c = a + b$. En consecuencia, la energía potencial se puede expresar por,

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & nc < x < nc + a \\ V(x) &= V_0 & nc + a < x < (n + 1)c \end{aligned} \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

La ecuación de Schrödinger unidimensional monoeléctrica independiente del tiempo, que se

escribe

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + V(x)\Phi = E\Phi \quad (48.a)$$

adopta las siguientes formas en cada región de potencial,

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \alpha^2\Phi = 0 \quad (48.b)$$

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \beta^2\Phi = 0 \quad (48.c)$$

siendo

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (49)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (50)$$

Se busca una solución para la ecuación de Schrödinger unidimensional en forma de onda de

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u = 0 \quad \text{con } 0 < x < a \quad (53)$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (\beta^2 + k^2)u = 0 \quad \text{con } a < x < a + b \quad (54)$$

Las soluciones de (53) y (54) son de la forma,

$$u_1 = A \cdot \exp [i(\alpha - k)x] + B \cdot \exp[-i(\alpha + k)x] \quad \text{con } 0 < x < c \quad (55)$$

$$u_2 = C \cdot \exp[(\beta - ik)x] + D \cdot \exp[-(\beta + ik)x] \quad \text{con } a < x < a + b \quad (56)$$

Utilizando las condiciones de continuidad de $\Phi(x)$, y de su primera derivada $d\Phi(x)/dx$, se obtiene un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas. Anulando el determinante del sistema se llega a la ecuación,

$$\cos k(a + b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta b \cdot \sin \alpha a - \cosh \beta b \cdot \cos \alpha a = 0 \quad (57)$$

Esta expresión es la relación de dispersión $E \sim k$. Su solución es compleja, por lo que Kronig y Penney encontraron conveniente hacer una hipótesis simplificadora sobre el potencial.

Si las barreras de los pozos son muy altas ($V_0 \rightarrow \infty$) y estrechas ($b \rightarrow 0$) pero se mantiene $V_0 b$ finito, se tendrá $\beta^2 b$ finito pero $\beta b \rightarrow 0$. A la vez, si $b \rightarrow 0$, $\cosh(\beta b) \rightarrow 1$ y $\sinh(\beta b) \rightarrow \beta b$, de modo que (57) se puede reducir a

$$\frac{(\beta^2 - \alpha^2)\beta b \sin \alpha a}{2\alpha\beta} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (58)$$

pero, puesto que $V_0 \gg E$, se tiene

$$\frac{\beta^2 ab}{2} \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$$

y haciendo

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\beta^2 ab}{2} = P$$

finalmente resulta

$$\frac{P \sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (59)$$

Esta ecuación trascendente es la nueva relación de dispersión $E \sim k$ [puesto que α depende

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

Por otra parte, dado que el valor de $\cos \alpha a$ oscila entre ± 1 , sólo habrá soluciones de (59) en determinados rangos de α . El tamaño de estos intervalos depende del valor de P (que es una medida del tamaño de la barrera de potencial), cuanto menor (mayor) sea P más anchos (estrechos) resultaran los intervalos permitidos.

Los valores mínimos y máximos de los rangos permitidos de αa , surgen de la condición $\cos ka = \pm 1$, lo que resulta en $k = n\frac{\pi}{a}$, con $(n = \pm 1, \pm 2, \dots)$, valores que coinciden con los bordes de las zonas de Brillouin.

En la figura 10(a) se ha representado la ecuación (59), el caso particular en que $P = 3\pi/2$. Dado que la energía del electrón en el cristal no puede tomar ciertos rangos de valores (aquellos para los que $|\cos ka| > 1$), está claro que existen bandas de energía prohibida en el cristal. Esto se observa con mayor claridad en la representación de la relación de dispersión de la figura 10(b).

