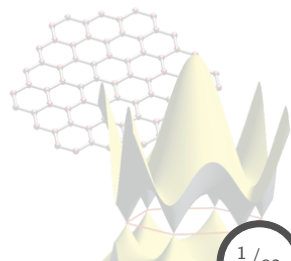


## 6. Estructura de bandas



# Contenido: Tema 06

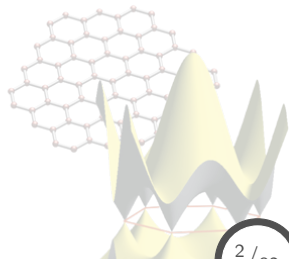
## 6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



# Contenido: Tema 06

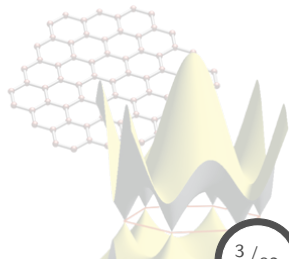
## 6. Estructura de bandas

### 6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

### 6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

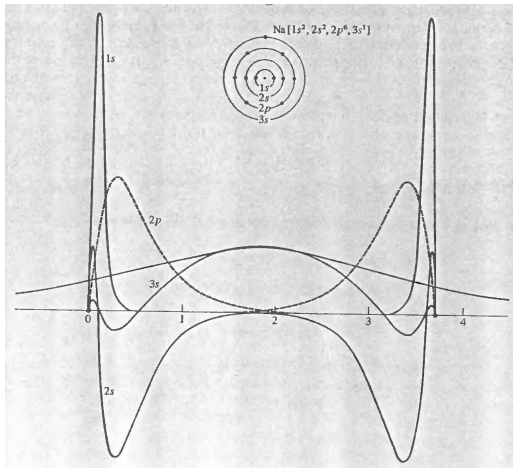
### 6.3 Teoría de pseudopotenciales

### 6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

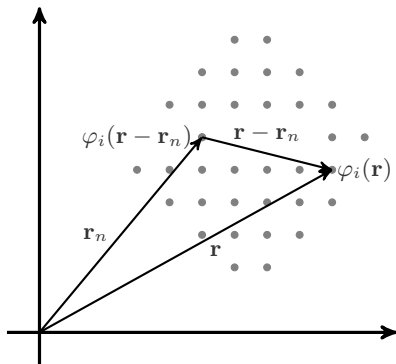


El método de enlace fuerte, o **tight-binding**, consiste en expandir los estados de un cristal en combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de los átomos que lo conforman.

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

Considerando un cristal con un átomo por celda unitaria, siendo  $\varphi_i(\mathbf{r})$  un **orbital local**, con número cuántico  $i$  y energía  $E_i$ ,  $\therefore$  el mismo orbital se puede describir en la celda  $n$ -ésima como:  $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ ,



Expresando el orbital mediante expansión en **ondas de Bloch**,

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n),$$

realizando ahora una expansión utilizando lo anterior como base:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

lo cual se conoce como **combinación lineal de orbitales atómicos**, o método LCAO.

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Método *tight-binding*

Ya teniendo una base de expansión para los orbitales, se procede a resolver la ecuación del Schrödinger para el cristal,

$$H |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle ,$$

en donde,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Rightarrow |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) |\phi_i(\mathbf{k})\rangle ,$$

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \Rightarrow |\phi_i(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} |\varphi_i^n\rangle .$$

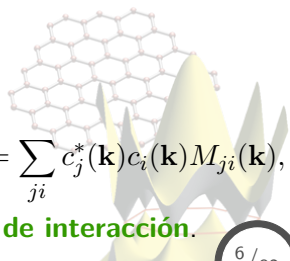
Calculando la **estructura de bandas**  $E_{\mathbf{k}}$ ,

$$\langle \psi'_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle ,$$

donde,

$$\langle \psi'_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{ji} c_j^*(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) \langle \phi_j(\mathbf{k}) | H | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{ji} c_j^*(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) M_{ji}(\mathbf{k}) ,$$

$$\forall M_{ji}(\mathbf{k}) = \langle \phi_j(\mathbf{k}) | H | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle \leftarrow \text{integral de interacción.}$$



# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Método tight-binding

En donde también se define,

$$\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{ji} c_j^*(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) \langle \phi_j(\mathbf{k}) | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle \quad \leftarrow \text{integral de traslape,}$$

donde,

$$\langle \phi_j(\mathbf{k}) | = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \langle \varphi_i^m |.$$

Por tanto, la estructura de bandas <sup>1</sup> vendrá dada como,

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\langle \psi'_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle} = \frac{1}{\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle} \frac{1}{N} \sum_{nm} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | H | \varphi_i^n \rangle.$$

Usando el hecho de la **invariancia traslacional** de  $H \Rightarrow \mathbf{r}_m \rightarrow 0$  y considerando a la base **ortonormal** ( $\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \delta_{ij}$ ), tenemos:

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle.$$

---

<sup>1</sup>obviando los productos  $c_j^* c_i$ 's

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Método tight-binding

De la expresión obtenida anteriormente,

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle,$$

observamos que la distancia  $\mathbf{r}_n$  representa el **orden de la interacción**,<sup>2</sup> lo cual define el tamaño del elemento de matriz.

La dimensión de la integral de interacción  $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle$  dependerá de:

- **base de expansión:**  $s$ ,  $p$ , o  $d$ ,
- **base cristalina:** número de átomos en la base.

Ejemplo: compuesto **AB**

$$H = \left[ \begin{array}{c|c} \text{A} - \text{A} & \text{A} - \text{B} \\ \hline \text{B} - \text{A} & \text{B} - \text{B} \end{array} \right]$$

base **A**:  $s$  y  $p \Rightarrow \dim \{\text{A} - \text{A}\} = 4 \times 4$ ,

base **B**:  $d \Rightarrow \dim \{\text{B} - \text{B}\} = 5 \times 5$ ,

por tanto,  $\dim \{H\} = 9 \times 9$ .

---

<sup>2</sup>vecinos de primer, segundo, tercer orden, y así sucesivamente.

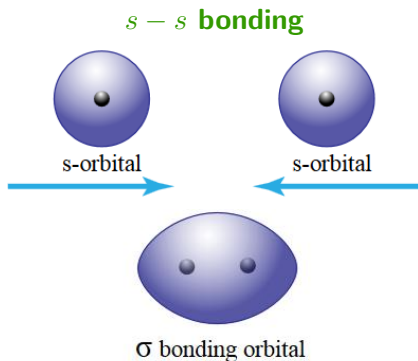


# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Traslape de orbitales: hibridación

La estructura de bandas depende enteramente de la **integral de interacción**  $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_j^n \rangle$ , la cual definirá nuevos **orbitales** o **híbridos**, dependientes de los orbitales originales de interacción.

Considerando como base de expansión orbitales  $s$  y  $p$ , se tienen los siguientes casos:  $s - s$  **bonding**,  $s - p$  **bonding**,  $p - p$  **bonding**.



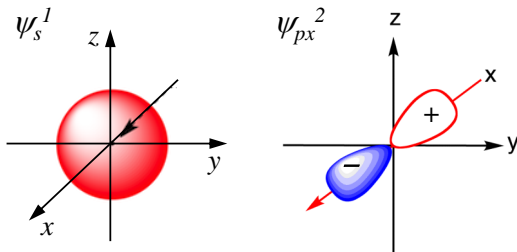
- Interacción de naturaleza **isotrópica**,
- al resultado de la interacción  $s - s$  se le conoce como **hibridación**  $ss\sigma$ ,
- la interacción  $\langle \psi_s^1 | H | \psi_s^2 \rangle = \langle s_1 | H | s_2 \rangle = V_{ss\sigma}$  es de naturaleza **atractiva**:  $V_{ss\sigma} < 0$ .

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Traslape de orbitales: hibridación

La interacción  $s - p$  **no** es isotrópica, si no que depende de la **direccionalidad** del enlace, por tanto se deben analizar las diferentes simetrías por separado.

### $s - p_x$ bonding



El resultado de la interacción  $s - p$  se le conoce como **hibridación  $sp\sigma$** ,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = V_{sp\sigma},$$

siendo que  $V_{sp\sigma} > 0$  entre signos **contrarios**, mientras que  $V_{sp\sigma} < 0$  entre signos **iguales**.

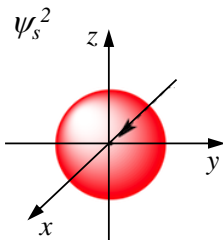
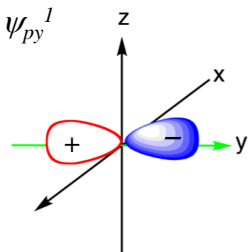
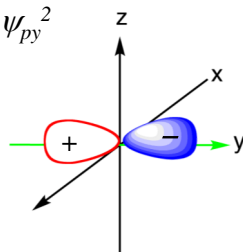
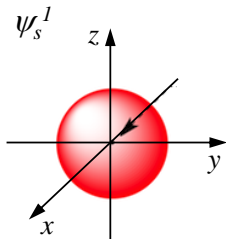
Para este caso,  $V_{sp\sigma}$  se **anula**, debido a que la contribución del lóbulo **positivo** de  $\psi_{p_x}^2$  cancela la contribución del lóbulo **negativo**,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = \langle s^1 | H | p_x^2 \rangle = V_{sp\sigma} = 0.$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: hibridación

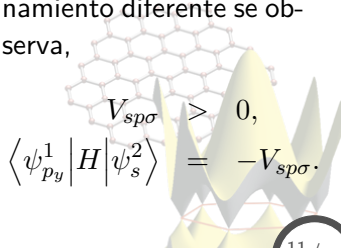
$s - p_y$  **bonding**



En este caso tendremos,

$$\begin{aligned}\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_y}^2 \rangle &= V_{sp\sigma}, \\ \forall V_{sp\sigma} &\neq 0, \\ \& V_{sp\sigma} < 0.\end{aligned}$$

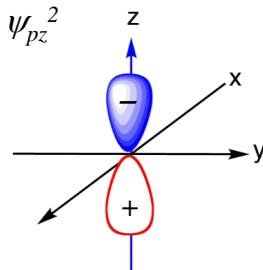
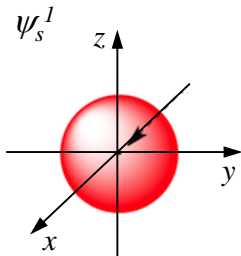
Siendo que para un ordenamiento diferente se observa,


$$\begin{aligned}V_{sp\sigma} &> 0, \\ \langle \psi_{p_y}^1 | H | \psi_s^2 \rangle &= -V_{sp\sigma}.\end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: hibridación

$s - p_z$  **bonding**



Para la configuración actual, al igual que en el caso  $s - p_x$ ,  $V_{sp\sigma}$  se **anula**<sup>3</sup> para el bonding  $s - p_z$ ,

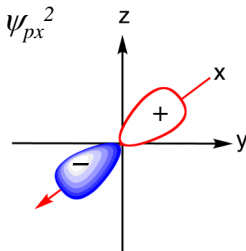
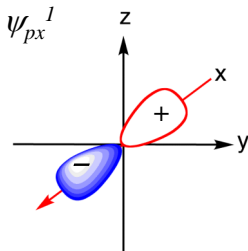
$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{pz}^2 \rangle = \langle s^1 | H | p_z^2 \rangle = V_{sp\sigma} = 0.$$

<sup>3</sup>las contribuciones de ambos lóbulos se cancelan por simetría.

