

# Caracterización de las propiedades electrónicas de un semiconductor

Dpto. de Física de Materiales – Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Complutense de Madrid  
Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid (Spain)

Durante esta práctica se obtendrán de manera experimental los valores de importantes magnitudes directamente relacionadas con las propiedades electrónicas de los semiconductores. En particular se utilizarán placas de germanio dopado. Mediante medidas de efecto Hall se estudiará el signo de los portadores responsables de la conducción eléctrica de la muestra, así como la densidad de los mismos y su movilidad. Además, realizando medidas de conductividad a diferentes temperaturas, se observará el comportamiento de la misma para este semiconductor extrínseco en un cierto rango de temperaturas y se obtendrá el valor del intervalo prohibido de energías.

## Bibliografía:

Introduction to solid state physics / Charles Kittel Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, cop. 2005  
Física. Vol.III, Fundamentos cuánticos y estadísticos / M. Alonso, E. J. Finn: Addison-Wesley, cop.1986  
Solid State Physics / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Saunders 1976.

## 1. INTRODUCCIÓN

Cuando los átomos se unen formando una estructura cristalina, los niveles energéticos de cada uno de ellos se desdoblán, se desplazan ligeramente de su posición en un átomo aislado. Al tener una gran cantidad de átomos, el desdoblamiento origina la formación de bandas de energía. La distribución de los electrones en las bandas ocupadas de mayor energía determina las propiedades electrónicas del material. En los materiales semiconductores, la última banda con electrones (denominada banda de valencia, BV) está completamente llena, mientras que la banda inmediatamente superior (denominada banda de conducción, BC) se encuentra vacía, tal y como se muestra en la figura 1.



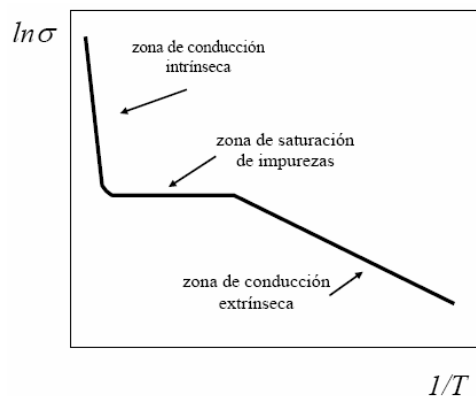
**Figura 1.** Relación de dispersión y diagrama de bandas de energía de semiconductores: la banda de valencia está completamente ocupada por electrones mientras que la de conducción está vacía.

La diferencia de energías entre la BC y la BV en los semiconductores es pequeña (normalmente menor que 3 eV), en comparación con otros materiales como son los aislantes. La posibilidad de introducir ciertos tipos de defectos, principalmente impurezas, que crean niveles electrónicos dentro del intervalo prohibido de energías y cercanos a los bordes de las bandas permite que la conducción se deba a portadores negativos (electrones) o positivos (huecos). Además, se puede controlar el módulo de la conductividad en varios órdenes de magnitud variando la densidad de impurezas, desde muy pocas (menos de 1 ppm) hasta

densidades muy altas. Estas propiedades son la base de la electrónica actual, ya que **la conductividad de un semiconductor es aproximadamente proporcional a la densidad de portadores de carga.**

Para que un material pueda conducir la electricidad es necesario que los portadores de carga se puedan mover por el mismo, pasando de unos estados electrónicos a otros. Si a un semiconductor ideal a  $T = 0$  K se le aplicara una pequeña diferencia de potencial, los electrones no podrían conducir la electricidad ya que todos los niveles de la banda de valencia están ocupados y no poseen energía suficiente para ser promovidos a la banda de conducción: el material presentaría un comportamiento aislante. Sin embargo, a partir de cierta temperatura comenzaría a conducir la electricidad porque habría una cantidad suficiente de portadores libres en las bandas de valencia o conducción. Según aumenta la temperatura la conductividad aumenta por excitación térmica de los portadores de carga **desde las impurezas a la banda más cercana** o bien **desde la banda de valencia hasta la de conducción**. Si el semiconductor posee una cierta cantidad, aunque sea pequeña, de impurezas, poseerá una conductividad apreciable desde temperaturas relativamente bajas.

Debido a esto, **la dependencia de la conductividad con la temperatura** de los materiales semiconductores exhibe en general un comportamiento similar al mostrado en la figura 2.



**Figura 2.** Comportamiento de la conductividad al variar la temperatura de un semiconductor.

Se distinguen en general tres rangos de temperatura:

i) A bajas temperaturas tenemos **conducción extrínseca**. En este régimen, según aumenta la temperatura, aumenta el número de portadores por activación térmica de las impurezas.

ii) A temperaturas moderadas se produce una **saturación de la ionización de las impurezas** en la que, una vez activadas todas ellas, el aumento de temperatura no produce un cambio apreciable en el número de portadores.

iii) A altas temperaturas predomina la **conducción intrínseca**. En este rango se transfieren portadores desde la banda de valencia a la de conducción, a través del intervalo de energías prohibidas, mediante excitación térmica. La dependencia térmica de la conductividad se describe en esta zona mediante una función exponencial:

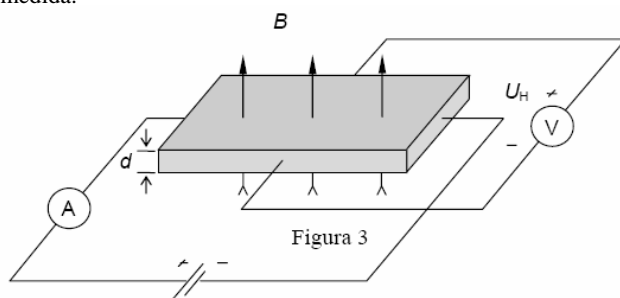
$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp^{-E_g/2k_B T}$$

donde  $E_g$  es la diferencia de energías entre los bordes de la banda de valencia y la banda de conducción (llamada gap) <sup>i</sup>,  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura expresada en Kelvin. Se puede observar que, si se mide la conductividad de un semiconductor en función de la temperatura en régimen intrínseco, se puede obtener fácilmente el valor de  $E_g$ .

El efecto Hall en los conductores es bien conocido: si una corriente eléctrica  $I$  fluye por una lámina conductora rectangular de espesor  $d$  y si dicho conductor se sitúa en el seno de un campo magnético  $B$  aplicado fuera del plano de la lámina, la fuerza de Lorentz

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

actúa sobre los portadores de carga del conductor, donde  $\mathbf{v}$  es la velocidad de deriva de los portadores y  $q$  el valor de su carga. La figura 3 muestra esquemáticamente el sistema de medida.