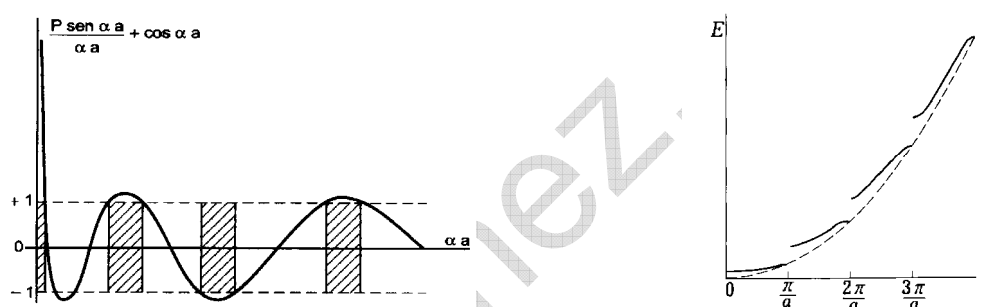


Figura 10. Modelo de Kronig-Penney. (a) Dependencia de $(P \sin \alpha a / \alpha a + \cos \alpha a)$ con αa . Las regiones permitidas de esta función son las limitadas por las rectas $+1$ y -1 paralelas al eje-x. Los intervalos de valores prohibidos se han sombreado. (b) La relación de dispersión $E-k$ obtenida con el modelo de Kronig-Penney. Se incluye para comparación la relación de dispersión para electrones libres (línea discontinua).

Para el caso en que $P \rightarrow 0$, el resultado obtenido coincide con la aproximación del electrón libre. En el otro extremo de valores, cuando $P \rightarrow \infty$, el electrón se encuentra confinado a un pozo infinito y, en consecuencia, esta muy fuertemente ligado. Las bandas de energía se hacen extremadamente estrechas convirtiéndose en niveles discretos de energía, que aparecen a energías para las que $\alpha(E)a = n\pi$, con $n = 1, 2, \dots$. Ayudándose de (49) se encuentra para los niveles de energía, $E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$, que coinciden, como era previsible,

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Este modelo, con las adaptaciones necesarias, se utiliza con relativa frecuencia en el estudio preeliminar de las estructuras de dimensionalidad reducida, tipo heteroestructuras⁷ semiconductoras, en las que están basadas muchos dispositivos micro- y opto-electrónicos (láseres, CCD, etc.).

7.11 Aproximación de electrones cuasilibres

El modelo unidimensional de Kronig-Penney, analizado en el apartado anterior, representa una situación idealizada en la que las funciones de onda electrónicas del sólido se pueden expresar de manera sencilla, y el cálculo de las bandas de energía se puede hacer con relativa facilidad. Una situación más general, y también sencilla de abordar, se da cuando las energías electrónicas de interés tienen un valor muy superior a los máximos de la función potencial, es decir, cuando el potencial periódico a que se ven sometidos los electrones es pequeño (débil). Sería una situación en la que los electrones de valencia sienten un potencial fuertemente apantallado por los electrones más cercanos a los núcleos atómicos, e incluso apantallado por otros electrones de conducción. En estas circunstancias, el potencial se puede considerar como una perturbación con respecto al caso de electrones libres, y el electrón se dice que es cuasilibre (esta aproximación fue introducida por R. Peierls en 1930).

El análisis del *modelo de electrones cuasilibres* es muy instructivo porque permite profundizar con facilidad en la estructura que impone un potencial periódico a los niveles de energía electrónicos. Además, muestra con claridad la existencia de bandas de energía y permite cuantificar su tamaño. Este modelo se puede aplicar al estudio de los elementos metálicos, tipo Li, Be, Sc, Ti, --denominados en ocasiones metales de electrones cuasilibres--, cuyos electrones más externos, *s* o *p*, en cierta manera se pueden considerar como superpuestos a una configuración de tipo gas noble. Esta "libertad" de los electrones se refleja en bandas de conducción con propiedades similares a las del modelo del electrón libre. También es una aproximación válida, en ciertas situaciones, para algunos semiconductores.

Se supone que el potencial periódico actúa ahora como una perturbación sobre el sistema de electrones libres. Mediante la teoría de perturbaciones, si se conoce la solución de un problema para un conjunto particular de parámetros (como puede ser el hamiltoniano), y se altera ligeramente alguno de ellos, es posible expresar la solución de este nuevo problema de

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

más natural es buscar soluciones en términos de potencias del potencial. Un potencial muy pequeño se puede definir por

$$V_G = V_0 + \Delta V_G \quad (60.a)$$

con Δ un pequeño parámetro adimensional, y V_0 el potencial del problema inicial.

De acuerdo con la teoría de perturbaciones, la función de onda y la energía del sistema perturbado se representan por

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = \Phi_k^0(\mathbf{r}) + \Delta\Phi_k^1(\mathbf{r}) + \dots \quad (60.b)$$

$$E = E^0 + \Delta E^1 + \dots \quad (60.c)$$

con Φ^0 , E^0 , correspondiendo al estado no perturbado.

Un único estado electrónico

Se considera primero la aproximación de orden cero, en donde se supone que el potencial es nulo y que sólo existe un estado electrónico con esa energía $E^{(0)}$ en ese punto del espacio- \mathbf{k} , estado que, por conveniencia, se denota por $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$.