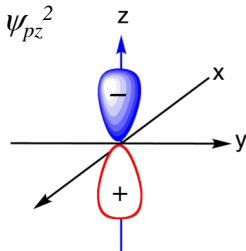
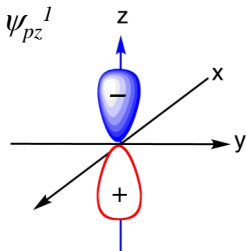
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: hibridación

$p_x - p_x$  **bonding**



$p_z - p_z$  **bonding**



En este tipo de interacciones se tiene,

$$\begin{aligned} \langle \psi_{px}^1 | H | \psi_{px}^2 \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \forall V_{pp\pi} &< 0, \end{aligned}$$

en donde al resultado de la interacción se le llama **hibridación  $pp\pi$** .

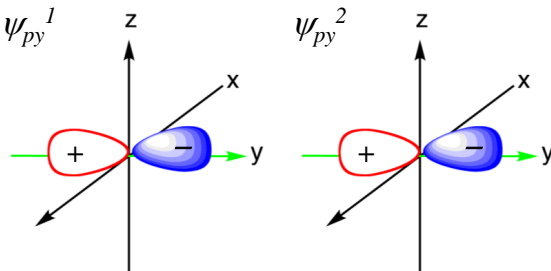
De la misma manera se observa una hibridación  $pp\pi$  para el caso  $p_z - p_z$ ,

$$\begin{aligned} \langle \psi_{pz}^1 | H | \psi_{pz}^2 \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \forall V_{pp\pi} &< 0. \end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: hibridación

$p_y - p_y$  **bonding**



Para la configuración actual, se tiene:

$$\langle \psi_{p_y}^1 | H | \psi_{p_y}^2 \rangle = \langle p_y^1 | H | p_y^2 \rangle = V_{pp\sigma},$$

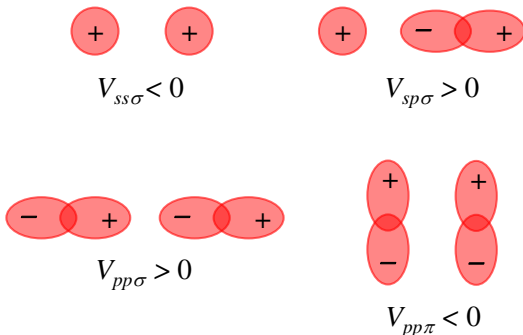
generando una **hibridación**  $pp\sigma$  siendo  $V_{pp\sigma} > 0$ , debido a que los lóbulos próximos dominan la interacción del sistema.

Finalmente, se tiene que las interacciones  $p_i - p_j \quad \forall \quad i \neq j$  se **anularán** debido a la simetría de los mismos.

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Método tight-binding: resumen de interacciones

En general, de la interacción  $s - p$  sólo habrá **cuatro** términos que sobreviven,

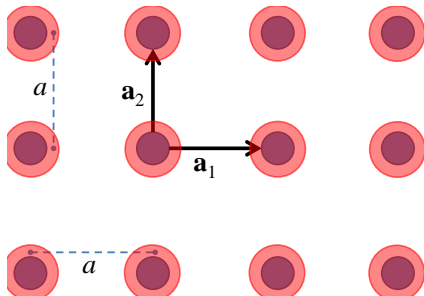


Debido a que las integrales de interacción dependen de la **distancia relativa** entre orbitales, se inferiere una relación de proporcionalidad:

$$V_{ss\sigma} : V_{sp\sigma} : V_{pp\sigma} : V_{pp\pi} = -1.40 : 1.84 : 3.24 : -0.81$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada



Consideremos:

- cristal **monoatómico**,
- base de expansión **tipo  $s$** ,
- interacción:
  - (a) **primeros** vecinos,
  - (b) **segundos** vecinos.

Las coordenadas de los vecinos son:

**primeros:**  $(1,0)a$ ,  $(0,1)a$ ,  $(-1,0)a$ ,  $(0,-1)a$ .

**segundos:**  $(1,1)a$ ,  $(-1,1)a$ ,  $(1,-1)a$ ,  $(-1,-1)a$ .

Y donde las integrales de interacción son:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(0) \rangle &= \varepsilon_s, \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(1) \rangle &= V_{ss\sigma}^1 < 0 \quad \& \quad \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(2) \rangle = V_{ss\sigma}^2 < 0.\end{aligned}$$



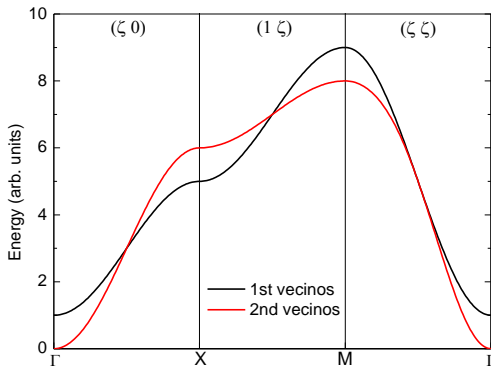
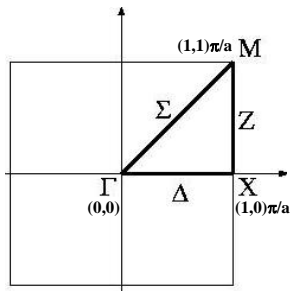
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método *tight-binding*: celda cuadrada

Con las consideraciones anteriores se obtiene la sig. est. de bandas:

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_s + 2V_{ss\sigma}^1 [\cos k_x a + \cos k_y a] + \dots \\ \dots + 2V_{ss\sigma}^2 [\cos(k_x a + k_y a) + \cos(k_x a - k_y a)],$$

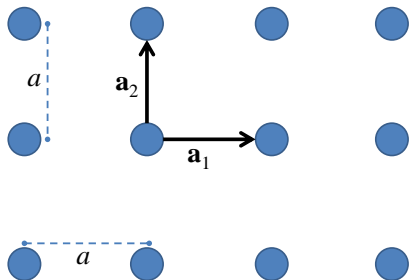
Graficando:



Usando:  $\varepsilon_s = 5$ ,  $V_{ss\sigma}^1 = -1$  y  $V_{ss\sigma}^2 = -1/4$ ,

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



Consideremos:

- cristal **monoatómico**,
- base de expansión **tipo  $s, p$**
- interacción: **primeros** vecinos.

En este caso tenemos una matriz con dimensiones:  $\dim\{H\} = 4 \times 4$ .

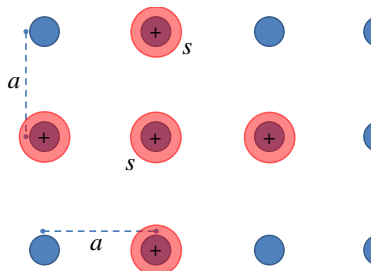
La matriz de interacción viene dada por,

$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ \cancel{p_x/s} & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix}, \quad \forall \quad H_{ji} = H_{ij}^*.$$

en donde cada elemento representa una energía  $E(\mathbf{k})$ , y de los cuales sólo hay que calcular **10** debido a la simetría de la interacción.

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ \cancel{p_x/s} & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

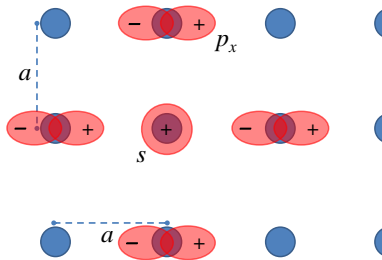
Calculando la interacción  $E_{11}(s/s)$ :

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_s + 2V_{ss\sigma} [\cos k_x a + \cos k_y a] \quad \forall \quad V_{ss\sigma} < 0,$$

lo cual corresponde al caso anterior en donde sólo se consideró interacción tipo  $s$ .

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ \cancel{p_x/s} & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

en este caso las interacciones ya no son **isotrópicas**, debido a la naturaleza del orbital  $p_x$ .

Calculando la interacción  $E_{12}(s/p_x)$ :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(1, 0) \rangle &= V_{sp\sigma} \quad \forall \quad V_{sp\sigma} > 0 \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(-1, 0) \rangle &= -V_{sp\sigma} \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0, 1) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0, -1) \rangle = 0 \end{aligned}$$

donde las últimas dos interacciones son cero debido a que la contribución del lóbulo + cancela la del correspondiente -.

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

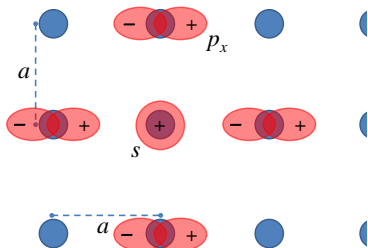
Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de  $E_{12}(s/p_x)$ ,

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle,$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{12}(s/p_x) &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(1,0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(-1,0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0,1) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0,-1) \rangle \end{aligned}$$

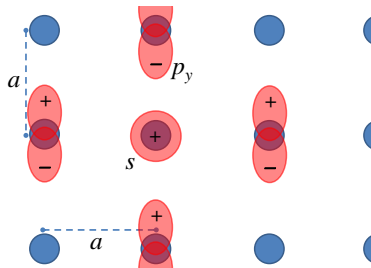
Por tanto tenemos,



$$\begin{aligned} E_{12}(s/p_x) &= V_{sp\sigma} (e^{ik_x a} - e^{-ik_x a}) \\ E_{12}(s/p_x) &= 2iV_{sp\sigma} \text{Sen } k_x a. \end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Calculando la interacción  $E_{13}(s/p_y)$ :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(1, 0) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(-1, 0) \rangle = 0 \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0, 1) \rangle &= V_{sp\sigma} \quad \forall \quad V_{sp\sigma} > 0 \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0, -1) \rangle &= -V_{sp\sigma} \end{aligned}$$

en donde las primeras dos interacciones son cero debido a que la contribución del lóbulo + cancela la correspondiente del -.