**Figura 3.** Dibujo esquemático del dispositivo experimental.

Esta fuerza hace que los portadores de carga se acumulen en la región superior o inferior del conductor (de acuerdo con el sentido de la corriente y del campo aplicado), de tal forma que aparece un voltaje (el llamado voltaje Hall,  $U_H$ ) entre dos puntos situados a un lado y a otro de la lámina:

$$U_H = \frac{R_H \cdot B \cdot I}{d} \quad (1)$$

donde  $R_H$  es el **coeficiente Hall**. Por otro lado, este efecto hace que la resistencia medida en presencia de un campo magnético como el indicado sea mayor que sin él, fenómeno conocido como **magnetoresistencia**.

Las medidas de efecto Hall son ampliamente utilizadas por los científicos que investigan, por ejemplo, las propiedades de conducción de materiales ya que a partir de  $R_H$  se obtiene gran cantidad de información sobre las mismas. En particular, para un **semiconductor dopado** que se encuentra en el **régimen extrínseco o de saturación** se puede hallar:

1 – El **signo** de los portadores a partir del signo del coeficiente Hall, estando éste convenientemente definido.

2 – La **concentración** de portadores,  $c = 1/eR_H$ .

3 – La **movilidad** de los portadores,  $\mu_H = \sigma R_H$ , donde  $\sigma$  es la conductividad<sup>ii</sup>. La movilidad se define en el modelo semiclásico como la velocidad promedio que poseen los portadores al aplicar un campo eléctrico de intensidad igual a la unidad. Se define como  $\mu = v/E$ , donde  $v$  es la velocidad de deriva promedio de los portadores y  $E$  el campo eléctrico aplicado, y es un parámetro fundamental a la hora de, por ejemplo, estudiar posibles aplicaciones electrónicas a un semiconductor. En el régimen **intrínseco** de un semiconductor, a pesar de haber igual número de electrones que de huecos que contribuyen a la conducción, puede detectarse un voltaje Hall distinto de cero. Esto se debe a que la **movilidad** suele ser diferente para ambos portadores de carga: un voltaje Hall puede aparecer sólo si los portadores de carga positivos y negativos tienen movilidades diferentes  $R_H = (\rho\mu_p^2 - n\mu_n^2)/[e(\rho\mu_p + n\mu_n)^2]$

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En primer lugar se describe el **procedimiento de medida del voltaje Hall**. De una forma esquemática consiste en aplicar una corriente eléctrica a lo largo de una lámina del material problema y un campo magnético en una dirección perpendicular al plano de la lámina. El voltaje Hall nos lo da la medida de la caída de potencial entre los extremos de la lámina situados en una dirección perpendicular a la de la corriente y a la del campo magnético.

- Conectar los conectores **9** de la figura 5 a la fuente de alimentación de 12 V de corriente alterna.
- Situar con mucho cuidado la placa que contiene la lámina problema en el entrehierro y se hacen las conexiones entre las piezas polares del electroimán. **Se debe poner especial atención al colocar la placa portamuestras en el entrehierro del electroimán con el fin de evitar que se rompa, así como posibles cortocircuitos entre los contactos de la muestra a través de las piezas polares.** Las bobinas del electroimán se alimentan mediante la fuente de alimentación múltiple (salida DC hasta 5 A). Comprobar el adecuado sentido de la corriente en ambas bobinas (figura 6) y **deducir el sentido del campo magnético entre las piezas polares.**
- Conectar **con mucho cuidado** la sonda Hall al Teslámetro y calibrarla. Introducir cuidadosamente la sonda Hall a través del agujero que está encima de los conectores **3** mostrados en la figura 4, hasta que quede colocada entre el entrehierro del electroimán y la muestra.
- El voltaje Hall se mide conectando uno de los multímetros a los conectores **3** de la figura 4.
- La corriente continua que se aplica a la muestra se controla con el potenciómetro **2** mostrada en la figura 4 y su valor se puede ver en la pantalla **1** que hay justo encima del mismo.

- 1) (a) Medir el voltaje Hall en función de la corriente para un valor del campo magnético aplicado constante (ajustar a un valor de 250 mT). Variar la corriente entre 25 mA y 25 mA en pasos de 5 mA (**¡nunca pasar de 30 mA!!**).
- (b) Medir el voltaje Hall en función del campo magnético aplicado para un valor fijo de la corriente (ajustar a un valor de 25 mA). Variar el campo magnético entre -300 mT y 300 mT en pasos de 50 mT.
- (c) Quitar las piezas polares de modo que  $B = 0$  mT y obtener el voltaje entre los extremos de la placa

(conectores 7 de la figura 4) para corrientes de 5, 10, 15, 20 y 25 mA.

- 2) Observar la magnetorresistencia que se produce en el material semiconductor: obtener la variación del voltaje entre los extremos de la muestra (conectores 7) al variar el campo magnético entre -300 mT y 300 mT en pasos de 50 mT, manteniendo la corriente constante (25 mA).
- 3) Quitar las piezas polares y la sonda Hall y, variando T entre temperatura ambiente y 140 °C, (**¡¡nunca subir por encima de 145°C!!**) en pasos de 5°C, medir la variación del voltaje entre los extremos de la muestra mientras pasa una corriente constante de 25 mA (**¡¡nunca pasar de 30 mA!!**). Para aumentar la temperatura, colocar el botón 5 en la posición adecuada para ver en la pantalla 1 la temperatura. Presionar el botón 10 de la figura 5 para activar el circuito calefactor de modo que la temperatura comience a subir. Volver a presionar pasados unos dos o tres segundos para desactivarlo. Continuar presionándolo sucesivamente de modo que se active y desactive el circuito calefactor cada pocos segundos para que el aumento de la temperatura sea suave.
- 4) **Esperar a que la temperatura sea de unos 35°C.** Introducir de nuevo la sonda Hall y aplicar un campo magnético de 300 mT y una corriente de 25 mA. Volver a sacar la sonda Hall y medir la variación del voltaje Hall  $U_H$  al variar la temperatura. Seguir los mismos pasos para el aumento de la temperatura que en el apartado 3).