De acuerdo con (28), la función de onda de Bloch con vector de onda \mathbf{k} , para un potencial periódico se puede expresar por

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}] \quad (61)$$

donde los coeficientes $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ verifican la ecuación de Schrödinger en el espacio- \mathbf{k}

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2 \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \quad (62)$$

[análoga a la (27)], estando la sumatoria extendida a todos los vectores de red recíproca \mathbf{G}' . Para \mathbf{k} fijo hay una ecuación para cada \mathbf{G} .

En el caso particular que se está ahora considerando, esta expresión se puede escribir

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2 \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \quad (63)$$

Pero $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}} = V_0$ y si se escoge el origen adecuado se puede hacer nulo. Por otra parte, los restantes coeficientes $V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}$ no existen (son todos cero). Así que (63) resulta

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

o bien
$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 = E \quad (64)$$

Pero esta última ecuación define la energía electrónica del estado en consideración de manera que sólo para un valor dado de \mathbf{G}_1 se tiene

$$E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^0 = E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}_1|^2 \quad (65)$$

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} = 1$$

mientras que para los restantes vectores de red recíproca los correspondientes coeficientes son nulos,

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0$$

Se tiene entonces la solución

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}_1)\mathbf{r}}$$

Es decir, que se tiene el resultado del electrón libre (como era de esperar), pero el procedimiento ha añadido que la función de onda Φ es periódica en el espacio- \mathbf{k} y, además, que sólo hay que considerar estados cuyos \mathbf{k} difieran en un vector de red recíproca.

Por otra parte, también se tiene que cuando $V_{\mathbf{G}} \rightarrow 0$ los coeficientes $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}$ se anulan para $\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}$, lo que permite concluir que, cuando V es finito pero pequeño, el término de la sumatoria de (62) introduce correcciones en la energía que son sólo de segundo orden en el potencial. (Nótese que lo que se ha hecho en este subapartado es expresar la función de onda del electrón libre en forma de función de Bloch).

Pero este desarrollo falla si hay más de un estado con la misma energía (como ocurre si \mathbf{k} está próximo a la frontera de la zona de Brillouin) porque entonces existe otro vector de red recíproca \mathbf{G}_m tal que $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^0 = E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}^0$, por lo que los coeficientes $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m} = 0$ ya no serán nulos, como se había supuesto anteriormente. De manera que hay que corregir el procedimiento para poder incorporar esta nueva posibilidad.

Varios estados degenerados

Se considera en primer lugar una situación en la que dos estados de electrones libres, $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^0$ y $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^0$ ($\mathbf{G}_1 \neq \mathbf{G}_2$), están alejados entre sí. Y se introduce un pequeño potencial periódico,

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

Por otro lado, si se escribe la ecuación (62) para $G' \neq G_1$, se tiene

$$(E - E_{k-G'}^0) C_{k-G'} = V_{G_1-G'} C_{k-G_1} + \sum_{G \neq G_1} V_{G-G'} C_{k-G} \quad (66)$$

de donde

$$C_{k-G'} = \frac{V_{G_1-G'} C_{k-G_1}}{E - E_{k-G'}^0} + \sum_{G \neq G_1} \frac{V_{G-G'} C_{k-G}}{E - E_{k-G'}^0} \quad (67)$$

Se supone ahora que la energía de los estados en consideración no es muy diferente y, puesto que el potencial es débil, se sabe que los coeficientes del desarrollo de V son menores que esta diferencia de energía,

$$V_{G-G'} \ll |E_{k-G_1}^0 - E_{k-G'}^0|$$

Por otro lado, se espera que los coeficientes C_{k-G_m} para $G \neq G_1$ tengan un valor pequeño. De manera que el último término de (67) será un término pequeño, por lo que no se considera. Así que, en primer orden, y para $G' \neq G_1$, se tiene de (67)

$$C_{k-G'} = \frac{V_{G_1-G'} C_{k-G_1}}{E - E_{k-G'}^0} \approx \frac{V_{G_1-G'} C_{k-G_1}}{E_{k-G_1}^0 - E_{k-G'}^0} \quad (68)$$

El último término de esta expresión se ha escrito reemplazando E por $E_{k-G_1}^0$, lo que no supone un gran error frente al numerador. Si en la ecuación (65.b) se sustituye el coeficiente C_{k-G} por su expresión (68) se tiene

$$(E - E_{k-G'}^0) C_{k-G_1} = \sum_{G \neq G_1} \frac{V_{G-G_1} V_{G_1-G}}{E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0} C_{k-G_1}$$

de donde

$$E = E_{k-G_1}^0 + \sum_{G \neq G_1} \frac{|V_{G-G_1}|^2}{E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0} \quad (69)$$

El primer término de la derecha de la igualdad es el valor para electrones libres y el segundo muestra el efecto del potencial periódico débil, que sólo ocasiona correcciones de segundo orden en el potencial y que, cuando V es pequeño, son correcciones también pequeñas.

