



Universidad de San Carlos de Guatemala
Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas
Licenciatura en Física Aplicada

**DESCRIPCIÓN DE LA INTERACCIÓN FONÓN-ELECTRÓN EN LA
FORMACIÓN DE LOS PARES DE COOPER, BASE
FUNDAMENTAL EN EL MODELO BCS DE LA
SUPERCONDUCTIVIDAD**

Jonathan Gonzalo Ball Cap

Asesorado por el MSc. Edgar Anibal Cifuentes Anléu

Guatemala, agosto de 2015

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

**DESCRIPCIÓN DE LA INTERACCIÓN FONÓN-ELECTRÓN EN LA
FORMACIÓN DE LOS PARES DE COOPER, BASE
FUNDAMENTAL EN EL MODELO BCS DE LA
SUPERCONDUCTIVIDAD**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

POR

JONATHAN GONZALO BALL CAP

ASESORADO POR EL MSC. EDGAR ANIBAL CIFUENTES ANLÉU
AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN FÍSICA

GUATEMALA, AGOSTO DE 2015

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS



JUNTA DIRECTIVA

DIRECTOR MSc. Edgar Anibal Cifuentes Anléu

SECRETARIO Ing. José Rodolfo Samayoa Dardón

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO¹

DIRECTOR Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos

EXAMINADOR Ph.D Enrique Pazos Ávalos

EXAMINADOR Lic. Osmar Obdulio Hernández Aguilar

EXAMINADOR Ing. Walter Giovanni Álvarez

SECRETARIO Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

¹Examen general privado aprobado bajo la supervisión de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

DESCRIPCIÓN DE LA INTERACCIÓN FONÓN-ELECTRÓN EN LA FORMACIÓN DE LOS PARES DE COOPER, BASE FUNDAMENTAL EN EL MODELO BCS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

Tema que me fuera asignado por la Coordinación de la Licenciatura en Física Aplicada de la Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas, con fecha 20 de agosto de 2015.



Jonathan Gonzalo Ball Cap

ACTO QUE DEDICO A:

Mis padres

Porque sin su apoyo y cariño en cada momento de mi vida nada de esto hubiera sido posible.

AGRADECIMIENTOS A:

- Mis padres** Por su apoyo incondicional en mi formación académica, profesional y personal. Han sido siempre mis modelos a seguir.
- Mis hermanos** Por su presencia en cada etapa de mi vida, su apoyo y sobre todo su amistad que ha sido una base importante en mi vida.
- Mi asesor** Por su apoyo brindado en el desarrollo de la tesis y su apoyo en mi desarrollo académico.
- Mis amigos** Por su amistad incondicional y por todas las experiencias vividas durante mi etapa universitaria, especialmente a Alan García por su apoyo durante la carrera y a todos mis amigos de Fisired.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN	XI
OBJETIVOS	XIII
INTRODUCCIÓN	XV
1 Dinámica de la Red en un Sólido	1
1.1 Estructura de los Cristales	1
1.1.1 Arreglo periódico de los átomos	1
1.1.1.1 Vectores de traslación de la retícula	1
1.1.1.2 Base y estructura del cristal	3
1.1.1.3 Celda reticular primitiva	3
1.1.2 Tipos fundamentales de retículas	4
1.1.2.1 Tipos de retícula en 2D	5
1.1.2.2 Tipos de retículas en 3D	6
1.1.3 Vectores primitivos de retícula cúbica	7
1.1.3.1 Retícula cúbica simple	7
1.1.3.2 Retícula cúbica centrada en el cuerpo	7
1.1.3.3 Retícula cúbica centrada en la cara	8
1.2 Red Recíproca	8
1.2.1 Análisis de Fourier	8
1.2.2 Inversión de las series de Fourier	10
1.2.3 Vectores de la red recíproca	10
1.3 Difracción de Ondas por Cristales	12
1.3.1 Ley de Bragg	12
1.3.2 Condiciones de Difracción	14
1.3.3 Ecuaciones de Laue	15
1.4 Zonas de Brillouin	15
1.4.1 Red recíproca la retícula cúbica simple	16
1.4.2 Red recíproca de la retícula cúbica centrada en el cuerpo	17

	1.4.3	Red recíproca de la retícula cúbica centrada en las caras	17
2		Vibraciones en la Red	19
	2.1	Vibración del cristal con base monoatómica	19
	2.1.1	Ondas elásticas en cristales cúbicos	19
	2.1.1.1	Ondas en la dirección [100]	20
	2.1.1.2	Ondas en la dirección [110]	21
	2.1.2	Vibraciones en el cristal	22
	2.2	Cuantización de las vibraciones en la red	23
	2.2.1	Descripción cualitativa de un fonón	23
	2.2.2	Discretización de una línea elástica	24
	2.3	Propiedades Térmicas del Sólido	29
	2.3.1	Densidad de Estados	29
	2.3.1.1	Densidad de Estados en 1 dimensión	29
	2.3.1.2	Densidad de Estados en 3 dimensiones	30
	2.3.2	Capacidad Calorífica del Fonón	31
	2.3.2.1	Modelo de Einstein (Modos ópticos)	32
	2.3.2.2	Modelo de Debye (Modos Acústicos)	33
	2.3.3	Expansión Térmica	36
	2.3.4	Conductividad Térmica	37
3		Bandas de Energía	39
	3.1	Origen de las Bandas de Energía	39
	3.1.1	Modelo del electrón libre	39
	3.1.2	Origen de las Brechas de Energía	41
	3.1.3	Magnitud de la brecha de energía	42
	3.2	Propiedades Generales de las Bandas de Energía	42
	3.3	Funciones de Bloch	42
	3.3.1	Método de perturbación $\vec{K} \cdot \vec{p}$	44
	3.3.1.1	Modelo de dos Bandas	48
	3.3.1.2	Degeneración en las Bandas	49
	3.4	Principios Generales de la Expansión de Ondas Planas	51
4		Electrones y Fonones	53
	4.1	Interacción fonón-electrón	53
	4.1.1	Aproximación Adiabática	53
	4.1.2	Formulación de las Bandas de Energía para la interacción fonón-electrón	55
	4.1.3	Deformación del Potencial	58

4.2	Apantallamiento Dieléctrico	61
4.3	Renormalización de la Masa	66
4.4	Fenómenos de Transporte	70
5	Pares de Cooper	75
5.1	La interacción de Fröhlich (fonón-electrón) en el Polarón . . .	75
	5.1.1 Acoplamiento Débil	76
	5.1.2 Acoplamiento Fuerte	78
5.2	Interacción indirecta electrón-electrón por fonones	81
5.3	Par de electrones ligados en un gas de Fermi	83
5.4	Superconducción en el modelo BCS	85
	5.4.1 Estado fundamental de Superconducción	85
	5.4.2 Cálculos termodinámicos	87
	5.4.3 Verificación Experimental	88
	5.4.4 Comentarios finales acerca de la teoría BCS	89
	CONCLUSIONES	91
	RECOMENDACIONES	93
	REFERENCIAS	95
	BIBLIOGRAFÍA	97

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Diagrama de una redícula en 2D	2
2	Base diatómica en la redícula	3
3	Estructura cristalina mostrando las celdas primitivas y los vectores de redícula en una estructura tridimensional.	4
4	Tipos de empaquetamientos no compatibles con la condición de simetría	5
5	Tipo de redícula cúbica simple	7
6	Difracción de onda incidente a la estructura cristalina.	13
7	Representación gráfica simple de las bandas de energía	40
8	Diagramas de emisión y absorción de un fonón	67
9	Efecto de la interacción fonón-electrón en una banda de energía	68
10	Polarización de la base en el cristal	76
11	Gráfica de comparación de superconductores convencionales	89

TABLAS

I	Tipos de redícula Bravais en dos dimensiones.	5
II	Tipos de redícula Bravais en tres dimensiones	6

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
a_k	Operador bosónico de aniquilación
a_k^+	Operador bosónico de creación
$D(w)$	Densidad de estados
k_B	Constante de Boltzmann
λ	Conductividad térmica
m^*	Masa efectiva
Ω	Volumen de una celda unitaria
$M_{nk,lq}$	Matriz de transición entre estados
$D_{\alpha\beta}$	Matriz dinámica
η	Número de celdas unitarias en el cristal
c_n	Operador fermiónico de aniquilación
c_n^+	Operador fermiónico de creación

GLOSARIO

Gas de Fermi	Sistema de fermiones libres que no interactúan entre sí, descritos por la distribución Fermi-Dirac.
Operadores escalera	Operador que incrementa o disminuye el valor propio de un estado cuántico.
Frecuencia de Debye	Límite en el que las frecuencias de los fonones son permitidos.
Relación de dispersión	Relación matemática que existe entre el vector de onda y la frecuencia de vibración.
Estados degenerados	Diferentes estado cuánticos que existen con el mismo valor de energía.
Banda de Energía	Es un rango de valores de energía que un electrón puede tener o son permitidos.
Energía de Fermi	Diferencia entre el mayor estado ocupado y el menor para una sola partícula en un sistema fermiónico sin interactuar.
Superficie de Fermi	Es un límite en el espacio recíproco derivado de la periodicidad del cristal.

RESUMEN

La estructura cristalina en un sólido permite describir matemáticamente el espacio en el que se encuentran los átomos y electrones en el arreglo, este arreglo permite establecer reglas de simetría para poder describir propiedades del sólido utilizando la periodicidad de los átomos en el cristal. La relación de dispersión del sólido permite relacionar la frecuencia de oscilación de los modos de vibración del sistema de átomos con el vector de onda que describe el sistema oscilatorio, en base a esto se cuantiza la energía de las ondas vibracionales y se llega a describir el movimiento del cristal de forma corpuscular, es decir, como partícula. El modelo que se obtiene para describir las propiedades térmicas de elementos semi-metálicos y con impurezas es modelada de buena manera por la teoría de bandas de energía, el cual se basa en encontrar regiones energéticas en las cuales puede existir un estado en el espacio recíproco de un cristal.

La teoría BCS de la superconductividad se basa en la interacción de los Pares de Cooper a bajas temperaturas, donde esta última tiene un mecanismo de formación debida a la interacción de los electrones de los átomos de la retícula junto con los fonones, que no son mas que la cuantización de las vibraciones en la red. La interacción entre estos crea una atracción entre electrones debido a movimiento de la base del cristal. Los átomos de la base del cristal poseen una energía potencial de forma periódica que es descrita por la teoría de bandas y por métodos de cuantización en la energía total del sistema fonón-electrón.

OBJETIVOS

General

Describir la formación del Par de Cooper mediante la interacción fonón-electrón en un cristal.

Específicos

- Describir matemáticamente la cuantización de ondas vibracionales en un cristal.
- Describir las propiedades de transporte debido a los fonones y su interacción con los electrones.
- Revisar la teoría de bandas de energía, con la cual se pueda comparar propiedades de los superconductores con un sólido no conductor.
- Explicar la interacción electrón-electrón como consecuencia de la dispersión de fonones en el cristal.
- Predecir la energía de enlace de los electrones en un par de Cooper.
- Analizar la importancia de los pares de Cooper en el modelo BCS de la superconductividad.

INTRODUCCIÓN

El propósito del trabajo de graduación es utilizar el fenómeno de interacción entre los fonones y electrones para describir el estado ligado que se produce en un sólido superconductor. Todo esto dando una revisión a conceptos y desarrollos que no ha sido trabajados a profundidad durante los cursos de mecánica cuántica y áreas afines en la carrera de física. En base a esto se pretende dar una panorámica general de la teoría BCS de la superconductividad, la cual es la teoría más aceptada para describir el comportamiento de superconductores convencionales.

En el capítulo 1 se describen algunas de las relaciones y construcciones geométricas útiles en un cristal. Además se introduce el espacio recíproco y las zonas de Brillouin.

En el capítulo 2 se desarrolla el movimiento de una onda en una estructura cristalina y el movimiento de la base del cristal, junto con eso se relaciona la frecuencia de vibración con el vector de onda. Además se presenta la cuantización de las vibraciones en la red para encontrar propiedades térmicas de los sólidos.

En el capítulo 3 se hace una revisión de los conceptos base en la teoría de las bandas de energía, esto es, se describe la naturaleza de las bandas de energía como funciones de vectores de onda utilizando un método de perturbación, así también se presenta un método para calcular las bandas de energía resolviendo la ecuación de Schrödinger para un potencial.

En el capítulo 4 y 5 se desarrolla el mecanismo de formación de los pares de Cooper al considerar la interacción de la base del cristal junto con los electrones, y la interacción de los fonones con electrones que producen un acoplamiento entre pares de electrones. En la parte final se presenta un pequeño desarrollo de la teoría BCS de superconductividad y algunos resultados para cierto tipo de superconductores.

1. Dinámica de la Red en un Sólido

Se presentan generalidades de la estructura y geometría de los cristales, los cuales a lo largo de este trabajo de investigación serán mencionados. La estructura de los cristales simplifica el estudio de las propiedades de transferencia de los sólidos y ayuda a describir los procesos en el cristal de manera más simple, esto debido a la simetría que presentan dichos materiales. La representación matemática de un cristal es en base a vectores que cumplen las condiciones de simetría y traslación.

1.1. Estructura de los Cristales

Un cristal es un sólido con un arreglo tridimensional de bloques idénticos, donde estos bloques son un arreglo de átomos.

1.1.1. Arreglo periódico de los átomos

1.1.1.1. Vectores de traslación de la retícula

Un cristal ideal está construido por la repetición infinita de grupos idénticos de átomos, a este grupo se le llama **base**. La **retícula**¹ es un ordenamiento periódico y regular de puntos en el espacio en que está conectada la base. La retícula puede definirse en 3 dimensiones utilizando tres vectores fundamentales de traslación \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , de este modo el arreglo de átomos en el cristal se verá de la misma manera en el punto \vec{r} como en el punto \vec{r}' trasladado por un múltiplo entero de los vectores \vec{a} .

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (1.1)$$

Donde u_1 , u_2 , u_3 son enteros arbitrarios, de modo que el conjunto de puntos \vec{r}' definido en la ec. (1.1) definen la retícula. Gráficamente la retícula en 2 dimensiones se presenta en la Figura 1. La operación de traslación en el cristal desplazado está

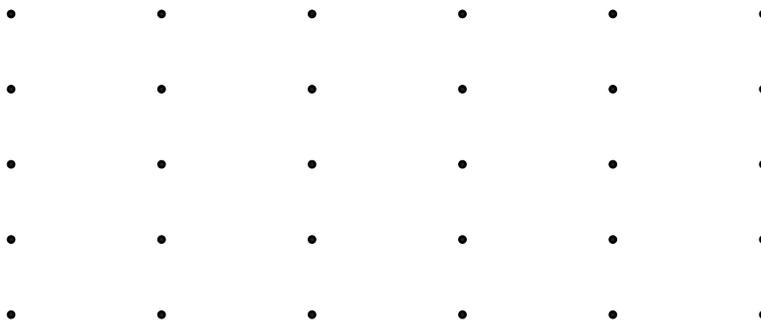
¹También llamada como la retícula de Bravais, se enfoca solo en la geometría de la estructura periódica, sin tener en cuenta de las unidades actuales que pueda tener

dada por \vec{T} , el cual es de la siguiente forma:

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (1.2)$$

Claramente $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T}$ si la ec. (1.1) es satisfecha, de modo que \vec{T} termina siendo el vector entre dos puntos de la retícula.

Figura 1: Diagrama de una retícula en 2D



Fuente: elaboración propia

Se dice que la retícula es primitiva si el volumen de la celda es la menor posible y pueda usarse como patrón base para la estructura del cristal. Esto significa que cualquiera de los dos puntos del arreglo atómico sea satisfecho por una buena elección de valores enteros para u_i y que no exista un volumen menor a $|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$ que pueda formar un bloque para la estructura del cristal. La retícula primitiva debe de estar formado por un grupo de vectores que definan los ejes del cristal. Estos vectores primitivos forman los tres bordes adyacentes del paralelepípedo primitivo. Cuando la simetría de la estructura es simple, los ejes son no primitivos, es decir, no pueden formar el vector de traslación utilizando una combinación de valores enteros con \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 . Los vectores de la retícula y los de traslación son primitivos si los átomos se ven de la misma manera desde cualquier punto de la retícula usando enteros u_1 , u_2 , u_3 .

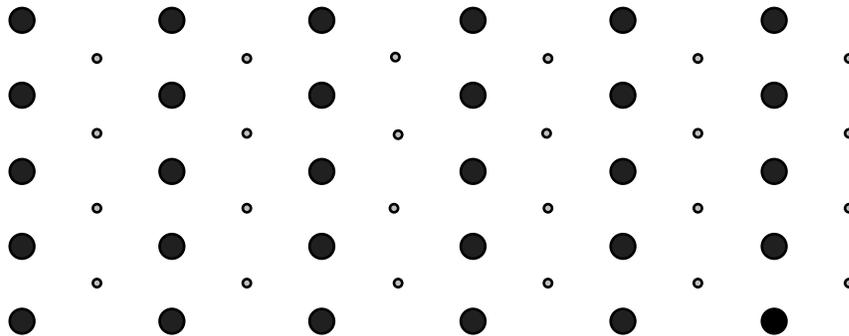
1.1.1.2. Base y estructura del cristal

Como se definió anteriormente, la base es un grupo de átomos que se repite de forma infinita en el cristal. El número de átomos en la base puede ser más de uno, donde regularmente se considera un átomo central. Una representación simple de la estructura de un cristal se presenta en la Figura 2. La posición del centro de un átomo j de la base relativo al punto asociado de la retícula es:

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad (1.3)$$

El origen se define con un punto asociado de la retícula, de modo que $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

Figura 2: Base diatómica en la retícula



Fuente: elaboración propia.

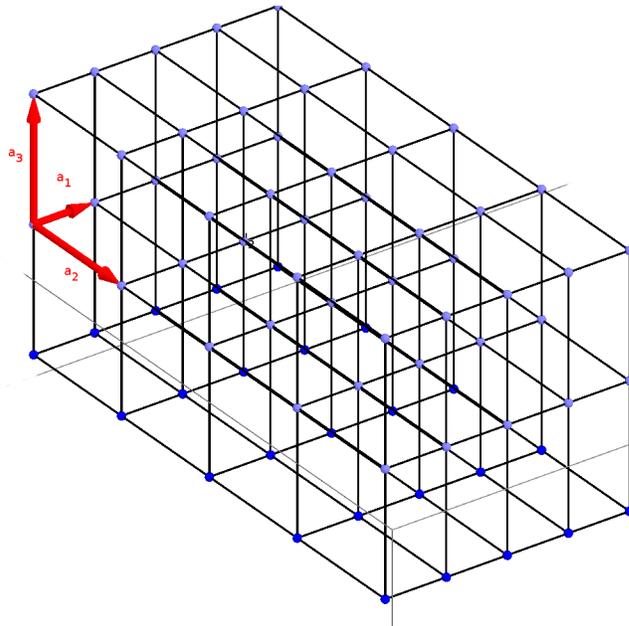
1.1.1.3. Celda reticular primitiva

El paralelepípedo formado por los ejes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 es llamado una celda primitiva. Ésta es un tipo de celda unitaria², la celda está llena con una repetición de operaciones de traslación adecuadas en el cristal. Dado que la celda primitiva es unitaria,

²Porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal.

ésta debe contener solamente un punto de la retícula en cada celda. Esto quiere decir que ninguna base contiene menos átomos que la base primitiva.

Figura 3: Estructura cristalina mostrando las celdas primitivas y los vectores de retícula en una estructura tridimensional.

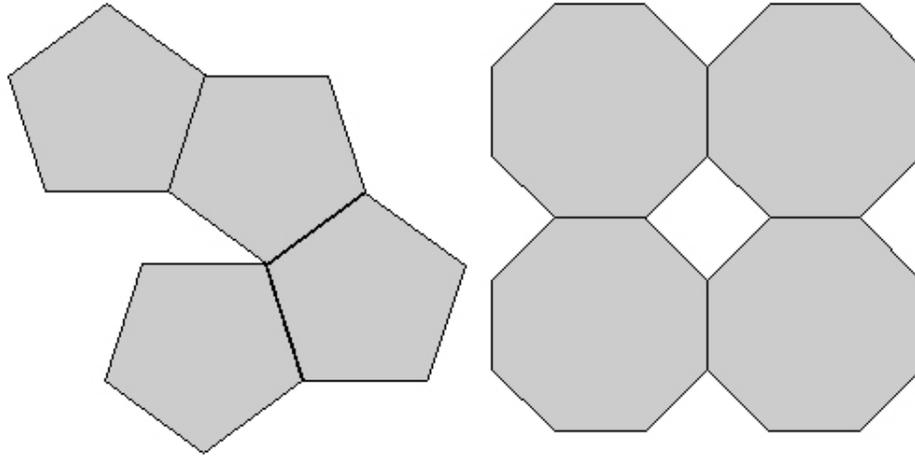


Fuente: elaboración propia.

1.1.2. Tipos fundamentales de retículas

Los cristales son clasificados por las propiedades de simetría de la retícula y la base. Entre estas propiedades están: traslación, reflexión y rotación. Éstas dos últimas son operaciones de punto, lo que quiere decir que se hacen respecto al mismo punto de la retícula. La rotación respecto a un eje que pasa a través de un punto de la retícula en un sólido solo puede encontrarse con rotaciones de simetría 1, 2, 3, 4 y 6; es decir, al rotar 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ y $2\pi/6$ radianes respectivamente, mantiene la simetría de la retícula inicial. No es posible encontrar retículas que conserven sus propiedades de simetría bajo otras rotaciones, tal como las rotaciones $2\pi/7$ y $2\pi/5$ radianes, esto se debe a la propiedad del cristal de tener una retícula infinita que llene por completo el espacio del cristal.

Figura 4: Tipos de empaquetamientos no compatibles con la condición de simetría



Fuente: [2]

Tabla 1: Tipos de retícula Bravais en dos dimensiones.

Sistema	Número de retículas	Restricciones
Cuadrada	1	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \phi = 90^\circ$
Hexagonal	1	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \phi = 120^\circ$
Rectangular	1	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \phi = 90^\circ$
Rectangular centrado	2	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \phi = 90^\circ$

Fuente: elaboración propia.

1.1.2.1. Tipos de retícula en 2D

La forma más general de una retícula en dos dimensiones, es la oblicua, que es invariante ante rotaciones de π y 2π radianes. Para poder obtener grados de simetría es necesario fijar ciertas condiciones de restricción a los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . Existen 4 tipos de retículas especiales que cumplen con cierta condición de restricción en la simetría y cumplen con las condiciones de periodicidad. A este tipo de retículas se les conoce como retículas de Bravais. A continuación se presenta los tipos de retículas Bravais junto con sus restricciones, donde ϕ es el ángulo entre los vectores primitivos.

1.1.2.2. Tipos de retículas en 3D

Existen 14 tipos de retículas de Bravais en 3 dimensiones obtenidas por combinación de uno de los 7 tipos de retículas o sistemas axiales. Los diferentes tipos de ordenamiento de las 7 retículas son:

- **Centrado en la base:** Existe un punto de la retícula adicional en el centro de cada par de caras de las celdas.
- **Primitiva:** Los puntos de la retícula son presentados solo en las esquinas de las celdas.
- **Centrado en la cara:** Un punto de la retícula se adiciona localizada en el centro de cada una de las caras de la celda.
- **Centrado en el cuerpo:** Un punto extra de la retícula se adiciona en el centro de la celda.