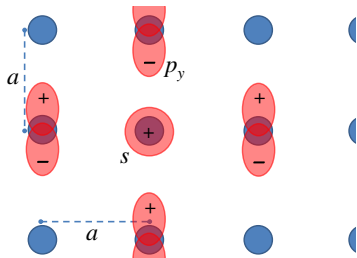
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

## Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de  $E_{13}(s/p_y)$ ,

$$\begin{aligned}\Rightarrow E_{13}(s/p_y) &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(1,0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(-1,0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0,1) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0,-1) \rangle\end{aligned}$$

Por tanto tenemos,



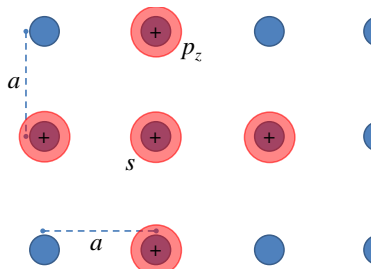
$$E_{13}(s/p_y) = V_{sp\sigma} (e^{ik_y a} - e^{-ik_y a})$$

$$E_{13}(s/p_y) = 2iV_{sp\sigma} \text{Sen } k_y a.$$

Se observa que este caso es **simétrico** al caso  $E_{12}(s/p_y)$  con sólo hacer  $p_x \rightarrow p_y$ .

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Observando la simetría de las interacciones partícipes en  $E_{14}(s/p_z)$  se puede concluir que:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle = 0, \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle = 0, \end{aligned}$$

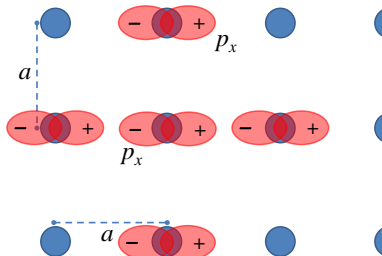
Por tanto,

$$E_{14}(s/p_z) = 0.$$



# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Calculando la interacción  $E_{22}(p_x/p_x)$ :

$$\langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(1, 0) \rangle = V_{pp\sigma},$$

$$\langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(-1, 0) \rangle = V_{pp\sigma},$$

$$\langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0, 1) \rangle = V_{pp\pi},$$

$$\langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0, -1) \rangle = V_{pp\pi},$$

donde se tiene:  $V_{pp\sigma} > 0$  &  $V_{pp\pi} < 0$ .

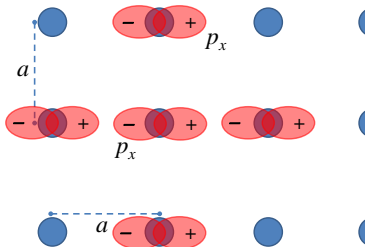
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de  $E_{22}(p_x/p_x)$ ,

$$\begin{aligned} E_{22}(p_x/p_x) = & \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(1,0) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(-1,0) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0,1) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0,-1) \rangle \end{aligned}$$

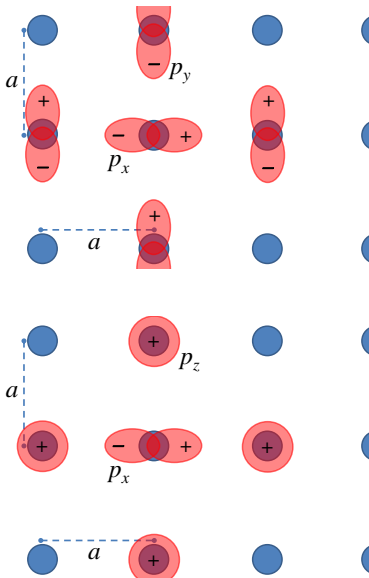
Por tanto tenemos,



$$\begin{aligned} E_{22}(p_x/p_x) = & \varepsilon_{p_x} + V_{pp\sigma} \left( e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} \right) + \dots \\ & \dots + V_{pp\pi} \left( e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right) \\ E_{22}(p_x/p_x) = & \varepsilon_{p_x} + 2V_{pp\sigma} \cos k_x a + 2V_{pp\pi} \cos k_y a. \end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

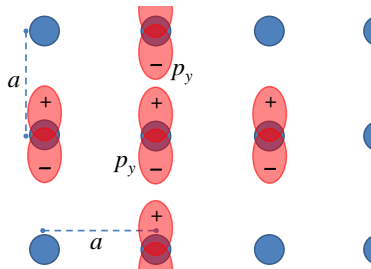
debido a la simetría de las interacciones todas las integrales se **eliminan**,  $\therefore E_{23}(p_x/p_y) = 0$ .

$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

de igual manera se obtiene que:  
 $E_{24}(p_x/p_z) = 0$ .

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

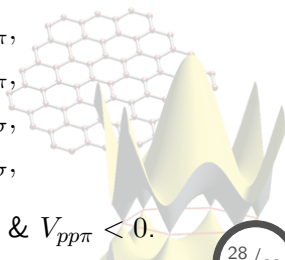
Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & \textcolor{brown}{p_y/p_y} & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Calculando la interacción  $E_{33}(p_y/p_y)$ :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(1, 0) \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(-1, 0) \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0, 1) \rangle &= V_{pp\sigma}, \\ \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0, -1) \rangle &= V_{pp\sigma}, \end{aligned}$$



donde se tiene, como en el caso  $p_x/p_x$ :  $V_{pp\sigma} > 0$  &  $V_{pp\pi} < 0$ .

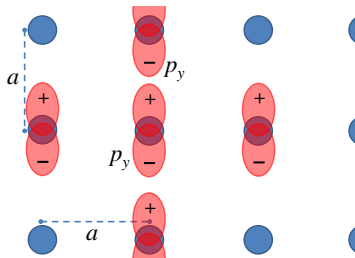
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de  $E_{33}(p_y/p_y)$ ,

$$\begin{aligned} E_{33}(p_y/p_y) = & \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(1,0) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(-1,0) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0,1) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0,-1) \rangle \end{aligned}$$

Por tanto tenemos,

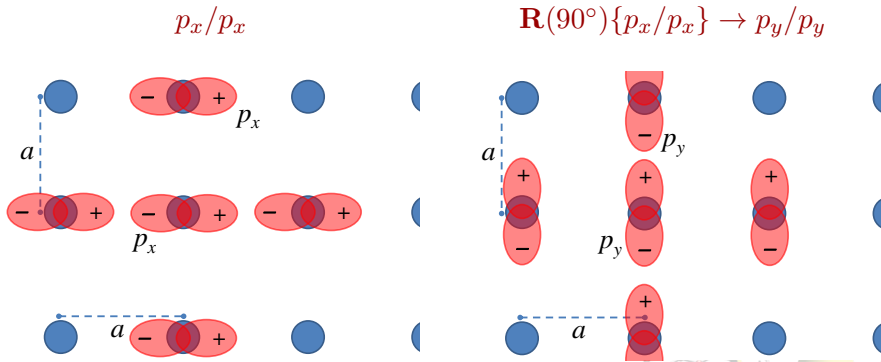


$$\begin{aligned} E_{33}(p_y/p_y) = & \varepsilon_{p_y} + V_{pp\pi} \left( e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} \right) + \dots \\ & \dots + V_{pp\sigma} \left( e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right) \\ E_{33}(p_y/p_y) = & \varepsilon_{p_y} + 2V_{pp\pi} \cos k_x a + 2V_{pp\sigma} \cos k_y a. \end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

El caso anterior para  $E_{33}(p_y/p_y)$  se puede considerar como el  $E_{22}(p_x/p_x)$ , aplicando una rotación de  $90^\circ$ :

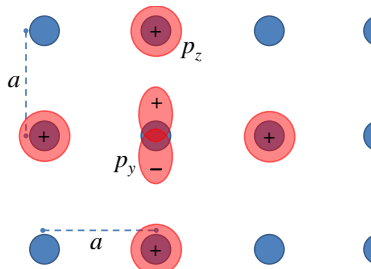


Lo cual equivale a hacer la siguiente sustitución:  $p_x \rightarrow p_y$

$$\begin{aligned} E_{22}(p_x/p_x) &= e_{p_x} + 2V_{pp\sigma} \cos k_x a + 2V_{pp\pi} \cos k_y a, \\ \Rightarrow E_{33}(p_y/p_y) &= e_{p_y} + 2V_{pp\sigma} \cos k_y a + 2V_{pp\pi} \cos k_x a. \end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

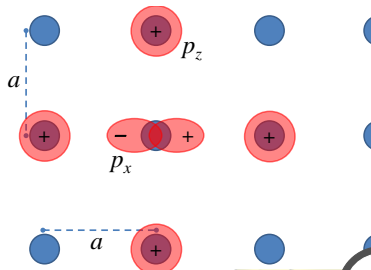


$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Debido a la simetría de las interacciones, todas las integrales se **eliminan**  $\therefore E_{34}(p_y/p_z) = 0$ .

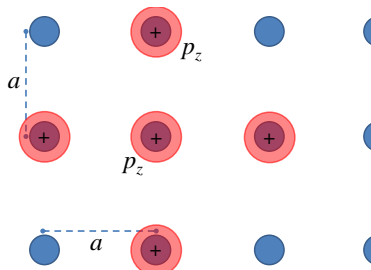
Lo anterior se pudo deducir también considerando  $E_{34}(p_y/p_z)$  como el  $E_{24}(p_x/p_z)$  aplicando una rotación de  $90^\circ$ :

$$\mathbf{R}(90^\circ) \{p_x/p_z\} \rightarrow p_y/p_z \quad \Rightarrow$$



# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Finalmente, calculando la interacción  $E_{44}(p_z/p_z)$ :

$$\langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle = \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle = V_{pp\pi},$$

$$\langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle = \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle = V_{pp\pi},$$

debido a la simetría propia de los orbitales  $p_z$ .



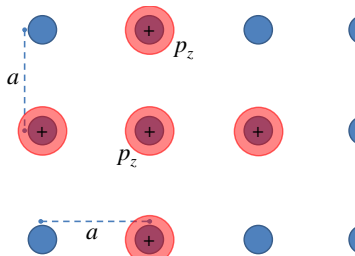
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de  $E_{44}(p_z/p_z)$ ,

$$\begin{aligned} E_{44}(p_y/p_y) = & \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle + \dots \\ & \dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle \end{aligned}$$

Por tanto tenemos,



$$\begin{aligned} E_{44}(p_z/p_z) = & \varepsilon_{p_z} + V_{pp\pi} (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) + \dots \\ & \dots + V_{pp\pi} (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) \\ E_{44}(p_z/p_z) = & \varepsilon_{p_z} + 2V_{pp\pi} [\text{Cos } k_x a + \text{Cos } k_y a]. \end{aligned}$$

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada v2.0

Ya teniendo todos los elementos de la matriz,

$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix}, \quad \forall \quad H_{ji} = H_{ij}^*$$

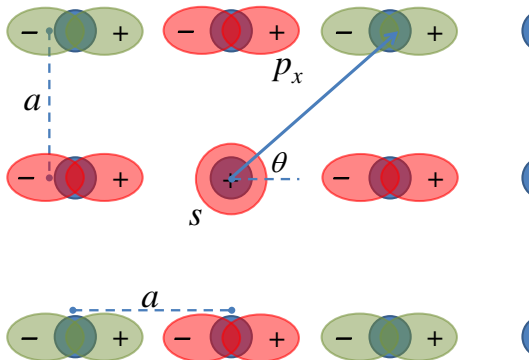
ésta se diagonaliza,

$$H_0 = \begin{bmatrix} (s/s)_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (p_x/p_x)_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (p_y/p_y)_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (p_z/p_z)_0 \end{bmatrix},$$

obteniendo así **cuatro** diferentes bandas, una para cada orbital considerado en la expansión de la base.