De (69) también se puede observar que, si E_{k-G} es mayor (menor) que E_{k-G_1} , la contribución del potencial será negativa (positiva).

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

de la zona de Brillouin. (Se verá que es precisamente en estos puntos del espacio recíproco donde el potencial periódico se hace sentir más).

Para solventar la dificultad del modelo es necesario utilizar teoría de perturbaciones para estados degenerados con energías lo suficientemente próximas como para interactuar fuertemente cuando se los perturba, un tratamiento algo engorroso.

Se puede realizar una aproximación al tratamiento riguroso que permite obtener una solución aproximada. Es la denominada aproximación de dos ondas y supone asumir que la función de onda de Bloch es una combinación lineal de dos⁸ funciones de onda no perturbadas cada una asociada a un conjunto de planos representados por el vector de red recíproca \mathbf{G}_1 , es decir, dos ondas planas, con vector de onda que se toman como $(\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1)$ y $(\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_2)$, y cuya diferencia de energía es inferior al valor del potencial.

Utilizando la notación $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_i|^2$ en lugar de $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i}^0$, la expresión (62) proporciona las dos ecuaciones acopladas siguientes,

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1|^2 \right) C_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1} = V_{\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1} C_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_2}$$

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_2|^2 \right) C_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_2} = V_{\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2} C_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1}$$

Haciendo un cambio de notación, para simplificar las ecuaciones,

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1 \\ \mathbf{G} &= \mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1 \end{aligned} \tag{70}$$

se tiene,

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2 \right) C_{\mathbf{k}} = V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \tag{71.a}$$

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = V_{-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} \tag{71.b}$$

Anulando el determinante asociado,

$$\begin{vmatrix} E - \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2 & V_{\mathbf{G}} \\ V_{-\mathbf{G}} & E - \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 \end{vmatrix} = 0$$

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

Como $V(\mathbf{r})$ es real, se verifica $V_{-\mathbf{G}} = V_{\mathbf{G}}^*$, y se obtienen las soluciones

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) \pm \left[\left(\frac{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2} \right)^2 + |V_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2} \quad (72)$$

donde

$$E_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (73.a)$$

$$E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2}{2m} \quad (73.b)$$

En el caso en que $E_{\mathbf{k}}^0 \approx E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$ las soluciones de (72) son particularmente sencillas,

$$E_{\pm} = E_{0,\mathbf{k}} \pm |V_{\mathbf{G}}| \quad (74)$$

Se tienen dos valores de energía que muestran un desplazamiento simétrico con respecto al valor del electrón libre. Es decir, aparecen dos niveles de energía que reemplazan a los estados sin perturbar, que antes eran degenerados y que la perturbación ha mezclado. Consecuencia inmediata es la aparición de una discontinuidad en la energía, en la frontera de la zona de Brillouin, puesto que un nivel tiene una energía incrementada en $|V_{\mathbf{G}}|$ (con respecto a la energía de un electrón libre) y el otro disminuida en la misma cantidad.

Es decir, existe una zona de energías prohibidas, cuyo tamaño depende de la componente de Fourier del potencial periódico especificada por \mathbf{G} , siendo su valor

$$\Delta E = E_{+} - E_{-} = 2|V_{\mathbf{G}}| \quad (75)$$

De manera que la consideración del débil potencial periódico ha conducido a dos soluciones separadas por un intervalo de energía, es decir, ha ocasionado una banda prohibida de energía en la estructura de bandas, en los puntos de la frontera de la zona de Brillouin.

Para los valores de \mathbf{k} alejados de la frontera de Brillouin la alteración de la energía con respecto al valor de electrones libres es bastante pequeña y la relación E-k sigue mostrando un comportamiento parabólico.

Tal y como se había adelantado, el débil potencial periódico deja sentir su efecto con mayor intensidad en los estados próximos a la frontera de la primera zona de Brillouin

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

experimentalmente). Se observa que cuando k tiene un valor cercano al borde de la zona de Brillouin la relación E-k se desvía del valor del electrón libre. Cuando k cruza una zona, la energía cambia de manera continua sólo si se permanece en la misma rama de energía. A diferencia del caso del electrón libre, para poder pasar a otra rama se hace necesario un cambio discontinuo de la energía que, en este modelo, tiene de valor $2|V_G|$. Esta banda de energía prohibida, que se abre en las fronteras de la zona de Brillouin, tiene importancia fundamental en las propiedades de transporte.

