

# EFFECTO DE LOS FONONES EN EL CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA EN UNA RED UNIDIMENSIONAL MONOATÓMICA

M. D. Sánchez, A. Juan\*, S. A. Vera, G. Gasaneo

*Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Avenida Alem 1253, (8000) Bahía Blanca.*

En este trabajo se estudia el efecto de algunos fonones en el cálculo de la estructura de bandas de energía en el modelo de sólido de Kronig-Penney, utilizando para el análisis el programa MathCad 2.5 el cual permite realizar cálculos numéricos y graficación de los resultados en forma sencilla y clara, evitando la necesidad del desarrollo de algoritmos en los lenguajes habituales de programación. Al existir una solución exacta del problema electrónico, es posible realizar una comparación de las bondades de la aproximación de electrones casi libres utilizada en nuestro caso. La introducción heurística de fonones de borde y cuarto de zona de Brillouin en el cálculo permite observar la aparición de bandas prohibidas adicionales, siendo estos resultados interpretados en el marco de la teoría semiclásica de la conducción, permitiendo justificar la caída de ésta debido a la disminución del tamaño de las bandas permitidas. Estos cálculos constituyen un problema de sumo interés y una buena ayuda en el estudio de bandas de energía en cursos avanzados de pregrado y primer curso para graduados en Física del Estado Sólido.

We have studied the effect of some characteristic phonons in the energy band structure calculations in the framework of a Kronig-Penney solid. The numerical calculations and plotting were made with the aid of an electronic scratchpad, the program MathCad 2.5. The availability of an exact solution to the problem, allow us to compare it with the nearly free electron approximation used in our calculations. The phonons are responsible for the appearance of additional energy gaps and these results are interpreted under the semiclassical conduction theory. The new gaps decrease the size for the allowed bands and give an explanation for the observed drop in the electronic conduction. The problem addressed here is a very interesting one from a pedagogical point of view in the study of energy bands for the undergraduate and postgraduate courses in Solid State Physics.

\*To whom correspondence should be addressed.

## I. INTRODUCCIÓN

Uno de los conceptos más importantes en la física del sólido es que los electrones en los cristales tienen disponibles niveles energéticos de estados estacionarios, los cuales forman las llamadas bandas de energía. La existencia de esta estructura de bandas deriva de la mecánica cuántica y del potencial periódico del cristal.

Con el propósito de comprender el fenómeno físico nos restringiremos a una red monodimensional. El problema de un electrón moviéndose en un potencial periódico de pozo rectangular unidimensional es conocido como modelo de Kronig-Penney<sup>1</sup> y puede ser resuelto de manera exacta<sup>2</sup>. La aplicación de métodos aproximados para resolver este modelo permite la evaluación de su validez en un caso donde la respuesta correcta es conocida.

Esta metodología de comparación fue aplicada por Wetsel<sup>3</sup> utilizando las aproximaciones de enlace apretado y electrones casi libres. En este trabajo se ha aproximado el problema utilizando teoría de perturbaciones hasta segundo orden con resultados satisfactorios.

Nuestro objetivo es calcular la estructura de

bandas en un modelo más realista de un sólido, donde los iones puedan oscilar entorno a sus posiciones de equilibrio, lo que en términos cuánticos constituye considerar los fonones de la red. En este trabajo se consideran sólo algunos fonones característicos, tratando de no perder la realidad física del modelo. En base a la teoría semiclásica de la conducción en metales<sup>4</sup> se desarrolla una explicación para la conductividad eléctrica resultante en término del número de electrones disponibles.

Para la solución numérica del problema se ha utilizado el programa MathCad 2.5, el cual permite la graficación simultánea de los resultados, evitando el esfuerzo de realizar la programación en un lenguaje clásico.

## II. CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS - APROXIMACIÓN DE ELECTRONES CASI LIBRES

El modelo para los átomos de un cristal es considerado con electrones no interactuantes en un potencial periódico de pozo rectangular, como muestra la Fig. 1. La expresión para la energía potencial

de un electrón es:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & b > x \geq 0 \\ 0 & p > x \geq b \end{cases}, \quad V_0 > 0 \quad (1)$$

$$V(x) = V(x + np) \quad (2)$$

donde  $n$  es un número entero.