### 3. CUESTIONES A REALIZAR

1. Represente gráficamente los dos grupos de resultados obtenidos en el apartado 1) de la sección anterior y obtenga en cada caso el valor de  $R_H$ , el signo y la concentración y la movilidad de los portadores a temperatura ambiente ( $d=1\text{mm}$ ,  $L=2\text{ cm}$ , anchura= $1\text{ cm}$ ). Incluir un esquema de la toma de medidas en el apartado 1a) indicando el signo de las magnitudes medidas.
2. Discuta el comportamiento de la curva  $\ln(\sigma) - 1/T$  a partir de los datos obtenidos en el apartado 3). Indique a partir de qué temperatura comienza su régimen intrínseco. Obtenga el valor de  $E_g$  de este semiconductor. ( $k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ )
3. A partir de los datos obtenidos en el apartado 2) represente la gráfica de resistencia frente al campo B.
4. Represente  $U_H - T$  a partir de los datos obtenidos en el apartado 4). Explique por qué hay una temperatura a la cual  $U_H = 0 \text{ V}$ .
5. Deduzca la ecuación (1).

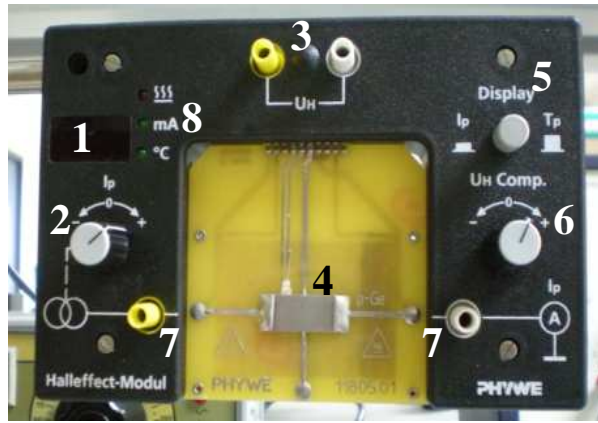


Figura 4. Vista frontal del sistema de medida:

- 1 – Pantalla con el valor de I en mA o T en °C
- 2 – Potenciómetro de control de I
- 3 – Conectores para la medición de  $U_H$
- 4 – Muestra
- 5 – Control del valor mostrado en la pantalla 1: I, T
- 6 – Compensador de  $U_H$
- 7 – Conectores para la medición de V a lo largo de la muestra

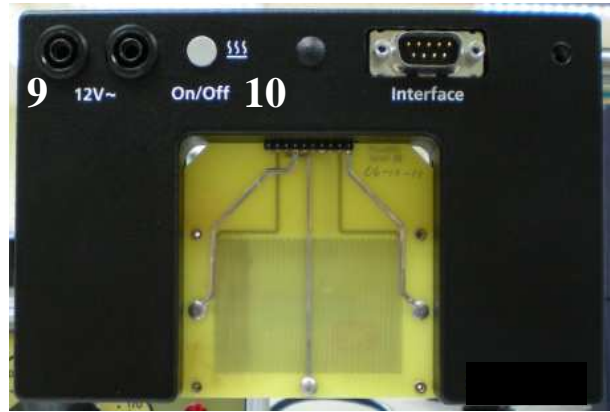


Figura 5. Vista de la parte trasera del sistema de medida

- 9 – Conectores de alimentación alterna a 12 V
- 10 – Botón de encendido y apagado del circuito calefactor

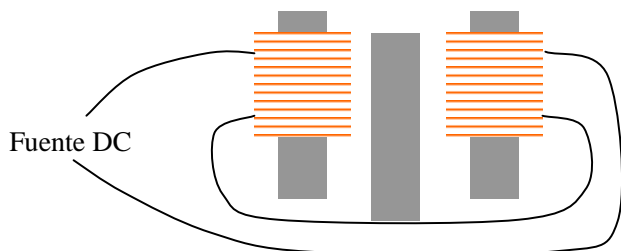
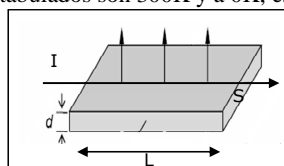


Figura 6. Modo de conexión de las bobinas para producir un campo B entre las piezas polares

i En realidad, debido a la expansión térmica de la red y a las fluctuaciones, este valor se ve alterado ligeramente y cambia el valor al variar la temperatura. Normalmente los valores tabulados son 300K y a 0K, este último tabulado a partir de cálculos teóricos.

ii La conductividad se halla como

$$\sigma = \frac{LI}{SV}$$



siendo L la longitud de la muestra, S la sección, I la corriente eléctrica y V la diferencia de potencial a lo largo de la muestra.

# Estados electrónicos y bandas de energía. Cristal unidimensional

Dpto. de Física de Materiales – Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Complutense de Madrid  
Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid (Spain)

Durante esta práctica se estudiarán las soluciones de la ecuación de Schrödinger en una dimensión para una red finita de pozos de potencial y para una red infinita. Por un lado se estudiarán los autovalores y se observará la aparición de intervalos prohibidos de energía, en los cuales no existen soluciones. Por otro, las autofunciones, que poseen la forma de funciones de Bloch. Se prestará especial atención a las funciones en los límites de las zonas de Brillouin y la comparación entre autofunciones de bandas de alta y baja energía. Se considerarán las aproximaciones de *electrones casi libres* y de *enlace fuerte*.

## Bibliografía:

Introduction to solid state physics / Charles Kittel Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, cop. 2005  
Física. Vol.III, Fundamentos cuánticos y estadísticos / M. Alonso, E. J. Finn: Addison-Wesley, cop.1986  
Solid State Physics / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Saunders 1976.

## 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Gran parte de la investigación actual dentro del marco de la física del estado sólido está dedicada a entender y mejorar las propiedades de conducción eléctrica de los materiales. El comportamiento de un electrón dentro de un sólido es uno de los problemas más interesantes a los que aplicar la mecánica cuántica elemental, y puede considerarse en último término un problema de encontrar los autovalores de la energía asociados a la interacción marcada por un potencial determinado. La ecuación de Schrödinger en una dimensión, para el electrón es relativamente fácil de resolver pero obviamente un sólido real es tridimensional y el tratamiento matemático se complica. No obstante, un modelo en una dimensión muestra parte del comportamiento cualitativo observado en tres.

Supongamos una red de átomos infinita unidimensional con un potencial simétrico en cada punto de la red, y supongamos un electrón moviéndose dentro de esa estructura. Con la ayuda de un software de simulación es posible calcular la función de onda y por tanto la energía correspondiente a cada uno de los estados posibles, etiquetados por el vector de onda de Bloch ( $k$ ), para esa partícula siempre y cuando se verifique el teorema de Bloch. Conocidas todas las soluciones posibles podremos “visualizar” la estructura de bandas de energía y comparar, de una manera sencilla, cómo se modifica dicha estructura de bandas cuando se cambia la forma o la intensidad del potencial.