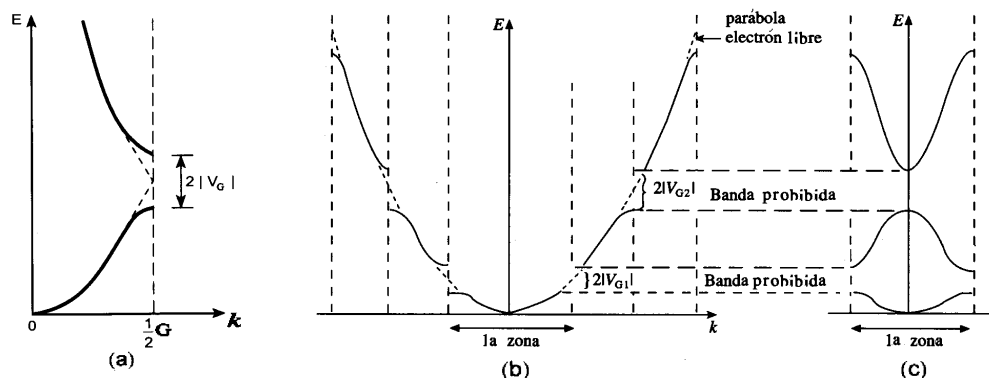


Figura 11. Bandas de energía en el modelo de electrones cuasilibres.

Resolver el problema de los electrones en el potencial periódico del cristal supone, además de proporcionar la energía de los estados, determinar también la función de onda.

Limitándose a los estados de la frontera de la zona de Brillouin, en donde se verifica (74), de la ecuación (71.a) se deduce

$$C_{k_1} = \pm \frac{V_G}{|V_G|} C_{k_1-G} \quad (76)$$

siendo despreciables los restantes coeficientes.

De manera que de (61) y teniendo en cuenta (76), la función de onda de Bloch para electrones cuasilibres en el cristal se expresa

$$\begin{aligned} \Phi_{k_1}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}'} C_{k_1-\mathbf{G}'} e^{i(k_1-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = \\ &= C_k e^{-i\mathbf{G}_1\cdot\mathbf{r}} \left[1 \pm \frac{|V_G|}{V_G} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right] e^{-ik_1\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (77)$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

la periodicidad lleva a que los electrones ocupen únicamente determinados niveles de energía y da lugar a la aparición de intervalos de energía prohibida. Además, el modelo de electrones cuasilibres ha proporcionado una expresión muy sencilla para el tamaño de las bandas de energía prohibida que aparecen en las fronteras de la zona de Brillouin. Pero este modelo no es el más adecuado para estudiar materiales donde el enlace es algo rígido, tipo covalente, o cuando intervienen electrones tipo *d* o *f*, es decir, cuando las energías de interés son del orden de la energía del potencial.

La aproximación que se va a desarrollar en este apartado y que es conocida como el modelo del *enlace fuerte (tight binding)*⁹ fue inicialmente propuesta por F. Bloch en 1928, asume que el potencial periódico del cristal es tan fuerte que cada electrón se encuentra prácticamente ligado a un ión --representado por un pozo de potencial-- y que lo que sucede fuera de éste se puede tomar como una perturbación.

El modelo tiene una base física muy intuitiva. Considérese un ejemplo extremo: un cristal en el que la distancia entre sus átomos es comparativamente tan grande que permite suponer que el comportamiento de un electrón en las proximidades de un ión cualquiera sólo se ve afectado muy levemente por el campo creado por los demás iones, de manera que se puede tomar este potencial como una perturbación. Es decir, los átomos están tan separados que se puede suponer que la función de onda de los electrones de valencia es la misma que la de un átomo aislado. Denotando por $\Phi_i(\mathbf{r})$ la función de onda de un estado electrónico con energía ε_n , de un átomo cualquiera del cristal, esta función debe satisfacer la correspondiente ecuación de Schrödinger,

$$H_{at} \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (78)$$

o bien

$$\nabla^2 \Phi_i + \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon_i - U) \Phi_i = 0 \quad (79)$$

donde H_{at} denota el hamiltoniano atómico, y $U(\mathbf{r})$ el potencial que crea el átomo tomado como aislado, átomo que se ha supuesto en el origen.