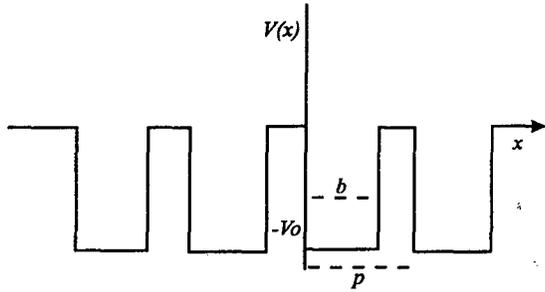


Fig. 1:  $b = 2.0 \text{ \AA}$ ;  $p = 4.0 \text{ \AA}$ ;  $V_0 = 30 \text{ eV}$ .

La solución de la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para autofunciones de estado estacionario correspondiente a este potencial es ampliamente discutida en Ref.<sup>2,3</sup>. La solución exacta es de la forma de Bloch<sup>4</sup>:

$$\phi(x) = [\exp\{ikx\}]u(x) \quad (3)$$

donde  $u(x)$  tiene la periodicidad de la red monoatómica.

Dada la periodicidad del potencial (ver Fig. 1) éste puede ser representado por una serie de Fourier de los vectores recíprocos de red  $g = 2\pi s/p$  con  $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ :

$$V(x) = \sum_g A_g e^{igx} \quad (4)$$

donde los coeficientes de Fourier están dados por:

$$A_g = \frac{1}{p} \int_0^p V(x) e^{-igx} dx \quad (5)$$

Es razonable considerar que los electrones en el cristal se comportan como casi libres. Ésto implica tratar a las funciones de onda y energías electrónicas

en un potencial periódico como perturbaciones de las propiedades de electrones libres. Este modelo, instructivo en principio, es sin embargo realista en metales de los grupos I a IV de la tabla periódica. La expresión conocida para las perturbaciones hasta segundo orden para la energía<sup>5,6</sup> es, para el caso no degenerado:

$$E(K) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + E_0 + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{K' \neq K} \frac{|\langle K|V|K'\rangle|^2}{(K^2 - K'^2)} \quad (6)$$

El primer término corresponde a la energía de electrón libre, el segundo es independiente de  $K$  y el tercero involucra los elementos de matriz no diagonales del potencial perturbador entre dos estados de electrón libre. Dichos elementos de matriz son<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} \langle K|V|K'\rangle &= \frac{1}{L} \sum_g A_g \int_0^L e^{i(g \cdot K + K')x} dx \\ &= \sum_g A_g \delta_{g, K-K'} = A_G \end{aligned} \quad (7)$$

donde  $G = K - K'$ , y  $L$ , la longitud de la red.

Así obtenemos para la energía:

$$E(K) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + E_0 + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{G \neq 0} \frac{|A_G|^2}{[K^2 - (K-G)^2]} \quad (8)$$

La ecuación (8) da el resultado correcto para  $E(K)$  hasta segundo orden si no existe degeneración, ésto es si el denominador del último término es distinto de cero. La condición de denominador nulo es justamente la condición de Bragg:  $G^2 - 2G \cdot K = 0$ . De esta forma la expresión (8) falla cerca del borde de la zona de Brillouin debido a que fue deducida usando teoría de perturbaciones no degenerada cuando, en realidad dos estados cuyos vectores  $K$  están conectados por un vector de la red recíproca son degenerados.

El resultado para el caso degenerado hasta segundo orden es, según<sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} E(K) &= E_0 + \frac{\hbar^2}{4m} [K^2 + (K-G)^2] \pm \\ &\frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 [K^2 - (K-G)^2]^2 + 4|A_G|^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (9)$$

La Fig. 2 muestra los resultados de la teoría de

perturbaciones para ambos casos, comparado con el modelo de electrones libres, en la primera zona de Brillouin.