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: celda cuadrada con interacción a segundos vecinos



Si quisieramos considerar además de interacción a **primeros**, también de **segundos** vecinos, las integrales se complican debido al ángulo de interacción  $\theta$ .

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Método tight-binding: parámetros Slater–Koster

Estos casos, en donde no es simple obtener las **integrales de interacción**, han sido analizados por **Slater & Koster**<sup>4</sup>

$E(s/s)$	$V_{ss\sigma}$
$E(s/x)$	$lV_{sp\sigma}$
$E(x/x)$	$l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$
$E(x/y)$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$
$E(x/z)$	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$

en donde  $l$ ,  $m$ , y  $n$  representan los **cosenos directores** del vector relativo  $\mathbf{r}_\xi$ :

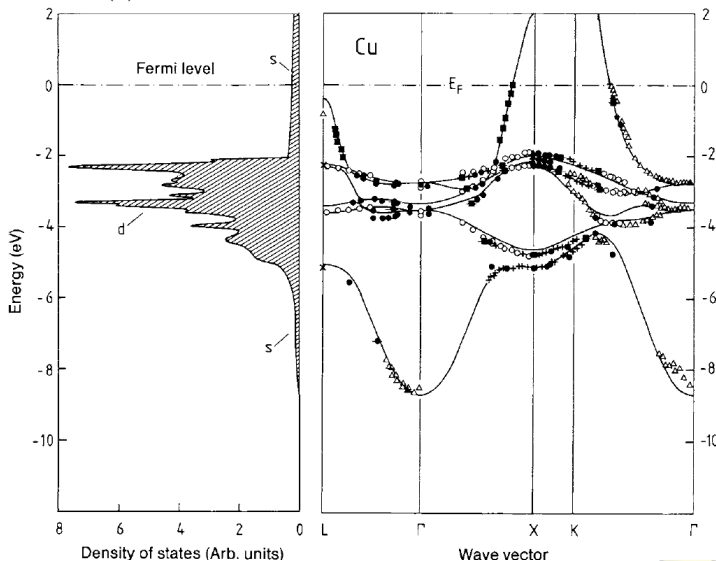
$$\mathbf{r}_\xi = r_\xi \hat{\mathbf{r}}_\xi = x\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}} \Rightarrow l = \frac{x}{r_\xi}, \quad m = \frac{y}{r_\xi}, \quad n = \frac{z}{r_\xi}.$$

<sup>4</sup>Phys. Rev. B **94**, 1498 (1954), en donde se calculó hasta una base con estados  $d$ .

# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplos de estructura de bandas: metal

**Cu:**  $\sigma > 0$ ,  $D(\epsilon) > 0$  @  $\epsilon = \epsilon_F$



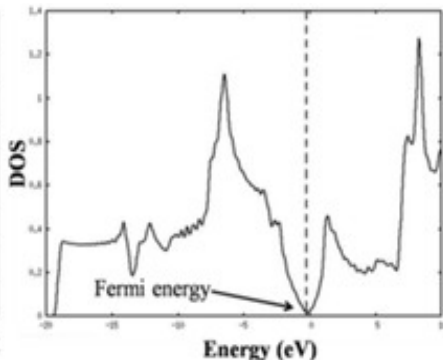
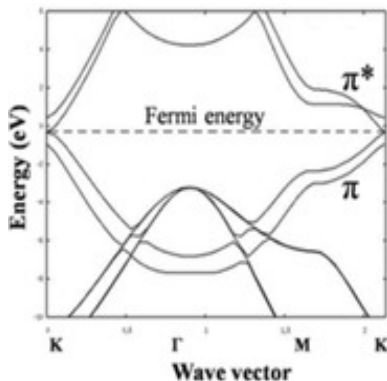
# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplos de estructura de bandas: semimetal

## C-grafito

$$\sigma > 0, \quad (\text{muy pequeño!!}),$$

$$D(\epsilon) \rightarrow \begin{cases} \approx 0 & @ \epsilon = \epsilon_F, \\ \neq 0 & @ \epsilon < \epsilon_F, \epsilon > \epsilon_F. \end{cases}$$



# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

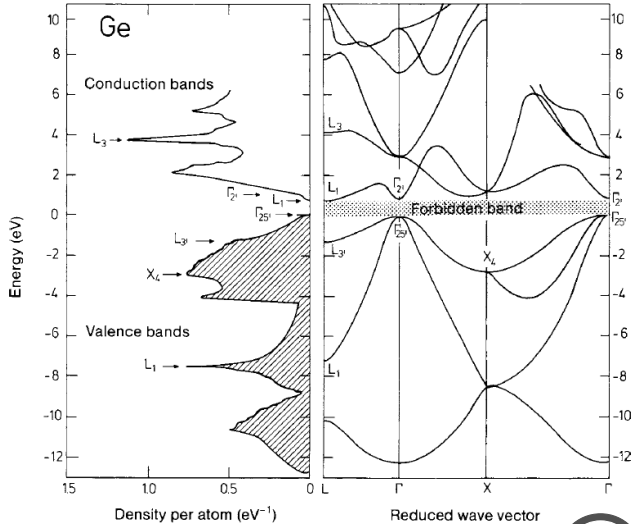
Ejemplos de estructura de bandas: semiconductor

Ge

$$\epsilon_g < 2 - 3 \text{ eV}$$

$$D(\epsilon) = 0 \quad @ \quad \epsilon = \epsilon_F$$

$$\sigma \rightarrow \begin{cases} = 0 & \Delta V < \epsilon_g, \\ > 0 & \Delta V > \epsilon_g. \end{cases}$$

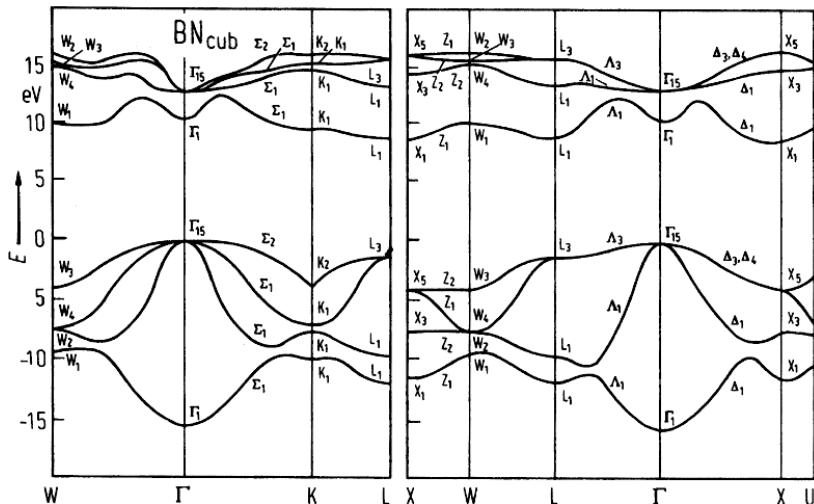


# Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplos de estructura de bandas: aislante

**BN (cúbico)**

$$\epsilon_g > 3 \text{ eV}, \quad \sigma = 0 \quad \& \quad D(\epsilon) = 0 \quad @ \quad \epsilon = \epsilon_F.$$





# Contenido: Tema 06

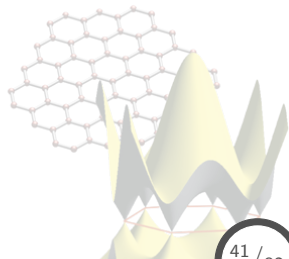
## 6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Densidad de estados electrónicos (DOS)

Normalmente se calculan cantidades que son **sumas ponderadas** sobre los estados electrónicos,

$$Q = 2 \sum_{n\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}),^5$$

En el límite de cristales muy grandes, los valores de  $k$  se pueden considerar muy cercanos entre ellos y por tanto reemplazar la sumatoria por una integral,

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k}).$$

Considerando que, en general,  $Q_n(\mathbf{k}) \propto \varepsilon_n(\mathbf{k})$ , entoces podemos definir una **densidad de estados**  $g(\varepsilon)$  tal que,

$$q = \int d\varepsilon g(\varepsilon) Q(\varepsilon).$$

---

<sup>5</sup>El factor 2 se debe a la posibilidad de acomodar dos electrones de diferente espín en cada nivel.

# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Densidad de estados electrónicos (DOS)

Comparando las dos expresiones anteriores vemos que:

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon), \quad \forall \quad g_n(\varepsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})),$$

en donde la integral es en la celda primitiva, y  $g_n(\varepsilon)$  es la **DOS** de la  $n$ -ésima banda en un rango de energías  $\varepsilon$  y  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

Otra expresión alternativa para la DOS, viene del siguiente análisis,

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{V} \times \{\text{num. de } \mathbf{k} \text{ de la } n\text{-ésima banda en el rango } \varepsilon \text{ y } \varepsilon + d\varepsilon\}$$

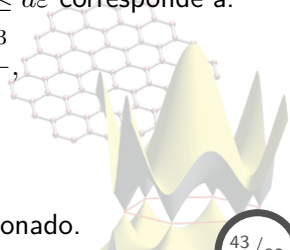
tal núm. de  $\mathbf{k}$  permitidos en el rango  $\varepsilon \leq \varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon$  corresponde a:

$$\frac{1}{\Delta\mathbf{k}} \times \int d\mathbf{k}, \quad \forall \quad \Delta(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

por tanto,

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3},$$

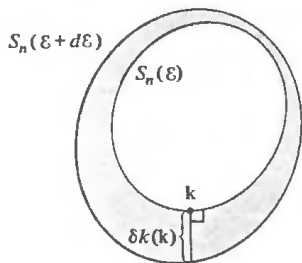
y cero para valores de  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  fuera del rango mencionado.



# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Densidad de estados electrónicos (DOS)

Debido a que  $d\varepsilon$  es infinitesimal, por tanto también lo es  $d\mathbf{k}$  y podemos considerar la integral como una de superficie,



$$\int d\mathbf{k} \rightarrow \int_{S_n(\varepsilon)} dS \delta k(\mathbf{k}),$$

en donde,

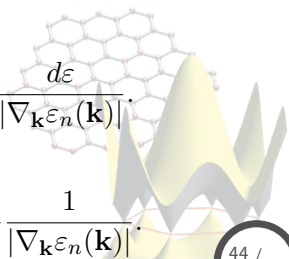
- $S_n(\varepsilon)$  es la superficie  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon$ ,
- $\delta k(\mathbf{k})$  es la distancia  $\perp$  entre las superficies de energía cte.  $S_n(\varepsilon)$  y  $S_n(\varepsilon + d\varepsilon)$ .

Recordando la definición de gradiente,

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})| = \frac{d\varepsilon}{dk_{\perp}}, \quad \Rightarrow \quad dk_{\perp} = \delta k(\mathbf{k}) = \frac{d\varepsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Sustituyendo en la expresión de  $g_n(\varepsilon)$ ,

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \quad \Rightarrow \quad g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$



# Densidad de estados, superficie de Fermi

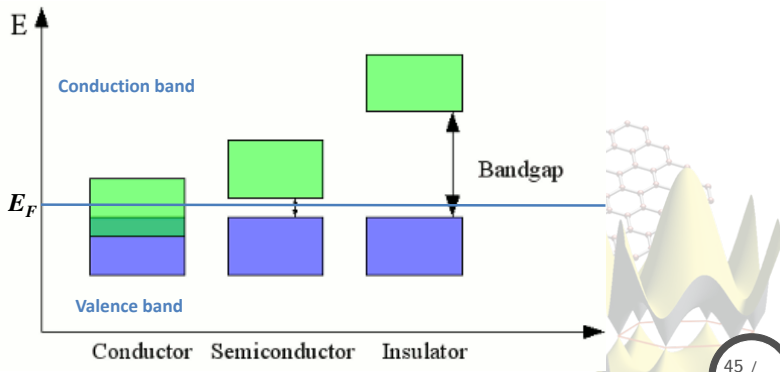
## Superficie de Fermi: generalidades

El estado base de  $N$  electrones se construye ocupando todos los niveles por sólo un electrón (o dos contando el espín) con:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon_F \quad \forall \quad N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

en donde  $\varepsilon_F$  representa el **nivel de Fermi**.

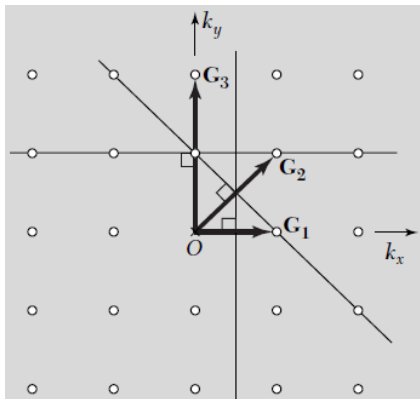
Dependiendo del sistema se pueden tener los siguientes casos:



# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Superficie de Fermi: construcción

Para construir la superficie de Fermi de un sistema metálico, consideremos una **red cuadrada**, la cual en el espacio recíproco cumple con la condición,  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$ ,



En donde los  $\mathbf{G}_1$  definen a la **primera zona de Brillouin (IBZ)**,

$$\mathbf{G}_1 = \pm (2\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_x, \quad \& \quad \pm (2\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_y,$$

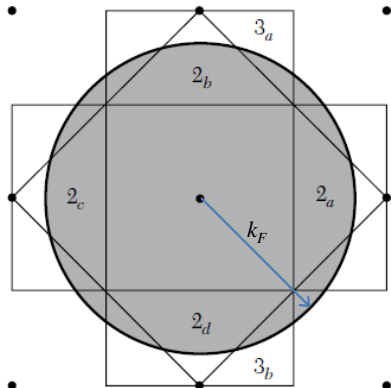
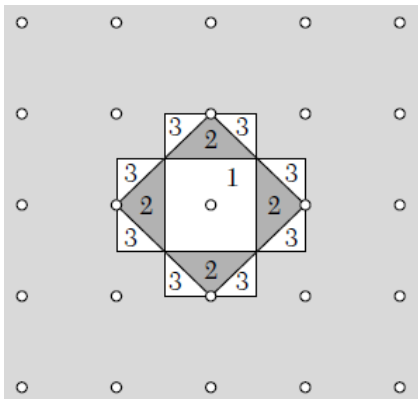
mientras que para  $\mathbf{G}_2$  y  $\mathbf{G}_3$ , **segunda y tercera zona**, respectivamente, vienen como:

$$\mathbf{G}_2 = \pm (2\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_x \pm (2\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_y,$$
$$\mathbf{G}_3 = \pm (4\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_x, \quad \& \quad \pm (4\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_y,$$

siendo que las zonas de Brillouin se construyen con el procedimiento de **Wigner-Seitz**.

# Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: gas de electrones libres

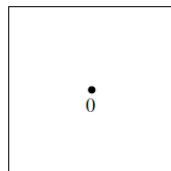
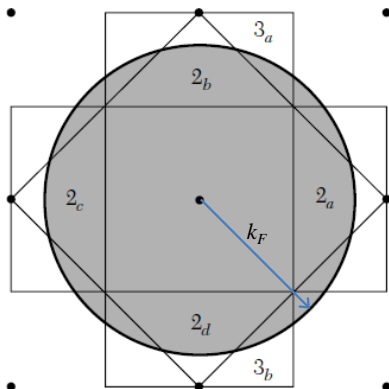


El número de zonas de Brillouin a considerar dependerá de la **concentración** de los **electrones de valencia** del sistema, lo cual influye en  $k_F$ , el radio de la **esfera de Fermi**.

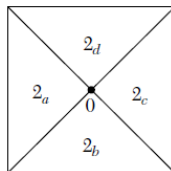
# Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: mapeo a la primera zona de Brillouin

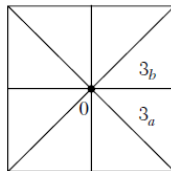
Las diferentes zonas de Brillouin, definidas conforme la SF, se pueden expresar en un esquema de **zona reducida** mapeándolas a la IBZ.



1st zone



2nd zone



3rd zone

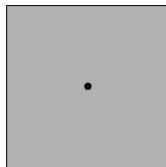
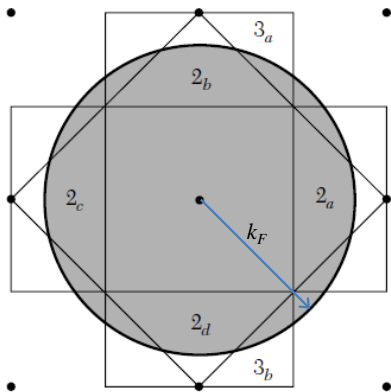
El mapeo se realiza mediante el uso de los **vectores de la red recíprocos**  $\mathbf{G}_i$ 's.



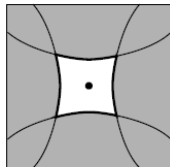
# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Superficie de Fermi: esquema de zona reducida

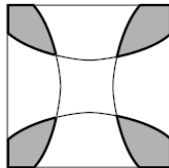
La superficie de Fermi en el esquema **extendido** puede ser representada, mediante el procedimiento anterior, en el esquema de **zona reducida** para las diferentes zonas de Brillouin.



1st zone



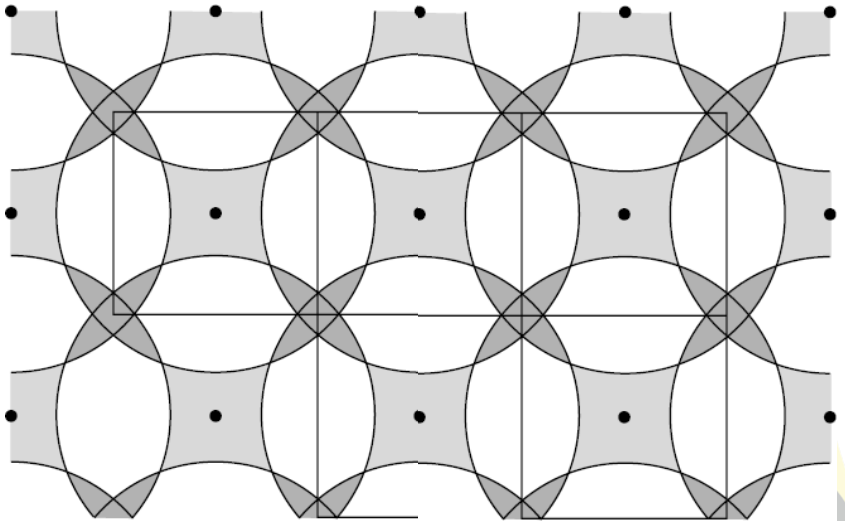
2nd zone



3rd zone

# Densidad de estados, superficie de Fermi

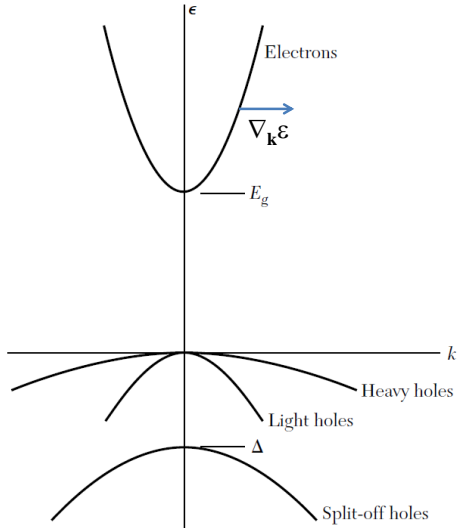
Superficie de Fermi: esquema de zona periódica



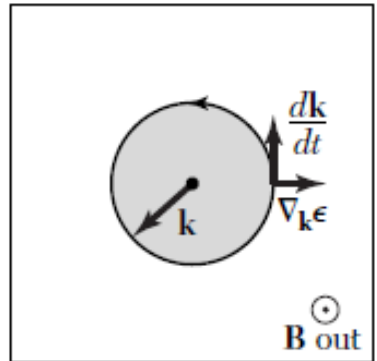
# Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: carácter de la superficie

## Electrones



## Superficie de Fermi

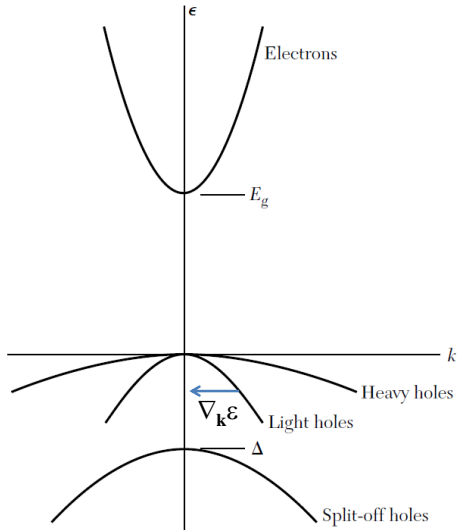


Superficies cuyo  $\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon$  apunta hacia **afuera** son de **electrones**.