La función de onda $\Phi_i(\mathbf{r})$, al estar bien localizada, cumple la condición de ser muy pequeña cuando r se aproxima, o supera, el valor de la constante de red del hipotético cristal.

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

interatómico sea comparable a la extensión espacial --el rango-- de la función de onda) por lo que el hamiltoniano ya no se podrá tomar como H_{at} .

Ahora, la ecuación de Schrödinger será,

$$H\Psi_c = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_c = E\Psi_c \quad (80)$$

con H el hamiltoniano del cristal, quedando $\Phi_i(\mathbf{r})$ como una aproximación excelente a la función de onda estacionaria del cristal, Ψ_c , únicamente a distancias r superiores al rango de $\Phi_i(\mathbf{r})$. Pero, puesto que el hamiltoniano del cristal tiene la periodicidad de la red, también serán buenas aproximaciones para el hamiltoniano del cristal las funciones $\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)$, para todos los \mathbf{R}_d de la red de Bravais¹⁰.

El hamiltoniano del cristal se puede aproximar a

$$H = H_{at} + W(\mathbf{r}) \quad (81)$$

con

$$W(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})$$

y donde $W(\mathbf{r})$ engloba a todas las pequeñas correcciones que precisa el potencial atómico, a fin de reproducir el potencial periódico completo del cristal, $V(\mathbf{r})$, potencial que se supone no difiere mucho del potencial de un átomo aislado. (La forma que se asume para las funciones $U(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ y $W(\mathbf{r})$ se ilustra en la figura 12).

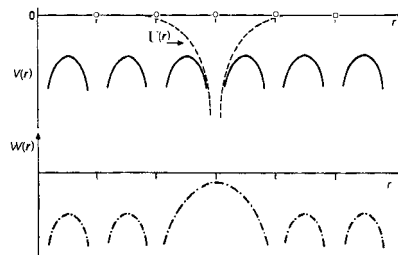


Figura 12. Representación del potencial atómico $U(\mathbf{r})$, el potencial del cristal $V(\mathbf{r})$ y la función $W(\mathbf{r})$.

Si se establece que $W(\mathbf{r})$ se anule en las regiones en que $\Phi_i(\mathbf{r})$ sea distinta de cero, entonces $\Phi_i(\mathbf{r})$ también será solución de (81). De esta manera cada nivel atómico dará lugar a N niveles en el cristal.

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

manera que la función de onda que generan sea una función de Bloch.

Así que se toma como función de onda electrónica del cristal la siguiente combinación lineal de funciones atómicas degeneradas,

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i, \mathbf{R}_d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_d} \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d) \quad (82)$$

con la sumatoria en \mathbf{R}_d extendida a los N vectores de red. En cuanto a \mathbf{k} , se restringen sus valores a la primera zona de Brillouin.

Pero, con independencia de cual sea el valor de \mathbf{k} , con esa función de onda siempre se tendrá para $E(\mathbf{k})$ la energía del nivel atómico ε_i , por lo que no describirá el nuevo problema.

De modo que se precisa una nueva suposición, como unas nuevas $\Phi_i'(\mathbf{r})$ que se hagan pequeñas, pero no nulas, cuando $W(\mathbf{r})$ aún tenga valor apreciable. La nueva función de onda se escoge con forma más general, pero satisfaciendo también el teorema de Bloch, en la forma

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_d} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d) \quad (83)$$

en donde las φ ya no son las funciones de onda atómicas, pero sí son lo suficientemente próximas a ellas como para permitir que $W(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})$ no se anule, pero que tenga un valor muy pequeño. La forma más sencilla que se puede escoger para φ , y que verifique esta nueva condición, es un desarrollo basado en un número¹¹ no muy grande de funciones de onda

atómicas, tal como

$$\varphi = \sum_{n=1}^p b_n \Phi_n(\mathbf{r}) \quad (84)$$

El hamiltoniano del cristal se expresa,

$$H\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = [H_{at} + W(\mathbf{r})]\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (85)$$

y teniendo en cuenta que

$$\int \Phi_m^*(\mathbf{r}) H_{at} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \varepsilon_m \int \Phi_m^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

se obtiene

$$(E - \varepsilon_m) \int \Phi_m^* \Psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} = \int \Phi_m^* W(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} \quad (86)$$

Sustituyendo en (85) la expresión de $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dada por (83) y (84), multiplicando (85) por $\Phi_m^*(\mathbf{r})$,