**MODELO DE ELECTRONES CASI LIBRES:** Puede considerarse en primera aproximación que la parte más significativa del potencial en el que se encuentra un electrón son las paredes que lo mantienen recluso en el interior del cristal. Se ignora por tanto el conjunto de potenciales atómicos, y en consecuencia el tratamiento matemático del electrón se reduce a un movimiento encerrado en una “caja vacía”. Este modelo es el llamado *modelo de electrones libres* y, pese a su sencillez, explica con éxito algunas propiedades físicas, en concreto aquellas que dependen esencialmente de las *propiedades cinéticas de los electrones de conducción*. En primera aproximación, las funciones de onda de los electrones se asemejan, dentro de este marco, a las ondas estacionarias. Los niveles energéticos están muy próximos entre sí, separados por energías varios órdenes de magnitud inferiores a las energías térmicas habituales, por lo que los niveles forman esencialmente un continuo de estados. El proceso de conducción eléctrica, en el que los electrones se mueven en respuesta a un campo eléctrico externo, implica que estos

electrones van adquiriendo mayor energía, situándose en niveles superiores a causa de la acción del campo. Debido a la proximidad de los niveles, tales transiciones se realizan muy fácilmente.

**EL TEOREMA DE BLOCH:** El mayor problema que presenta el modelo anterior (aunque no el único), es su incapacidad para describir el comportamiento de los materiales aislantes y los semiconductores. Parece claro que es necesario considerar el efecto de los pozos de potencial de los átomos de la red. En 1928, Bloch demostró formalmente que asumiendo la existencia de un potencial *perfectamente periódico* que se extiende hasta el *infinito*, siendo además *simétrico* alrededor del centro de cada celda unidad, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica se denominan *funciones de Bloch* y son de la forma:

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

donde la función  $u_k$  posee la misma periodicidad que la red, es decir  $u_k(x) = u_k(x + a)$ , siendo  $a$  el periodo de la red. Dicho de otra forma, las autofunciones de la ecuación de onda para un potencial cristalino periódico son el *producto de una onda plana y otra función periódica con igual periodo que la red cristalina*. Es muy importante la naturaleza del número de ondas  $k = 2\pi/\lambda$ , del que depende la energía,  $E$ , del electrón. La relación  $E(k)$  se denomina *relación de dispersión* y a partir de ella se puede obtener gran cantidad de información sobre las propiedades electrónicas de un cristal, como la densidad de estados o la masa efectiva de portadores. Aplicando el teorema de Bloch, se puede demostrar que la forma general de la relación de dispersión es:

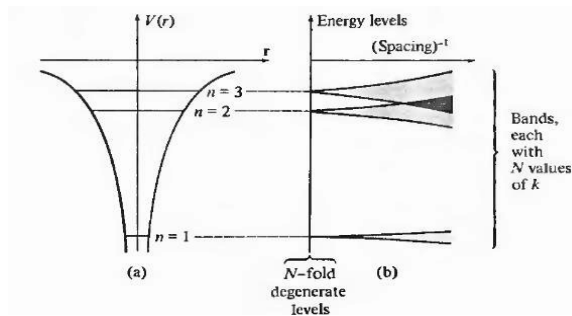
$$\cos(ka) = \frac{\cos(Qa + \delta)}{|t|}$$

donde  $Q$  se define de modo que la energía es  $E = \hbar^2 Q^2/2m$  y  $t = |t|e^{i\delta}$  es el coeficiente de transmisión para un electrón libre con dicha energía al incidir sobre una sola barrera de potencial igual al potencial que se repite en cada punto de la red. Resolviendo esta ecuación podemos encontrar para cada  $k$  el valor de  $Q$  y de ahí la relación de dispersión  $E(k)$ .

Al hallar las soluciones independientes del tiempo de la ecuación de Schrödinger en un cristal se encuentran rangos finitos de  $E$  que sólo la verificarían para  $k$  complejos, es decir, corresponden a funciones de onda que contiene un término exponencial que diverge en  $\pm\infty$ , algo que no es aceptable

físicamente. Por tanto, corresponden a *gaps* o bandas de energía prohibida. En la ecuación anterior, estos *gaps* aparecen porque  $|t| \leq 1$ , por lo que el término de la derecha es mayor que 1 para ciertas energías, correspondiendo a  $k$  complejos.

**LA APROXIMACIÓN DE ENLACE FUERTE:** Una conclusión similar a la anterior puede obtenerse también desde otro punto de vista. En una hilera de átomos, cada uno con un electrón fuertemente ligado, los niveles energéticos cambian según se varía la distancia entre átomos vecinos. Si se alejan mucho, los niveles de energía para cada electrón serán los de los átomos individuales, aunque cada nivel corresponde realmente a un número de estados diferentes, igual al número de átomos en la hilera (se dice que hay *degeneración*). Pero si los átomos se acercan suficientemente, las *funciones de onda individuales solapan*, dando lugar a estados electrónicos extendidos en toda la red cuyos niveles de energía tomarán valores ligeramente distintos de los correspondientes al átomo individual (se dice que se ha *levantado la degeneración*). Por consiguiente, el espectro discreto de estado energético original se convierte en un número de bandas cuasi continuas separadas por *gaps* de energía (ver figura 1).



**Figura 1.** (a) Niveles electrónicos discretos en un potencial atómico y (b) niveles de energía para  $N$  átomos iguales dispuestos periódicamente en función de la inversa del espaciado interatómico. Cuando están suficientemente separados, las funciones de onda de los electrones de átomos vecinos no solapan y hay degeneración de los niveles, pero al ir juntándose hay mayor solapamiento de las funciones de onda, se levanta la degeneración y cada nivel da lugar a una banda.

Esta aproximación puede ser utilizada principalmente para las bandas originadas a partir de los niveles electrónicos profundos, con energías sensiblemente inferiores a la altura de la barrera de potencial creada por cada uno de los iones de la red cristalina. Para estos niveles de energía, la función de onda de un electrón en un ión y la de su vecino prácticamente no solapan y la función de onda electrónica extendida a todo el cristal se puede hallar como una superposición de las funciones de onda individuales de cada ión:

$$\psi = \sum_n e^{ikna} \phi(x - na)$$

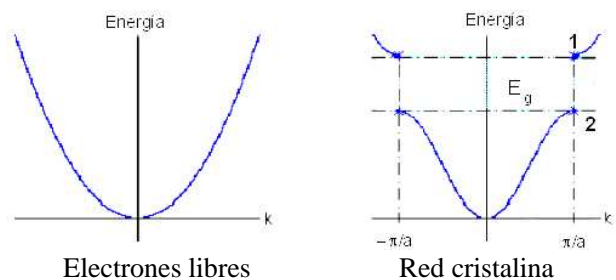
Además se puede demostrar que la relación de dispersión en este caso es de la forma:

$$E(k) = E_{at} - \alpha - 2\beta \cos(ka)$$

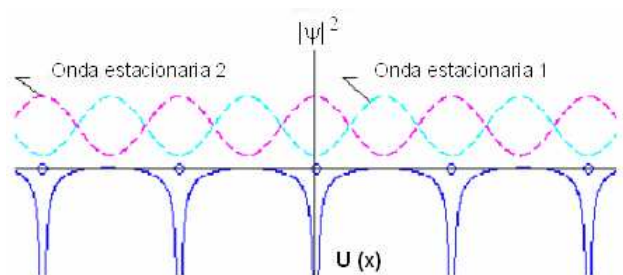
Donde  $E_{at}$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes que dependen del estado atómico  $\Phi(x-na)$ .