De modo que en total existen exactamente $7 \times 6 = 42$ combinaciones donde la mayoría de estos son idénticos. De manera que el número se reduce a tan solo 14 retículas Bravais los cuales se muestran a continuación, donde α es el ángulo formado entre los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , β es el ángulo formado entre \vec{a}_1 y \vec{a}_3 , y γ el formado entre \vec{a}_2 y \vec{a}_3 .

Tabla II: Tipos de retícula Bravais en tres dimensiones

Sistema	Número de retículas	Restricciones
Triclínica	1	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínica	2	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbica	4	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	3	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Fuente: elaboración propia.

1.1.3. Vectores primitivos de retícula cúbica

1.1.3.1. Retícula cúbica simple

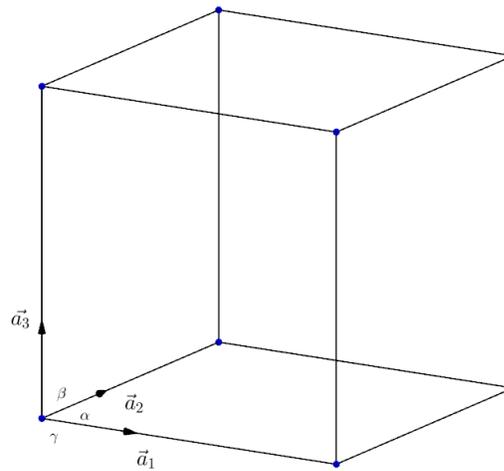
Los vectores primitivos de la retícula cúbica simple están dados por el siguiente conjunto de vectores perpendiculares.

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z} \quad (1.4)$$

El volumen de la celda primitiva es de

$$V = a^3 \quad (1.5)$$

Figura 5: Tipo de retícula cúbica simple



Fuente: elaboración propia.

1.1.3.2. Retícula cúbica centrada en el cuerpo

Los vectores primitivos para la retícula centrada en el cuerpo están dados por los vectores:

$$\vec{a}_1 = 1/2a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = 1/2a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = 1/2a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (1.6)$$

El volumen de la celda primitiva esta dada por:

$$V = 1/2a^3 \quad (1.7)$$

1.1.3.3. Retícula cúbica centrada en la cara

Los vectores primitivos para éste tipo de retícula están dados por:

$$\vec{a}_1 = 1/2a(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = 1/2a(\hat{x} + \hat{z} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = 1/2a(\hat{x} + \hat{y}) \quad (1.8)$$

El volumen de la celda primitiva es:

$$V = 1/4a^3 \quad (1.9)$$

1.2. Red Recíproca

En el estudio de la difracción de ondas en un cristal se utiliza el análisis de Fourier para determinar la intensidad de la dispersión de las ondas de la base de los átomos. El análisis de Fourier es un tema amplio, en esta sección solo se dará importancia a lo concerniente con la estructura geométrica de un cristal.

1.2.1. Análisis de Fourier

Dado que un cristal es invariante a traslaciones de la forma \vec{T} , se utiliza esta propiedad para crear una función periódica que dependa de \vec{r} para describir el número de densidad de electrones en el cristal $n(\vec{r})$. Esta función tiene periodos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 en las direcciones de los tres ejes del cristal, respectivamente. De modo que:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (1.10)$$

Se procede considerando el caso unidimensional. Se considera una función $n(x)$ con periodo a en la dirección x . Se expande $n(x)$ en series de Fourier de senos y cosenos:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi px/a) + S_p \sin(2\pi px/a)] \quad (1.11)$$

Donde p son enteros positivos y C_p, S_p son constantes reales, llamados coeficientes de Fourier de la expansión. El factor $2\pi/a$ en el argumento asegura la periodicidad de $n(x)$ en a , esto es:

$$n(x+a) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi p x/a + 2\pi p) + S_p \sin(2\pi p x/a + 2\pi p)] = n(x) \quad (1.12)$$

De esta manera se dice que $2\pi p/a$ es un punto de la *red recíproca* ó en el espacio de Fourier del cristal. Los puntos de la red recíproca indican los términos permitidos en la serie de Fourier. El término es permitido si es consistente con la periodicidad del cristal. La ec. (1.12) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$n(x) = \sum_p n_p e^{2i\pi p x/a} \quad (1.13)$$

Donde la suma es sobre todos los enteros p , ya sea positivo o negativo y cero. En esta representación los coeficientes n_p son números complejos. Para asegurar que la función del número de densidad atómica sea una función real, se requiere que $n_{-p}^* = n_p$, para que los términos en p y $-p$ sean reales. Si la condición se cumple y se expande la ec. (1.13) para p y $-p$ la función adquiere la forma:

$$2\text{Re}\{n_p\} \cos\phi - 2\text{Im}\{n_p\} \sin\phi \quad (1.14)$$

Donde $\phi = 2\pi p x/a$, $\text{Re}\{n_p\}$ y $\text{Im}\{n_p\}$ son números reales y denotan la parte real e imaginaria de n_p . De esta manera se asegura que el número de densidad $n(x)$ sea una función real.

En tres dimensiones el análisis de Fourier para la función $n(\vec{r})$ se realiza buscando un conjunto de vectores \vec{G}

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.15)$$

que sean invariantes bajo cualquier traslación \vec{T} en el cristal y deje a ésta invariante.

1.2.2. Inversión de las series de Fourier

Se muestra la forma general para calcular los coeficientes de Fourier. En una dimensión se tiene que:

$$n_p = a^{-1} \int_0^a dx n(x) e^{-2i\pi px/a} \quad (1.16)$$

Sustituyendo la ec. (13) en (16) se obtiene:

$$n_p = a^{-1} \sum_{p'} n_{p'} \int_0^a dx e^{2i\pi(p'-p)x/a} \quad (1.17)$$

Si el $p' \neq p$, el valor de la integral es:

$$\frac{a}{2i\pi(p' - p)} (e^{2i\pi(p'-p)} - 1) = 0$$

Dado que $p' - p$ es un número entero y $e^{2i\pi(n)} = 1$, con n entero. Para el término $p' = p$ el integrando es $e^{i0} = 1$ y el valor de la integral es a , por tanto $n_p = a^{-1} n_p a$, el cual es la identidad. De la misma manera en 3 dimensiones se tiene:

$$n_G = V^{-1} \int_{celda} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.18)$$

Donde V_c es el volumen de la celda en el cristal.

1.2.3. Vectores de la red recíproca

Para un cristal con una celda primitiva en 3D con vectores primitivos de traslación mutuamente ortogonales \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , los valores de los vectores de onda necesarios para construir toda la estructura de la banda varía en los rangos:

$$\frac{-\pi}{a_1} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a_1}, \quad \frac{-\pi}{a_2} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a_2}, \quad \frac{-\pi}{a_3} \leq k_z \leq \frac{\pi}{a_3} \quad (1.19)$$

Una retícula primitiva de forma paralelepípeda en el espacio real, esto es \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , son mutuamente ortogonales, permiten construir una celda paralelepípeda con vectores primitivos mutuamente ortogonales con una magnitud igual a:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a_1}, \quad b_2 = \frac{2\pi}{a_2}, \quad b_3 = \frac{2\pi}{a_3} \quad (1.20)$$

De manera que \vec{b}_i es perpendicular a \vec{a}_j y \vec{a}_k . Si \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 son los vectores primitivos de la red del cristal, es posible construir una celda reticular primitiva con \vec{b}_1, \vec{b}_2 y \vec{b}_3 como vectores primitivos. En el caso general \vec{b}_1, \vec{b}_2 y \vec{b}_3 son definidos de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}\end{aligned}\quad (1.21)$$

Cada vector definido por la ec. (1.21) es ortogonal a dos vectores del eje de la red del cristal. La magnitud es:

$$b_i = \frac{2\pi}{a_i} (\cos\theta)^{-1} \quad i = 1, 2, 3\dots \quad (1.22)$$

Donde θ es el ángulo entre los vectores primitivos del espacio de la red \vec{a}_i y el la red recíproca \vec{b}_i . Los vectores de la red recíproca tiene la propiedad:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Donde δ_{ij} es la Delta de Kronecker que toma los valores:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

Los puntos en la red recíproca están mapeados por un conjunto de vectores

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3 \quad (1.23)$$

Donde v_1, v_2 y v_3 son enteros. Al vector \vec{G} de esta forma es llamado vector de la red recíproca. Que es exactamente los vectores \vec{G} en las series de Fourier, de manera que con eso se cumple la invarianza bajo cualquier traslación en el cristal, $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$.

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} \quad (1.24)$$

Pero $e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1$, dado que:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = e^{2i\pi(v_1u_1+v_2u_2+v_3u_3)} \quad (1.25)$$

El argumento en la función exponencial tiene la forma $2i\pi$ multiplicado por un entero. De modo que se tiene la invarianza en el número de densidad atómica, $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) = \sum n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$. Cada estructura cristalina tiene dos retículas asociadas, la retícula cristalina y la retícula recíproca³. La red recíproca es la retícula en el espacio de Fourier asociado con el cristal.

1.3. Difracción de Ondas por Cristales

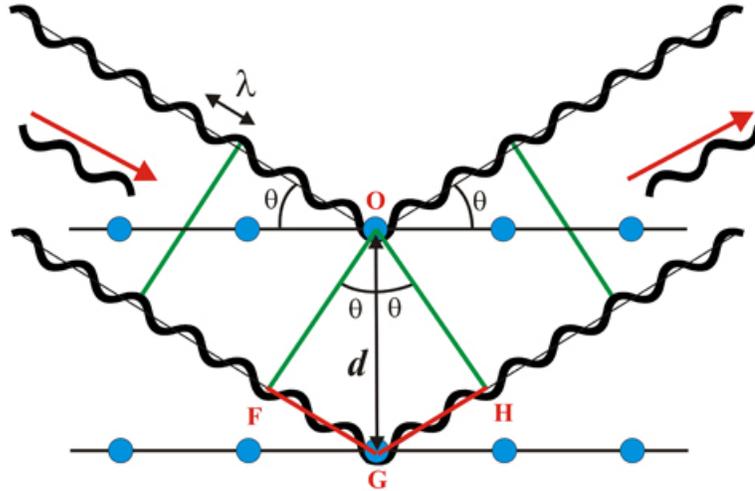
Tal como se mostró en sección anterior, cada cristal posee dos estructuras de la red en diferentes espacios, la red del cristal y la red recíproca. La red recíproca del cristal es un mapa con la capacidad de mostrar un patrón de difracción del cristal, tal como se muestra a continuación. Los vectores de onda son escritos en el espacio de Fourier, por tanto cada posición en el espacio de Fourier tiene una descripción de la onda, pero hay un significado especial para los puntos definidos por el conjunto de vectores \vec{G} asociados con la estructura del cristal.

1.3.1. Ley de Bragg

La superposición de ondas dispersadas elásticamente por los átomos del cristal resulta en refracción óptica. En los cristales la difracción depende de su estructura y de la longitud de onda del haz incidente. Cuando la longitud de onda de la radiación es igual o menor que la constante de la retícula, se obtienen un haz difractado en direcciones diferentes a las incidentes. Después de analizar resultados, W.L Bragg presentó un explicación a este fenómeno. La explicación se basa en la reflexión de las ondas incidentes por los planos paralelos de los átomos en el cristal, donde cada plano refleja especularmente una pequeña fracción de la radiación, es decir, como si fuera un espejo. En la reflexión especular el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. El haz difractado se encuentran cuando las reflexiones de los planos paralelos de átomos interfieren constructivamente. Se hace la consideración de que esta dispersión es elástica, en el que la energía de las ondas no cambian en la reflexión.

³También conocida como red cristalina

Figura 6: Difracción de onda incidente a la estructura cristalina.



Fuente: [2]

Se consideran planos paralelos de la red con una separación d . La diferencia de caminos de los rayos reflejados de los planos adyacentes es de $2d\sin\theta$, donde θ es medido desde el plano. La interferencia constructiva de la radiación ocurre cuando la diferencia de camino es un número entero n de la longitud de onda λ , de manera que:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.26)$$

Esta es la ley de Bragg, la cual es satisfecha solo para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. A pesar de que la reflexión de cada plano es especular, solo para ciertos valores de θ las reflexiones de los planos paralelos periódicos se suman en fase para dar un haz reflejado más intenso. Si cada plano se reflejara perfectamente, solo el primer plano del conjunto de planos paralelos podría reflejar la radiación, y cualquier longitud de onda sería reflejada. Pero cada plano refleja 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente, de manera que se necesitan de 10^3 a 10^5 planos de átomos para contribuir a la formación de un haz reflejado en un cristal perfecto. La ley de Bragg no es más que una consecuencia de la periodicidad de la red, es importante observar que esto no está relacionado con la composición de la base de átomos con cada punto de la

retícula. Más sin embargo la composición de la base determina la intensidad relativa de varios ordenes de difracción de un conjunto dado de planos paralelos.

1.3.2. Condiciones de Difracción

Dado que la longitud de onda de los rayos x son los más adecuados en la difracción de ondas se establece el siguiente teorema.

Teorema El conjunto de vectores de la red recíproca \vec{G} determina las posibles reflexiones de los rayos x .

Los factores de diferencia de fase del haz incidente y del difractado de los elementos del volumen apartados por \vec{r} esta dado por $e^{i((\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r})}$. Los vectores de onda incidente y saliente son \vec{k} y \vec{k}' respectivamente. La amplitud total de la onda dispersada en la dirección \vec{k}' es proporcional a la integral sobre el cristal de $n(\vec{r})dV$ multiplicado por el factor de fase $e^{i((\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r})}$. Esto significa que la amplitud de los vectores de campo eléctrico y magnético en la onda electromagnética dispersada es proporcional a:

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{i((\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r})} = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.27)$$

Donde F se define como la *amplitud de dispersión* y $\vec{k} - \vec{k}' = -\Delta\vec{k}$, ó escrito de otra forma:

$$\vec{k} + \Delta\vec{k} = \vec{k}' \quad (1.28)$$

Donde $\Delta\vec{k}$ es el cambio en el vector de onda y es llamado como el *vector de dispersión*. Al introducir en la ec. (1.28) las componentes de Fourier de $n(\vec{r})$ ec. (1.18) se obtiene la amplitud de dispersión en función de los vectores de la red recíproca:

$$F = \sum_G \int dV n_G e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (1.29)$$

Cuando el vector de dispersión $\Delta\vec{k}$ es igual al vector de red recíproco, el argumento de la exponencial desaparece y se obtiene $F = V n_G$.

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (1.30)$$

Cuando esto se cumple significa que la dispersión fue elástica y se encuentra que al utilizar la ec. (1.30), la *condición de difracción*

$$\begin{aligned}(\vec{k} + \vec{G})^2 &= k^2 \\ 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 &= 0\end{aligned}\tag{1.31}$$

Este resultado representa la teoría central de dispersión de ondas en una red periódica. Dada la simetría que existe se puede decir que \vec{G} puede ser representado de la misma manera con $-\vec{G}$ por lo que la ec. (1.31) puede representarse:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2\tag{1.32}$$

1.3.3. Ecuaciones de Laue

Las ecuaciones de Laue no son más que una representación del resultado obtenido de la teoría de difracción, específicamente de $\Delta\vec{k} = \vec{G}$. Las ecuaciones de Laue es aplicar el producto escalar entre los vectores primitivos de la red con el vector recíproco \vec{G} :

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi v_1 \\ \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi v_2 \\ \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi v_3\end{aligned}\tag{1.33}$$

La interpretación de esas ecuaciones es puramente geométrica. $\vec{a}_i \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_i$ indica que $\Delta\vec{k}$ se encuentra en un cono sobre la dirección de a_i . De modo que, estas ecuaciones establecen condiciones para el vector de dispersión, el cual debe estar orientado en una dirección específica en relación a los vectores primitivos de la red del cristal.

1.4. Zonas de Brillouin

Una zona de Brillouin está definida por una celda primitiva Wigner-Seitz⁴ en la red recíproca. Las zonas de Brillouin proveen una interpretación geométrica de la

⁴Es un ejemplo de un caso especial de una celda primitiva en que solo un punto de la red

condición de difracción mostrada en la ec. (1.32), modificándola se obtiene:

$$\vec{k} \cdot (1/2\vec{G}) = (1/2G)^2 \quad (1.34)$$

Se selecciona un vector \vec{G} en el espacio recíproco que empieza desde el origen. Se construye un plano normal a este vector en su punto medio, esto crea una parte de la zona de la frontera. El haz de rayos x se difracta si el vector de onda \vec{k} cumple con la condición de difracción ec. (1.34), de modo que el haz dispersado tendrá la dirección $\vec{k} - \vec{G}$. Esto significa que la construcción de las zonas de Brillouin exhibe todos los vectores de onda \vec{k} que pueden ser reflejados por el cristal utilizando la ley de Bragg. El conjunto de planos que bisectan perpendicularmente los vectores recíprocos son de gran importancia en la teoría de la propagación de ondas. Una onda con vector de onda con origen y final en uno de esos planos satisface las condiciones de difracción. Estos planos dividen el espacio de Fourier del cristal en fragmentos. La celda central en la red recíproca es un caso importante en la teoría de los sólidos, y es llamado como la *primera zona de Brillouin*. Esta primera zona de Brillouin es el volumen más pequeño enteramente cerrado por los planos que bisectan perpendicularmente a los vectores recíprocos dibujados desde el origen.

1.4.1. Red recíproca la retícula cúbica simple

Los vectores primitivos en la red recíproca se obtiene conociendo los vectores primitivos de la retícula. En este caso son:

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a)\hat{x}; \quad \vec{b}_2 = (2\pi/a)\hat{y}; \quad \vec{b}_3 = (2\pi/a)\hat{z} \quad (1.35)$$

Estos vectores muestran que la red recíproca no sufre cambio alguno con la red del cristal, excepto por un factor de 2π . De modo que las zonas de Brillouin son planos normales a los seis vectores recíprocos que intersectan la parte media de estos:

$$\begin{aligned} \pm 1/2\vec{b}_1 &= \pm(2\pi/a)\hat{x} \\ \pm 1/2\vec{b}_2 &= \pm(2\pi/a)\hat{y} \\ \pm 1/2\vec{b}_3 &= \pm(2\pi/a)\hat{z} \end{aligned} \quad (1.36)$$

1.4.2. Red recíproca de la retícula cúbica centrada en el cuerpo

Los vectores recíprocos primitivos para éste tipo de retícula son:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= (2\pi/a)(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_2 &= (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{b}_3 &= (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y})\end{aligned}\tag{1.37}$$

Se observa que estos vectores son tienen la forma de los vectores primitivos para la retícula cúbica centrada en las caras. La primera zona de Brillouin para este tipo de retícula estada formada por los 12 vectores que se muestran a continuación:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= (2\pi/a)(\pm\hat{y} + \pm\hat{z}) \\ \vec{b}_2 &= (2\pi/a)(\pm\hat{x} + \pm\hat{z}) \\ \vec{b}_3 &= (2\pi/a)(\pm\hat{x} + \pm\hat{y})\end{aligned}\tag{1.38}$$

1.4.3. Red recíproca de la retícula cúbica centrada en las caras

Los vectores recíprocos primitivos para esta retícula están dados por los vectores:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= (2\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_2 &= (2\pi/a)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_3 &= (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})\end{aligned}\tag{1.39}$$

Los vectores \vec{G} más cortos están dados por los 8 vectores:

$$(2\pi/a)(\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z})\tag{1.40}$$

Para formar las fronteras de la celda en la red recíproca se construyen 8 planos normales a estos vectores. Estas esquinas del octaedro cortan con los planos que son perpendiculares y bisectan a los otros seis vectores recíprocos:

$$(2\pi/a)(\pm 2\hat{x}); \quad (2\pi/a)(\pm 2\hat{y}); \quad (2\pi/a)(\pm 2\hat{z});\tag{1.41}$$

2. Vibraciones en la Red

Las vibraciones en la red cristalina tiene un papel importante para describir propiedades de los sólidos desde el punto de vista clásico. Estas vibraciones son ocasionadas por perturbaciones en el sólido, ya sean mecánicas, acústicas u ópticas. Las perturbaciones externas originan movimiento de los átomos los cuales pueden ser descritos matemáticamente por medio de ondas con cierta frecuencia característica de la geometría del sólido. En éste capítulo se describirán los modelos del movimiento armónico de los átomos en el cristal así también como las propiedades de intrínsecas de los materiales.

2.1. Vibración del cristal con base monoatómica

Se considera la vibración de un cristal con un solo átomo en la celda primitiva. Se busca la relación entre la frecuencia de vibración de la onda elástica y su vector de onda.

2.1.1. Ondas elásticas en cristales cúbicos

Se inicia con la descripción de las ondas propagándose en un medio cristalino con geometría cúbica. Se considera un cubo de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$, en el cual actúa un esfuerzo $-X_x(x)$ sobre la cara x y $X_x(x + \Delta x)$ sobre la cara paralela en $x + \Delta x$, de modo que la fuerza neta en la componente x es:

$$F_x = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.1)$$

En un cristal donde se ejercen fuerzas, se obtiene la ecuación de movimiento en la dirección x .

$$\begin{aligned} \sum F &= ma \\ \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Donde $a = \frac{d^2 u}{dt^2}$ y $m = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$. u es el desplazamiento en la dirección x .

Para analizar las componentes del esfuerzo es necesario establecer la relación entre esta con las constantes de rigidez elástica¹. Esto es:

$$X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \quad (2.3)$$

$$X_y = C_{44}e_{xy} \quad (2.4)$$

$$X_z = C_{44}e_{xz} \quad (2.5)$$

Donde:

$$\begin{aligned} e_{xx} &= \frac{\partial u}{\partial x}, & e_{yy} &= \frac{\partial v}{\partial y}, & e_{zz} &= \frac{\partial w}{\partial z} \\ e_{xy} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, & e_{yz} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, & e_{zx} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ec. (2.2) se obtiene:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (2.6)$$

De la misma manera para para esfuerzos en la dirección y y z .

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (2.7)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) \quad (2.8)$$

2.1.1.1. Ondas en la dirección [100]

La ecuación que describe la onda en esta dirección esta dada por ec. (2.6), donde la solución esta dada por una onda longitudinal, esto quiere decir que la propagación de la onda es paralelo al movimiento del medio.

$$u = u_0 e^{i(kx - wt)} \quad (2.9)$$

¹Ver Introduction to Solid State Physics, Kittel. Capitulo 3

Donde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ y $w = 2\pi\nu$. Al sustituir (2.9) en (2.6) se obtiene:

$$w^2 \rho = C_{11} k^2 \quad (2.10)$$

Donde la velocidad w/k de la onda longitudinal en [100] es:

$$v_s = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Ahora se considera una onda transversal, con dirección de propagación a lo largo de x , con desplazamiento v en la dirección y .

$$v = v_0 e^{i(kx - wt)} \quad (2.12)$$

Sustituyendo (2.12) en (2.7) se obtiene:

$$v_s = \left(\frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

De modo que para \vec{k} paralelo a [100] las dos ondas transversales (v y w) tienen la misma velocidad.