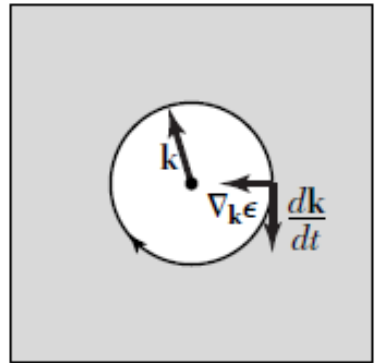
# Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: carácter de la superficie

## Huecos



## Superficie de Fermi



Superficies cuyo  $\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon$  apunta hacia **adentro** son de **huecos**.

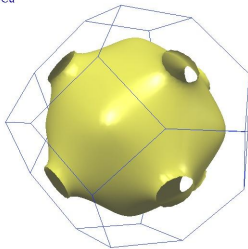
# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Superficie de Fermi: elementos metálicos

Para el caso de metales **nobles**, se tienen las sig. superficies de Fermi,

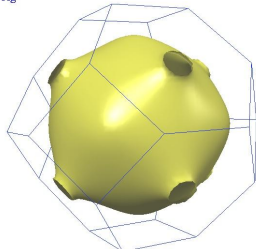
### Cobre

Cu



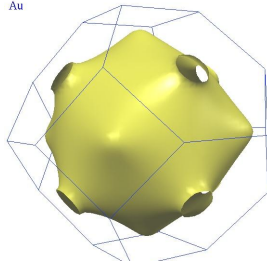
### Plata

Ag



### Oro

Au



Por otro lado, recordemos que en el caso de sistemas tipo **electrón libre** se tiene:

$$\varepsilon_F(k) = \hbar^2 k_F^2 / 2m \quad \Leftarrow \quad \text{ecuación de una esfera,}$$

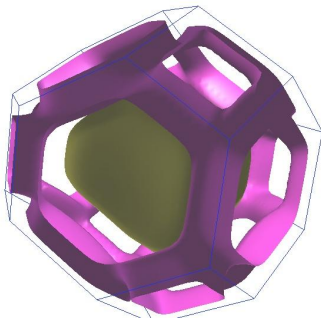
lo cual concuerda con la forma de las SF para los metales nobles, indicando que la naturaleza electrónica de los mismos es muy similar a un gas electrones libres.

# Densidad de estados, superficie de Fermi

## Superficie de Fermi: elementos metálicos

Para metales en donde las interacciones son mas complejas, en donde involucran la participación de varias bandas de diferente simetría, las SF ya no son nada similares al modelo de gas de electrones libres:

Plomo



Magnesio



Inf. adicional sobre superficies de Fermi para elementos metálicos:

<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>

<http://www.physik.tu-dresden.de/~fermisur/>

# Contenido: Tema 06

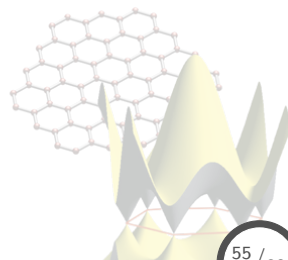
## 6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

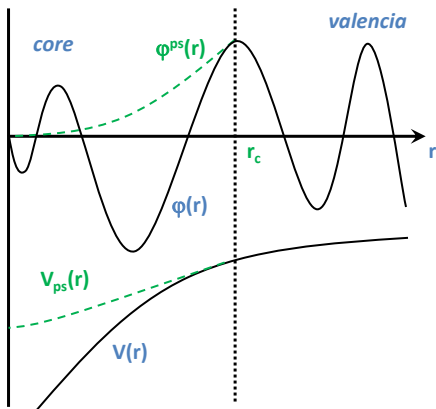
6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



# Teoría de pseudopotenciales

## Fundamentos de pseudopotenciales



- **core**: no participan de manera activa en el enlace,
- **valencia**: determinan las propiedades del sólido.

*all-electron*:

$\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow$  función de onda

$V(\mathbf{r}) \rightarrow$  potencial completo

*pseudopotencial*:

$\varphi^{ps}(\mathbf{r}) \rightarrow$  función de onda

$V_{ps}(\mathbf{r}) \rightarrow$  pseudopotencial

en donde  $V$  es sustituido por  $V_{ps}$ , cuya  $\varphi^{ps}$  reproduce  $\varphi \quad \forall \quad r > r_c$ , reduciendo de esta manera la expansión en funciones base de  $\varphi$ .



# Teoría de pseudopotenciales

## Construcción de un pseudopotencial

Consideremos que  $H$  es el Hamiltoniano original con funciones de **core** y de **valencia**,  $\varphi_c$  y  $\varphi_v$  respectivamente, entonces:

$$\varphi_v^{ps} = \varphi_v + \sum_c \alpha_{vc} \varphi_c \quad \forall \quad \alpha_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps} \rangle.$$

Aplicando  $H$  se obtiene,

$$\begin{aligned} H |\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{vc} \varepsilon_c |\varphi_c\rangle, \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_c \alpha_{vc} (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle, \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps} \rangle, \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \left[ \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] |\varphi_v^{ps}\rangle, \end{aligned}$$

en donde  $\varepsilon_c$  y  $\varepsilon_v$  son los eigenvalores de **core** y de **valencia**, respectivamente.

# Teoría de pseudopotenciales

## Construcción de un pseudopotencial

De la expresión anterior,

$$H |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \left[ \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \right] |\varphi_v^{ps}\rangle,$$

podemos relacionar,

$$\begin{aligned} \left[ H + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \right] |\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle, \\ \Rightarrow H_{ps} |\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v^{ps} |\varphi_v^{ps}\rangle, \end{aligned}$$

en donde vemos que los **pseudo-orbitales**  $\varphi_v^{ps}$  satisfacen una ecuación tipo Schrödinger, con:

$$H_{ps} = H + V_R = T + (V + V_R) = T + V_{ps},$$

donde  $V_{ps}$  representa un **pseudopotencial** el cual es dependiente de  $\varepsilon_v$  mediante la sig. relación,

$$V_R = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|.$$

# Teoría de pseudopotenciales

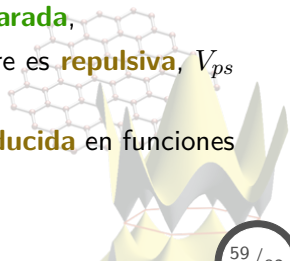
## Propiedades del pseudopotencial

El **pseudopotencial**,

$$V_{ps} = V + V_R = V + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|,$$

posee las siguientes propiedades:

- $V_{ps} \rightarrow V \quad \forall \quad r > r_c$ , debido a que las **funciones de core** son **cero** en esa región,
- la construcción del pseudopotencial es **lineal**, en el sentido de que la contribución de cada átomo es **aditiva** y **separada**,
- debido a que la contribución al potencial de core es **repulsiva**,  $V_{ps}$  es generalmente más **suave** que  $V$ ,
- lo anterior da como resultado una expansión **reducida** en funciones base para los pseudo-orbitales.



# Teoría de pseudopotenciales

## Clasificación y características de los pseudopotenciales

Existen básicamente **dos** tendencias para la generación de pseudopotenciales, las cuales difieren del método de construcción y características de los mismos,

- **Pseudopotenciales que conservan la norma,**
- **Pseudopotenciales ultrasuaves.**

Ambos esquemas tratan de cumplir con las siguientes metas:

- (1) Deben ser tan **suaves** como sea posible, tal que la expansión de los pseudo-orbitales de valencia use un número de funciones base lo más **pequeño** posible.
- (2) Deben ser lo más **transferible** posible, tal que si un pseudo es generado para una configuración atómica, éste sea aún **válido** para otras configuraciones, por ejemplo en sólidos.
- (3) La **pseudo-densidad de carga** ( $\sum_v \langle \varphi_v^{ps} | \varphi_v^{ps} \rangle$ ) debe reproducir la densidad de carga de valencia de manera tan **precisa** como sea posible.

# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales que conservan la norma

El concepto de **conservación de norma** realiza importantes esfuerzos en conciliar las metas anteriormente propuestas, proponiendo lo siguiente:

$$\begin{aligned}\varphi^{ps} &= \varphi \quad \& \quad V_{ps} = V \quad \forall \quad r > r_c, \\ \varphi^{ps} &\neq \varphi \quad \& \quad V_{ps} \neq V \quad \forall \quad r < r_c,\end{aligned}$$

en donde para  $r < r_c$ , a pesar de que  $\varphi^{ps}$  difiera de  $\varphi$ , se requiere que la **norma se conserve**:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r)$$

en donde se tendrá una expresión diferente para cada momento angular  $l$ , implicando que el pseudopotencial debe ser dependiente de  $l$ , lo que se conoce como **pseudopotencial semi-local**.

# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales que conservan la norma

Una medida de la **transferibilidad** se obtiene de exigir:

$$\frac{1}{\varphi^{ps}(r, E)} \frac{d\varphi^{ps}(r, E)}{dr} \Big|_{r=r_c} = \frac{1}{\varphi(r, E)} \frac{d\varphi(r, E)}{dr} \Big|_{r=r_c} \quad \forall \quad r \geq r_c$$

en donde  $E$  es la energía de referencia, y se usa para definir la transferibilidad,

### Transferibilidad

El rango de energía  $E$  en el cual la relación

$$\frac{1}{\varphi^{ps}(r, E)} \frac{d\varphi^{ps}(r, E)}{dr} \Big|_{r=r_c} = \frac{1}{\varphi(r, E)} \frac{d\varphi(r, E)}{dr} \Big|_{r=r_c}$$

se cumple de manera adecuada y precisa.

y donde cabe señalar que tal relación es exacta cuando  $E$  es la energía atómica de referencia.

# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales que conservan la norma

En general también se tiene que,

$$-\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r, E) \Big|_{r=r_c} = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E) \varphi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E)$$

por lo que debido a la conservación de norma:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{ps*}(r, E) \varphi^{ps}(r, E) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E)$$

y al asegurar que la pseudofunción tiende a la función all-electron en  $r \geq r_c$ ,

$$\varphi^{ps}(r_c) = \varphi(r_c),$$

se llega a que:

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi^{ps}(r, E) \Big|_{r=r_c} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r, E) \Big|_{r=r_c}.$$

Lo cual indica que las diferencias son de **segundo orden** en la desviación respecto a la **energía de referencia**, ayudando a asegurar la **transferibilidad** del pseudopotencial.