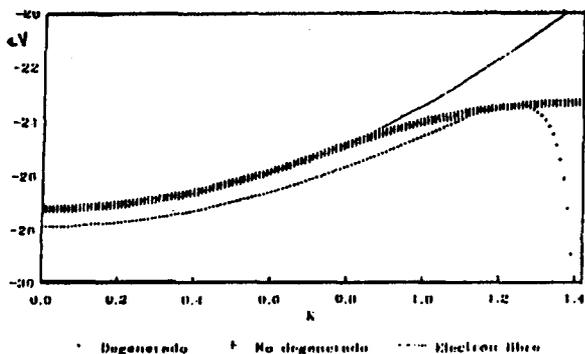


Fig. 2: (Ver texto).

Del análisis de esta figura se observa que al considerar la teoría de perturbaciones para el caso no degenerado, ésta diverge en el borde de zona, lo que evidencia la presencia de un "gap", cuya magnitud queda determinada por la teoría de perturbaciones hasta segundo orden para el caso degenerado.

En las proximidades de  $K = 0$ , la teoría de perturbaciones para el caso no degenerado describe satisfactoriamente el comportamiento de los electrones, no siendo así para el caso degenerado.

### III. CÁLCULO CON FONONES

En un modelo más realista la red vibra armónicamente, esto es, los átomos oscilan entorno a su posición de equilibrio, estas oscilaciones cuantificadas se denominan fonones.

A los efectos del cálculo se considera que los pozos de potencial representan los átomos de la red cuya separación varía periódicamente en el tiempo, haciendo que el potencial visto por los electrones resulte modificado. Esta modificación se realiza tomando en cuenta la teoría de perturbaciones adiabáticas<sup>6</sup>.

La consideración del efecto de todos los fonones para el cálculo de la estructura de bandas resulta poco práctico desde el punto de vista instructivo, por lo tanto se considerarán sólo dos fonones característicos, el de borde y el de cuarto de zona de Brillouin.

#### - Fonón de borde de zona

Considerando para el cálculo que el potencial es ahora como se muestra en la Fig. 3, y desarrollando en serie de acuerdo a las ecuaciones (4) y (5), se obtiene la siguiente expresión para el potencial:

$$V(x) = -\frac{2V}{p} \sum_g \frac{[e^{-iu_1g} + e^{-(a+u_2)g}]}{g} \text{sen}\left(\frac{gb}{2}\right) e^{igx} \quad (10)$$

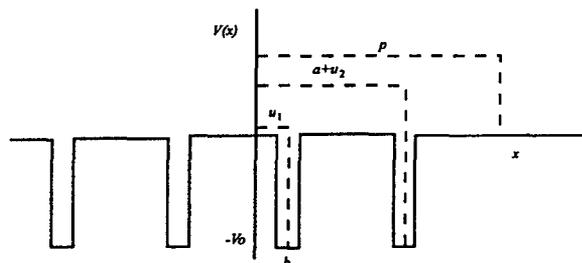


Figura 3:  $a=2.2 \text{ \AA}$ ;  $p=4.4 \text{ \AA}$ ;  $b=2.0 \text{ \AA}$ ;  $V_0=30 \text{ eV}$ ;  $\alpha=0.001 \text{ \AA}$ ;  $\omega=1$ .

Hasta el momento el potencial así definido representa una red cuyos átomos no vibran. Para representar la vibración consideramos que las distancias  $u_1 = u_1(t)$  y  $u_2 = u_2(t)$  varían armónicamente en el tiempo como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} u_1(t) &= \alpha \cos(\omega t) \\ u_2(t) &= \alpha \cos(\omega t + \pi) \end{aligned} \quad (11)$$

De esta forma queda introducido en la red el fonón de borde de zona.