2.1.1.2. Ondas en la dirección [110]

Se considera una onda que se propaga en el plano xy con desplazamiento del medio en w en la dirección z .

$$w = w_0 e^{i(k_x x + k_y y - wt)} \quad (2.14)$$

Al sustituir (2.14) en (2.8)

$$w^2 \rho = C_{44} (k_x^2 + k_y^2) = C_{44} K^2 \quad (2.15)$$

Se considera ahora una onda que se propaga en el plano xy con desplazamiento del medio en la dirección xy .

$$u = u_0 e^{i(k_x x + k_y y - wt)} \quad (2.16)$$

$$v = v_0 e^{i(k_x x + k_y y - wt)} \quad (2.17)$$

Al sustituir ec. (2.16) y ec. (2.17) en la ec. (2.6) y ec. (2.7) se obtiene.

$$\begin{aligned} w^2 \rho u &= (C_{11}k_x^2 + C_{44}k_y^2) u + (C_{12} + C_{44}) k_x k_y v \\ w^2 \rho v &= (C_{11}k_y^2 + C_{44}k_x^2) v + (C_{12} + C_{44}) k_x k_y u \end{aligned}$$

La solución más sencilla es cuando la onda se mueve en $[100]$, para la cual $k_x = k_y = k/\sqrt{2}$. Para lo cual al resolver el sistema de ecuaciones se encuentran las dos raíces.

$$w^2 \rho = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) K^2 \quad (2.18)$$

$$w^2 \rho = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) K^2 \quad (2.19)$$

La primera solución describe una onda longitudinal y la segunda una onda transversal. Esto se puede determinar al sustituir la primera raíz en la primera ecuación, se obtiene $u = v$, por lo tanto el desplazamiento de las partículas es a lo largo de $[110]$ y paralelo al vector \vec{K} . La segunda raíz al ser sustituido al ser sustituido, se encuentra $u = -v$. Las partículas se desplazan a lo largo de $[1\bar{1}0]$ y perpendicular al vector \vec{K} . De esta manera se encuentra que existen 3 modos normales del movimiento de la onda en el cristal para una magnitud y dirección dada de \vec{K} . Para los casos más simples existen dos modos transversales a \vec{K} y uno paralelo a \vec{K} .

2.1.2. Vibraciones en el cristal

Cuando una onda se propaga en las direcciones mencionadas anteriormente, es más fácil describir los desplazamientos de los planos de átomos que se mueven en fase perpendicular y paralelamente a la dirección del vector de onda. Se asume que existe una respuesta elástica lineal de la fuerza en el cristal, de igual manera se asume que la fuerza sobre el plano s causado por los desplazamientos del plano $s+p$ es proporcional a la diferencia entre los desplazamientos $u_{s+p} - u_s$. Por simplicidad se consideran solo los vecinos cercanos al plano s , es decir con $p = \pm 1$. La fuerza total sobre el plano s es :

$$F_s = C (u_{s+1} - u_s) + C (u_{s-1} - u_s) \quad (2.20)$$

Donde C es la constante de fuerza entre los planos vecinos más cercanos y difiere entre ondas transversales y longitudinales. De modo que la fuerza F_s es la fuerza sobre un átomo del plano s . La ecuación de movimiento del átomo en el plano s es de la siguiente forma:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.21)$$

Donde M es la masa de un átomo. La solución de esta ecuación esta dada por una dependiente del tiempo, ésta es $u(s)e^{-i\omega t}$. De manera que $\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u(s)$, entonces:

$$-M\omega^2 u(s) = C(u(s+1) + u(s-1) - 2u(s)) \quad (2.22)$$

La solución para $u(s)$ es:

$$u(s \pm 1) = u e^{i s K a} e^{\pm i K a} \quad (2.23)$$

Donde a es el espacio entre los planos y K es el vector de onda. El valor de a depende de la dirección de K .

2.2. Cuantización de las vibraciones en la red

Las vibraciones en la red cristalina pueden ser provocadas por distintos factores externos al cristal. Entre estos están; los choques mecánicos con la estructura, la temperatura, la difracción de ondas electromagnéticas, entre otros. Estas vibraciones pueden ser descritas por modelos matemáticos sencillos que ayudan a describir propiedades del material.

2.2.1. Descripción cualitativa de un fonón

Al igual que el fotón que es el responsable para de describir las manifestaciones cuánticas de los fenómenos electromagnéticos, el fonón se encarga de describir el comportamiento cuántico de los modos de vibración de una estructura elástica. El fonón está asociado a un cristal debido al comportamiento elástico de los átomos, este comportamiento elástico crea un movimiento oscilatorio de los átomos en el cristal, el cual puede ser descrito cuánticamente utilizando un grupo de coordenadas asociadas al sistema. El movimiento de los átomos establece una frecuencia de vibración propia

del sistema, con lo cual es posible describir ciertas propiedades térmicas y eléctricas del cristal.

La descripción cuantitativa de los fonones se muestra en el siguiente apartado, donde se muestra matemáticamente la discretización de una línea elástica de átomos utilizando mecánica cuántica.

2.2.2. Discretización de una línea elástica

Se considera una línea de átomos unidos por fuerzas electroestáticas, los cuales forman una estructura cristalina. En este caso solo se considera una dimensión de la estructura cristalina. Se exhibe el Hamiltoniano de una línea discreta de puntos con unidad de masa m , a una unidad de espaciamiento bajo tensión.

Sea p_i el momentum transversal y q_i el desplazamiento transversal de la masa en el punto i , de modo que para desplazamientos pequeños:

$$H = \sum_i (p_i^2 + (q_{i+1} - q_i)^2) \quad (2.24)$$

Las constantes no se consideran en esta parte del desarrollo. De igual manera se tienen de las coordenadas generalizadas, las siguientes relaciones:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{p}_i} = \dot{q}_i \quad (2.25)$$

Donde L es el Lagrangiano del sistema:

$$L = 1/2 \sum_i (\dot{q}_i - (q_{i+1} - q_i)^2) \quad (2.26)$$

Las relaciones de conmutación muestran la relación que existe entre las coordenadas generalizadas, esto ayuda a simplificar la matemática:

$$[q_r, p_s] = i\delta_{rs} \quad (2.27)$$

Se observa que en la ec. (2.24) la suma se hace sobre todos los átomos del cristal. El trabajo se simplifica al utilizar un cambio de coordenadas, los cuales se nombrarán como las *coordenadas del fonón*:

$$q_r = N^{-1/2} \sum_k Q_k e^{ikr} \quad (2.28)$$

$$Q_k = N^{-1/2} \sum_s q_s e^{-iks} \quad (2.29)$$

En mecánica cuántica las variables definidas deben cumplir con ciertas propiedades, una de las cuales es que deben ser hermitianas, de manera que:

$$q_r = q_r^+ \\ N^{-1/2} \sum_k Q_k e^{ikr} = N^{-1/2} \sum_k Q_k^+ e^{-ikr}$$

Esto cumple sí y solo sí:

$$Q_k = Q_{-k}^+ \quad (2.30)$$

Los valores de k están determinados por las condiciones de frontera, esto es:

$$q_{r+N} = q_r \quad (2.31)$$

Al evaluarlo en la ec. (2.28), se obtiene el término:

$$e^{ikN} = 1$$

La cual es satisfecha por $k = \frac{2\pi n}{N}$, para $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm(1/2N - 1), 1/2N$. Utilizando las coordenadas del fonón se puede dejar el Lagrangiano en términos de esta transformación de coordenadas, lo que ayudará a determinar las componentes canónicas de P_k y Q_k .

$$\begin{aligned} \sum_r (\dot{q}_r)^2 &= N^{-1} \sum_k \sum_{k'} \sum_r \dot{Q}_k \dot{Q}_{k'} e^{i(k+k')r} \\ &= N^{-1} N \sum_k \sum_{k'} \dot{Q}_k \dot{Q}_{k'} \delta_{(-k,k)} \\ &= \sum_k \dot{Q}_k \dot{Q}_{-k} \end{aligned} \quad (2.32)$$

De la misma forma para el término de energía potencial:

$$\begin{aligned}\sum (q_{r+1} - q_r)^2 &= N^{-1} \sum_k \sum_{k'} \sum_r Q_k Q_{k'} e^{ikr} (e^{ik} - 1) e^{ik'r} (e^{ik'} - 1) \\ &= 2 \sum_k Q_k Q_{-k} (1 - \cos(k))\end{aligned}\quad (2.33)$$

De manera que, expresando el Lagrangiano y el Hamiltoniano con las nuevas coordenadas se obtiene:

$$L = 1/2 \sum_k \dot{Q}_k \dot{Q}_{-k} - \sum_k Q_k Q_{-k} (1 - \cos(k)) \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned}P_k &= \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_{-k} \\ &= P_{-k}^+\end{aligned}\quad (2.35)$$

$$H = 1/2 \sum_k P_k P_{-k} + \sum_k (1 - \cos(k)) Q_k Q_{-k} \quad (2.36)$$

Donde P_k es la coordenada del fonón para el momento:

$$\begin{aligned}P_k &= N^{-1/2} \sum_s \dot{q}_s e^{iks} \\ &= N^{-1/2} \sum_s p_s e^{iks}\end{aligned}\quad (2.37)$$

La relación de conmutación entre las nuevas coordenadas ec. (2.37) y ec. (2.29).

$$[Q_k, P_{k'}] = i\delta_{(k,k')} \quad (2.38)$$

El índice del vector de onda se refiere a las coordenadas internas y no tiene relación con el momento total, excepto para $k = 0$. El momento total es $\sum p_r$ y por la ec. (2.37)

$$P_{k=0} = N^{-1/2} \sum p_r$$

De modo que el momento total incluye solo el modo $k = 0$, el cual es una traslación uniforme del sistema. Es importante resaltar que $\sum k$ es conservado en muchas interacciones en el cristal, por esta razón \vec{k} es considerado como el momento del cristal. Se tiene que la ley de conservación para el momentum sería:

$$\sum \vec{k}_r = \vec{G} \quad (2.39)$$

Donde \vec{G} no es más que el vector recíproco de la retícula, ya definido en el primer capítulo. Esta ley de conservación hace referencia a que el cristal no es invariante a traslaciones infinitesimales, pero es invariante ante traslaciones por múltiplos de los vectores base de la celda primitiva. Es importante resaltar que esta ley de conservación es distinta a la conservación de momentum respecto al centro de masa.

Se observa en la ec. (2.36) que la suma de los términos k y $-k$ hace que el Hamiltoniano no tenga la forma armónica del oscilador. De modo que se busca expresarlo en una forma armónica de:

$$H = \sum w_k \hat{n}_k \quad (2.40)$$

Donde $\hat{n}_k = a_k^+ a_k$, a_k^+ y a_k son operadores bosónicos de creación y aniquilación.

$$[a_k, a_{k'}^+] = \delta_{(k,k')} \quad (2.41)$$

Se propone la la transformación lineal de los operadores escalera utilizando como base a los operadores de fonón, utilizando las condiciones impuestas en la ec. (2.30) y ec. (2.35).

$$a_k^+ = (2w_k)^{-1/2} (w_k Q_{-k} - iP_k) \quad (2.42)$$

$$a_k = (2w_k)^{-1/2} (w_k Q_k + iP_{-k}) \quad (2.43)$$

Donde w_k viene dada por la relación de dispersión:

$$w_k = [2(1 - \cos(k))]^{1/2} \quad (2.44)$$

w_k representa las frecuencias de oscilaciones clásicas. Para valores de k muy pequeñas no existe dispersión, dado que $w \propto k$. La dispersión sucede cuando la longitud de

onda $2\pi/k$ se aproxima a la separación interatómica, de modo que las ondas puedan notar la naturaleza discreta de la red. Al hacer la suma en (2.36) sobre $\pm k$ se obtiene:

$$(1/2(P_k P_{-k} + P_{-k} P_k) + (1 - \cos(k))(Q_k Q_{-k} + Q_{-k} Q_k))$$

El cual al sustituir por (2.42) y (2.43) se obtiene:

$$1/2w_k (a_k^+ a_k + a_k a_k^+ + a_{-k}^+ a_{-k} + a_{-k} a_{-k}^+)$$

Utilizando la relación de conmutación en la ec. (2.41) en el segundo y cuarto término, se obtiene que el Hamiltoniano puede ser escrito como:

$$H = \sum w_k (a_k^+ a_k + 1/2) \quad (2.45)$$

Se puede observar que el Hamiltoniano solo dependen de los vectores de onda positivos. El término $a_k^+ a_k$ es llamado como el operador para número de bosones en el estado k .

$$\hat{n}_k = a_k^+ a_k \quad (2.46)$$

Si se especifica el estado Φ por los valores propios de ocupación n_k , entonces la ecuación de Schrödinger es:

$$H\Phi = E\Phi = (\sum n_k w_k)\Phi \quad (2.47)$$

Un incremento de uno en n_k corresponde a la excitación un fonón de energía w_k . Las transformaciones inversas para P_k y Q_k en términos de los operadores escalera son:

$$P_k = i(w_k/2)^{1/2} (a_k^+ - a_{-k}) \quad (2.48)$$

$$Q_k = (2w_k)^{-1/2} (a_k + a_{-k}^+) \quad (2.49)$$

De esta manera se puede volver a la coordenada q_r :

$$q_r = \sum \left(\frac{\hbar}{2M} N w_k \right)^{1/2} (a_k e^{ikr} + a_k^+ e^{-ikr}) \quad (2.50)$$

Donde \hbar y M fueron restaurados. Los modos de vibración cuantizados son idénticos a los modos de vibración en un sistema descrito clásicamente.

2.3. Propiedades Térmicas del Sólido

En esta sección se consideran las propiedades de transporte de los sólidos utilizando como base la descripción de la interacción de los fonones en el cristal.

2.3.1. Densidad de Estados

2.3.1.1. Densidad de Estados en 1 dimensión

La densidad de estados de un sistema es el número de estados por cada intervalo de energía o frecuencia. Esto es:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} \quad (2.51)$$

Donde N representa la cantidad de estados y E la energía. Para simplificar los cálculos y dar una idea general del cálculo de estados se considera el caso más simple, una dimensión. Esto es una línea de longitud L con N partículas de separación a entre cada una.

Se considera un medio como no ligado, es decir, los átomos no están fijos en una posición definida. Esto requiere que la solución sea periódica sobre una larga distancia L . Esto significa que la solución debe cumplir:

$$u_s(sa) = u_s(sa + L) \quad (2.52)$$

Esta condición de frontera puede ejemplificarse al considerar una línea de N átomos que se unen en sus extremos, formando así un anillo circular. La solución es de la forma:

$$u_s = u(0)e^{i(sKa - w_K t)} \quad (2.53)$$

La solución para la parte espacial tienen forma sinusoidal, es decir, puede ser $\text{sen}(sKa)$ ó $\text{cos}(sKa)$. Se puede observar que para que esto cumpla el argumento de las funciones tiene que ser múltiplo de 2π , los valores permitidos para K , depende del número

de átomos (N).

$$K = n \frac{2\pi}{Na} = n \frac{2\pi}{L} \quad (2.54)$$

Se consideran valores negativos de K debido a la simetría del problema, al hacer eso se acotan los valores de K , estos son:

$$K = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L} \quad (2.55)$$

El último valor permitido $N\pi/L$ no considera el valor negativo debido a que solo esta permitido para la función coseno. Con esto se obtiene que existe un modo por cada átomo, los cuales pueden ser positivos y negativos, con un intervalo de $\Delta K = 2\pi/L$ entre valores sucesivos de K . El número de modos por unidad de rango K es de $L/2\pi$ entre $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ y 0 fuera de este rango. Se llega entonces que el número de modos por unidad de rango de frecuencia para una polarización dada es:

$$D(w)dw = \frac{L}{2\pi} \frac{dK}{dw} dw \quad (2.56)$$

Donde dw/dK puede encontrarse de la relación de dispersión.

2.3.1.2. Densidad de Estados en 3 dimensiones

Las condiciones de frontera sobre un cubo de N^3 celdas primitivas de lado L deben cumplir:

$$e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} = e^{i(K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L))} \quad (2.57)$$

Donde:

$$K_x = K_y = K_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L} \quad (2.58)$$

De modo que existe un valor de K por volumen $(2\pi/L)^3$. El número total de modos con vector de onda menor que K es $(L/2\pi)^3$ veces el volumen de la esfera de radio K , esto es:

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi K^3}{3}\right) \quad (2.59)$$

Y la densidad de estados sería:

$$D(w) = \left(\frac{VK^2}{2\pi^2} \right) \frac{dK}{dw} \quad (2.60)$$

2.3.2. Capacidad Calorífica del Fonón

La capacidad calorífica es la razón entre la energía transferida de un cuerpo o sistema y el cambio de temperatura que experimenta. Para un sistema de volumen constante se tiene:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.61)$$

Donde U es la energía total del sistema y T la temperatura del sistema. Se tiene que la energía total del sistema esta dado por la suma de todas las energías de los modos del fonón.

$$U_{ret} = \sum_K \sum_p U_{K,p} \quad (2.62)$$

Donde K representa al vector de onda y p el índice de polarización. Considerando la energía sin las correcciones de estado base.

$$U_{ret} = \sum_K \sum_p \langle n_{K,p} \rangle \hbar w_{K,p} \quad (2.63)$$

Donde $\langle n_{K,p} \rangle$ es la ocupación térmica en equilibrio de los fonones de vector de onda K y polarización p . La distribución que a considerar es la distribución de Planck, la cual se obtiene al considerar la probabilidad de un oscilador de estar en el estado n , utilizando el factor de Boltzmann.

$$f(E_n) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T}} \quad (2.64)$$

La razón de utilizar el factor de Boltzmann ($e^{-E_i/k_B T}$) es debido a que ésta representa un factor de peso que determina la probabilidad relativa del estado i en

un multiestado en equilibrio termodinámico. El valor promedio de excitación de un número cuántico de un oscilador es:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega/\tau}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/\tau}} \quad (2.65)$$

Donde $\tau = k_B T$. Utilizando la serie geométrica.

$$\begin{aligned} \sum_s x^s &= \frac{1}{1-x} \\ \sum_s s x^s &= \frac{x}{(1-x)^2} \end{aligned} \quad (2.66)$$

Esto es:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (2.67)$$

Al sustituir la ec. (2.67) se obtiene una expresión para la energía total del sistema:

$$U = \sum_K \sum_p \frac{\hbar\omega_{K,p}}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (2.68)$$

La suma sobre los vectores de onda puede sustituirse por una integral al considerar una densidad de estados $D_p(w)dw$, es decir, los modos del cristal:

$$U = \sum_p \int dw D_p(w) \frac{\hbar\omega_{K,p}}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (2.69)$$

2.3.2.1. Modelo de Einstein (Modos ópticos)

Para este modelo se asume que todos los modos tienen la misma energía w_0 . Esto conlleva a que la densidad de estados esté representada por:

$$D(w) = N\delta(w - w_0) \quad (2.70)$$

Al sustituir en la ec. (2.69) e integrar respecto a los modos se obtiene²:

$$U = N \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/\tau} - 1} \quad (2.71)$$

²La solución es para cada tipo de polarización

La capacidad calorífica encontrada es:

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{\tau} \right) \frac{e^{\hbar\omega_0/\tau}}{(e^{\hbar\omega_0/\tau} - 1)^2} \quad (2.72)$$

Para temperaturas bajas, se observa que $T \rightarrow 0$, esto significa que:

$$\begin{aligned} e^{\hbar\omega_0/\tau} &\gg 1 \\ e^{\hbar\omega_0/\tau} - 1 &\approx e^{\hbar\omega_0/\tau} \end{aligned}$$

Para bajas temperaturas se tiene entonces:

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{\tau} \right)^2 e^{-\hbar\omega_0/\tau} \quad (2.73)$$

Para temperaturas muy altas, se tiene que T muy grande. Esto es, se considera solo el término lineal de la expansión:

$$e^{\hbar\omega_0/\tau} \approx 1 + \frac{\hbar\omega_0}{\tau}$$

Se obtiene entonces para temperaturas altas:

$$C_v = Nk_B \quad (2.74)$$

El fonón óptico corresponde a un modo de vibración en el cual los átomos se mueven de forma opuesta creando un momento dipolar eléctrico, esto regularmente sucede con los iones opuestos. Se les llama fonones ópticos debido a que al incidirle un haz infrarrojo muchos de estos materiales interactúan vibrando de forma transversal.

2.3.2.2. Modelo de Debye (Modos Acústicos)

Para este modelo se asume linealidad en la relación de dispersión, $w = vK$. La simplificación se sustenta por el hecho de que para longitudes de onda grandes las frecuencias son pequeñas, es decir, tienen un comportamiento inversamente proporcional. Utilizando la densidad de estados encontrada en la ec. (2.60).

$$D(w) = \left(\frac{VK^2}{2\pi^2} \right) \frac{dK}{dw}$$

$$D(w) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{w^2}{v^3}$$

La condición que se obtiene al hacer esta simplificación es que $0 \leq w \leq w_D$, donde w_D es la frecuencia de Debye. Sustituyendo la ecuación anterior en la ec. (2.69) se tiene:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^2} \int_0^{w_D} dw \frac{w^3}{e^{\hbar w/\tau} - 1}$$

El factor 3 que se incluye en la ecuación representa las 3 ramas de fonones acústicos (2 transversales, 1 longitudinal). En los sólidos reales los modos tienen diferentes velocidades, de modo que w_D es diferente. En este caso se asume una misma velocidad. Para resolver la integral de la ecuación anterior se hacen unas simplificaciones:

$$\text{Sea } x = \frac{\hbar w}{\tau} \text{ y } x_D = \frac{\hbar w_D}{\tau}$$

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \left(\frac{\tau}{\hbar} \right)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Se define la temperatura de Debye:

$$\theta = \frac{\hbar w}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (2.75)$$

Se obtiene la siguiente expresión:

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

El interés es en la capacidad calorífica, por lo tanto se deriva la expresión anterior respecto a la temperatura.

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.76)$$

Para resolver la integral anterior de una manera más simple, se consideran los casos en el que la temperatura es muy baja y para temperaturas altas. Para bajas temperaturas:

$$T \approx 0 \quad x_D \rightarrow \infty$$

$$\begin{aligned} C_v &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ C_v &= \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \end{aligned} \quad (2.77)$$

La ec. (2.77) se obtuvo resolviendo la integral por un método numérico. Se puede observar que la capacidad calorífica es proporcional al cubo de la temperatura $C_v \propto T^3$. Para altas temperaturas se tiene, para T muy grande, x muy pequeño, esto es:

$$e^x = 1 + x + x^2/2 + \dots$$

Considerando hasta el término lineal, los grados más grandes se pueden despreciar.

$$\begin{aligned} C_v &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4}{x^2} dx \\ C_v &= 3Nk_B \end{aligned} \quad (2.78)$$

Se puede observar que en general para T bajos $C_{acu} \gg C_{opt}$, de modo que un modelo general solo consideraría la capacidad calorífica del modelo acústico. Para temperaturas altas se observa que cada rama del fonón acústico contribuye Nk_B a la capacidad calorífica.

Para concluir, en un sólido real las ecuaciones para obtener la densidad de estados suelen ser más complicadas, dado que es necesario considerar la relación de dispersión de cada sólido. La simplificación que se hizo en el desarrollo anterior se basó en que la mayor parte de los sólidos a frecuencia pequeña tienen una relación linealmente proporcional al vector de onda, por lo cual se comportan tal como lo predice el modelo de Debye.

La mayor parte de los aislantes tienen $C_v \propto T^3$, comportándose así al modelo de Debye. Para metales, el cual está dominado por electrones libres, $C_v \propto T$.

2.3.3. Expansión Térmica

Para entender la expansión térmica se consideran los términos anarmonicos de la energía potencial sobre la separación media de un par de átomos a temperatura T . Se toma la energía potencial de los átomos con desplazamiento x del punto de equilibrio, considerando términos de orden superior.