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

y, asumiendo la ortogonalidad de las funciones de onda atómica

$$\int \Phi_m(\mathbf{r})\Phi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{mn} \quad (87)$$

tras operar se llega a la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k}) - \varepsilon_m]b_m = & -(E(\mathbf{k}) - \varepsilon_m) \sum_{n=1}^p \left(\sum_{\mathbf{R}_d \neq 0} \int \Phi_m^*(\mathbf{r})\Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_d} d\mathbf{r} \right) b_n + \\ & + \sum_{n=1}^p \left[\int \Phi_m^*(\mathbf{r})W(\mathbf{r})\Phi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] b_n + \\ & + \sum_{n=1}^p \left(\sum_{\mathbf{R}_d \neq 0} \int \Phi_m^*(\mathbf{r})W(\mathbf{r})\Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_d} d\mathbf{r} \right) b_n \end{aligned} \quad (88)$$

Los términos de la forma

$$\int \Phi_m^*(\mathbf{r})\Phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_d} d\mathbf{r}$$

son el producto de dos funciones de onda atómicas centradas en átomos distintos, dan idea del solapamiento y, por tanto, se pueden suponer pequeños. Por análoga razón, los términos del último sumando de (88) son pequeños; y también los del segundo sumando porque al suponer las funciones atómicas bien localizadas es de esperar que su valor sea pequeño para aquellos valores de \mathbf{r} en los que $W(\mathbf{r})$ es apreciable. De manera que la parte de la derecha de la igualdad de la expresión (88) resulta ser muy pequeña y, por tanto, también lo es el término de la izquierda de esa igualdad.

Si el producto $[E(\mathbf{k}) - \varepsilon_m]b_m$ es pequeño, es posible que lo sea porque $[E(\mathbf{k}) - \varepsilon_m]$ sea pequeño cuando b_m no lo sea, o viceversa. Luego, $E(\mathbf{k})$ debe tener un valor muy similar al de un nivel atómico, por ejemplo el ε_0 . Esto significa que todos los coeficientes b_m que no sean el correspondiente a este nivel y a sus degenerados o a niveles muy próximos al ε_0 , también serán muy pequeños. Luego, se puede aproximar y establecer que,

$$E(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_0, \quad \text{y que } b_m \approx 0 \quad \text{salvo para } \varepsilon_m \approx \varepsilon_0 \quad (89)$$

(si se verificase con exactitud, se tendría el caso extremo en que los niveles de energía de los electrones del cristal son los niveles atómicos).

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

bandas provenientes de un estado- p , que es triplemente degenerado, se tiene un conjunto de tres ecuaciones homogéneas cuyos autovalores proporcionan las $E(\mathbf{k})$ de las tres bandas- p , así como los coeficientes b_m de las combinaciones lineales de los niveles atómicos. El mismo razonamiento se aplica a otros niveles. Para un semiconductor tipo AsGa (estructura de la esfalerita), la ecuación secular es 8×8 . (Se necesita un orbital tipo s y tres tipo p por cada átomo asociado a su celda primitiva, es decir, una base mínima de ocho funciones atómicas).

Banda que surge de un único nivel

Para el caso de una banda que surge de un único nivel atómico (como sería la situación para un cristal de sodio, que tienen una banda s proveniente del nivel $3s$) todos los coeficientes b_m de (88) son nulos salvo uno. Si el orbital atómico se denota por $\Phi(\mathbf{r})$ y se supone que su energía es ε_0 , de la ecuación (88) se sigue

$$\begin{aligned} (E(\mathbf{k}) - \varepsilon_0) b_0 = & -(E(\mathbf{k}) - \varepsilon_0) \left[\sum_{\mathbf{R}_d} \int \Phi^*(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_d} d\mathbf{r} \right] b_0 + \\ & + b_0 \int \Phi^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & + b_0 \sum_{\mathbf{R}_d} \int \Phi^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_d} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

utilizando la siguiente notación para las integrales:

$$\int \Phi^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\alpha \quad (90)$$

$$\int \Phi^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d) d\mathbf{r} = -\gamma \quad (91)$$

y despreciando las de tipo $\int \Phi^*(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d) d\mathbf{r}$ por la razón expuesta anteriormente, se obtiene finalmente la siguiente relación de dispersión:

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - \alpha - \gamma \sum_{\mathbf{R}_d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_d} \quad (92)$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Como se ve de (92), la energía de un electrón en el cristal difiere de la energía del electrón en el átomo libre en un factor constante, α , más un término que depende de \mathbf{k} , y que es precisamente el que transforma el nivel atómico en una banda en el sólido. Es decir, en un cristal con N átomos y N celdas unidad primitivas, un estado electrónico de un átomo aislado se convertirá, a causa de la interacción con los restantes $(N-1)$ átomos, en N estados electrónicos del cristal, correspondientes a los N valores de \mathbf{k} . Estos forman a su vez la correspondiente banda que puede ser ocupada, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, por $2N$ electrones.