La Fig. 4 muestra como aproxima la serie de Fourier al potencial estático, mientras que la Fig. 5

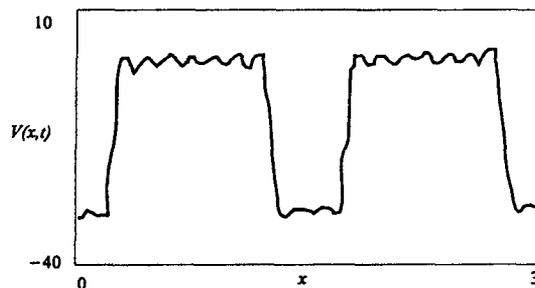


Fig. 4:  $a=2.2 \text{ \AA}$ ;  $p=4.4 \text{ \AA}$ ;  $b=2.0 \text{ \AA}$ ;  $V_0=30 \text{ eV}$ ;  $\alpha=0.001 \text{ \AA}$ ;  $\omega=1$ .

muestra la variación temporal del mismo.

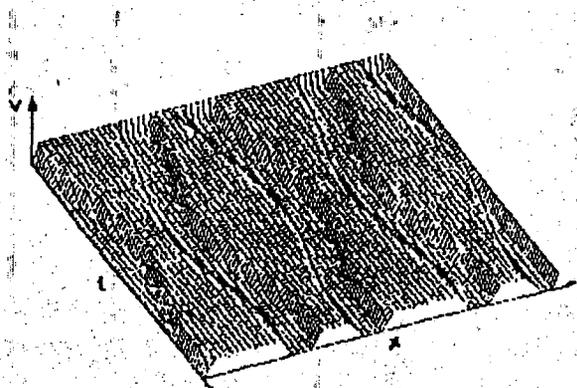


Fig. 5: (Ver. texto).

- Fonón de cuarto de zona

Si consideramos ahora que el período del potencial es como se muestra en la Fig. 6 tenemos que el potencial queda expresado de la siguiente manera:

$$V(x) = -\frac{2V}{p} \sum_g \left[ e^{-ig u_1} + e^{-ig(a+u_2)} + e^{-ig(2a+u_3)} + e^{-ig(3a+u_4)} \right] \quad (12)$$

$$\text{sen} \left( \frac{gb}{2} \right) e^{igx}$$

con  $g = 2\pi s / p$ .

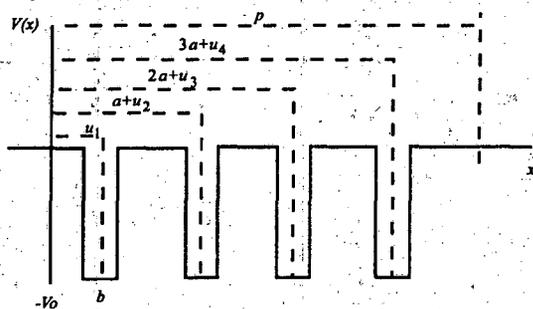


Fig. 6:  $a=2.2 \text{ \AA}$ ;  $p=8.8 \text{ \AA}$ ;  $b=2.0 \text{ \AA}$ ;  $V_0=30 \text{ eV}$ ;  $\alpha=0.001 \text{ \AA}$ ;  $\omega=1$ .

Como en el caso anterior las vibraciones son introducidas considerando que las distancias  $u_1 = u_1(t)$ ,  $u_2 = u_2(t)$ ,  $u_3 = u_3(t)$  y  $u_4 = u_4(t)$  varían armónicamente en el tiempo, como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} u_1(t) &= \alpha \cos(\omega t) \\ u_2(t) &= \alpha \cos(\omega t + \frac{1}{2}\pi) \\ u_3(t) &= \alpha \cos(\omega t + \pi) \\ u_4(t) &= \alpha \cos(\omega t + \frac{3}{2}\pi) \end{aligned} \quad (13)$$

lo que representa un fonón de cuarto de zona.

La Fig. 7 muestra la variación temporal del potencial para este caso.