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (2.79)$$

Los coeficientes $c, g, f > 0$. El término cúbico representa la asimetría de la repulsión mutua entre átomos, mientras que el término x^4 representa un acomodo de la vibración a grandes amplitudes. El motivo de considerar términos de orden superior al potencial es debido a dos puntos importantes:

- Interacción entre fonones: Para un potencial proporcional al cuadrado del desplazamiento no existe interacción entre fonones. Los fonones nunca colisionan entre ellos. En sólidos reales, donde el enlace entre los átomos no son resortes perfectos, existe interacción entre fonones.
- Expansión térmica: Para resortes perfectos, la separación entre los átomos no cambia. Para sólidos reales, esta separación sí cambia, regularmente aumentan mientras T aumenta.

El desplazamiento promedio esta dado de la forma:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx \quad (2.80)$$

Donde $P(x)$ esta representado por el factor de Boltzmann.

$$P(x) = \frac{e^{-U(x)/\tau}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/\tau}} \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} e^{-U(x)/\tau} &= e^{-(cx^2 - gx^3 - fx^4)/\tau} \\ &= e^{-cx^2/\tau} e^{(gx^3 + fx^4)/\tau} \end{aligned}$$

Para bajas temperaturas:

$$e^{(gx^3+fx^4)/\tau} \approx 1 + \frac{gx^3 + fx^4}{\tau}$$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-cx^2/\tau} \left(1 + \frac{gx^3+fx^4}{\tau}\right) x}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-cx^2/\tau} \left(1 + \frac{gx^3+fx^4}{\tau}\right)} \\ &= \frac{3g\tau}{4c^2 + 3f\tau} \end{aligned}$$

Dado que $4c^2 \gg 3f\tau$, se puede simplificar a:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (2.82)$$

El coeficiente c es el único que queda en la ecuación, de modo que el término que domina es la que representa la asimetría de la repulsión entre átomos.

2.3.4. Conductividad Térmica

La corriente de calor en una barra sólida esta dada por la siguiente ecuación:

$$j_U = \frac{U}{A_T} \quad (2.83)$$

Representa la energía por unidad de área. La corriente de calor es proporcional al gradiente de temperatura, y el coeficiente λ es la conductividad térmica.

$$j_U = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (2.84)$$

Se considera un sólido como un gas de fonones diluidos, con velocidad v_x , esto es en la dirección x . En su posición inicial la temperatura es de $T(x)$, en el punto final $T(x + v_x t)$.

$$U = \frac{U}{N_p} (T(x) - T(x + v_x t)) \quad (2.85)$$

Donde t es el tiempo promedio de colisiones y N_p el número total de fonones.

$$\Delta T = T(x) - T(x + v_x t) = -\frac{dT}{dx} v_x t$$

De modo que:

$$U = -\frac{C}{N_p} \frac{dT}{dx} v_x t \quad (2.86)$$

La cantidad de fonones que pasan una unidad de área por unidad de tiempo es nv_x , donde n es la densidad de fonones $n = N_p/V$.

$$\begin{aligned} j_U &= -\left\langle \frac{C}{N_p} \frac{dT}{dx} v_x t n v_x \right\rangle \\ &= -\frac{C}{N_p} \frac{dT}{dx} t \frac{N_p}{V} \langle v_x^2 \rangle \\ &= -\frac{C}{V} \frac{dT}{dx} t \langle v_x^2 \rangle \end{aligned}$$

Para un medio isotrópico $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ se puede expresar como $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$, de modo que:

$$\begin{aligned} j_U &= -\frac{C}{V} \frac{dT}{dx} t \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \\ &= -\frac{1}{3} \frac{C}{V} v l \frac{dT}{dx} \end{aligned} \quad (2.87)$$

Donde l es la longitud de la barra. Comparando la ec. (2.87) con la ec. (2.84), se obtiene el coeficiente de conductividad térmica.

$$\lambda = \frac{1}{3} \frac{C}{V} v l \quad (2.88)$$

3. Bandas de Energía

El modelo de los electrones libres da un panorama amplio para describir ciertas propiedades en los metales. Pero éste modelo no logra explicar las diferencias entre los metales, semi-metales, semi-conductores y aislantes. En el capítulo anterior se describieron propiedades de los cristales no metálicos, los cuales pueden ser tratados de manera más amplia al considerar la teoría de bandas de energía, la cual explica el por qué los electrones en los cristales están ordenados en ciertas regiones de energía en donde no pueden existir orbitales de electrones ondulatorios. En general el cristal puede comportarse como un no metal cuando las bandas de energía están desocupadas o llenas totalmente, esto es, ningún electrón puede moverse debido a campos magnéticos.

3.1. Origen de las Bandas de Energía

3.1.1. Modelo del electrón libre

Se sabe que en el modelo de una partícula libre los valores de la energía están distribuidos desde el estado base hasta el infinito de una forma cuantizada. Luego de resolver la ecuación de Schrödinger se obtiene la energía de una partícula libre en un caja tridimensional sujeto a las condiciones de frontera. La energía encontrada en función de los vectores de onda son:

$$\epsilon_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (3.1)$$

Esta ecuación representa la energía de un orbital con vector de onda \vec{K} . Dada las condiciones de frontera sobre un cubo de lado L :

$$K_x, K_y, K_z = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \dots$$

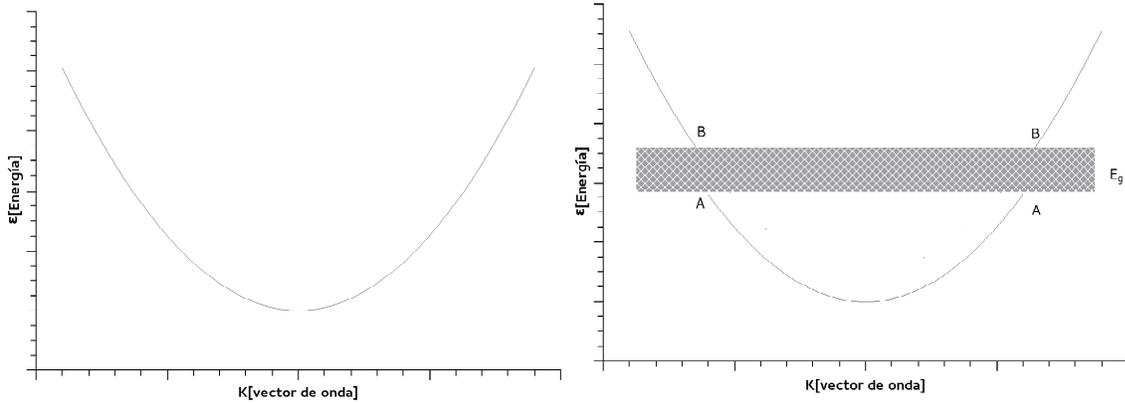
La solución de la ecuación de Schrödinger es de la forma:

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (3.2)$$

Donde esta expresión representan ondas planas con momento $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

El modelo de bandas puede explicarse en forma muy general al considerar una perturbación de un potencial periódico causado por los núcleos de los iones. En esta sección se dará un panorama cualitativo al comportamiento de los electrones en los sólidos. Para explicar físicamente el origen de las bandas de energía se considera el problema de un sólido unidimensional de constante de retícula a . Una forma de comparar electrones libres y electrones en una retícula lineal monoatómica es comparando la energía respecto al vector de onda.

Figura 7: Representación gráfica simple de las bandas de energía



(a) Partícula libre

(b) Retícula lineal monoatómica

Fuente: elaboración propia.

En la Figura 8b se muestran electrones con una banda de energía entre los vectores de onda $K = \pm \frac{\pi}{a}$, esto es, la primera banda asociada con la primera reflexión de Bragg, otras bandas se encuentran a energías mayores $\pm n \frac{\pi}{a}$ los cuales se encuentran en los punto A. La condición de Bragg de difracción, $(\vec{K} + \vec{G})^2 = K^2$, en una dimensión es:

$$K = \pm \frac{1}{2}G = \pm n \frac{\pi}{a} \quad (3.3)$$

Donde G es el vector recíproco. La primera región donde ocurre la primera banda es en la primera zona de Brillouin, entre $-\frac{\pi}{a}$ y $\frac{\pi}{a}$. La onda dentro de ésta región no es una onda propagándose en una dirección definida, más bien, es una onda compuesta

por dos funciones de onda, una propagándose a la izquierda y otra a la derecha. Esto es, en los puntos $K = \pm \frac{\pi}{a}$ existe una reflexión de Bragg que hace que la onda se refleje en la dirección contraria. De modo que se tiene una onda estacionaria dentro de esta región. Una onda estacionaria esta representada por dos ondas de propagación como se mencionó anteriormente, esto es:

$$\Psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x) \quad (3.4)$$

La suma de una onda propagándose a la derecha y otra a la izquierda. Se puede formar dos ondas estacionarias utilizando dos ondas de propagación:

$$\begin{aligned} \Psi(+x) &= e^{i\pi \frac{x}{a}} + e^{-i\pi \frac{x}{a}} = 2\cos\left(\pi \frac{x}{a}\right) \\ \Psi(-x) &= e^{i\pi \frac{x}{a}} - e^{-i\pi \frac{x}{a}} = 2i\text{sen}\left(\pi \frac{x}{a}\right) \end{aligned}$$

Donde $\Psi(+x)$ es una onda estacionaria par y $\Psi(-x)$ es impar.

3.1.2. Origen de las Brechas de Energía

Al comparar la densidad de probabilidad de ambas funciones y compararlos con los una función de la energía potencial periódica se puede observar el comportamiento de las partículas en el sólido. La densidad de probabilidad de la primera onda estacionaria $\Psi(+x)$:

$$\rho(+) = |\Psi(+x)| \propto \cos^2(\pi x/a) \quad (3.5)$$

Se puede observar que existe una mayor probabilidad de encontrar la partícula cada na es decir en la base de un cristal simple, que sería en el núcleo del átomo. Es decir se tiene una función que apila los electrones alrededor de un ión positivo centrado en $x = 0, a, 2a, \dots$ La densidad de probabilidad de la segunda onda estacionaria $\Psi(-x)$:

$$\rho(-) = |\Psi(-x)| \propto \text{sen}^2(\pi x/a) \quad (3.6)$$

La cual concentra los electrones lejos de los núcleos. Al calcular los valores de expectación de la energía potencial sobre las tres contribuciones de carga (núcleo iónico, electrón y partícula libre). Se encuentra que la densidad de probabilidad $\rho(+)$ es menor que la de la partícula libre, $\rho(-)$ es mayor a la de la partícula libre. De modo que se tiene una brecha de energía entre la densidad positiva y negativa ocasionando así una brecha de energía E_g .

3.1.3. Magnitud de la brecha de energía

Las funciones de onda en las zonas de Brillouin son $\sqrt{2}\cos(\pi x/a)$ y $\sqrt{2}\sin(\pi x/a)$, ya normalizadas. Un potencial periódico en el cristal es:

$$U(x) = U\cos(2\pi x/a) \quad (3.7)$$

Al calcular el valor de la energía de la brecha E_g :

$$\begin{aligned} E_g &= \int_0^1 U(x)[(\Psi(+x) - \Psi(-x))^2]dx \\ E_g &= U \end{aligned}$$

Se observa que la brecha en las energías no es más que el coeficiente de Fourier del potencial periódico del cristal.

3.2. Propiedades Generales de las Bandas de Energía

En esta sección se presenta la naturaleza de los niveles de energía en función de los vectores de onda utilizando la teoría de perturbación $\vec{p} \cdot \vec{K}$.

3.3. Funciones de Bloch

Las funciones de Bloch son soluciones de la ecuación de Schrödinger. El panorama general que se dio en la sección anterior muestra que para una estructura cristalina se asume un potencial periódico $V(\vec{r})$ que en este momento no es necesario especificarlo. Se tiene

$$[(p^2/2m) + V(\vec{r})]\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) = E_n(\vec{K})\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) \quad (3.8)$$

Los índices n denotan la banda de energía y \vec{K} el vector de onda. Para establecer ciertas propiedades de las funciones de Bloch, se expanden estas funciones en ondas planas. Se tiene que $e^{i\vec{K}_s \cdot \vec{r}}$, donde \vec{K}_s es un vector arbitrario de la red recíproca, cumple con la condición:

$$e^{i\vec{K}_s \cdot (\vec{r} + \vec{R}_i)} = e^{i\vec{K}_s \cdot \vec{r}} \quad (3.9)$$

Por lo tanto las funciones de tipo $e^{i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}}$ obedecen también el teorema de Bloch, el cual, hace referencia a las condiciones de frontera de una solución a la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico, esto es:

$$\Psi(\vec{K}, \vec{r} + \vec{R}_i) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} \psi(\vec{K}, \vec{r}) \quad (3.10)$$

Cualquier función de onda que cumpla con el teorema de Bloch puede expresarse de la forma de la ec. (3.10). Esto es:

$$e^{i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot (\vec{r} + \vec{R}_i)} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} e^{i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} \quad (3.11)$$

Estas funciones son elementos adecuados para la expansión de las funciones de Bloch.

$$\psi(\vec{K}, \vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \sum_s b_n(\vec{K} + \vec{K}_s) e^{i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} \quad (3.12)$$

Donde $(2\pi)^{-3/2}$ es un factor de normalización. Es conveniente usar la expansión de las ondas planas para establecer la relación de ortonormalización de las funciones de Bloch.

$$\begin{aligned} \int \psi_n^*(\vec{K}, \vec{r}) \psi_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3r &= (2\pi)^{-3} \sum_{s,t} b_n^*(\vec{K} + \vec{K}_s) b_l(\vec{q} + \vec{K}_t) \times \int e^{i(\vec{q} + \vec{K}_t - \vec{K} - \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} d^3r \\ &= \sum_{s,t} b_n^*(\vec{K} + \vec{K}_s) b_l(\vec{q} + \vec{K}_t) \delta(\vec{q} + \vec{K}_t - \vec{K} - \vec{K}_s) \end{aligned}$$

Si \vec{K} y \vec{q} están confinadas en el interior de las zonas de Brillouin, estos no pueden diferir por un vector de la red recíproca. Entonces la única contribución de la expresión es el término con $\vec{K}_s - \vec{K}_t = 0$. Si \vec{q} y \vec{K} están en la superficie de la zona de

Brillouin, el argumento se mantiene, a menos que \vec{q} y \vec{K} sean puntos equivalentes. En este caso $\vec{q} = \vec{K} + \vec{K}_l$. Se tiene entonces la relación de ortonormalización

$$\int \psi_n^*(\vec{K}, \vec{r}) \psi_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3 r = \delta_{nl} \delta(\vec{q} - \vec{K})$$

Para probar que que las funciones de Bloch son completas se considera:

$$\sum_n \int \psi_n^*(\vec{K}, \vec{r}) \psi_n(\vec{K}, \vec{r}') d^3 K = (2\pi)^{-3} \sum_{s,t} \int \sum_n b_n^*(\vec{K} + \vec{K}_s) b_n(\vec{K} + \vec{K}_t) \times e^{-i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{K} + \vec{K}_t) \cdot \vec{r}'} d^3 K$$

Esta integral incluye las zonas de Brillouin.

$$= (2\pi)^{-3} \sum_s \int e^{-i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d^3 K$$

La integral sobre la zona de Brillouin y la suma sobre todos los vectores de la red recíproca es equivalente a integrar sobre todo el espacio \vec{K} . Se obtiene entonces que:

$$\begin{aligned} \sum_n \int \psi_n^*(\vec{K}, \vec{r}) \psi_n(\vec{K}, \vec{r}') d^3 K &= (2\pi)^{-3} \int e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d^3 K \\ \sum_n \int \psi_n^*(\vec{K}, \vec{r}) \psi_n(\vec{K}, \vec{r}') d^3 K &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned} \quad (3.13)$$

En general, se tiene que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico son el producto de una onda plana multiplicada por una función $u_K(\vec{r})$ con la periodicidad de la retícula del cristal. Estas funciones pueden formarse en paquetes de onda para representar electrones propagándose libremente dentro de un potencial de núcleos iónicos.

3.3.1. Método de perturbación $\vec{K} \cdot \vec{p}$

En este apartado se discute la relación entre la energía y funciones de onda con los valores del espacio \vec{K} . Se supone que las bandas de energía y las funciones de onda se han determinado por algún proceso para un punto de referencia en la zona de Brillouin \vec{K}_0 . De manera que se pretende encontrar las bandas y funciones para un punto vecino \vec{K} .

Sea $\psi_n(\vec{K}, \vec{r})$ la función de onda para un estado en la n -ésima banda en posición \vec{K} en la zona, sea $\psi_j(\vec{K}_0, \vec{r})$ referente de la j -ésima banda en \vec{K}_0 . Se escribe un conjunto de funciones de la forma:

$$\chi_j(\vec{K}, \vec{r}) = e^{i(\vec{K}-\vec{K}_0)\cdot\vec{r}}\psi_j(\vec{K}_0, \vec{r}) \quad (3.14)$$

Del procedimiento usado para establecer la relación de ortonormalidad y terminar si las funciones de Bloch son completas, se puede usar para probar las relaciones correspondientes para χ . Estas relaciones son:

$$\begin{aligned} \int \chi_n^*(\vec{q}, \vec{r})\chi_l(\vec{k}, \vec{r})d^3r &= \delta_{nl}\delta(\vec{K}-\vec{q}) \\ \sum_n \int \chi_n^*(\vec{K}, \vec{r})\chi_n(\vec{K}, \vec{r}')d^3K &= \delta(\vec{r}-\vec{r}') \end{aligned} \quad (3.15)$$

Es fácil observar que $\chi_j(\vec{K}, \vec{r})$ obedece el teorema de Bloch para un vector de onda \vec{K} ya que puede escribirse de la forma

$$\chi_n(\vec{K}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}u_n(\vec{K}_0, \vec{r}) \quad (3.16)$$

La cual es una función periódica. La función $\psi_n(\vec{K}, \vec{r})$ es expandida en funciones conocidas χ_j

$$\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_j A_{nj}(\vec{K})\chi_j(\vec{K}, \vec{r}) \quad (3.17)$$

Dado que las funciones de Bloch son soluciones a la ecuación de Schrödinger, una ecuación para los A_{nj} es determinado sustituyendo la ec. (3.17) y la ec. (3.14) en la ecuación de Schrödinger.

$$[(\vec{p}^2/2m) + V] \psi_n(\vec{K}, \vec{r}) = E_n(\vec{K})\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} e^{i(\vec{K}-\vec{K}_0)\cdot\vec{r}} \sum_j A_{nj}(\vec{K}) \left[E_j(\vec{K}_0) + (\hbar/m)(\vec{K}-\vec{K}_0) \cdot \vec{p} + (\hbar^2/2m)(\vec{K}-\vec{K}_0)^2 \right] \psi_j(\vec{K}_0, \vec{r}) \\ = E_n(\vec{K})e^{i(\vec{K}-\vec{K}_0)\cdot\vec{r}} \sum_j A_{nj}(\vec{K})\psi_j(\vec{K}_0, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

La parte izquierda de la ecuación muestra una serie de Taylor hasta el término cuadrado del vector de onda alrededor de \vec{K}_0 .

$$\begin{aligned} \sum_j A_{nj}(\vec{K}) \left[E_j(\vec{K}_0) + (\hbar/m)(\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{p} + (\hbar^2/2m)(\vec{K}^2 - \vec{K}_0^2) \right] \psi_j(\vec{K}_0, \vec{r}) \\ = E_n(\vec{K}) \sum_j A_{nj}(\vec{K}) \psi_j(\vec{K}_0, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Multiplicando cada lado de la ecuación por el conjugado de la función de onda $u_i^*(\vec{K}_0, \vec{r})$ e integrando sobre la unidad de celda del cristal. Utilizando las relaciones de ortogonalidad se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_j \{ [E_j(\vec{K}_0) + (\hbar/m)(\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{p} + (\hbar^2/2m)(\vec{K}^2 - \vec{K}_0^2)] \delta_{jl} \\ + (\hbar/m)(\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{p}_{lj} \} A_{nj}(\vec{K}) = 0 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Donde:

$$\vec{p}_{lj} = [(2\pi)^3/\Omega] \int_{\Omega} d^3r u_i^*(\vec{K}_0, \vec{r})(\vec{p}) u_j(\vec{K}_0, \vec{r}) d^3r \quad (3.22)$$

Ω es el volumen de la celda unitaria. De modo que hay una ecuación por cada valor de la banda de índice l . El índice n en A_{nj} hace referencia a la n -ésima solución de la ecuación, de modo que se puede suprimir sin dejar malas interpretaciones. De modo que esto se reduce a encontrar una solución no trivial en la ec. (3.21), donde la condición es que el determinante de la matriz de estas ecuaciones sea igual a cero. Es decir, diagonalizar la matriz H_{jl} .

$$\begin{aligned} H_{jl} = [E_j(\vec{K}_0) + (\hbar/m)(\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{p} \\ + (\hbar^2/2m)(\vec{K}^2 - \vec{K}_0^2)] \delta_{jl} + (\hbar/m)(\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{p}_{lj} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Si muchos estados son incluidos en el Hamiltoniano y si los valores propios son obtenidos de forma exacta, no hay razón por la que no se puedan encontrar las bandas de energía en la vecindad de la zona.

El método más simple para usar la matriz H_{jl} es calculando la masa efectiva, el cual es una masa aparente de un partícula cuando responde a fuerzas externas.

Sea $\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{s}$. La energía de un estado en la n -ésima banda en \vec{K} está relacionado con \vec{K}_0 por:

$$E_n(\vec{K}) = E_n(\vec{K}_0) + (\hbar/m)\vec{s} \cdot \vec{p}_{nn} + (\hbar^2/2m)(\vec{K}^2 - \vec{K}_0^2) + (\hbar^2/m^2) \sum_{j(j \neq n)} \frac{(\vec{s} \cdot \vec{p}_{nj})(\vec{s} \cdot \vec{p}_{jn})}{E_n(\vec{K}_0) - E_j(\vec{K}_0)} \quad (3.24)$$

La teoría de perturbación da una expansión de Taylor de las energías en función de \vec{K} . La convergencia de la serie se gobierna por los términos en el denominador. Si éstas son pequeñas, el término de segundo orden será grande. Bajo estas circunstancias, es preferible diagonalizar la porción del Hamiltoniano efectivo, el cual conecta con los estados degenerados. Considerando solo el primer orden de la perturbación, se encuentran los coeficientes A_j .

$$A_{nj} = (\hbar/m) \frac{\vec{s} \cdot \vec{p}_{jn}}{(E_n(\vec{K}_0) - E_j(\vec{K}_0))} \quad n \neq j \quad (3.25)$$

De modo que la expresión de las funciones de Bloch para la parte de la celda periódica es:

$$u_n(\vec{K}, \vec{r}) = u_n(\vec{K}_0, \vec{r}) + (\hbar/m)\vec{s} \cdot \sum_{j \neq n} \frac{\vec{p}_{jn} u_j(\vec{K}_0, \vec{r})}{E_n(\vec{K}_0) - E_j(\vec{K}_0)} \quad (3.26)$$

Donde $\psi_n(\vec{K}, \vec{r})$ fue sustituido por $u_n(\vec{K}, \vec{r})$. Se considera ahora la situación en la que la banda n tiene un extremo en \vec{K}_0 , es decir, el término lineal en \vec{s} desaparece en la ec. (3.24). Esto implica que $\vec{p}_{nn} + \hbar\vec{K}_0 = 0$. Los términos de segundo orden son los que dominan.