**CONDICIÓN DE BRAGG Y BANDAS DE ENERGÍA:** El anterior modelo sirve para explicar la aparición de bandas permitidas y prohibidas de energía por debajo de la altura de las barreras de potencial de los iones. Por encima de las barreras, si el potencial no fuera periódico, existiría un continuo de energías solución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, debido a la periodicidad de la red en un cristal, hay ciertos números de onda para los cuales aparecen dos soluciones estacionarias con energías separadas por una diferencia finita. Estos números de onda corresponden a los *límites de las zonas de Brillouin*. En ellos se verifica la relación  $k = n\pi/a$  (es decir,  $n\lambda = 2a$ ), donde  $n$  es un número entero y  $a$  es el parámetro de red. Es decir, en estas condiciones, las ondas electrónicas cumplen la condición de Bragg, produciéndose reflexiones en cada plano atómico, lo que da lugar a ondas estacionarias. En el ejemplo de la figura 2, se muestra la gráfica de la relación de dispersión para electrones libres, así como para una red unidimensional para su primera zona de Brillouin, observando la distorsión debida a la red periódica cristalina. En la figura 3 se representan la energía potencial de un electrón debida a la red cristalina,  $U(x)$ , y las dos ondas estacionarias con el número de onda del límite de la primera zona de Brillouin. Las funciones son:

- $\psi_-(k) \propto \sin(kx)$  nivel inferior de la banda de mayor energía, punto 1 en la gráfica de la relación de dispersión
- $\psi_+(k) \propto \cos(kx)$  nivel superior de la banda de menor energía, punto 2 en la gráfica de la relación de dispersión



**Figura 2.** Relaciones de dispersión para electrones libres y para un cristal.



**Figura 3.** Densidad de probabilidad de los estados electrónicos etiquetados 1 y 2 en la figura 2.

Se observa que, a pesar de poseer una misma  $k$ , ambas poseen energía diferente debido al hecho de que la probabilidad de encontrar a  $\psi_-$  en la zona de mayor energía potencial es mayor que la de encontrar a  $\psi_+$ .

La **densidad de estados electrónicos**,  $D(E)$ , se define de modo que  $D(E)dE$  es el número total de estados electrónicos

con energías comprendidas en el rango infinitesimal entre  $E$  y  $E+dE$ , dividido por el volumen total del cristal. Se puede demostrar que, *en una dimensión*, la densidad de estados es inversamente proporcional a la velocidad de grupo:

$$D(E) \quad dk/d\omega = (v_{\text{grupo}})^{-1}$$

En tres dimensiones el cálculo se complica y la expresión para la densidad de estados queda:

$$D(E) = \int_{s_n(E)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla E_n(\mathbf{k})|}$$

La distorsión de la relación de dispersión que se produce en los límites de las zonas de Brillouin (figura 2) debido a la formación de estados estacionarios en un potencial cristalino da lugar a una acumulación de los estados de energía en los bordes de las bandas: la densidad de estados es sensiblemente mayor en estas zonas que en el centro de las bandas.

### 3. CUESTIONES

**I. ESTADOS ELECTRÓNICOS EN UNA RED FINITA UNIDIMENSIONAL** - Una vez dentro del programa CUPS seleccionaremos la opción **“Electron States in a One-Dimensional Lattice”**. Aparecerá una pantalla con un menú desplegable en la parte superior de la pantalla.

1 - Seleccione el **número de pozos** igual a **uno** en el menú **“WELLS”** – **“Number of wells”**. Obtenga las autofunciones y sus autoenergías, soluciones de la ecuación de Schrödinger, para energías por debajo de las barreras de potencial ( $E < 0$  eV). Para ello, pinche **“SPECTRUM”** – **“Find eigenvalues”** y posteriormente represente las funciones de onda seleccionando **“SPECTRUM”** – **“See wavefunction”**. En esta pantalla  $n = 1$  representa el estado fundamental,  $n = 2$  el primero excitado,  $n = 3$  el segundo excitado y así sucesivamente. Anote el valor de la energía mostrado en la parte superior de la pantalla para cada  $n$ : es el autovalor de la energía correspondiente a la función. Proceda de la misma forma, obteniendo todos los estados ligados ( $E < 0$  eV) soluciones de la ecuación de Schrödinger, con un número de pozos igual a 2, 5, 8 y 12. Represente en una gráfica los niveles energéticos en función del número de pozos y comente el resultado.

2 – (a) Represente en una única figura la forma de la función de onda para los estados  $n = 1, 2$  y  $3$  de un solo pozo. En particular, discuta qué estados poseen mayor probabilidad de encontrar al electrón fuera del pozo, lo que aumenta el solapamiento de funciones de onda de electrones en átomos vecinos.

(b) Represente la autofunción correspondiente al estado fundamental ( $n = 1$ ) para redes de 3, 8 y 12 pozos. Discuta sus similitudes y diferencias con funciones de Bloch.

(c) Representar el estado de mínima energía de cada una de las tres bandas en la red de 12 pozos y discutir similitudes y diferencias con las funciones de Bloch. Describa  $u_k(x)$  en cada caso y relaciónelo con los niveles de un pozo individual.

3 – (a) Seleccione 12 pozos y represente las funciones de onda asociadas a los cuatro primeros niveles de energía. Descríbalos atendiendo en particular al número de nodos y a la longitud de onda de la envolvente que modula dichas autofunciones.

(b) Represente las autofunciones desde  $n = 1$  a  $n = 24$  y obtenga la longitud de onda asociada (observando el número de nodos) a la *onda moduladora* para cada una de ellas.