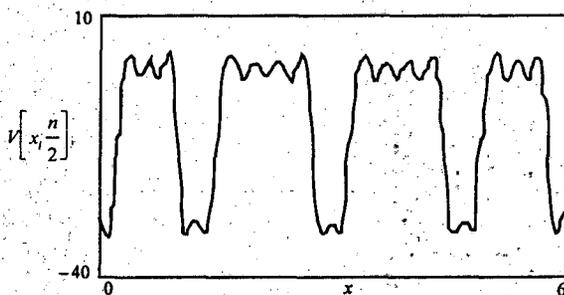


Fig. 7:  $a=2.2 \text{ \AA}$ ;  $p=8.8 \text{ \AA}$ ;  $b=2.0 \text{ \AA}$ ;  $V_0=30 \text{ eV}$ ;  $\alpha=0.001 \text{ \AA}$ ;  $\omega=1$ .

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al considerar los fonones, los coeficientes  $A_G$  de la serie de Fourier son ahora dependientes del tiempo. Reemplazando en las ecuaciones (1) y (2), obtenemos, una expresión para la energía también dependiente del tiempo, para cada caso considerado.

Para el fonón de borde de zona tenemos:

$$E(K) = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{V^2 pm}{\hbar^2 \pi^3} \sum_s \left[ \frac{e^{-i\frac{2\pi s}{p} u_1(t)} + e^{-i\frac{2\pi s}{p} u_2(t)}}{s^3 \left( K - \frac{\pi s}{p} \right)} \right]^2 \text{sen}^2 \left( \frac{\pi b s}{p} \right) \quad (14)$$

$$E(K) = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{mp} \left( \frac{\pi}{p} - K \right) \pm \frac{1}{2} \left[ \left[ \frac{2\pi \hbar}{mp} \left( K - \frac{\pi}{p} \right) \right]^2 + \frac{V^2 \hbar^2}{m\pi^2} \left[ e^{-\frac{2\pi}{p} u_1(t)} + e^{-\frac{2\pi}{p} u_2(t)} \right]^2 \text{sen}^2 \left( \frac{\pi b}{p} \right) \right]^{1/2} \quad (15)$$

donde la ecuación (14) corresponde al caso no degenerado y la ecuación (15) al caso degenerado. Ambos resultados se muestran en la Fig. 8.

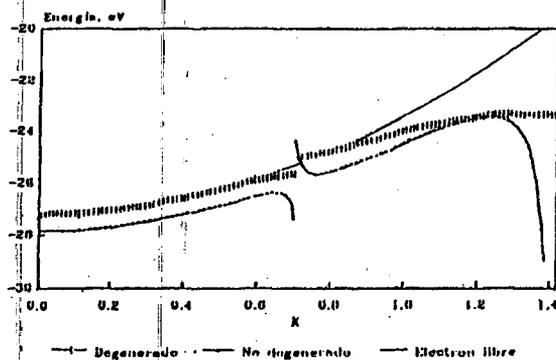


Fig. 8. (Ver texto).

De igual manera, para el fonón de cuarto de zona tenemos:

$$E(K) = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{V^2 pm}{\hbar^2 \pi^3} \times \frac{\sum_s \left[ e^{-\frac{2\pi s}{p} u_1(t)} + e^{-\frac{2\pi s}{p} (\alpha + u_2(t))} + e^{-\frac{2\pi s}{p} (2\alpha + u_3(t))} + e^{-\frac{2\pi s}{p} (3\alpha + u_4(t))} \right]^2}{s^3 \left( K - \frac{\pi s}{p} \right)} \text{sen}^2 \left( \frac{\pi b s}{p} \right) \quad (16)$$

$$E(K) = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{mp} \left( \frac{\pi}{p} - K \right) \pm \frac{1}{2} \left[ \left[ \frac{2\pi \hbar}{mp} \left( K - \frac{\pi}{p} \right) \right]^2 + \frac{V^2 \hbar^2}{m\pi^2} \left[ e^{-\frac{2\pi}{p} u_1(t)} + e^{-\frac{2\pi}{p} (\alpha + u_2(t))} + e^{-\frac{2\pi}{p} (2\alpha + u_3(t))} + e^{-\frac{2\pi}{p} (3\alpha + u_4(t))} \right]^2 \text{sen}^2 \left( \frac{\pi b}{p} \right) \right]^{1/2} \quad (17)$$

correspondientes a los casos no degenerado y degenerado respectivamente, como se muestra en la Fig. 9.