Sea s_α y s_β las componentes rectangulares de \vec{s} con respecto a ejes fijos, y p_{nj}^α , las componentes correspondientes de los elementos de la matriz. Se deriva la ec. (3.24) dos veces y se obtiene:

$$\frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial s_\alpha \partial s_\beta} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial K_\alpha \partial K_\beta} \quad (3.27)$$

$$= \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m} \sum_{j(j \neq n)} \frac{p_{nj}^\alpha p_{jn}^\beta + p_{nj}^\beta p_{jn}^\alpha}{E_n(\vec{K}_0) - E_j(\vec{K}_0)} \quad (3.28)$$

Se define el tensor recíproco de masa efectiva.

$$(m/m_n^*)_{\alpha\beta} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial K_\alpha \partial K_\beta} \quad (3.29)$$

Donde m es la masa del electrón libre. Es posible diagonalizar el tensor de masa efectiva eligiendo un eje de coordenadas apropiado, si el punto \vec{K}_0 es un punto general en la zona, la elección del eje de coordenadas dependerá del potencial del cristal. Pero si el punto \vec{K}_0 sucede en un punto de simetría o a lo largo de un eje de simetría, los ejes pueden ser parcialmente determinados por su misma simetría. En un eje principal del sistema, las masas efectivas son:

$$(m/m_n^*)_{\alpha\beta} = 1 + \frac{2}{m} \sum_{j(j \neq n)} \frac{|p_{nj}^\alpha|^2}{E_n(\vec{K}_0) - E_j(\vec{K}_0)} \quad (3.30)$$

Donde α se refiere a un eje principal. La interacción del nivel dado con los niveles menores ($E_j < E_n$) tienden a decrecer la masa efectiva, mientras que la interacción con niveles mayores tienden a incrementarla.

3.3.1.1. Modelo de dos Bandas

Se calculan los valores propios del Hamiltoniano en la ec. (3.23) para el caso de dos bandas, denotados como 0 y 1. Se establece que $\vec{p}_{01} = \vec{p}_{10}^* = \vec{p}$. Por simplicidad, \vec{K}_0 , $E_0(\vec{K}_0) = 0$, $E_1(\vec{K}_0) = E_g$, donde E_g es la brecha de energía. Se asume también que \vec{p} es isotrópico. Se tiene entonces:

$$H = \begin{bmatrix} \hbar^2 K^2/2m & (\hbar/m)Kp \\ (\hbar/m)Kp & E_g + \hbar^2 K^2/2m \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

Los valores propios encontrados son:

$$E_{0,1}(K) = (E_g/2) + (\hbar^2 K^2/2m) \pm [(E_g^2/4 + (\hbar^2/m^2)K^2 p^2)]^{1/2} \quad (3.32)$$

Se expande la raíz para valores de K pequeños. Se obtiene:

$$E_0(K) = (\hbar^2 K^2)(1 - 2p^2/mE_g) \quad (3.33)$$

$$E_1(K) = E_g + (\hbar^2 K^2/2m)(1 + 2p^2/mE_g) \quad (3.34)$$

Las masas efectivas son:

$$(m/m^*)_0 = 1 - (2p^2/mE_g) \quad (3.35)$$

$$(m/m^*)_1 = 1 + (2p^2/mE_g) \quad (3.36)$$

En el caso en que $E_g \ll 2p^2/m$, lo que ocurre en muchos semiconductores, las masas efectivas son iguales en magnitud pero de signo contrario. En este modelo con una brecha de energía muy pequeña, la masa y la banda de energía son directamente proporcionales, esta proporcionalidad es obedecida aproximadamente cuando se comparan las masas y las bandas de conducción en *Ge* y *GeAs* para $\vec{K} = 0$.

3.3.1.2. Degeneración en las Bandas

La degeneración de los estados puede removerse al considerar una perturbación, al menos en una dirección, esto es, al pasar de un punto de mayor simetría a una de menor, en este caso las bandas se dividen. En general el operador de momento tiene elementos de la matriz que no desaparecen, solo entre subconjuntos degenerados y estados de diferente energía. Por lo que la degeneración se remueve utilizando el segundo orden de la perturbación.

Para situaciones en donde las bandas, no están degeneradas en su totalidad, se aproximan entre ellas muy cerca a \vec{K}_0 que es el rango de utilidad de la expansión ec. (3.24). La idea es separar los estados considerados en los cálculos de la perturbación en dos conjuntos:

- Uno que incluye un número pequeño de estados altamente acoplados.
- Contiene los estados que no son incluidos en el primer conjunto y que interactúan débilmente con los del primer grupo.

Se considera el caso donde solo dos estados del primer conjunto. Estos son nombrados como 0 y 1. De la ec. (3.21), se define:

$$\epsilon = E(\vec{K}) - (\hbar^2/2m)(\vec{K}^2 - \vec{K}_0^2) \quad (3.37)$$

$$h_{lj} = (\hbar/m)(\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{p}_{lj} \quad (3.38)$$

Esta se descompone en dos subconjuntos. El primero con $l = 0, 1$

$$[E_0(\vec{K}_0) - \epsilon + h_{00}]A_0 + h_{01}A_1 + \sum_{j>1} h_{0j}A_j = 0 \quad (3.39)$$

$$h_{10}A_0 + [E_1(\vec{K}_0) - \epsilon + h_{11}]A_1 + \sum_{j>1} h_{1j}A_j = 0 \quad (3.40)$$

El segundo conjunto considera los valores de l mayores a 1. En este caso solo, solo los términos que conectan al estado l con el estado 0 y 1 son mantenidos. La aproximación hecha da como resultado:

$$[E_l(\vec{K}_0) - \epsilon + h_{ll}]A_l + h_{l0}A_0 + h_{l1}A_1 = 0 \quad (3.41)$$

Esta última ecuación es sustituida en las ec. (3.39) y ec. (3.40), se obtiene:

$$\begin{aligned} & \left[E_0(\vec{K}_0) + h_{00} + \sum_{j \neq 0,1} \frac{(h_{0j})^2}{\epsilon - E_j(\vec{K}_0) - h_{jj}} - \epsilon \right] A_0 \\ & + \left[h_{01} + \sum_{j \neq 0,1} \frac{h_{0j}h_{j1}}{\epsilon - E_j(\vec{K}_0) - h_{jj}} \right] A_1 = 0 \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$\begin{aligned} & \left[h_{10} + \sum_{j \neq 0,1} \frac{h_{1j}h_{j0}}{\epsilon - E_j(\vec{K}_0) - h_{jj}} \right] A_0 \\ & + \left[E_1(\vec{K}_0) + h_{11} + \sum_{j \neq 0,1} \frac{|h_{1j}|^2}{\epsilon - E_j(\vec{K}_0) - h_{jj}} - \epsilon \right] A_1 = 0 \end{aligned} \quad (3.43)$$

La determinante de la matriz de 2×2 de los coef. A_0 y A_1 nos dan los valores de la energía. Las soluciones se obtienen utilizando métodos numéricos para el caso que se este tratando. La generalización, es diagonalizar el Hamiltoniano efectivo:

$$\begin{aligned} H_{ln}^{eff} &= [E_l(\vec{K}_0) + (\hbar^2/2m)(\vec{K}^2 - \vec{K}_0^2)]\delta_{ln} + (\hbar/m)\vec{s} \cdot \vec{p}_{ln} \\ &+ (\hbar^2/m^2) \sum_j \frac{(\vec{s} \cdot \vec{p}_{lj})(\vec{s} \cdot \vec{p}_{jn})}{\epsilon - E_j(\vec{K}_0) - h_{jj}} \end{aligned} \quad (3.44)$$

3.4. Principios Generales de la Expansión de Ondas Planas

En esta sección se considera un método, de los muchos que existen, para realizar los cálculos de las bandas de energía usando la ecuación de Schrödinger con una función de energía potencial, específicamente utilizando las funciones de Bloch para una partícula expandiéndolos en ondas planas. La ecuación de Schrödinger puede escribirse en unidades atómicas de la forma:

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) = E_n(\vec{K})\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) \quad (3.45)$$

El cual se refiere al estado del vector de onda \vec{K} en la banda de energía n . Se considera $V(\vec{r})$ como un potencial local efectivo que es el mismo para todos los estados. EL potencial efectivo es una simplificación que se hace para poder proponer una solución a la ecuación de Schrödinger en base a funciones de Bloch. En metales con una estructura de gran simetría es probable que las desviaciones en el potencial alrededor del átomo sea considerada como una aproximación de primer orden en una representación esférica. La determinación de la solución de una ecuación diferencial parcial requiere que se especifique las condiciones de frontera. En el caso de un cristal infinito estas vienen dadas por el teorema de Bloch.

$$\Psi_n(\vec{K}, \vec{r} + \vec{R}_i) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} \psi_n(\vec{K}, \vec{r}) \quad (3.46)$$

Donde \vec{R}_i es cualquier vector en la retícula. Para poder representar el potencial $V(\vec{r})$ con una función de simetría esférica es necesario reemplazar la celda atómica por una celda de forma esférica, esto es cuando $\vec{K} = 0$, para una red de forma cúbica. Se usa la expansión ya mencionada anteriormente:

$$\psi_n(\vec{K}, \vec{r}) = \sum b_n(\vec{K}, \vec{K}_s) \frac{e^{i(\vec{K} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}}}{(N\Omega)^{1/2}} \quad (3.47)$$

Donde \vec{K}_s es cualquier vector en la red recíproca. La normalización hecha contiene N celdas unitarias de volumen Ω . El factor $(N\Omega)^{-1/2}$ asegura que cada onda plana sea normalizada a la unidad en este volumen. Se sustituye la ec. (3.47) en la ec. (3.45),

se multiplica por $e^{-i(\vec{K}+\vec{K}_t)\cdot\vec{r}}$ e integrando sobre el cristal.

$$\sum_s \left\{ [(\vec{K} + \vec{K}_s)^2 - E_n(\vec{K})] \delta_{st} + (N\Omega)^{-1} \int e^{i(\vec{K}_s - \vec{K}_t)\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) d^3r \right\} b_n(\vec{K}, \vec{K}_s) = 0 \quad (3.48)$$

El potencial puede expresarse como la suma de N términos idénticos centrados en cada en el cristal, que se denota como V_c

$$V(\vec{r}) = \sum_{\mu} V_c(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \quad (3.49)$$

Se sabe que: $(\vec{K}_s - \vec{K}_t) \cdot \vec{R}_{\mu} = 2\pi \times n$ donde n es un entero. La ec. (3.48) adquiere la forma:

$$\sum_s \left\{ [(\vec{K} + \vec{K}_s)^2 - E_n(\vec{K})] \delta_{st} + V(\vec{K}_t - \vec{K}_s) \right\} b_n(\vec{K}, \vec{K}_s) = 0 \quad (3.50)$$

Donde:

$$V(\vec{K}_t - \vec{K}_s) = \frac{1}{\Omega} \int e^{i(\vec{K}_t - \vec{K}_s)\cdot\vec{r}} V_c(\vec{r}) d^3r \quad (3.51)$$

La cantidad $V(\vec{K})$ es un coeficiente de Fourier del potencial del cristal. Existe una ecuación de la forma ec. (3.51) por cada vector \vec{K}_s de la red recíproca.

Tal y como se hizo en los apartados anteriores, el problema se reduce a buscar una solución y las condiciones para el conjunto de ecuaciones homogéneas para tener una solución no trivial, es decir:

$$\text{Det} \left| \sum_s \left\{ [(\vec{K} + \vec{K}_s)^2 - E_n(\vec{K})] \delta_{st} + V(\vec{K}_t - \vec{K}_s) \right\} b_n(\vec{K}, \vec{K}_s) \right| = 0$$

Las raíces de esta ecuación da los valores de las energías permitidas. Una vez obtenidas éstas los coeficientes $b_n(\vec{K}, \vec{K}_s)$ pueden obtenerse fácilmente.

4. Electrones y Fonones

Se presenta el modelo de interacción entre fonones y electrones, con un Hamiltoniano perturbado considerando la interacción de los núcleos iónicos con la nube electrónica. Además se consideran ciertas propiedades de los sólidos que dependen de la interacción entre los electrones y fonones. Las propiedades que son de mayor interés son las propiedades de transporte, las cuales involucran el flujo de calor y electricidad.

4.1. Interacción fonón-electrón

Se describe cómo se origina la interacción fonón-electrón, cómo puede ser calculado. Se comienza tratando de responder la pregunta de por qué se utiliza una simplificación en el movimiento de los electrones y los núcleos, es decir, por qué son tratados de forma independiente.

4.1.1. Aproximación Adiabática

La independencia entre electrones y núcleos es debido a que los electrones son muy pequeños en comparación con los núcleos, se mueven mucho más rápido y son capaces de seguir los movimientos del núcleo con gran exactitud. Se considera un sistema de un ión con masa M y coordenada \vec{X} (\vec{X}_μ designa la posición del μ -ésimo ión) y electrones de masa m con coordenadas \vec{r}_i . El Hamiltoniano para un sistema en el que los electrones están estrechamente ligados con el núcleo iónico es:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\mu} \left[-\left(\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2M} \right) + \sum_{\nu > \mu} V_I(\vec{X}_{\mu} - \vec{X}_{\nu}) \right] \\
 & + \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j > i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\mu} U_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{X}_{\mu}) \right] \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Donde $V_I(\vec{X}_{\mu} - \vec{X}_{\nu})$ es el potencial entre los iones, $U_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{X}_{\mu})$ representa la interacción entre un electrón en \vec{r}_i y un ión en \vec{X}_{μ} . De modo que el Hamiltoniano es la suma de una parte iónica y una parte electrónica.

$$H = H_I + H_e \quad (4.2)$$

Donde:

$$H_I = \sum_{\mu} \left[- \left(\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2M} \right) + \sum_{\nu > \mu} V_I(\vec{X}_{\mu} - \vec{X}_{\nu}) \right] \quad (4.3)$$

$$H_e = \sum_i \left[- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j > i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\mu} U_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{X}_{\mu}) \right] \quad (4.4)$$

Se incluye el término de interacción ión-electrón en la última expresión. La ecuación de Schrödinger para electrones en presencia de iones es:

$$H_e \Psi(\vec{K}, \vec{X}, \vec{r}) = E(\vec{K}, \vec{X}) \Psi(\vec{K}, \vec{X}, \vec{r}) \quad (4.5)$$

\vec{K} es el vector de onda total del sistema. Es importante resaltar que la energía del sistema electrónico y la función de onda del estado electrónico dependen de las posiciones iónicas. Esta ecuación no se puede resolver de forma exacta, por lo que se hace una aproximación. La función de onda ión-electrón puede obtenerse con respecto a una función base Ψ .

Sea \vec{Q} los números cuánticos requeridos para especificar el estado total del sistema. La función de onda es:

$$\Phi(\vec{Q}, \vec{X}, \vec{r}) = \sum_K \chi(\vec{Q}, \vec{K}, \vec{X}) \Psi(\vec{K}, \vec{X}, \vec{r}) \quad (4.6)$$

La función de onda Φ debe satisfacer la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano ec. (4.1).

$$H \Phi(\vec{Q}, \vec{X}, \vec{r}) = \varepsilon(\vec{Q}) \Phi(\vec{Q}, \vec{X}, \vec{r})$$

Las funciones electrónicas son asumidas ser normalizadas para todos los valores de \vec{X} y ortogonales respecto a \vec{K} para una \vec{X} fija. \vec{K} es una cantidad discreta por conveniencia.

$$\int \Psi^*(\vec{K}', \vec{X}, \vec{r}) \Psi(\vec{K}, \vec{X}, \vec{r}) = \delta_{\vec{K}' \vec{K}}$$

Al sustituir la ec. (4.6) en la ecuación de Schrödinger ec. (4.1) y luego multiplicar ambos lados por $\Psi^*(\vec{K}', \vec{X}, \vec{r})$ e integrar sobre el espacio \vec{r} .

$$\sum_K \left\{ [H_I + E(\vec{K}, \vec{X})] \delta_{K'K} + C(\vec{K}, \vec{K}', \vec{X}) \right\} \chi(\vec{Q}, \vec{K}', \vec{X}) = \varepsilon(\vec{Q}) \chi(\vec{Q}, \vec{K}', \vec{X}) \quad (4.7)$$

El resultado es un conjunto de ecuaciones acopladas por las funciones χ . El operador $C(\vec{K}', \vec{K}, \vec{X})$ tiene la forma

$$C(\vec{K}', \vec{K}, \vec{X}) = -\frac{\hbar}{2m} \int \Psi^*(\vec{K}', \vec{X}, \vec{r}) \sum_{\mu} [\nabla_{\mu}^2 \Psi(\vec{K}, \vec{X}, \vec{r}) + 2\nabla_{\mu} \Psi(\vec{K}, \vec{X}, \vec{r}) \cdot \nabla_{\mu}] d\vec{r} \quad (4.8)$$

En la aproximación adiabática, el término de acople $C(\vec{K}', \vec{K}, \vec{X})$ es ignorado para considerar la independencia de la nube de electrones. De modo que la ec. (4.7) indica que los niveles de energía del sistema de iones son determinados al solucionar la ecuación de Schrödinger.

$$[H_I + E(\vec{K}, \vec{X})] \chi(\vec{Q}, \vec{K}, \vec{X}) = \varepsilon(\vec{Q}) \chi(\vec{Q}, \vec{K}, \vec{X})$$

El término $E(\vec{K}, \vec{X})$ sería representado como la contribución de la energía potencial del sistema iónico. Esto implica que la energía potencial depende del estado de los electrones. Esta dependencia no es muy fuerte bajo condiciones normales. El término $C(\vec{K}', \vec{K}, \vec{X})$ acopla diferentes estados de la retícula iónica, e involucra transiciones entre diferentes estados electrónicos. Los elementos de la matriz para transiciones simultáneas en la retícula y el sistema de electrones son:

$$\mathcal{M}(\vec{Q}', \vec{K}', \vec{Q}, \vec{K}) = \int \chi^*(\vec{Q}', \vec{K}', \vec{X}) C(\vec{K}', \vec{K}, \vec{X}) \chi(\vec{Q}, \vec{K}, \vec{X}) d\vec{K} \quad (4.9)$$

4.1.2. Formulación de las Bandas de Energía para la interacción fonón-electrón

La desventaja del método anterior es que las funciones bases dependen de las coordenadas de los iones. Se considera ahora fijar el conjunto de estados base, es decir volverlos independientes de las coordenadas del ión. Para hacer esto se

hacen ciertas idealizaciones, primero, las posiciones de los iones sufren pequeñas oscilaciones; segundo, se hace la aproximación para un solo electrón. Esto supone que las bandas de energía $E_n(\vec{k})$ y $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ son conocidas. Sea $V(\vec{r} - \vec{X}_\mu)$ la energía potencial del electrón en \vec{r} en un campo de iones en \vec{X}_μ y sea $\vec{X}_\mu = \vec{R}_\mu + \vec{u}_\mu$, donde \vec{R}_μ es la posición de equilibrio y \vec{u}_μ el desplazamiento atómico. Se considera el caso de un cristal monoatómico, es decir un solo átomo en cada celda unitaria.

$$V(\vec{r} - \vec{X}_\mu) = V(\vec{r} - \vec{R}_\mu) - \vec{u}_\mu \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_\mu) + \dots$$

La perturbación en el cristal esta dada por el término:

$$V_p = - \sum_{\mu} \vec{u}_\mu \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \quad (4.10)$$

Esta perturbación crea transiciones entre los estados del electrón, los elementos de la matriz de transición se define de la siguiente manera:

$$M_{nk,lq} = \int \psi_n^*(\vec{k}, \vec{r}) V_p \psi_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3r \quad (4.11)$$

En el capítulo 2 se dio un caso especial para la relación de dispersión en un cristal. En general, las relaciones de dispersión pueden encontrarse utilizando la matriz dinámica, la cual, no es más que un grupo de coeficientes que relacionan las constantes elásticas del cristal con la frecuencia de oscilación de la base, esto es:

$$w^2(\vec{k}) u_\alpha(\vec{k}) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) u_\beta(\vec{k}) \quad (4.12)$$

Donde u_α es la ecuación de onda, w es la frecuencia de oscilación y $D_{\alpha\beta}(\vec{k})$ es la matriz dinámica. Esta matriz dinámica se define como:

$$D_{\alpha\beta,\kappa\lambda}(\vec{k}) = (M_\kappa M_\lambda)^{-1/2} \sum_{R_i - R_j} \phi_{\alpha\beta,i\kappa,j\lambda} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \quad (4.13)$$

Donde ϕ son las constantes elásticas que se consideraron en el capítulo 2 y M es la masa de la respectiva partícula que interactúa. De modo que la expresión para el

desplazamiento atómico en término de los operadores de creación y aniquilación es:

$$u_\mu = \left(\frac{\hbar}{2\eta M} \right)^{1/2} \sum_{jp} [w_j^{1/2}(\vec{p})]^{-1} \mathbf{e}^{(j)}(\vec{p}) [e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}_\mu} a_j(\vec{p}) + e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_\mu} a_j^+(\vec{p})] \quad (4.14)$$

Donde η es el número de celdas unitarias en el cristal, j denota la rama del espectro del fonón, $\mathbf{e}^{(j)}(\vec{p})$ es el vector propio para un estado vibracional de vector de onda \vec{p} y la rama j , a_j^+ y a_j son los operadores de creación y aniquilación del fonón, las cuales se presentaron en el capítulo 2. Sustituyendo ec. (4.10) y ec. (4.14) en la ec. (4.11), se obtiene los elementos de la matriz

$$M_{nk,lq} = -(\hbar/\eta M)^{1/2} \sum \mathbf{e}^{(j)}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \mathbf{C}_{nl}(\vec{k}, \vec{q}) [w_j(\vec{k} - \vec{q})]^{-1/2} [a_j(\vec{k} - \vec{q}) + a_j^+(\vec{q} - \vec{k})] \quad (4.15)$$

Donde:

$$\mathbf{C}_{nl}(\vec{k}, \vec{q}) = \eta \int \psi_n^*(\vec{k}, \vec{r}) \nabla V(\vec{r}) \psi_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3r \quad (4.16)$$

Si $\vec{k} - \vec{q}$ esta fuera de la zona de Brillouin, esta debe corregirse utilizando otro vector recíproco apropiado para los límites considerados. en el caso más simple, la función de Bloch se sustituye por una onda plana de la forma:

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = U^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Donde U es el volumen del sistema y $V(\vec{k} - \vec{q})$ es la componente de Fourier del potencial iónico $V(\vec{r})$. Se tiene entonces:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{nl}(\vec{k}, \vec{q}) &= (i/\Omega)(\vec{k} - \vec{q}) \int V(\vec{r}) e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{r}} d^3r \\ &= i(\vec{k} - \vec{q}) V(\vec{k} - \vec{q}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Donde la expresión de \mathbf{C}_{nl} se obtuvo integrando por partes. En el límite de la simplificación se observa que los elementos de la matriz M son proporcionales a $\mathbf{e}^{(j)}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot (\vec{k} - \vec{q})$. Esto indica que los eigenvectores paralelos a $(\vec{k} - \vec{q})$ contribuyen al sistema.