4 – Represente en una única figura la relación de dispersión  $E(k)$  utilizando los valores de energía de la *Cuestión 1* y los números de onda hallados a partir de la *Cuestión 3* para la red de 12 pozos. Observe que la distribución de autoestados dentro de las bandas no es uniforme. Represente la densidad de estados  $D(E)$  considerando:

$$D(E) \propto dk/dE \approx \Delta k_i / \Delta E_i = (k_i - k_{i-1}) / (E_i - E_{i-1})$$

### II – BANDAS DE ENERGÍA EN UNA RED INFINITA UNIDIMENSIONAL

- Para estudiar las bandas de energía en una red unidimensional infinita, seleccionaremos la opción **“Energy bands in the infinite 1-D lattice”**. El programa de simulación que vamos a utilizar para obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger utiliza lo que se denominan *unidades reducidas* para el cálculo de todas las magnitudes físicas. En concreto se emplean unidades como:

- Distancia: indicada como  $x$ , se expresa en unidades de  $a$  ( $a =$  constante de la red).
- Vector de onda:  $k$ , que se expresa en unidades de  $(\pi/a)$ .
- Energía:  $V$  o  $E$ , que se expresan en unidades de  $(\hbar^2/8ma^2)$ .

5 – Ajuste los parámetros de anchura de pozo y altura de barrera **“Well width”** =  $0.5a$ ,  $V_0 = 10$  unidades reducidas (para cambiar  $V_0$  seleccione el menú **“Change  $V_0$ ”**).

(a) observe que las bandas de baja energía son muy estrechas comparadas con las de mayor energía. Explique por qué. ¿Qué esperaríamos si  $V_0$  se aproximara a infinito?

(b) Pinchando sobre los puntos de interés de la curva  $E(k)$ , represente (observándola en la parte inferior derecha de la pantalla) cómo es la función de onda de los estados electrónicos de los dos extremos y el centro de la banda de menor energía. Represente  $|\psi|^2$ , seleccionando el menú **“PLOT WHAT”** – **“Show  $|\psi|^2$ ”**. Compare estos tres estados de la misma banda.

Repita este proceso con las funciones de onda situadas a la misma altura de la segunda y sexta bandas (el número de bandas se ajusta en el menú **“PLOT WHAT”** – **“Number of bands”**).

Discuta en qué bandas se debe aplicar la aproximación de electrón fuertemente ligado (*Tight Binding*) y en cuáles la aproximación de electrón casi libre (*Nearly Free Electron*).

# Vibraciones de la red y calor específico de los cristales

Dpto. de Física de Materiales – Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Complutense de Madrid  
Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid (Spain)

Durante esta práctica se estudiarán las características de las vibraciones de la red y cómo éstas definen el comportamiento térmico de los cristales. En particular, se estudiará la relación de dispersión  $\omega(k)$  de las diferentes ramas de fonones en cristales con diferentes simetrías y bases. A partir de ellas se obtendrán las densidades de estados  $D(\omega)$ , pudiendo observar aspectos tales como las singularidades de Van Hove. También se realizarán simulaciones de los principales modelos cuánticos propuestos para explicar la influencia de los fonones en el comportamiento del calor específico de los cristales, incidiendo en el hecho de que las principales diferencias entre ellos radican en la relación de dispersión de fonones considerada y en la densidad de estados que de ella se obtiene.

## Bibliografía:

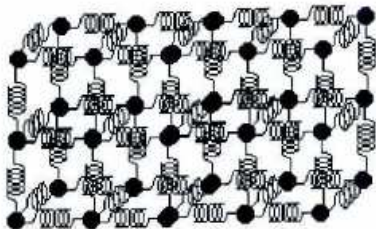
Introduction to solid state physics / Charles Kittel Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, cop. 2005  
Física. Vol.III, Fundamentos cuánticos y estadísticos / M. Alonso, E. J. Finn: Addison-Wesley, cop.1986  
Solid State Physics / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Saunders 1976.

## 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

### I. VIBRACIONES DE LA RED

Cuando los átomos se ordenan formando un cristal se colocan en la posición de mínima energía. Esto significa que cada átomo se encuentra en un mínimo del potencial creado por el resto de los átomos que constituyen el cristal.

Por otro lado sabemos que en todo sistema físico, cuando éste se desplaza ligeramente de su posición de equilibrio, su movimiento puede aproximarse al de un oscilador lineal. Por ello, podemos imaginar el cristal como un conjunto de átomos unidos todos ellos mediante muelles ideales tal y como puede observarse en la figura 1. Por tanto, clásicamente se puede ver como un sistema de osciladores acoplados que poseerá modos normales de oscilación con frecuencias características y en el cual se producirá propagación de ondas. Desde el punto de vista cuántico, estos modos normales dan lugar al concepto de fonones: los cuantos de energía vibracional. La velocidad a la cual se propagan las ondas dependerá en general de la dirección en que lo hacen y también de si la vibración se produce en esa misma dirección (*ondas longitudinales*) o perpendicular (*ondas transversales*).



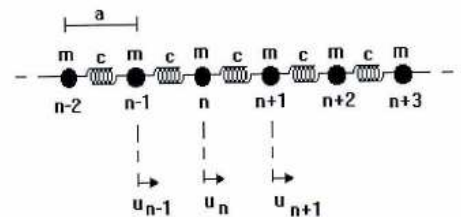
**Figura 1.** Modelo de un cristal en el que las interacciones entre átomos se sustituyen por muelles.

La comprensión del comportamiento de estas ondas, en particular la *relación de dispersión*  $\omega(k)$  entre su frecuencia y su número de onda, es esencial para poder explicar, por ejemplo, la dependencia del calor específico de los cristales respecto de la temperatura, así como algunos fenómenos ópticos y de conductividad eléctrica.

Indiquemos las características principales de la relación de dispersión en los diferentes casos que se pueden encontrar, comenzando por el más sencillo.

### Cadena Monoatómica Unidimensional

Supongamos un sistema como el que mostramos en la figura 2. Se trata de un conjunto infinito de átomos de masa  $m$  separados por una distancia  $a$  y situados a lo largo de una dirección y la constante elástica que los une es  $c$ . Supongamos una *interacción tipo oscilador armónico* entre ellos y que *la interacción afecta sólo a los primeros vecinos*. Supongamos además, sin una gran pérdida de generalidad, que *la energía potencial de un solo átomo depende de la distancia que lo separa de sus primeros vecinos y no de la posición de los átomos más alejados*. Esta última aproximación no es muy real pero funciona bastante bien para poder resolver el problema en primera aproximación. Para hacer el problema matemáticamente más sencillo, haremos también la suposición de que los átomos sólo pueden desplazarse en la dirección de la cadena, es decir que *sólo pueden vibrar longitudinalmente*.



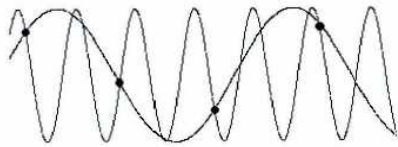
**Figura 2:** Cadena monoatómica unidimensional.