Por tanto, para cada estado electrónico en el átomo aislado existe una banda de energía en el cristal, cuya anchura depende de γ , que representa el solapamiento de las correspondientes funciones de onda de los átomos vecinos. En el sólido tridimensional, esta banda tendrá distinta anchura en función de la dirección del vector de propagación.

La forma que adoptan las bandas en el espacio- \mathbf{k} está parcialmente determinada por la estructura del cristal, la banda muestra una anchura menor en aquellas direcciones en las que los átomos se encuentran más separados.

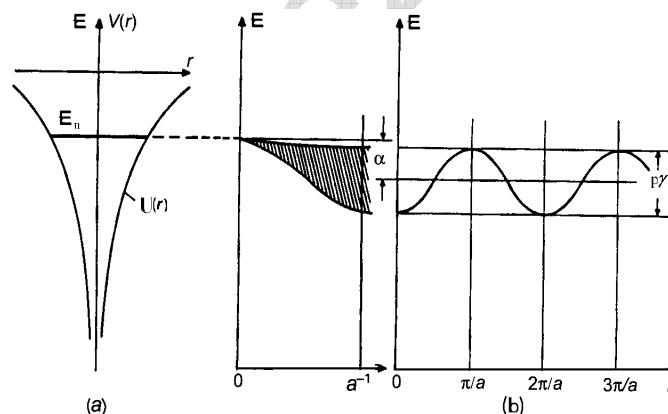


Figura 13. (a) Niveles electrónicos para el potencial atómico. Cuando los N átomos monoeléctricos de una disposición periódica están muy separados, proporcionan niveles que están N -veces degenerados. (b) Los niveles de energía electrónicos forman bandas en el cristal, cuya anchura es proporcional al solapamiento.

Las figuras 13 y 14 ilustran lo explicado anteriormente. El nivel atómico ϵ_n se convierte en una banda cuyo centro se puede tomar *grosso modo* en $E_n - \alpha$, y cuya anchura, para un

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70**

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70**

Cartagena99

Ejercicio

Determinación de la relación de dispersión electrónica de una cadena lineal de átomos monoelectrónicos idénticos, de espaciado a entre ellos. Valor del ancho de banda

Cada átomo de la cadena está rodeado de dos vecinos más próximos. Tomando un átomo cualquiera como origen, la posición de los átomos vecinos es $+a$ y $-a$ respectivamente. De la relación (92) se tiene

$$E(k) = \varepsilon_0 - \alpha - \gamma(e^{ika} + e^{-ika}) = \\ = \varepsilon_0 - \alpha - 2\gamma \cos ka$$

El ancho de banda vendrá dado por la diferencia entre el valor máximo y el mínimo de la energía. El valor máximo sucede en $k = \pi/a$ y, sustituyendo este valor en la expresión anterior de la relación de dispersión, se tiene

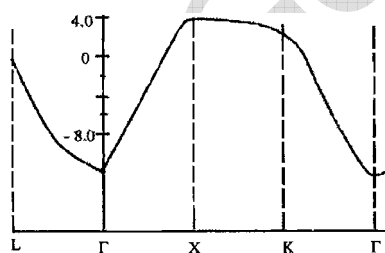
$$E\left(\frac{\pi}{a}\right) = \varepsilon_0 - \alpha + 2\gamma$$

El valor mínimo sucede para $k = 0$, de donde se deduce que

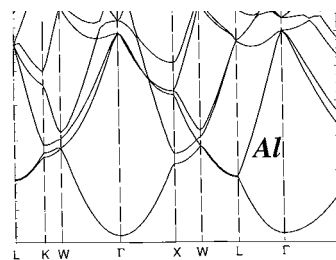
$$E(0) = \varepsilon_0 - \alpha - 2\gamma$$

Luego la banda tiene una anchura de $\Delta E = 4\gamma$.

Se puede obtener con gran facilidad expresiones explícitas para la relación de dispersión (85) para el caso de las tres estructuras cúbicas. Como aplicación directa del método, en los problemas resueltos se encuentra desarrollado el caso de la estructura cúbica centrada en el cuerpo.



(a)



(b)

Figura 14. Modelo de enlace fuerte. (a) Representación esquematizada de la banda-s. (b) La estructura de bandas del aluminio.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70