Utilizando la ec. (4.15) se puede llegar a un expresión para la interacción fonón-electrón utilizando el método de la segunda cuantización. La cual supone que ψ ya no es solo una función de onda, si no más bien un operador de campo, con la cual se puede estudiar un grupo de partículas idénticas. Sean $c_n^+(\vec{k})$, $c_n(\vec{k})$ los operadores escalera para un electrón con vector de onda \vec{k} en la banda n . Estos operadores siguen las reglas de anticonmutación de los fermiones, es decir:

$$c_n^+(\vec{k})c_l(\vec{q}) + c_l(\vec{q})c_n^+(\vec{k}) = \delta_{nl}\delta_{kq}$$

Se introducen los operadores de campo $\psi(\vec{r})$, $\psi^+(\vec{r})$.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{nk} \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) C_n(\vec{k}) \quad (4.18)$$

De igual manera se define el conjunto de valores $D_{nl,j}$, de lo ya antes expuesto se obtiene:

$$D_{nl,j}(\vec{k}, \vec{q}) = -(\hbar/2M)^{1/2} (w_j(\vec{k} - \vec{q}))^{1/2} \mathbf{e}^{(j)}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \mathbf{C}_{nl}(\vec{k}, \vec{q}) \quad (4.19)$$

Ya con esto se puede escribir el Hamiltoniano para el sistema fonón-electrón:

$$H_{el-ph} = \int \psi^+(\vec{r}) V_p \psi(\vec{r}) d^3r \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} &= \eta^{-1/2} \sum_{jnlkG} [D_{nl,j}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k}) c_n^+(\vec{k} + \vec{G}) c_l(\vec{k}) a_j(\vec{G}) \\ &\quad + D_{nl,j}(\vec{k} - \vec{G}, \vec{k}) c_n^+(\vec{k} - \vec{G}) c_l(\vec{k}) a_j^+(\vec{G})] \end{aligned} \quad (4.21)$$

Donde \vec{G} es el vector de onda dado por el fonón. La interpretación simple es que los iones vibran rígidamente, con un potencial creando un potencial mientras se mueven. Esto da como resultado que la distribución de electrones se distorsione alrededor del átomo, el cual no se considera por fines prácticos. De cualquier manera la ec. (4.21) es valido para fines fenomenológicos.

4.1.3. Deformación del Potencial

En el caso límite en el que los fonones con longitud de onda es larga comparada con el espaciamiento de la retícula, el cambio de energía puede ser escrito utilizando

la teoría de elasticidad. Al utilizar los conceptos de esfuerzos en el cristal se puede encontrar el cambio de energía en los estados del electrón, la deformación de potencial es :

$$\delta E_n(\vec{k}) = \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta}(n, \vec{k}) Y_{\alpha\beta} \quad (4.22)$$

Donde $Y_{\alpha\beta}$ es el tensor de esfuerzo, $\epsilon_{\alpha\beta}$ es el tensor de deformación del potencial. La derivación la ec. (4.22) para el caso de un esfuerzo independiente de la posición adquiere un forma muy simple. Mientras el esfuerzo sea lineal, el cambio en los niveles de energía será proporcional al esfuerzo. Los esfuerzos de interés son los que presentan la simetría del cristal. El procedimiento que se usará consiste en despreciar la posible dependencia de $\epsilon_{\alpha\beta}$ sobre el vector de onda \vec{k} , esto es válido en situaciones donde están los vectores de onda están restringidos a una pequeña porción de la zona de Brillouin, como en un semiconductor. De modo que la ec. (4.22) adquiere la forma:

$$\delta E_n(\vec{k}) = C_n \Delta \quad (4.23)$$

Donde c_n es un coeficiente y Δ es la dilatación del sólido. δE se interpreta como la función de energía potencial de un electrón que expresa la dependencia sobre el volumen del átomo en la región del electrón, es de notar que este procedimiento es válido solo para variaciones débiles o para longitudes de onda largas. Se sabe que la energía de Fermi ε_F en el caso de la partícula libre en un metal es:

$$\varepsilon_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 N/V)^{2/3} \quad (4.24)$$

Se considera ahora el cambio en el volumen de la región que contiene N electrones en δV . El cambio de la energía de Fermi es:

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_F &= \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} \delta V \\ &= -2/3(\varepsilon_F/V) \delta V \\ &= -2/3 \varepsilon_F \Delta \end{aligned} \quad (4.25)$$

Donde $\Delta = \delta V/V$, se puede observar entonces que:

$$C = -2/3\varepsilon_F$$

La interacción de la deformación del potencial puede expresarse en términos de los operadores de fonón consistentes con la ec. (4.21). Sea \vec{u}_μ el vector de desplazamiento para un elemento de volumen localizado en \vec{R}_μ . La dilatación es:

$$\Delta = \nabla \cdot \vec{u}_\mu$$

\vec{u}_μ puede ser interpretado como el vector de desplazamiento atómico y usando la ec. (4.14) con $\vec{R}_\mu = \vec{r}$ como una variable continua, de modo que:

$$\Delta(\vec{r})i(\hbar/2\eta M)^{1/2} \sum_{jp} \left[\frac{\vec{p} \cdot \mathbf{e}^{(j)}}{w_j^{1/2}(\vec{p})} \right] \times [e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} a_j(\vec{p}) - e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} a_j^\dagger(\vec{p})] \quad (4.26)$$

En este caso V_p es sustituido en la ec. (4.21) y esta es de la forma:

$$V_p = C_n \Delta(\vec{r}) \quad (4.27)$$

Los elementos de la matriz que se obtiene del proceso son(utilizando la notación de Dirac)

$$\langle nk | e^{\pm i\vec{p}\cdot\vec{r}} | lq \rangle = \int e^{i(\vec{q}\pm\vec{p}-\vec{k})\cdot\vec{r}} u_n^*(\vec{k}, \vec{r}) u_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3r$$

Donde $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ es periódica en la celda unitaria. Esto puede escribirse de la siguiente manera:

$$\langle nk | e^{\pm i\vec{p}\cdot\vec{r}} | lq \rangle = \eta \sum_s \delta_{q\pm p, k+K_s} \int_{\Omega} e^{i\vec{K}_s\cdot\vec{r}} u_n^*(\vec{k}, \vec{r}) u_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3r$$

Es decir se multiplica el número de celdas en el cristal por la contribución de cada celda a la integral. Dado que \vec{q} y \vec{k} son muy cercanos, dado que están en la zona de Brillouin se tiene que :

$$\eta \int_{\Omega} u_n^*(\vec{k}, \vec{r}) u_l(\vec{q}, \vec{r}) d^3r \approx 1$$

El error que se obtiene al hacer esta aproximación es del orden $|\vec{k} - \vec{q}|^2$, el cual se asumirá despreciable, se tiene entonces el Hamiltoniano de la interacción fonón-electrón con un potencial perturbado :

$$H_{el-ph} = -\eta^{-1/2} \sum_{nkKj} [D_{nj}(\vec{K})c_n^+(\vec{k} + \vec{K})c_n(\vec{k})a_j(\vec{K}) + D_{nj}(-\vec{K})c_n^+(\vec{k} - \vec{K})c_n(\vec{k})a_j^+(\vec{K})] \quad (4.28)$$

Donde:

$$D_{nj}(\vec{K}) = i \left(\frac{\hbar}{2w_j M} \right)^{1/2} \vec{K} \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\vec{K}) C_n$$

4.2. Apantallamiento Dieléctrico

Se hacen los cálculos de la interacción fonón-electrón en metales simples, el cual incluye el efecto de respuesta de los electrones libres a las oscilaciones iónicas. El punto fundamental es el reajuste de los electrones para reducir la interacción efectiva con los iones que vibran. Se inicia con una perturbación en el potencial iónico $\delta V_I(\vec{r})$ causado por el desplazamiento de los iones. Esto produce cambios en la distribución electrónica, específicamente en el potencial $\delta V_e(\vec{r})$. La interacción V_p que debe incorporarse en la ec. (4.28) es la suma de δV_I y δV_e ; el cual es la interacción total a la que los electrones responden. El cambio en la función de onda $\delta\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ producido por el potencial mencionado, es determinado usando la perturbación de primer orden, el cual es:

$$\delta\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{lq} \frac{\langle lq | \delta V_I \delta V_e | nk \rangle}{E_n(\vec{k}) - E_l(\vec{q})} \psi_l(\vec{q}, \vec{r})$$

La distorsión de las funciones de onda de los electrones crea un cambio en la densidad electrónica que se denota por $\delta\rho$

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{nk} N_n(\vec{k}) [|\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) + \delta\psi_n(\vec{k}, \vec{r})|^2 - |\psi_n(\vec{k}, \vec{r})|^2]$$

Donde $N_n(\vec{k})$ es el número de ocupación del estado $|nk\rangle$. Utilizando solo el primer orden en $\delta\psi$, se tiene:

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{nk} N_n(\vec{k})[\psi_n^* \delta\psi_n + \delta\psi_n^* \psi_n] \quad (4.29)$$

$$= \sum_{nk} N_n \sum_{lq} \left\{ \frac{\langle lq | \delta V_I \delta V_e | nk \rangle}{E_n(\vec{k}) - E_l(\vec{q})} \psi_l \psi_n^* + \frac{\langle nk | \delta V_I \delta V_e | lq \rangle}{E_n(\vec{k}) - E_l(\vec{q})} \psi_l^* \psi_n \right\} \quad (4.30)$$

La ecuación se simplifica al intercambiar los índices mudos nk con lq en el último término.

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{nk,lq} \frac{[N_n(\vec{k}) - N_l(\vec{q})]}{E_n(\vec{k}) - E_l(\vec{q})} \times \langle lq | \delta V_I + \delta V_e | nk \rangle \psi_n^* \psi_l \quad (4.31)$$

Usando la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \delta V_e = -(e^2/\epsilon_0) \delta\rho \quad (4.32)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío. La representación $\delta V_e(\vec{r})$ puede representarse en el espacio de Fourier.

$$\delta V_e(\vec{r}) = \sum_s \delta V_e(\vec{p} + \vec{K}_s) e^{i(\vec{p} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} \quad (4.33)$$

Donde \vec{K}_s es un vector de la red recíproca. Se puede expresar de forma similar los elementos de la matriz:

$$\langle lq | \delta V_I | nk \rangle = \sum_s \langle lq | e^{i(\vec{p} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} | nk \rangle \delta V_I(\vec{p} + \vec{K}_s)$$

Se sustituye la ec. (4.2), ec. (4.33), ec. (4.32) y la ec. (4.30), se multiplica por $e^{-i(\vec{p} + \vec{K}_t) \cdot \vec{r}}$ y se integra sobre el volumen que contiene η celdas de volumen Ω :

$$\begin{aligned} \delta V_e(\vec{p} + \vec{K}_t) &= \frac{e^2}{\eta\Omega} (\vec{p} + \vec{K}_t)^2 \epsilon_0 \sum_{hk,lq} \frac{N_n(\vec{k}) - N_l(\vec{q})}{E_n(\vec{k}) - E_l(\vec{q})} \\ &\times \sum_s \langle lq | e^{i(\vec{p} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} | nk \rangle \langle nk | e^{-i(\vec{p} + \vec{K}_t) \cdot \vec{r}} | lq \rangle \times [\delta V_I(\vec{p} + \vec{K}_s) + \delta V_e(\vec{p} + \vec{K}_s)] \end{aligned} \quad (4.34)$$

Se tiene un conjunto de ecuaciones lineales que determinan δV_e en términos de δV_I .

Se puede escribir en la forma matricial se puede escribir como:

$$[I - F] \delta V_e = \delta V_I \quad (4.35)$$

En donde las filas y columnas están indicadas por los vectores de la red recíproca \vec{K}_s y \vec{K}_t , I es la matriz unitaria. Se tiene entonces que:

$$V_p = \delta V_I + \delta V_e = [I/(I - F)]\delta V_I \quad (4.36)$$

La matriz $I - F$ será nombrada como la función matricial dieléctrica κ :

$$\kappa_{ts}(\vec{p}) = \kappa(\vec{p} + \vec{K}_s, \vec{p} + \vec{K}_t) \quad (4.37)$$

De modo que esto puede ser expresado como :

$$V_p(\vec{p} + \vec{K}_t) = \sum_s [\kappa^-(\vec{p})]_{ts} \delta V_I(\vec{p} + \vec{K}_s) \quad (4.38)$$

Con esta constante se obtiene una relación de proporcionalidad entre V_p y δV_I por un factor de κ^- . El proceso es análogo a la polarización de un dieléctrico.

La ec. (4.38) puede ser usada para reconstruir la perturbación en el potencial en el espacio \vec{r} , el cual es obtenido de la ec. (4.28).

$$V_p(\vec{r}) \sum_{p,s,w} [\kappa^-(\vec{p})]_{w+s,s} e^{i\vec{K}_w \cdot \vec{r}} \times \delta V_I(\vec{p} + \vec{K}_s) e^{i(\vec{p} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} \quad (4.39)$$

Donde se introduce $\vec{K}_w = \vec{K}_t - \vec{K}_s$. La presencia de $\kappa^-(\vec{p})$ altera la dependencia de la posición del potencial efectivo. Examinando el caso límite cuando κ puede expresarse explícitamente. En el caso límite las funciones de Bloch $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ son reemplazadas por una onda plana.

$$\langle lq | e^{i(\vec{p} + \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} | nk \rangle = \delta_{q, K_s + p + k}$$

La matriz dieléctrica se convierte en múltiplo de la matriz unitaria

$$\kappa(\vec{p}) = \kappa(\vec{p} + \vec{K}_t) \delta_{st} \quad (4.40)$$

En donde:

$$\kappa(\vec{K}) = 1 - \frac{e^2}{\eta \Omega K^2 \epsilon_0} \times \sum_K \frac{N(\vec{K}) - N(\vec{k} + \vec{K})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{K})} \quad (4.41)$$

Usando la ec. (4.40) en la ec. (4.38):

$$V_p(\vec{p} + \vec{K}_t) = \frac{\delta V_I(\vec{p} + \vec{K}_t)}{\kappa(\vec{p} + \vec{K}_t)}$$

Es importante notar que la diferencia esencial entre la función dieléctrica de un metal y un semiconductor es respecto a la longitud de onda, en el caso del metal es para longitud de onda larga. En un semiconductor, los estados ocupados y vacíos son separados por una banda de energía, Se verá que al separar los estados por bandas el denominador de la ec. (4.31) nunca desaparece, adicionalmente, los elementos fuera de la diagonal (respecto al índice de la banda) desaparecen $\vec{p} + \vec{K}_s$ se aproximan a cero. De modo que κ tiende al infinito cuando \vec{p} tiende a cero. En metales, los estados vacíos están junto a los estados llenos. En este caso, se considera los elementos diagonales, que son cercanos a 1 cuando \vec{p} tiende a cero. Usando la ec. (4.41) y usando:

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{K}) &= -\vec{K} \cdot \nabla_k E(\vec{k}) \\ N(\vec{k}) - N(\vec{k} + \vec{K}) &= -\vec{K} \cdot \nabla_k N(\vec{k}) = -\frac{dN}{dE} \vec{K} \cdot \nabla_k E(\vec{k}) \end{aligned} \quad (4.42)$$

La última igualdad es debido a que N es sólo dependiente de la energía. A $T = 0^\circ K$, dN/dE es la función delta, se tiene.

$$\kappa(\vec{K}) = 1 + (e^2/\Omega\epsilon_0\vec{K}^2)G(E_F) \quad (4.43)$$

Donde $G(E_F)$ es la densidad de estados en la energía de Fermi, el cual es la energía del nivel más lleno en el estado base de un sistema de electrones, Se observa que $\kappa(\vec{K})$ tiende a infinito cuando \vec{K} tiende a cero. Se considera ahora el apantallamiento de una carga puntual qe que produce el potencial

$$\delta V(\vec{K}) = \frac{qe^2}{\vec{K}^2\epsilon_0} \quad (4.44)$$

La perturbación en el potencial es de la forma:

$$V_p = \frac{qe^2}{\epsilon_0\vec{K}^2 + e^2G(E_F)\Omega} \quad (4.45)$$

Esta expresión es válida para K pequeña. Como se puede apreciar en $K = 0$ el potencial no tiende al infinito. En el espacio de posición se tiene:

$$V_p(r) = (qe^2/4\pi\epsilon_0 r)e^{-\lambda r} \quad (4.46)$$

Donde $\lambda^2 = e^2G(E_F)/\epsilon_0\Omega$. Los cálculos pueden hacerse ahora usando una estructura de banda realista, $E = \gamma\vec{k}^2$. Sea

$$\begin{aligned} S(K) &= (-1/\eta) \sum_k \frac{N(\vec{k}) - N(\vec{k} + \vec{K})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{K})} \\ &= (2/\eta) \sum_k \frac{N(\vec{k})}{E(\vec{k} + \vec{K}) - E(\vec{k})} \\ &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int d^2k \frac{N(\vec{k})}{E(\vec{k} + \vec{K}) - E(\vec{k})} \end{aligned} \quad (4.47)$$

Donde Ω representa el volumen de la celda unitaria. La integral puede resolverse utilizando la simetría esférica con \vec{K} como eje polar. Sea $\chi = \cos\phi_{Kk}$, y se incluye el factor 2 para el espín.

$$\begin{aligned} S(K) &= \frac{8\pi\Omega}{(2\pi)^3\gamma} \int_0^{k_F} kdk \int_{-1}^1 \frac{dx}{K^2 + 2Kkx} \\ &= \frac{\Omega}{2\pi^2\gamma K} \int_0^{k_F} kdk \ln\left(\frac{K+2k}{K-2k}\right) \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$= \frac{3z}{4E_F} \left[1 + \frac{4k_F^2 - K^2}{4k_F K} \ln\left(\frac{2k_F + K}{2k_F - K}\right)\right] \quad (4.49)$$

Donde se ha usado la relación para un electrón libre en un átomo $\Omega k_F^3 = 3\pi^2 z$, donde z es el número de valencia. La función dieléctrica es:

$$\kappa(\vec{K}) = 1 + (e^2/\epsilon_0 \vec{K}^2 \Omega) S(K) \quad (4.50)$$

Cuando K tiende a cero, $s(K)$ se aproxima a $3z/2E_F$. Esto es consistente con la ec. (4.43) dado que la densidad de estados en la energía de Fermi para un gas de electrones es precisamente ese valor. Si se forma $\delta V_I(K)$, la K -ésima componente de Fourier de la energía potencial de un electrón en un campo iónico de carga ze , llamado $-ze^2/K^2\epsilon_0$, sigue de la ec. (4.45) que en el límite para K pequeño

$$\lim_{K \rightarrow 0} V_p(K) = \frac{-z\Omega}{G(E_F)} = -2/3E_F$$

El cual es el mismo resultado obtenido usando el método de dilatación ya antes mostrado.

El resultado puede completarse al considerar valores de K mucho más grandes al introducir al potencial coulombiano un pseudopotencial que represente el efecto del núcleo. Sea la K -ésima componente de Fourier de un pseudopotencial iónico $U_{psp}(\vec{K})$

$$\delta V_I = \frac{-ze^2}{\vec{K}^2 \epsilon_0} + U_{psp}(\vec{K}) \quad (4.51)$$

La parte coulombiana ya incluye la contribución de la distribución uniforme de carga negativa. De modo que:

$$V_p(\vec{K}) = \frac{-ze^2/\epsilon_0 \vec{K}^2 + U_{psp}(\vec{K})}{1 + (e^2/\epsilon_0 \vec{K}^2 \Omega) S(K)} \quad (4.52)$$

En el límite considerando valores de K pequeños

$$V_p(\vec{K}) = \frac{-2/3E_F + \lambda^2 \vec{K}^2 U_{psp}(\vec{K})}{1 + \lambda^2 \vec{K}^2} \quad (4.53)$$

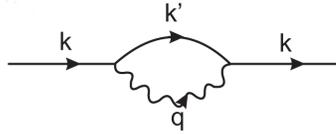
Se trató la interacción entre electrones de una manera simple. Se asumió que cada electrón es independiente de su movimiento, excepto por un campo promedio producido por otros electrones.

4.3. Renormalización de la Masa

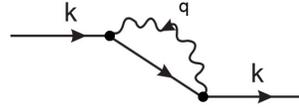
Una consecuencia importante de la interacción fonón-electrón es el cambio de la masa efectiva de los electrones. Este efecto es más notorio en la superficie de Fermi, aparentemente esto es en gran parte por los diferentes resultados en los cálculos de la masa efectiva en las bandas de energía y los resultados experimentales. Se usa la teoría de perturbación para encontrar el cambio en la energía de un estado de Bloch $E_n(\vec{k})$ de segundo orden en la interacción fonón-electrón. Se utiliza el Hamiltoniano en la ec. (4.21) con una sola banda de energía. Con el segundo orden de la perturbación, se considera la emisión virtual y absorción de un fonón por un electrón. Se consideran bajas temperaturas, en el cual todos los números de ocupación de los fonones son cero, de modo que la emisión debe preceder la absorción. Se presenta en la figura 8.

En a) el vector de onda del fonón q es emitido por un electrón de estado de vector de onda k y absorbido subsecuentemente. En b) se ve una emisión de un electrón en un estado de vector de onda $k - q$ dejando un vacío en ese estado, que después aniquila el electrón inicial con la reabsorción del fonón.

Figura 8: Diagramas de emisión y absorción de un fonón



(a) Proceso directo de contribución de energía al electrón.



(b) Proceso de contribución de energía de intercambio al electrón.

Fuente: elaboración propia.

Las contribuciones de estos diagramas son:

$$E_2(\vec{k}) = \sum_{jq} |D_j(\vec{q})|^2 \left\{ \frac{1 - f[E(\vec{k} - \vec{q})]}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega_j(\vec{q})} - \frac{f[E(\vec{k} - \vec{q})]}{E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega_j(\vec{q}) - E(\vec{k})} \right\} \quad (4.54)$$

Donde $f[E]$ es la función de distribución de Fermi.

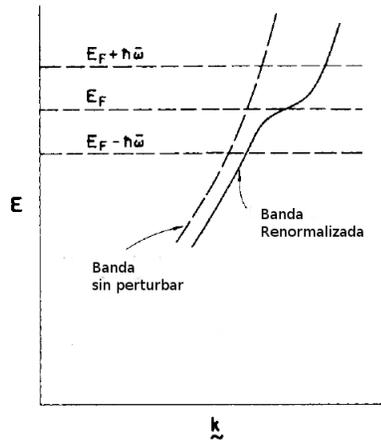
$$f[E] = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (4.55)$$

Donde μ es el potencial químico. La energía de un electrón es entonces $\varepsilon(\vec{k})$, donde:

$$\varepsilon(\vec{k}) = E(\vec{k}) + \sum_{jq} |D_j(\vec{q})|^2 \left\{ \frac{1}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega_j(\vec{q})} - \frac{f[E(\vec{k} - \vec{q})]}{E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega_j(\vec{q}) - E(\vec{k})} \right\} \quad (4.56)$$

Esta ecuación da la energía de un electrón en un estado de vector de onda \vec{k} en la interacción fonón-electrón en segundo orden de la perturbación. El primer término en la ec. (4.56) da inicio a un cambio en la energía que varía lentamente en función de \vec{k} . Se está interesado en las energías cercanas a la energía de Fermi, pero existe una tendencia que se cancela al acercarse a la superficie de Fermi desde abajo y arriba. El segundo término da un corte en la energía de Fermi, esto se puede observar en la figura 9.

Figura 9: Efecto de la interacción fonón-electrón en una banda de energía



Fuente: Quantum Theory of Solids, Callaway.