De manera bastante sencilla se demuestra que la relación de dispersión en este caso es:

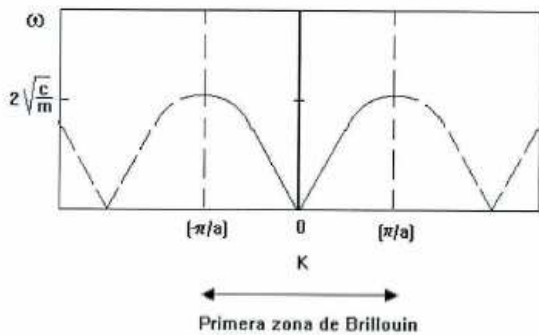
$$\omega = \sqrt{\frac{c}{m}} \left| \text{sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (1)$$

Dado un número de onda cualquiera, podemos saber la frecuencia con la que oscila. ¿Qué números de onda pueden existir en esta red? En principio, pueden tener cualquier valor. Sin embargo, puesto que los átomos están separados por la distancia finita  $a$ , sólo hay que considerar  $k$  en un rango comprendido entre 0 y un valor máximo relacionado con esa

distancia finita, ya que cualquier valor de  $k$  fuera de ese rango tendrá un equivalente dentro del mismo. En la figura 3 se explica este fenómeno: se representan dos ondas de distinto  $k$ , pero las posiciones de los átomos coinciden en ambas. Cuando observemos el cristal, solamente veremos el movimiento de los átomos y por tanto ambas ondas son equivalentes. Por ello basta con considerar la onda de mayor longitud de onda (es decir la de menor  $k$ ) ya que es la más simple. Para el caso de la cadena monoatómica unidimensional se puede demostrar que si tomamos una onda con  $k > \pi/a$ , hay otra onda más sencilla (con menor  $k$ ) que coincide con la anterior en las posiciones de los átomos. Así, sólo tenemos que considerar los valores de  $k$  en el intervalo  $-\pi/a < k < \pi/a$ . Este intervalo define la *primera zona de Brillouin*. En la figura 4 podemos ver la representación gráfica de la relación de dispersión  $\omega(k)$  para la cadena monoatómica unidimensional. Aquí comprobamos cómo fuera de la primera zona de Brillouin la relación se repite, por lo que no es necesario considerar más allá de esta zona para determinar cuáles son las frecuencias permitidas.



**Figura 3.** Ondas con distinto  $k$  (distinta  $\lambda$ ) para las cuales las posiciones de los átomos coinciden

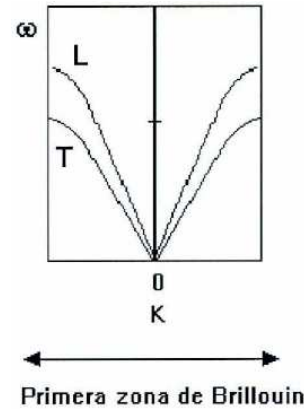


**Figura 4.** Relación de dispersión y primera zona de Brillouin para la cadena atómica unidimensional.

### Cristal Monoatómico Tridimensional

El problema de determinar las relaciones de dispersión para un cristal tridimensional, como el que se muestra en la figura 1, resulta mucho más complicado y normalmente se recurre a soluciones numéricas calculadas con ayuda de un ordenador. En este caso, las vibraciones pueden ser *longitudinales* (misma dirección que la propagación de la onda) o *transversales* (dirección perpendicular a la propagación de la onda). Por ello, en la *relación de dispersión* aparecen **tres ramas**: una *longitudinal* y dos *transversales*. Estas dos ramas transversales pueden coincidir si el sistema es muy simétrico. En ese caso se dice que *las ramas transversales tienen degeneración*. Sin embargo, cada una de las ramas posee una forma cualitativamente similar a la obtenida para la cadena monoatómica unidimensional. Un ejemplo de relación de dispersión para un cristal tridimensional cúbico puede observarse en la figura 5. Las dos ramas transversales solapan:

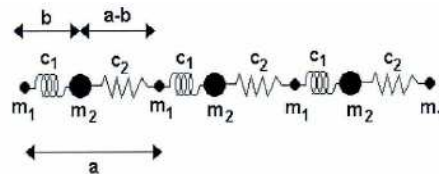
hay degeneración. En el caso de que la simetría no sea tan alta, la degeneración se rompe y la relación de dispersión cambia por completo. Además la incorporación de una base no monoatómica también reduce la simetría y modifica de modo esencial la relación de dispersión como veremos más adelante.



**Figura 5.** Relación de dispersión para un cristal cúbico simple. Aparecen la rama longitudinal (L) y las dos ramas transversales (T), que en este caso están degeneradas.

### Cadena unidimensional con base doble

Consideramos ahora una cadena diatómica en la que tenemos dos tipos de átomos distintos en la base, con masas  $m_1$  y  $m_2$ , constantes elásticas  $c_1$  y  $c_2$ , y separación entre ellos distancias  $b$  y  $a-b$ , como se muestra en la figura 6.



**Figura 6.** Modelo de cadena diatómica unidimensional con dos tipos de átomos de masas  $m_1$  y  $m_2$  respectivamente. Los átomos están unidos por muelles alternos de constantes  $c_1$  y  $c_2$ . La distancia entre dos átomos del mismo tipo es  $a$ , mientras que la distancia entre átomos de distinto tipo es  $b$  y  $a-b$  alternativamente.

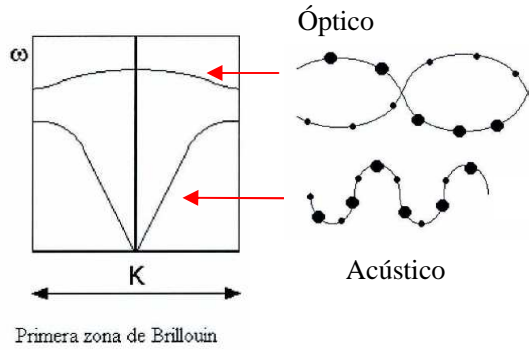
Se puede demostrar que, en estas condiciones, la relación de dispersión es:

$$\omega = +\sqrt{\frac{c_1}{m_1} + \frac{c_2}{m_2}} \pm \sqrt{\frac{(c_1 m_2 + c_2 m_1)^2}{(m_1 m_2)^2} - \frac{2c_1 c_2 (1 - \cos(ka))}{m_1 m_2}} \quad (2)$$

es decir, existen dos soluciones de  $\omega$  para cada  $k$ : la *relación de dispersión presenta dos ramas*. En la figura 7 se muestra una representación gráfica simplificada de esta relación de dispersión. Como vemos, una de estas ramas es muy similar a la obtenida en el caso de una cadena unidimensional monoatómica mientras que la otra es muy distinta. Debido al intervalo de frecuencias que comprenden, la primera de ellas recibe el nombre de *rama acústica*, mientras que la segunda recibe el nombre de *rama óptica* (ya que los modos ópticos de  $\lambda$  largas en cristales iónicos puede interactuar con radiación electromagnética y son responsables de buena parte de su comportamiento óptico). En el modo acústico, los átomos



vecinos vibran en fase, mientras que por el contrario, en el modo óptico los átomos de distinto tipo oscilan en oposición de fase (ver figura 7).