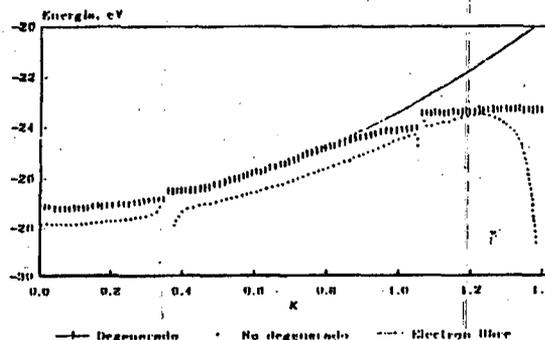


Fig. 9. (Ver texto)

La introducción de los fonones en el cálculo de las energías lleva consigo la aparición de nuevas bandas prohibidas, cuya amplitud varía en el tiempo debido al origen de las mismas. La cantidad de estas bandas dependerá del fonón que se considere para el cálculo.

A partir de la estructura de bandas calculadas, es posible dentro de la teoría semiclásica de la conducción, deducir ciertas propiedades de transporte. Dadas las funciones  $E_n(k)$  el modelo asocia a cada electrón una posición  $r$  y un índice de banda  $n$ . Se debe tener en cuenta que Zak menciona que las soluciones para la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo para electrones en un campo eléctrico periódico puede ser caracterizada por una cuasi energía  $E$  y un cuasi momento  $k$  que da los autovalores para la translación eléctrica finita la cual es una combinación de una translación espacial y una translación en energía, de modo que  $n$  no es concretamente un "buen" número cuántico<sup>8</sup>. En presencia de campos eléctrico y magnético externos  $E(r, t)$  y  $H(r, t)$  la posición del vector de onda y el índice de banda evolucionarán en el tiempo de la siguiente forma:

i.  $n$  es una cte. de movimiento, ya que el modelo semiclásico ignora transiciones interbandas.  
ii. Las ecuaciones de movimiento se expresan según:

$$r = V_n(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(k)}{\partial k} \quad (18)$$

Se debe mencionar que la ecuación (18) es realmente válida cuando el potencial no depende del tiempo y se aplica en el presente caso heurística-mente.

$$\hbar \dot{k} = -e \left[ E(r,t) + \frac{1}{c} V_n(k) \times H(r,t) \right] \quad (19)$$

Para el caso de corriente continua la (18) se reduce a:

$$\hbar \dot{k} = -e E(r,t) \quad (20)$$

Ésta puede integrarse para dar:

$$k = k(0) - \frac{eEt}{\hbar} \quad (21)$$

que reemplazada en ecuación (18), permite obtener la velocidad del electrón:

$$v(k(t)) = v \left( k(0) - \frac{eEt}{\hbar} \right) \quad (22)$$

Debido a la no consideración de transiciones interbandas, cada una de ellas contendrá un número fijo de electrones. En el equilibrio bandas con energías por encima del nivel de Fermi estarán desocupadas. De modo que sólo debemos considerar aquellas bandas con energías dentro de un intervalo de algunos  $kT$  y la  $E_f$ . Si este nivel de Fermi correspondiese a la mitad de una banda, entonces el fonón de borde de zona al abrir un gap en ese lugar, provocaría una gran disminución del número de portadores lo que justifica la disminución en la conducción observada experimentalmente en los metales.

## REFERENCIAS

1. R. de L. Kronig and W. G. Penney, Proc. R. Soc. Lond. A **130**, 499 (1931).
2. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2ª ed. (Wiley, New York, 1956).
3. G. C. Wetsel, Jr., Amer. J. Phys., **46**, 714 (1978).
4. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
5. C. Cohen-Tannoudji, *Quantum Mechanics*, Tomos I y II, 2ª ed. (John Wiley & Sons, 1977), cap. y.
6. Bohm.
7. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solid*, (Cambridge U. P., London, 1964), cap. 3.
8. J. Zak, Phys. Rev. Lett. **71**, (1993) 2623.
9. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, Wiley, New York, Chapt. 9.