Se ignora el primer término y se hace énfasis en el segundo término de la ecuación. La densidad de estados, en un medio isotrópico, es proporcional a $|\nabla_k \varepsilon|^{-1}$. La contribución dominante proviene de la función de distribución de Fermi en el segundo término. La derivada de esta función es muy parecida a la forma de una función delta de Dirac, de modo que para estudiar el comportamiento cerca de la superficie de Fermi se hace una aproximación.

$$\nabla_k \varepsilon(\vec{k}) = \nabla_k E(\vec{k}) - \sum_{jq} \frac{|D_j(\vec{q})|^2 2\hbar\omega_j(\vec{q}) \nabla_k f[E(\vec{k} - \vec{q})]}{[E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q})]^2 - [\hbar\omega_j(\vec{q})]^2}$$

$$\nabla_k \varepsilon(\vec{k}) = \nabla_k E(\vec{k}) [1 - \alpha(\vec{k})] \quad (4.57)$$

Una forma simple de obtener $\alpha(\vec{k})$ se obtiene al introducir una aproximación, reemplazando $\delta_k E(\vec{k} - \vec{q})$ por $\delta_k E(\vec{k})$ e integrando sobre los estados:

$$\alpha(\vec{k}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int \frac{dS_{k'}}{|\nabla E(\vec{k}')|} \times \frac{|D_j(\vec{k} - \vec{k}')|^2}{\hbar v_j(\vec{k} - \vec{k}')} \quad (4.58)$$

De modo que, para el primer orden en α , la densidad de estados modificada $G_R(E)$ está relacionada con la densidad de estado G_0 para E cercano a E_F por:

$$G_R(E) = G_0[1 + \bar{\alpha}] \quad (4.59)$$

Donde $\bar{\alpha}$ es el promedio de α sobre la superficie de energía constante. Este incremento en la densidad de estados puede interpretarse como un cambio en la masa efectiva por un mismo factor que la energía.

$$m_R^* = m_0^*[1 + \bar{\alpha}] \quad (4.60)$$

Donde m_0^* es la masa ordinaria de la banda. La ec. (4.58) es adecuada para realizar cálculos numéricos para distintas geometrías en los cristales, sin embargo es necesario recordar la naturaleza de la aproximación considerada, la cual se basa en gran parte al gas de electrones. Para estimar los ordenes de magnitud envueltos en los cálculos, se expresa $\bar{\alpha}$ como:

$$\bar{\alpha} = \frac{\bar{D}^2 G_0(E_F)}{\hbar \bar{\omega}} \quad (4.61)$$

Donde \bar{D} son los elementos promedios de la matriz fonón-electrón y $\hbar \bar{\omega}$ es la energía promedio del fonón. La aproximación para \bar{D} usando la deformación del potencial es:

$$D = 2/3 \left(\frac{\hbar}{2M\bar{\omega}} \right)^{1/2} (\bar{\omega}/v_s) E_F \quad (4.62)$$

Donde M es la masa del ión de la retícula y v_s es la velocidad del sonido. De modo que :

$$\bar{\alpha} = \frac{2E_F}{9Mv_s^2} E_F G_0(E_F)$$

$$\bar{\alpha} = (z/3) \frac{E_F}{mv_s^2} \quad (4.63)$$

Para un metal con electrones libres, como el Sodio el valor de $\bar{\alpha} \approx 0.5$.

4.4. Fenómenos de Transporte

En esta sección se presenta el estudio de la conducción de calor y electricidad por electrones en los cristales. Para describir las propiedades de los materiales se hace uso de la ecuación de Boltzmann, esto para desarrollar la teoría de transporte empezando con el modelo de un solo electrón. Esta ecuación es usada para referirse a cualquier ecuación cinética que describe el cambio de una cantidad macroscópica en un sistema termodinámico. Se asume que el sistema puede ser descrito en términos de las funciones de Bloch para una sola partícula. El espín queda implícito en la distribución que se usa, la cual especifica el número de electrones en un estado.

Se considera un volumen ΔV pequeño comparado con el tamaño del cristal, pero grande para albergar una gran cantidad de electrones. Este volumen está ubicado en \vec{r} . El número de electrones con espín σ , de la banda n y vector de onda en un rango d^3r es especificado por la función $f_{\sigma n}(\vec{k}, \vec{r})$. Esto es:

$$\frac{\Delta V}{8\pi^3} f_{\sigma n}(\vec{k}, \vec{r}) d^3k$$

Se hace énfasis en una sola banda y se restringe el sistema a uno sin magnetización, de modo que el índice del espín puede eliminarse.

En presencia de campos externos, la función de distribución cambia por los electrones que se mueven acelerados por el campo. De modo que la función de distribución depende de la posición, tal como ocurre cuando un gradiente de temperatura ocurre, esto ocasiona una tendencia de que los electrones se difundan, es decir, la concentración de electrones se distribuye en el volumen. Otro efecto que altera la distribución es la dispersión, la interacción entre electrones e impurezas, fonones. De modo que el cambio de la distribución respecto al tiempo es:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{tot} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{cam} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dif} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dis} \quad (4.64)$$

El proceso de dispersión contrarresta los efectos de difusión y del campo externo, tal

como se observa en la ec. (4.64). Las representaciones explícitas de cada contribución son:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cam} = -\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_k f = \frac{e}{\hbar}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_k f \quad (4.65)$$

Donde e es la carga del electrón, \vec{E} es el campo eléctrico, \vec{v} es la velocidad del electrón. Los campos (\vec{E} y \vec{B}) causan un cambio en el vector de onda del electrón.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{dif} = -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_r f = -(\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla T) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (4.66)$$

Donde T es la temperatura y $\vec{v}(\vec{k})$ es la velocidad del paquete de ondas centrado en \vec{k} . De la ec. (4.64) se tiene entonces:

$$-\frac{e}{\hbar}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_k f + \vec{v} \cdot \nabla T \frac{df}{dT} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{dis} \quad (4.67)$$

Dado que los electrones y fonones en el sistema están acoplados, se suma a la ecuación la distribución de fonones $n_j(\vec{q}, \vec{r})$. Similarmente esta especifica el número de fonones en la rama j de vector de onda \vec{q} en el volumen ΔV .

$$\vec{v}_j(\vec{q}) \cdot \nabla T \left(\frac{\partial n_j}{\partial t}\right)_{dis} \quad (4.68)$$

Para la mayor parte de los cálculos de las propiedades electrónicas se asume que la distribución del fonón esta en equilibrio térmico. Se asume que el término de dispersión en la ec. (4.67) se ha especificado y que la ecuación de Boltzmann ha sido resuelto. La densidad de corriente eléctrica j es encontrada por:

$$j = -(e/4\pi^3) \int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}, \vec{r}) d^3 k \quad (4.69)$$

Se incluyó el factor 2 para las direcciones del espín. De igual manera el flujo de calor se expresa como.

$$Q = (1/4\pi^3) \int E(\vec{k}) v(\vec{k}) f(\vec{k}, \vec{r}) d^3 k \quad (4.70)$$

El problema principal es encontrar una representación adecuada para $(\partial f / \partial t)_{dis}$ en la ec. (4.67). Para encontrar esta representación, se supone la función $W(\vec{q}, \vec{k})$,

la cual especifica la razón a la cual el proceso de dispersión transfiere electrones del estado $|q\rangle$ al estado $|k\rangle$. La razón de cambio de $f(\vec{k})$ debido a la dispersión es la diferencia entre las razones en las que los electrones son dispersados en $|k\rangle$ de otros estados y la razón en que estos son dispersados de $|k\rangle$. El primer proceso requiere que $\langle k|$ esté vacío y $\langle q|$ esté ocupado, y de forma inversa para el segundo proceso.

$$\left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t}\right)_{dis} = \sum_q \left\{ W(\vec{q}, \vec{k}) f(\vec{q}) [1 - f(\vec{k})] - W(\vec{k}, \vec{q}) f(\vec{k}) [1 - f(\vec{q})] \right\} \quad (4.71)$$

Esta expresión se inserta en la ec. (4.67). El resultado es una ecuación no lineal para la función de distribución.

Usualmente la solución de la ecuación de Boltzmann involucra campos externos pequeños y gradientes de temperatura pequeños. En estas situaciones, la función de distribución difiere solo por un pequeño valor de la función de Fermi, que depende de \vec{k} solo por la energía y se denota como:

$$f_0(\vec{k}) = f_0[E(\vec{k})] = \frac{1}{e^{(E(\vec{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \quad (4.72)$$

Se define una función auxiliar f_1 y ϕ en la relación:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}, \vec{r}) &= f_0(\vec{k}) + f_1(\vec{k}, \vec{r}) = f_0(\vec{k}) + \phi(\vec{k}, \vec{r}) \frac{df_0(\vec{k})}{dE} \\ &= f_0(\vec{k}) - (k_B T)^{-1} \phi(\vec{k}, \vec{r}) f_0(\vec{k}) (1 - f_0(\vec{k})) \end{aligned} \quad (4.73)$$

En el cero absoluto, df_0/dE es una delta de Dirac. ϕ se espera que sea una función suave, es decir continuamente diferenciable.

$$\sum_q \left\{ W(\vec{q}, \vec{k}) f_0(\vec{q}) [1 - f_0(\vec{k})] - w(\vec{k}, \vec{q}) f_0(\vec{k}) [1 - f_0(\vec{q})] \right\} = 0$$

Ya que $\nabla_k f_0(\vec{k}) = \hbar \vec{v}(\vec{k}) df_0(\vec{k})/dE$, el término menor que envuelve el campo magnético contiene f_1 . La ecuación anterior es satisfecha si la función:

$$P(\vec{q}, \vec{k}) = W(\vec{q}, \vec{k}) f_0(\vec{q}) [1 - f_0(\vec{k})]$$

Es simétrica, es decir $P(\vec{q}, \vec{k}) = P(\vec{k}, \vec{q})$. Se obtiene entonces de la ec. (4.67).

$$\vec{v}(\vec{k}) \cdot \left(\nabla T \frac{df_0}{dT} - e\vec{E} \frac{df_0}{dE} \right) - \frac{e}{\hbar} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B} \cdot \nabla_k f_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right) \quad (4.74)$$

El término que involucra el campo magnético en ec. (4.74) es de mayor orden de magnitud que el eléctrico y el gradiente térmico. Se puede escribir:

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -[T\partial(\mu/T)/\partial T + E/T]df_0/dE$$

Se obtiene entonces:

$$\vec{v}(\vec{k}) \cdot [e\vec{E} + T\nabla_r(\mu/T) + (E/T)\nabla T] \frac{df_0}{dE} = [-(\partial/\partial t)_{dis} - (e/\hbar)\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B} \cdot \nabla_k] f_1 \quad (4.75)$$

Se hace una simplificación en el término de dispersión:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dis} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{dis} = \frac{1}{k_B T} \sum_q P(\vec{k}, \vec{q}) [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{q})] \quad (4.76)$$

Se coloca la ec. (4.76) en la ec. (4.74), se obtiene una ecuación integro-diferencial que determina f_1 en función de \vec{E} y ∇T con coeficientes de \vec{B} . De modo que las expresiones para la densidad de corriente eléctrica y el flujo de calor se expresan en forma general.

$$j_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 \left\{ S_{\alpha\beta}^{(1)}(\vec{B}) [E_\beta + (T/e)\partial(\mu/T)/\partial x_\beta] + S_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{B}) (1/T)\partial T/\partial x_\beta \right\} \quad (4.77)$$

$$Q_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 \left\{ S_{\alpha\beta}^3(\vec{B}) [E_\beta + (T/e)\partial(\mu/T)/\partial x_\beta] + S_{\alpha\beta}^{(4)}(\vec{B}) (1/T)\partial T/\partial x_\beta \right\} \quad (4.78)$$

α y β representan las componentes cartesianas. En conclusión, el objetivo en la teoría de transporte es obtener los tensores $S_{\alpha\beta}(i)$ para $i = 1, 2, 3, 4$ considerando el material respectivo.

5. Pares de Cooper

Un electrón libre en una estructura cristalina perfecta se propaga libremente sin ninguna atenuación. Sin embargo, la periodicidad perfecta del cristal se destruye por la vibración térmica de los átomos. Esta desviación de la periodicidad causa que la función de onda del electrón tenga cierta probabilidad de ser reflectada o dispersada. Dado que el electrón interactúa con los átomos que vibran, la interacción es una interacción fonón-electrón. En 1950 Fröhlich predijo que la interacción fonón-electrón provee un mecanismo para una atracción débil entre dos electrones [4]. En la figura 10 se muestra como un electrón atrae cargas positivas de los iones alrededor de este, es decir, polariza el cristal. Esto incrementa en pequeña manera la densidad de los núcleos positivos en la región donde está el electrón. Otros electrones en la vecindad son atraídos por la densidad de carga positiva. De modo que los electrones son atraídos por el movimiento de los iones.

5.1. La interacción de Fröhlich (fonón-electrón) en el Polarón

En esta sección se considera el movimiento lento de electrones en un cristal iónico, en donde este movimiento tiene como resultado un estado ligado ó dicho de otra manera, un sistema en el cual la energía es menor comparada con un sistema donde no hay interacción. Se hace especial interés en el Polarón por la forma en que es modelada, la cual, es muy parecida al acople de los electrones en los pares de Cooper al describir superconductores de clase I ¹

Se considera el Hamiltoniano de Fröhlich:

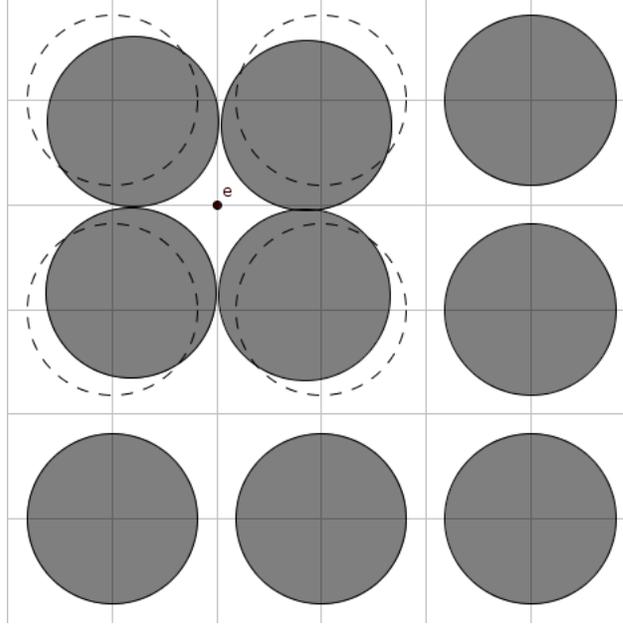
$$H = (p^2/2m^*) + \hbar\omega \sum_q a_q^+ a_q + i\eta^{-1/2} \sum_q V(\vec{q}) [a_q^+ e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} - a_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}] \quad (5.1)$$

En donde

$$V(\vec{q}) = (4\pi\alpha)^{1/2} [(\hbar\omega/q)(\hbar/2m^* \omega)^{1/4}] \quad (5.2)$$

¹Tipo de superconductividad normalmente exhibida en metales puros.

Figura 10: Polarización de la base en el cristal



Fuente: elaboración propia.

Donde α es una constante de acople adimensional:

$$\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{2m^*w}{\hbar} \right)^{1/2} [(1/\kappa_\infty) - (1/\kappa_0)] \quad (5.3)$$

Un electrón cuya banda tiene una masa efectiva m^* , interactúa con un campo describiendo fonones longitudinales ópticos con frecuencia w . Las cantidades κ_∞ y κ_0 son las constantes dieléctricas a baja y alta frecuencia. Si α es pequeña, el acoplamiento entre los electrones y la red es débil, esto permite utilizar la teoría de perturbación ordinaria. Mientras α aumenta el problema se convierte más complejo y métodos especiales son necesarios. En el límite de α muy grande el problema se puede abordar utilizando un método variacional simple, es decir, buscar funciones que minimicen o maximicen el valor de las cantidades que dependan de esa función.

5.1.1. Acoplamiento Débil

Se calcula la contribución de energía del sistema del polarón y su masa efectiva en el acoplamiento débil usando la teoría de perturbación ordinaria. Se considera un

sistema que no interactúa donde los electrones tienen energías $\varepsilon_0(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m^*$. Los estados del sistema pueden ser caracterizados por el vector de onda del electrón y el número de fonones presentes en los diferentes modos: De modo que $\langle k, q |$ indica que el electrón tiene un vector de onda \vec{k} y un solo fonón en \vec{q} . A $T = 0$ K, no hay fonones presentes en el estado base de los estados del sistema. Esto cambia cuando se incluyen sistemas que interactúan. Para encontrar la energía del electrón en la interacción es necesario considerar la emisión de un fonón de vector de onda \vec{q} seguido por su reabsorción. De modo que el estado inicial es $|k, 0\rangle$, el estado intermedio es $|k - q, q\rangle$. El primer orden de la perturbación desaparece de modo que se tiene:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \sum_q \frac{|\langle k - q, q | H_{int} | k, 0 \rangle|^2}{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega} \quad (5.4)$$

Donde H_{int} está dada por:

$$H_{int} = i\eta^{-1/2} \sum_q V(\vec{q}) [a_q^\dagger e^{(-i\vec{q}\cdot\vec{r})} - a_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}] \quad (5.5)$$

El cual es el término de interacción de un electrón en un sistema de fonones. $V(\vec{q})$ está dada por:

$$V(\vec{q}) = (4\pi\alpha)^{1/2} [(\hbar\omega/q)(\hbar/2m^*w)^{1/4}] \quad (5.6)$$

El valor de los elementos de la matriz es solo $V(\vec{q})$. Se obtiene:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) - (2m^*/\hbar^2\eta) \sum_q \frac{|V(\vec{q})|^2}{-2\vec{k} \cdot \vec{q} + \vec{q}^2 + 2m^*w/\hbar}$$

La sumatoria puede sustituirse por una integral de la forma usual.

$$\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k}) = -\frac{m^*\alpha w^2}{\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2m^*w} \right)^{1/2} \int \frac{d^3q}{\vec{q}^2(-2\vec{k} \cdot \vec{q} + \vec{q}^2 + 2m^*w/\hbar)} \quad (5.7)$$

Se escoge \vec{k} como eje polar, y se integra sobre los ángulos. Esto es:

$$\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k}) = -(\hbar w \alpha / \pi) (2m^*w/\hbar)^{1/2} \int (dq/2kq) \ln \left[\frac{q^2 + 2m^*w/\hbar + 2kq}{q^2 + 2m^*w/\hbar - 2kq} \right]$$

El límite superior de la integral es q_m , el cual es el radio de la esfera de volumen igual a la zona de Brillouin, pero con convención se hace que el límite superior tienda al infinito y la diferencia sea despreciada. Además, se requiere que $\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k})$ sea solo para valores pequeños de k , dado que la aproximación para la masa efectiva en el Hamiltoniano de Fröhlich es válido para valores de k pequeños. Se expande el logaritmo, reteniendo solo los primeros dos términos:

$$\ln[(1+x)/(1-x)] = 2(x + 1/3x^3)$$

Donde $x = 2kq/(q^2 + 2m^*w/\hbar)$, la integral se resuelve de manera simple. El resultado obtenido es:

$$\varepsilon(\vec{k}) = -\alpha\hbar w + (\hbar^2/2m^*)(1 - 1/6\alpha)k^2 \quad (5.8)$$

La energía del estado de la banda de menor energía ($k = 0$) es reducida a $-\alpha\hbar w$, y la masa efectiva se incrementa. La masa efectiva en presencia de la interacción es:

$$m_{pol}^* = m^*(1 + 1/6\alpha) \quad (5.9)$$

El resultado de la ec. (5.9) es un tanto inesperado, indica que el resultado de la teoría de perturbación puede tener un alto rango de validez. Los valores de α son encontrados experimentalmente para diferentes tipos de cristales.

5.1.2. Acoplamiento Fuerte

El acoplamiento débil corresponde a frecuencias altas, de tal manera que la polarización de la retícula puede seguir fácilmente el movimiento del electrón. Por otro lado, el acoplamiento fuerte implica frecuencias bajas, por lo que se puede decir que el electrón es el que sigue el movimiento de la retícula. El electrón pasa a estar ligado en un pozo de potencial. Se utiliza un método variacional en donde la función de onda se asume es:

$$\psi_0(\vec{r} - \vec{X}, \vec{X}) = \Omega(\vec{r} - \vec{X})\Phi(\vec{X}) \quad (5.10)$$

Donde \vec{r} es la coordenada del electrón. La función $\Omega(\vec{r} - \vec{X})$ es una función de onda de un estado ligado para un electrón centrado en un punto \vec{X} . Este punto puede

ser considerado como el centro del pozo de potencial en donde el electrón queda atrapado. La función Φ describe el estado del campo de polarización de la red. Evidentemente, todas las posiciones de \vec{X} deben dar resultados equivalentes, esto es un defecto al asumir la función en la ec. (5.10) la cual no es invariante ante traslaciones. Esto se resuelve considerando una función más complicada:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = (1/V) \int d^3X e^{i\vec{k}\cdot\vec{X}} \psi_0(\vec{r} - \vec{X}, \vec{X}) \quad (5.11)$$

En donde V es el volumen del sistema y ψ_0 esta dado por la ec. (5.10).