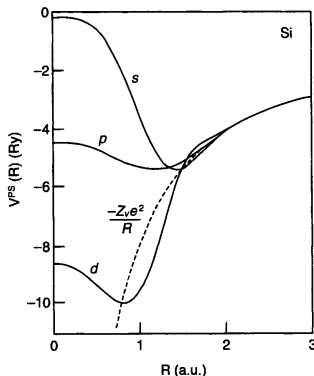
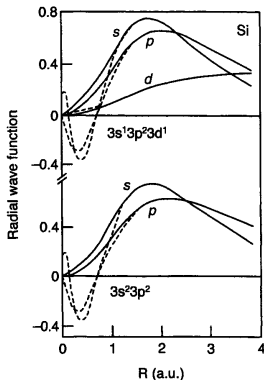
# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales que conservan la norma

Finalmente, respecto al punto de **suavizar** el potencial, se tiene que depende de la elección de  $r_c$  para cada  $l$ , es decir,  $r_{c,l}$ :

$r_{c,l}$  **pequeño** resulta en pseudopotenciales muy **duros**, pero **altamente** transferibles,

$r_{c,l}$  **grande** resulta en pseudopotenciales mas **suaves**, pero la habilidad de transferibilidad se ve **gravemente afectada**.





# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales ultrasuaves

El esquema de **pseudopotenciales ultrasuaves** también requiere que:

$$\varphi^{ps} = \varphi \quad \& \quad V_{ps} = V \quad \forall \quad r > r_c,$$

$$\varphi^{ps} \neq \varphi \quad \& \quad V_{ps} \neq V \quad \forall \quad r < r_c,$$

en donde se ha removido la restricción de conservación de norma, para permitir que el pseudopotencial sea tan **suave** como sea posible.

### Ventajas

- se reduce enormemente la expansión en funciones base,
- no hay restricción en que tan grande puede ser  $r_c$ .

### Desventajas

- para  $r < r_c$ ,  $\varphi^{ps}$  no tienen la misma norma que  $\varphi$  (all-electron),
- la densidad no se puede obtener mediante  $\sum \varphi^* \varphi$ ,
- los pseudopotenciales se vuelven menos transferibles,

# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales ultrasuaves

En el enfoque de **Vanderbilt**<sup>6</sup> para los pseudopotenciales **ultrasuaves**, se considera al pseudopotencial como,

$$V^{ps} = V^L + V^{NL} = V^L + \sum_{mn} D_{mn}^{(0)} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|,$$

en donde,

$V^L$  es la componente local del pseudopotencial (independiente de  $l$ ),

$\beta_{n,m}$  vienen dadas por expansiones angulares moduladas por funciones radiales, las cuales se anulan para  $r > r_c$ .

$D_{mn}^{(0)}$  coeficientes a determinar en la generación del pseudopotencial.

---

<sup>6</sup>D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

# Teoría de pseudopotenciales

## Pseudopotenciales ultrasuaves

La **densidad de carga** se calcula bajo el enfoque de pseudopotenciales ultrasuaves como,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \left[ \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) + \sum_{mn} Q_{nm} \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle \right],$$

en donde se ha incluido el término de **augmentación** dentro de la esfera con  $r < r_c$ .

Para este pseudopotencial la ecuación secular se expresa como:

$$H |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j S |\varphi_j\rangle,$$

en donde,

$$H = T + V + V^L(\mathbf{r}) + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n\rangle\langle\beta_m|,$$

con:

$$S = \mathbf{1} + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad \forall \quad q_{nm} = \int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} Q_{nm}(\mathbf{r}).$$

# Contenido: Tema 06

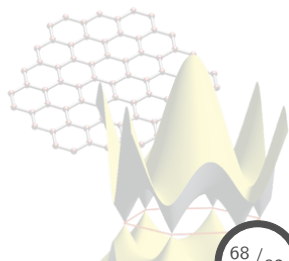
## 6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



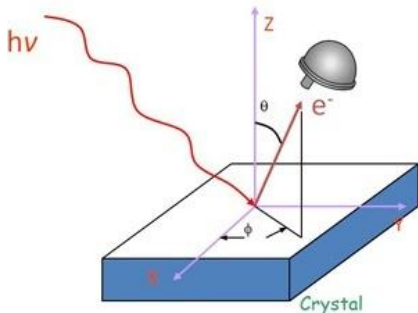
# Métodos experimentales

## Estructura de bandas: ARPES

### ARPES: Angle Resolver PhotoEmission Spectroscopy

técnica que mide la estructura de bandas electrónicas (energía vs momento), basada en el efecto **fotoeléctrico**.

#### Efecto fotoeléctrico



- Radiando una muestra con luz  $h\nu$ , los electrones de la superficie serán **fotoemitidos**.
- Estos electrones poseen información de su **movimiento** en el cristal, excepto por la energía absorbida del fotón (conocida).
- El **momento inducido** por el fotón a los electrones es **despreciable** en el rango de longitud de onda usada en los experimentos.

# Métodos experimentales

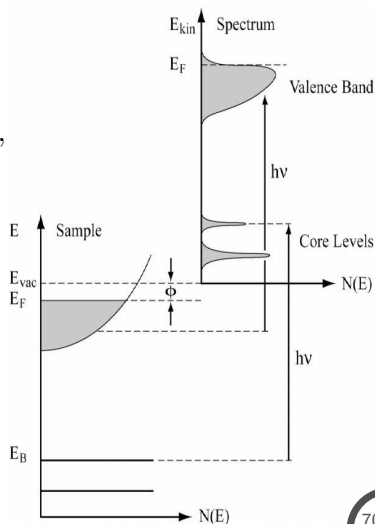
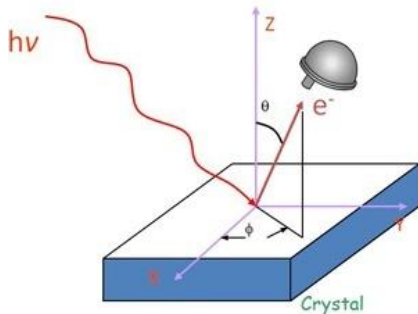
## Estructura de bandas: ARPES

Midiendo la **energía cinética** y el **ángulo de emisión** de los fotoelectrones se puede construir las relaciones de **energía vs momento**.

$$E_{kin} = \hbar\nu - \Phi - |E_B|,$$

$$\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar\mathbf{k}_{\parallel},$$

$$= \sqrt{2mE_{kin}} \text{Sen}\theta (\text{Cos}\phi + \text{Sen}\phi),$$



# Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

## Características

**Conservación del momento** : en el proceso de fotoemisión, sólo el momento paralelo al plano de la superficie se conserva.

**Técnica sensible sólo a la superficie** : la sensibilidad de la superficie depende de  $E_{kin}$  de los electrones. Valores típicos de profundidad:  $10 - 30 \text{ \AA}$ .

**Requiere ultra-alto vacío (UHV)** :  $\sim 5 \times 10^{11} \text{ Torr}$ , lo cual limita el tipo de materiales que pueden ser analizados.

**Sistemas cuasi-2D** : materiales con estructuras electrónicas cuasi-2D son más sencillos de medir. Para obtener información fuera del plano ( $z$ ), es necesario utilizar muy diversas  $\hbar\nu$ .

**Fuentes brillantes** : la gran mayoría de exp. utilizan fuentes de sincrotron, debido a que se requiere de luz UV muy brillante (muchos fotones) para realizar experimentos eficientes.

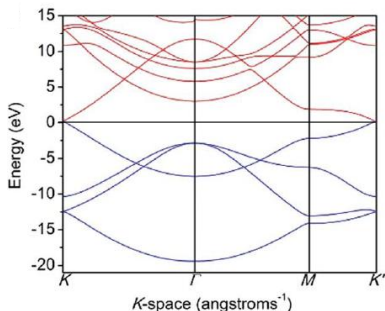
**Calidad de las muestras** : se requieren de monocristales o películas delgadas epitaxiales para analizar información angular.

# Métodos experimentales

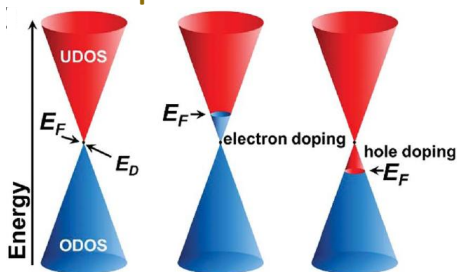
Estructura de bandas: ARPES

## Grafeno

### Estructura de bandas



### Superficie de Fermi



- Sistema **semi-metálico**, con bandas de carácter  $\pi$  en la frontera del nivel de Fermi.
- Relación de dispersión **lineal** en la vecindad de  $K$ .
- Portadores de carga sin masa: **fermiones de Dirac**.
- Superficie de Fermi: punto de **Dirac**.

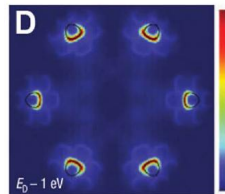
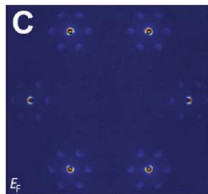
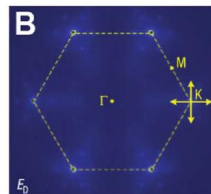
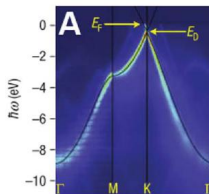
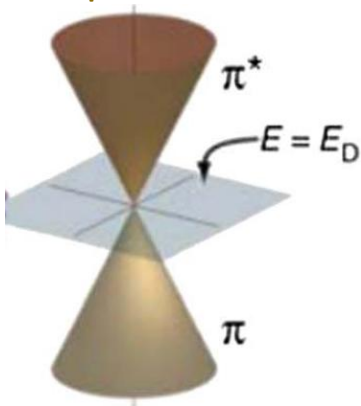


# Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

## Grafeno

### Superficie de Fermi

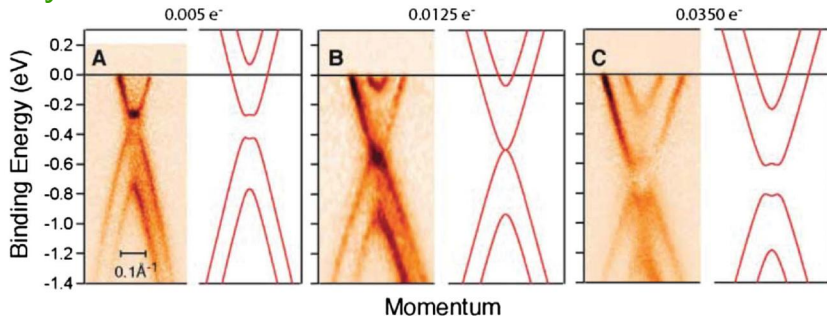


- Mediciones de la estructura de bandas de grafeno crecido en SiC(0001) y comparación con cálculos
- Medición de la superficie de Fermi a diferentes energías.

# Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

## Bilayer de Grafeno<sup>7</sup>



- Bilayer de grafeno crecido en una superficie de SiC(0001),
- Dopaje tipo  $n$  debido a la interface SiC(0001)/grafeno.
- Absorción de potasio (K) en el grafeno, incrementando la concentración del dopaje.

<sup>7</sup>T.Ohnta *et al.*, Science **313**, 951 (2006).

# Métodos experimentales

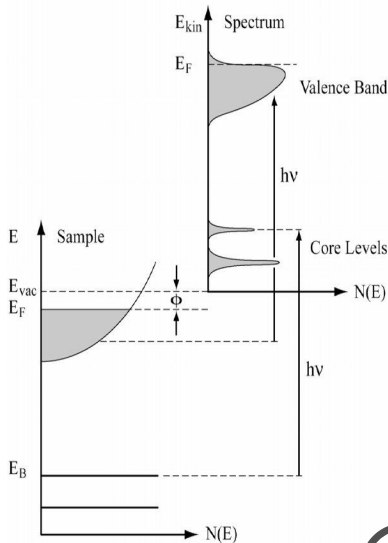
## Densidad de estados: espectroscopía de fotoemisión (XPS & UPS)

La **espectroscopía de fotoemisión** mide la energía cinética de los fotoelectrones, obteniendo así información de la energía de enlace ( $E_B$ ) en el material,

$$E_{kin} = \hbar\nu - \Phi - |E_B|.$$

En general, la región de energía de donde proviene el fotoelectrón dependerá de la fuente,

- **UPS**: estados de **valencia**, con energías de enlace muy pequeñas.
- **XPS**: estados de **core**, con altas energías de enlace.

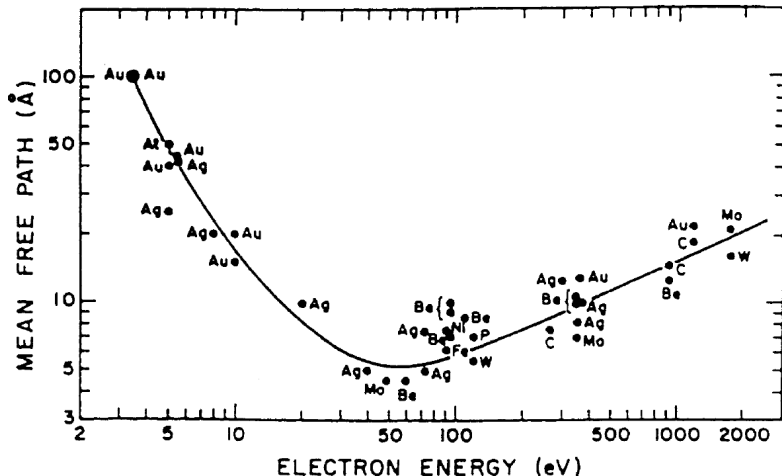


# Métodos experimentales

Densidad de estados: espectroscopía de fotoemisión (XPS & UPS)

Existen procesos de **dispersión inelástica** que reducen  $E_{kin}$  y previenen que los fotoelectrones escapen de la superficie.

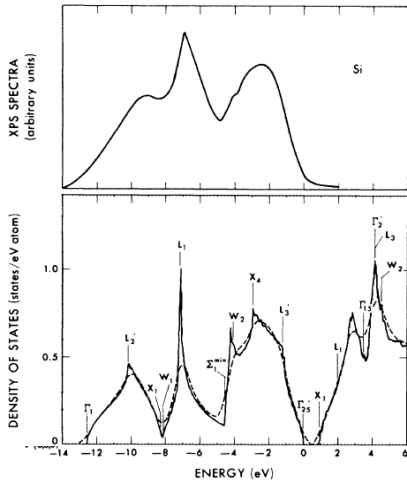
Inelastic mean free path,  $\lambda$



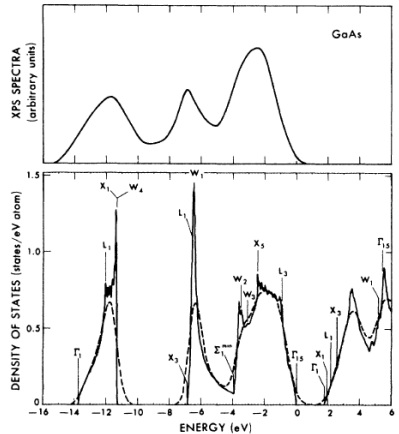
# Métodos experimentales

Densidad de estados: espectroscopía de fotoemisión (XPS & UPS)

## Silicio (Si)



## GaAs



J. Chelikowsky, *et al.*, Phys. Rev. B **8**, 2786 (1973).

# Métodos experimentales

## Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

Los métodos para la medición de la **superficie de Fermi** se basan en la observación de **oscilaciones cuantizadas** en presencia de un campo magnético aplicado.

### Oscilaciones cuánticas

Electrones en presencia de un campo magnético **B** experimentan la **fuerza de Lorentz**,

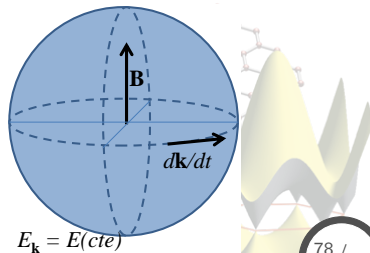
$$m\dot{\mathbf{v}} = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Para el caso de electrones en un sólido tenemos,

$$m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k} \quad \& \quad \mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})/\hbar,$$
$$\Rightarrow \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar^2} [\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}].$$

De lo anterior se observa lo sig.:

- los  $e^-$  se mueven en un plano **perpendicular** al campo **B**,
- y de manera **tangencial** a las superficies de energía cte. en el espacio **k**.



# Métodos experimentales

## Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

Calc. el periodo de la órbita de  $e^-$ ,

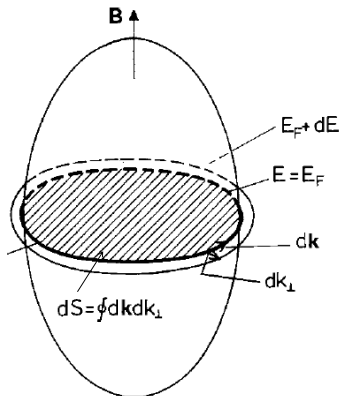
$$T = \int dt = \frac{\hbar}{eB} \oint \frac{d\mathbf{k}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\perp}},$$

en donde  $|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\perp}$  representa la comp.  $\perp$  al campo aplicado  $\mathbf{B}$ , y puede ser representado como,

$$|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\perp} = \frac{dE}{dk_{\perp}},$$

siendo  $k_{\perp}$  la comp. de  $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$  y al contorno de la sup. de energía cte. en la cual el  $e^-$  se mueve,

$$\Rightarrow \oint \frac{d\mathbf{k}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\perp}} = \oint \frac{dk_{\perp}}{dE} d\mathbf{k}.$$



Analizando la SF, se tiene que,

$$T = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{dk_{\perp}}{dE} d\mathbf{k} = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dS}{dE}.$$

# Métodos experimentales

## Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

De la expresión del periodo,

$$T = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dS}{dE},$$

podemos considerar que tratamos con un gas de electrones libres,

$$S = \pi k^2 \quad \& \quad E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2, \\ \therefore \frac{dS}{dE} = 2\pi \frac{m^*}{\hbar^2}, \Rightarrow T = \frac{2\pi m^*}{eB},$$

De lo anterior se obtiene la **frecuencia de ciclotrón**,  $\omega_c$ ,

$$\omega_c = 2\pi/T = eB/m^*.$$

Por tanto, se puede expresar la energía de los  $e^-$  en términos de  $\omega_c$ ,

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega_c,$$

con lo cual se calcula la dif. de energía entre niveles vecinos,

$$E_{n+1} - E_n = \hbar \omega_c = \frac{2\pi \hbar}{T},$$

y describiendo  $dS/dE$ , tenemos:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{S_{n+1} - S_n}{E_{n+1} - E_n},$$

$$\Rightarrow S_{n+1} - S_n = 2\pi \frac{eB}{\hbar}.$$



# Métodos experimentales

## Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

De la expresión anterior,

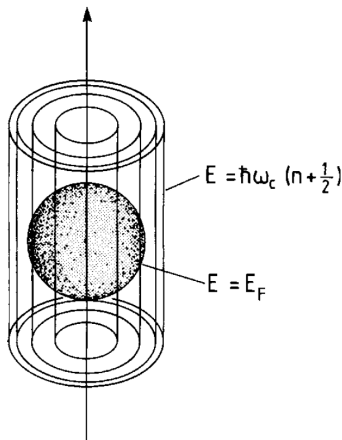
$$S_{n+1} - S_n = 2\pi \frac{eB}{\hbar},$$

se tiene que, en presencia de  $\mathbf{B}$ , las áreas encerradas por las trayectorias de los  $e^-$  en el espacio  $\mathbf{k}$  están **cuantizadas**, ubicando a los  $e^-$  en los **tubos de Landau**.

Al variar el campo magnético  $\mathbf{B}$ , los tubos de Landau se **expanden**, siendo expulsados de la SF.

Lo anterior hará oscilar el nivel promedio de energía del sistema, con un periodo dado por:

$$\Delta B = \frac{2\pi e}{\hbar S_F} B^2.$$



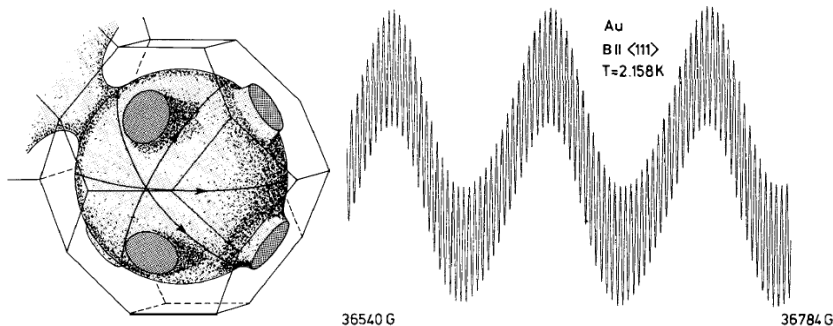
# Métodos experimentales

## Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

El periodo de oscilación,

$$\Delta B = \frac{2\pi e}{\hbar S_F} B^2,$$

observado en la susceptibilidad magnética <sup>8</sup>, se le conoce como **efecto de Has-van Alphen**, y es utilizado para medir el área de la sección transversal de la superficie de Fermi.



<sup>8</sup>puede también ser observado en mediciones de resistividad y calor específico.