Se procede a determinar la energía de enlace del polarón. Se busca el valor esperado de la energía, el cual está expresado por:

$$\langle E \rangle = \langle \Phi | H_R | \Phi \rangle \quad (5.12)$$

Donde H_R es el Hamiltoniano reducido en donde las coordenadas electrónicas han sido integradas:

$$H_R = \int \Omega^*(\vec{r}-\vec{X}) (\vec{p}^2/2m^*) \Omega(\vec{r}-\vec{X}) d^3r + \hbar\omega \sum_q a_q^+ a_q + i\eta^{-1/2} \sum_q V(\vec{q}) [f^*(\vec{q}) a_q^+ - f(\vec{q}) a_q] \quad (5.13)$$

Donde

$$f(\vec{q}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}} \int |\Omega(\vec{y})|^2 e^{i\vec{q}\cdot\vec{y}} d^3y \quad (5.14)$$

El Hamiltoniano reducido es una función de las coordenadas del oscilador \vec{q} . Como se mostró en el capítulo 2 las coordenadas del oscilador armónico pueden resolverse al introducir los operadores de creación y aniquilación. En este caso el oscilador armónico esta desplazado por lo cual se introducen unos nuevos operadores b_q y b_q^+ :

$$a_q = b_q - \frac{iV(\vec{q})f^*(\vec{q})}{\hbar\omega\eta^{1/2}} \quad (5.15)$$

$$a_q^+ = b_q^+ + \frac{iV(\vec{q})f(\vec{q})}{\hbar\omega\eta^{1/2}} \quad (5.16)$$

Introduciendo la ec. (5.15) y ec. (5.16) en la ec. (5.13) se obtiene:

$$\bar{H}_R = \int \Omega^*(\vec{y})(\vec{p}^2/2m^*)\Omega(\vec{y})d^3y + \hbar w \sum_q b_q^+ b_q - \eta^{-1} \sum_q V^2(\vec{q})|f(\vec{q})|^2/\hbar w \quad (5.17)$$

Dado que los valores propios de $b_q^+ b_q$ son enteros positivos o cero, el estado de la menor energía debe corresponder a un valor propio cero para esta cantidad (por cada \vec{q}). La ec. (5.17) es independiente de X . Dado que Φ_0 está normalizada para toda X , se tiene que el valor esperado de la energía es:

$$\langle E \rangle = \int \Omega^*(\vec{y})(\vec{p}^2/2m^*)\Omega(\vec{y})d^3y - \sum_p V(\vec{q})^2|f(\vec{q})|^2/\hbar w \quad (5.18)$$

Usando la ec. (5.14) en esta nueva expresión, de manera que se vea la dependencia de Ω de forma aparente. La suma es convertida a una integral de la forma usual:

$$\langle E \rangle = \int \Omega^*(\vec{y})(\vec{p}^2)\Omega d^3y - (\alpha\hbar w/2\pi^2)(\hbar/2m^*w)^{1/2} \int d^3y |\Omega(\vec{y})|^2 \int d^3z |\Omega(\vec{z})|^2 \int d^3q \frac{e^{i\vec{q}\cdot(\vec{y}-\vec{z})}}{q^2} \quad (5.19)$$

El resultado obtenido es:

$$\langle E \rangle = \int \Omega^*(\vec{y})(\vec{p}^2)\Omega d^3y - \alpha\hbar w (\hbar/2m^*w)^{1/2} \int d^3y \int d^3z \frac{|\Omega(\vec{y})|^2 |\Omega(\vec{z})|^2}{|\vec{y}-\vec{z}|} \quad (5.20)$$

Se asume un valor para $\Omega(\vec{y})$:

$$\Omega(\vec{y}) = [2\beta m^* w/\pi\hbar]^{3/4} e^{-(\beta m^* w/\hbar)\vec{y}^2} \quad (5.21)$$

El resultado que se obtiene para el valor esperado de la energía es:

$$\langle E \rangle = -(\alpha^2/3\pi)\hbar w \quad (5.22)$$

También se obtiene $\beta^{1/2} = (\alpha/3)(2/\pi)^{1/2}$. Se puede observar que la energía de enlace en este límite es proporcional a α^2

5.2. Interacción indirecta electrón-electrón por fonones

Se considera el primer orden de la interacción fonón-electrón de la ec. (4.28), la cual puede representarse de la siguiente manera:

$$H_{el-ph} = i \sum_{kq} D_q c_{k+q}^+ c_k (a_q - a_{-q}^+) = \sum_k H'_{el-ph} \quad (5.23)$$

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, c^+ y c son operadores fermiónicos (electrones) y a^+ , a son operadores bosónicos (fonones). D es una constante, elemento de matriz dinámica. El primer orden de H_{el-ph} involucra la dispersión de electrones y la resistividad eléctrica; el segundo orden hace referencia a la energía y al acoplamiento entre dos electrones. El acoplamiento es una interacción indirecta a través de un campo de fonones. Un electrón polariza la retícula, el otro interactúa con la polarización. El Hamiltoniano total de electrones, fonones, y la interacción entre estos es:

$$H = \sum_q w_q a_q^+ a_q + \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + iD \sum_{kq} c_{k+q}^+ c_k (a_q - a_{-q}^+) \quad (5.24)$$

Se hace una transformación canónica para obtener una nueva representación del Hamiltoniano, esto es:

$$\bar{H} = e^{-S} H e^S = H_0 + 1/2[H_{el-ph}, S] + \dots$$

Donde los valores de la matriz S esta dado por:

$$\langle n | S | m \rangle = \frac{\langle n | H_{el-ph} | m \rangle}{E_m - E_n}$$

Donde $E_n \neq E_m$. Para obtener el acoplamiento efectivo de electrón-electrón es conveniente obtener los elementos de la matriz sobre el operador de fonones, pero dejando los operadores de fermión explícitamente mostrado. Se considera el sistema de fonones en el cero absoluto, de modo que n y m se refieren al estado del fonón vacío. De modo que el resultado a obtener es independiente de la excitación de fonones. Se tiene entonces:

$$\langle 1_q | S | 0 \rangle = -iD \sum_k c_{k-q}^+ c_k \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - w_q} \quad (5.25)$$

$$\langle 0 | S | 1_q \rangle = iD \sum_k c_{k+q}^+ c_k \frac{1}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'+q} + w_q} \quad (5.26)$$

Se obtiene entonces:

$$\bar{H} = H_0 + 1/2D^2 \sum_q \sum_{kk'} c_{k'+q}^+ c_{k'} c_{k-q}^+ c_k \left(\frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - w_q} - \frac{1}{\varepsilon_{k'} + w_q - \varepsilon_{k'+q}} \right) \quad (5.27)$$

Reorganizando los términos de los fonones, se intercambia k y k' y reorganiza los operadores: la suma de los términos en q y $-q$ es:

$$1/4D^2 \sum_q \sum_{kk'} c_{k'+q}^+ c_{k'} c_{k-q}^+ c_k \frac{4w_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - w_q)^2 - w_q^2}$$

De modo que la interacción electrón-electrón puede expresarse como:

$$H_{el-el} = D^2 \sum_q \sum_{kk'} \frac{w_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 - w_q^2} c_{k'+q}^+ c_{k'} c_{k-q}^+ c_k \quad (5.28)$$

La interacción electrón-electrón es atractiva para energías $|\varepsilon_{k\pm q} - \varepsilon_k| < w_q$; es repulsiva de otra manera. Incluso en la región atractiva la interacción es opuesta por la repulsión coulombiana, pero para valores suficientemente grandes de la constante de interacción D la interacción del fonón es dominante. Por simplicidad se asume que en superconductores la atracción dominante es cuando:

$$\varepsilon_F - w_D < \varepsilon_k \quad (5.29)$$

$$\varepsilon_{k\pm q} < \varepsilon_F + w_D \quad (5.30)$$

Donde w_D es la energía de Debye, la mayor parte de los fonones en estado fundamental están cerca del límite de Debye. La región repulsiva de la ec. (5.28) no es de gran interés, por lo que se ignora la parte repulsiva del Hamiltoniano, en forma simplificada se tiene la ec. (5.28):

$$H'' = -V \sum_q \sum_{kk'} c_{k'+q}^+ c_{k'} c_{k-q}^+ c_k \quad (5.31)$$

Donde se suma solo sobre q lo que satisface las ec. (5.29) y ec. (5.30); V es tomado como una constante positiva.

5.3. Par de electrones ligados en un gas de Fermi

Leon Cooper fue el primero que sugirió que las propiedades inusuales de ciertos materiales es el resultado de interacciones atractivas de los electrones en un gas de Fermi [3]. El resultado más importante que se encontró llevo directo al análisis de los estados de superconductores en la teoría BCS [1]. Es necesario resaltar que los cálculos hechos por Cooper no son en si una teoría de la superconductividad. La teoría BCS toma en cuenta el problema de varios electrones, el cual es más complejo que el problema del par de electrones.

Se consideran dos electrones, con espín antisimétrico. La función de onda para el par es, en unidad de volumen:

$$\psi(\vec{k}_1 \vec{k}_2; \vec{x}_1 \vec{x}_2) = e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{x}_1 + \vec{k}_2 \cdot \vec{x}_2)} \quad (5.32)$$

Se introducen las coordenadas de centro de masa y las relativas:

$$\vec{X} = 1/2(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) \quad \vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \quad (5.33)$$

$$\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad \vec{k} = 1/2(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \quad (5.34)$$

De modo que la ec. (5.32) toma la forma:

$$\psi(\vec{K} \vec{k}; \vec{X} \vec{x}) = e^{i(\vec{K} \cdot \vec{X} + \vec{k} \cdot \vec{x})} \quad (5.35)$$

La energía cinética del estado es :

$$E_k = (1/m)(1/4K^2 + k^2)$$

Por conveniencia se examina solo los estados con $\vec{K} = 0$, de modo que $\vec{k}_1 = \vec{k}$, $\vec{k}_2 = -\vec{k}$. Esto es, los estados de un electrón están incluidos en pares $\pm \vec{k}$. Se agrega al Hamiltoniano la interacción entre electrones:

$$H = \frac{p^2}{m} + D^2 \sum_q \sum_{kk'} \frac{w_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q}) - w_q^2} c_{k'+q}^+ c_{k-q}^+ c_k \quad (5.36)$$

Se busca una función de onda de la forma:

$$\chi(\vec{x}) = \sum_k g_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = \sum_k g_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}_1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}_2} \quad (5.37)$$

Si λ es el valor propio, $(H - \lambda)\chi(\vec{x}) = 0$, tomando los elementos de la matriz:

$$\int dx e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)} (H - \lambda) \sum_{k'} g_{k'} e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)} = 0 \quad (5.38)$$

Con $\varepsilon_k = k^2/m$

$$(\varepsilon_k - \lambda)g_k + \sum_{k'} g_{k'} \langle k, -k | H_{el-el} | k', -k' \rangle = 0 \quad (5.39)$$

Donde

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{q}$$

Si $\rho(\varepsilon)$ es la densidad de estado de dos electrones \vec{k} y $-\vec{k}$ por unidad de rango de energía, se tiene:

$$(\varepsilon - \lambda)g(\varepsilon) + \int d\varepsilon' \rho(\varepsilon') g(\varepsilon') \langle \varepsilon | H_{el-el} | \varepsilon' \rangle = 0 \quad (5.40)$$

Donde:

$$\langle \varepsilon | H_{el-el} | \varepsilon' \rangle = -V$$

El término negativo es debido al estado ligado que se forma. V es positivo. Para un rango de energía $\pm w_D$ de un electrón relativo a otro; fuera de este rango no existe interacción. Supóngase que el paquete de ondas en la ec. (5.37) esta construida para estados de un solo electrón por encima del mar de Fermi entre ε_F y $\varepsilon_F + w_D$, o entre k_F y k_m , donde k_m está definido como:

$$\frac{1}{2m}(k_m^2 - k_F^2) = \varepsilon_m - \varepsilon_F = w_D$$

Entonces de la ec. (5.40) se obtiene:

$$(\varepsilon - \lambda)g(\varepsilon) = V \int_{2\varepsilon_F}^{2\varepsilon_m} d\varepsilon' \rho(\varepsilon') g(\varepsilon') = C \quad (5.41)$$

Donde C es una constante independiente de ε . De modo que:

$$g(\varepsilon) = \frac{C}{\varepsilon - \lambda} \quad (5.42)$$

Sobre un rango de energía muy pequeño es posible reemplazar $\rho(\varepsilon')$ por una constante ρ_F , el valor en el nivel de Fermi, De modo que:

$$\frac{1}{\rho_F V} = \int_{2\varepsilon_F}^{2\varepsilon_m} \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon' - \lambda}$$

Esto da como resultado:

$$\Delta = \frac{2w_D}{e^{1/(\rho_F V)} - 1} \quad (5.43)$$

Donde $\lambda_0 = 2\varepsilon_F - \Delta$, λ_0 es el valor propio del estado menor. Este es la energía de enlace del par con respecto al nivel de Fermi. Se encontró que para V positivo (interacción atractiva) el sistema baja su energía excitando el par de electrones por arriba del nivel de Fermi.

5.4. Superconducción en el modelo BCS

El fenómeno de superconductividad juega un importante papel en la descripción de los fenómenos de transporte en los sólidos. Existen teorías que describen en buena manera esta propiedad, pero estos modelos no son completos. En la sección anterior se discutió la formación de los pares de Cooper en un gas de Fermi. La teoría BCS de la superconductividad toma los pasos esenciales de la derivación para dar una teoría microscópica completa de la superconductividad, esto al construir una función de onda en el estado base en el cual todos los electrones forman pares ligados [1]. De este modelo se ha podido calcular las propiedades de superconductores en equilibrio y obtenido con gran concordancia con los experimentos.

5.4.1. Estado fundamental de Superconducción

Se considera el estado fundamental de un gas de Fermi en presencia de la interacción ec. (5.31). Se escribe el Hamiltoniano completo con la energía ε_k (Energía de Bloch para un electrón) referida al nivel cero de Fermi. Es decir, un nivel energético

en equilibrio termodinámico.

$$H = \sum \varepsilon_k c_k^+ c_k - V \sum c_{k'+q}^+ c_{k-q}^+ c_k c_{k'} \quad (5.44)$$

Los índices del espín son omitidos. En las operaciones con c_j y c_j^+ ocurren multiplicaciones por ± 1 , de acuerdo con el número par o impar de los estados ocupados que anteceden al estado j . La alternación de los signos en estas operaciones son de gran importancia para el estado fundamental de superconducción. El término de interacción en el Hamiltoniano conecta un número grande de conjuntos de números ocupados, es decir, conecta configuraciones casi degeneradas. Si todos los términos en la ec.(5.31) son negativos, se obtiene un estado de menor energía, tal como el mostrado en los Pares de Cooper. Dado que existe una alternación de signos, se pueden encontrar configuraciones tanto positivas como negativas de los elementos de la matriz V . El resultado de los pares de Cooper dan una sugerencia de como debe realizarse la selección.

Es posible generar estados coherentes de baja energía al trabajar con un subconjunto de configuraciones de los cuales de como resultado elementos de la matriz de interacción negativos. Esta propiedad está asegurada para V positiva en el Hamiltoniano de la ec. (5.44) si los estados de Bloch están siempre ocupados solo por pares. Si un miembro del par es ocupado en cualquier configuración, entonces los otros miembros son también ocupados. La interacción en si conserva el vector de onda, de modo que se enfoca principalmente en configuraciones donde todos los pares tienen un mismo momento $\vec{k} + \vec{k}' = \vec{K}$, donde \vec{K} es usualmente 0. Si \vec{K} es cero, el par es \vec{k} y $-\vec{k}$.

En el caso del espín, el intercambio de energía usualmente será menor para pares con espín antiparalelos que para espín paralelos. Se adopta la convención en el que un estado es escrito explícitamente como \vec{k} para un espín en dirección positiva y $-\vec{k}$ para un espín en la dirección opuesta. Se supone que $\varepsilon_k = \varepsilon_{-k}$. De lo que se mencionó anteriormente, es posible trabajar el estado base se se usa el subespacio de los pares usando el hamiltoniano truncado, es decir, en donde los términos de interacción contienen solo una parte de la interacción de la ec. (5.31):

$$H_{red} = \sum \varepsilon_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) - V \sum c_{k'}^+ c_{-k'}^+ c_{-k} c_k \quad (5.45)$$

Esta ecuación es conocida como el Hamiltoniano reducido BCS, el cual es utilizado solo para el subespacio de pares de estados. El estado base aproximado Φ_0 está expresado como:

$$\Phi_0 = \prod_k (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) \Phi_{vac} \quad (5.46)$$

Donde Φ_{vac} es el vacío total; u_k y v_k son constantes. El número total de electrones es una constante de movimiento del Hamiltoniano, pero el estado Φ_0 no constante con el número de electrones. El modelo BCS ha mostrado que para sistemas macroscópicos el número probable de pares en Φ_0 tiene un pico muy pronunciado cerca del valor promedio, de modo que se usa Φ_0 justo como un ensemble gran canónico.

5.4.2. Cálculos termodinámicos

Se procede a calcular la temperatura crítica y la entropía del sistema en diferentes fases. Por definición se tiene que la brecha de energía está dada por:

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{kk'} b_{k'} \quad (5.47)$$

Donde $b_k = \langle c_k | c_{-k} \rangle$ y tal como se mencionó anteriormente, $V_{kk'} = -V$ para $\varepsilon_F < \varepsilon_k < \varepsilon_F + \hbar\omega_c$ y cero para otros valores. Se obtiene al sustituir los respectivos valores y aplicando ciertas propiedades de la delta de Dirac:

$$\Delta_k = \frac{V}{2} \sum_{k'} \frac{\Delta_{k'}}{E_{k'}} \tanh(\beta E_{k'}/2) \quad (5.48)$$

Donde $E_{k'}$ es la cuadratura entre suma total entre la energía de la brecha y la cinética de los electrones. Esto es:

$$E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + |\Delta_k|^2} \quad (5.49)$$

Dado que se utilizó el valor promedio del de $V_{kk'} = V$, se tiene que no existe dependencia de k . Se tiene entonces la relación:

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{1}{2} \sum_{k'} \frac{\tanh(\beta E_k/2)}{E_k} \quad (5.50)$$

Sustituyendo la sumatoria por una integral de estados energéticos se tiene:

$$\frac{1}{V} = N_0 \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{\xi} \tanh(\beta\xi/2) \quad (5.51)$$

Se evalúa la integral desde $\xi = 0$ hasta la energía de Cooper, $\epsilon_0 = \hbar w_c$, donde las transiciones de superconductividad comienzan. Se espera que $w_c \approx w_D$ la frecuencia de Debye. Esto debido a la dependencia en la formación de Cooper con los fonones existentes en el material. Es fácil observar que al evaluar la integral se obtiene:

$$k_B T_c \approx 1.13 \hbar w_c e^{-1/N_0 V} \quad (5.52)$$

Esta es la temperatura crítica en la cual un material empieza a comportarse como un superconductor. Para un estado superconductor con la función de Fermi:

$$f_k = \frac{1}{1 + e^{\beta E_k}} \quad (5.53)$$

La entropía esta dada por:

$$S_{en} = -2k_B \sum_k [(1 - f_k) \ln(1 - f_k) + f_k \ln f_k] \quad (5.54)$$

5.4.3. Verificación Experimental

Uno de los experimentos realizados para verificar la teoría BCS de la superconductividad, fue medir la dependencia de la temperatura con la brecha de energía, ec. (5.52). Estas mediciones se realizaron con Indio, Estaño y Plomo superconductores.

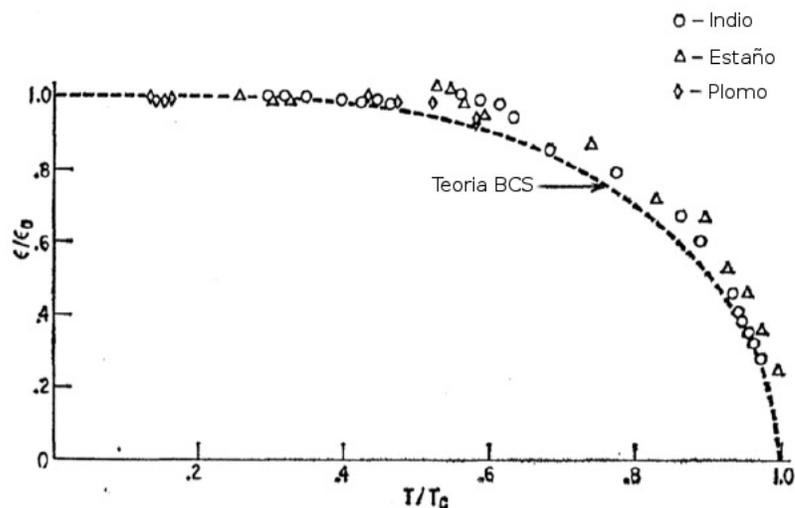
La teoría predice que al comparar las brechas de energía en el estado base y a diferente temperatura cercana a T_c :

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (5.55)$$

Esto se obtuvo al asumir que el campo de potencial fuera el promedio, tal como se mostró anteriormente. Además se asumió que los superconductores estaban acoplados débilmente. Es importante resaltar que el modelo BCS no puede explicar el comportamiento de ciertos materiales, a estos superconductores que no pueden ser

explicados por el modelo BCS se les llama superconductores no convencionales, un ejemplo claro es el Aluminio. Se muestra en la figura 11 la comparación entre el modelo que se encontró y los datos experimentales para ciertos materiales. Se muestra el comportamiento experimental y teórico de la brecha de energía en función de la temperatura. La gráfica experimental así como muchos otros datos relacionados con los resultados experimentales de la teoría BCS pueden encontrarse en el trabajo de Giaver y Megerle [5].

Figura 11: Gráfica de comparación de superconductores convencionales



Fuente: [5]

5.4.4. Comentarios finales acerca de la teoría BCS

La idea básica de la teoría BCS es relativamente simple. Se ha discutido como el mar de Fermi es inestable cuando se forma un solo par de Cooper debido a la interacción atractiva que se forma. De modo que es de esperarse que la energía del electrón sea reducida por la condensación de muchos pares. Esta condensación sigue hasta que la energía de enlace, de un par adicional sea cero. Para resolver este problema, la teoría BCS asume que solo la interacción entre los pares de Cooper proviene mediante el principio de Pauli, esto es, limitando los estados en el que los

dos electrones que interactúan, que forman el par, puedan ser dispersados.

El par en sí, está compuesto por dos fermiones de espín opuesto el cual puede ser considerado como una sola entidad (una nueva cuasi-partícula con espín entero) que obedece la estadística de Bose-Einstein. De modo que, a 0K todos los pares de Cooper están en el mismo estado cuántico con la misma energía aun cuando los electrones en los pares sean dispersados continuamente entre electrones de estados individuales con momento en el rango $\Delta k = mv_D/\hbar k_F$.

CONCLUSIONES

- La cuantización de las ondas vibracionales es perfectamente representado por los operadores escalera bosónicos, por lo que se llega a la conclusión que el cuanto de energía vibracional del sistema es un fonón, el cual es un bosón.
- Los fonones son de gran importancia en la descripción de la conductividad térmica y eléctrica, así también en base al modelo de Debye se logra predecir valores experimentales de la capacidad calorífica de ciertos elementos a temperaturas muy bajas prediciendo así valores mostrados por Dulong y Petit.
- La teoría de bandas de energía estaba basado en las propiedades de simetría del cristal, la cual al ser analizada por la mecánica cuántica se establece un potencial periódico en el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger. La solución de esta última está dada por las funciones de Bloch que relacionan el vector de onda con los valores de energía en las bandas.
- La teoría de bandas logra explicar propiedades de transporte de energía en los semiconductores, la cual depende de la distribución de los electrones presentes en cada banda de energía.
- Los fonones al interactuar con los electrones en un cristal crea un interacción entre electrones de forma indirecta, esto es, dispersando electrones. Esto se logra al polarizar la retícula de cristal de forma que otro electrón interactúa con la retícula creando un acoplamiento de electrones para valores de energía cercanos a la frecuencia de Debye y repulsivos para otros valores de energía.
- La energía de enlace de los electrones en un par de Cooper corresponde a un valor menor que la energía de Fermi, lo que implica un estado ligado, lo que crea que el espín del sistema sea entero correspondiente a un bosón.

RECOMENDACIONES

- Según nuevos estudios el acoplamiento de los electrones en un par de Cooper es muy general, dado que no dependen exclusivamente de la interacción fonón-electrón. De manera que se sugiere el estudio de nuevos mecanismos de formación de pares de Cooper que concuerden con los resultados experimentales de la teoría BCS.
- Introducir a los estudiantes de la carrera en física a las áreas afines de la materia condensada con un curso de física de estado sólido de manera más formal, es decir, utilizando directamente mecánica cuántica.
- Comparar la teoría BCS de la superconductividad con la teoría propuesta por Ginzburg-Landau, para comprender de mejor manera la diferencias entre el punto de vista macroscópico y microscópico de la superconductividad.
- Estudiar los métodos para calcular las bandas de energía por la solución de la ecuación de Schrödinger incluyendo un potencial determinado, dado que el tema es muy amplio y existen muchos métodos.

REFERENCIAS

1. Bardeen J, Cooper L, Schrieffer J. (1957). Theory of Superconductivity. *Physical Review*, volumen 108, número 5, p.30.
2. Martínez M. *Crystallography-Cristalografia*. <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
3. Cooper, L.(1956). Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. *Physical Review*, volumen 104, número 4, p. 1-2.
4. Frohlich H. (1950) Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature. *Physical Review*, volumen 79, número 5, p.12.
5. Giaever I, Megerle K. (1961) Study of Superconductors by Electron Tunneling. *Physical Review*, volumen 122, número 4, 1101-111.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aschcroft , Neil & Mermin, David . *Solid state physics*. United States of America: Cengage Learning, 1976. 848p.
2. Brown , Christopher. *Cooper pairs an their influence on superconductivity theory*. Completion of Drexel University's PHYS 517 Final, 2013. 8p.
3. Callaway, Joseph. *Quantum Theory of the solid state, Student edition*. United States of America: Academic Press, 1974. 598p.
4. Kittel , Charles. *Introduction to solid state physics, eighth edition*.United States of America: John Wiley & Sons, 2005. 293p.
5. Kittel , Charles. *Quantum theory of solids*. United States of America: John Wiley & Sons, 1987. 302p.