**Figura 7.** Representación gráfica de la relación de dispersión correspondiente a una cadena diatómica unidimensional. Esquema de las vibraciones correspondientes a los modos acústico y óptico.

Con carácter general una cadena unidimensional compuesta por  $p$  tipos de átomos tendremos  $p$  ramas, una acústica que pasará por el punto  $(k, \omega) = (0, 0)$  y  $p - 1$  ramas ópticas.

### Cristal tridimensional con base doble

En un cristal tridimensional con dos átomos en la base, el problema es bastante similar al anterior. Sin embargo, como ya hemos visto en el caso de un cristal monoatómico tridimensional, las ondas pueden ser longitudinales (un tipo) o transversales (dos tipos). Por ello, cada una de las ramas (la acústica y la óptica) se desdoblarán en tres componentes, una por cada dimensión. Así tendríamos tres ramas acústicas (una longitudinal y dos transversales) y tres ópticas (una longitudinal y dos transversales).

## II. DENSIDAD DE ESTADOS Y VELOCIDAD DE GRUPO

Si tenemos una onda armónica de la forma  $e^{i(kx - \omega t)}$  que se propaga a lo largo de un cristal, definiremos la *velocidad de fase* como la velocidad a la que se desplazan los puntos de igual fase. Un máximo de la onda se desplaza a la velocidad de fase, que en estas ondas viene dada por la expresión:

$$v_{fase} = \frac{\omega}{k} \quad (3)$$

Sin embargo, la velocidad a la que se propaga un "tren de ondas" (un pulso formado por ondas de distinta frecuencia) viene dada por la denominada *velocidad de grupo*, que se define como

$$v_{grupo} = \frac{d\omega}{dk} \quad (4)$$

Se puede ver que teniendo la relación de dispersión  $\omega(k)$ , la velocidad de grupo se halla derivándola: es la pendiente de esa curva.

La densidad de estados,  $D(\omega)$ , se define de modo que  $D(\omega)d\omega$  es el número total de modos normales con frecuencias comprendidas en el rango infinitesimal entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , dividido por el volumen total del cristal. Se puede demostrar que, en una dimensión, la densidad de estados es inversamente proporcional a la velocidad de grupo:

$$D(\omega) \propto dk/d\omega = (v_{grupo})^{-1} \quad (5)$$

Si tomamos la relación de dispersión de la *cadena monoatómica unidimensional* detallada más arriba, podemos ver que la densidad de estados será mínima cerca de  $k=0$  y máxima en los límites de la zona de Brillouin. De hecho, en estos puntos la pendiente de la curva, la velocidad de grupo, tiende a 0, por lo que la densidad de estados posee una singularidad. Este tipo de singularidades se denominan *singularidades de Van Hove*.

En tres dimensiones el cálculo se complica y la expresión para la densidad de estados queda:

$$D(\omega) = \sum_s \int \frac{ds}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla \omega_s(k)|} \quad (6)$$

La forma característica de la curva  $D(\omega)$  para cristales de diferentes simetrías y bases, así como su influencia en la curva de calor específico para los mismos, es precisamente uno de los objetivos de la presente práctica.

## III. CALOR ESPECÍFICO DE LOS CRISTALES

El calor específico molar de un material a temperatura  $T$  es la energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un mol de material.

La explicación del comportamiento a baja temperatura del calor específico de los sólidos fue uno de los primeros éxitos de la teoría cuántica (1907-1912). En cualquier material hay una contribución electrónica y una contribución de las vibraciones de la red (fonones) a su energía interna. La contribución electrónica se puede despreciar en primera aproximación frente a la contribución fonónica, sobre todo si estudiamos *sólidos no metálicos*.

Para calcular la dependencia con la temperatura del calor específico del cristal hay que calcular la energía asociada con cada modo de vibración.

Dos modelos son los más destacados entre los propuestos para simplificar el cálculo y obtener expresiones analíticas de la dependencia del calor específico con la temperatura: los conocidos como *modelo de Einstein* (1907) y *modelo de Debye* (1912). La diferencia entre ambos modelos radica en la relación de dispersión,  $\omega(k)$ , y las densidades de estados,  $D(\omega)$ , que consideran. A pesar del éxito que supusieron, las relaciones de dispersión supuestas en ambos modelos son bastante simples y un cálculo preciso del calor específico necesita considerar relaciones de dispersión realistas para los fonones, como las explicadas más arriba. Esto sólo puede hacerse con ayuda de cálculo computacional y es parte del desarrollo de esta práctica.

### Modelo clásico

El calor específico molar se define como la variación de la energía interna  $U$  por mol con la temperatura,  $c = dU/dT$

El modelo clásico considera el cristal como un sistema de osciladores independientes en el que, según el principio clásico de equipartición, cada uno de ellos posee una energía de  $k_B T/2$  por cada grado de libertad. Cada átomo del sistema presenta 6 grados de libertad, luego en un mol la energía interna molar vendrá dada por

$$U = 3nN_A k_B T = 3nRT \quad (7)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases y  $n$  el número de átomos por molécula. Por tanto, en este modelo:

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3nN_A k_B = 3nR \quad (8)$$

Si hacemos  $n = 1$  tenemos que  $c_v = 24,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , independiente de la temperatura (*Ley de Dulong-Petit*). A temperaturas suficientemente altas esta ley se cumple, pero por debajo de cierto valor deja de tener validez.

### Modelo de Einstein

Para explicar el comportamiento del calor específico a temperaturas inferiores a ese valor, hay que recurrir a la teoría cuántica, algo que hizo Einstein en 1907. Consideró un sistema formado por  $N$  átomos como un conjunto de  $3N$  osciladores armónicos independientes, todos con la misma frecuencia característica  $\omega_E$  (*frecuencia de Einstein*).

La energía de un oscilador armónico de frecuencia  $\omega$  es:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (9)$$

donde  $n$  es el número cuántico del oscilador. Empleando la distribución de probabilidad de Boltzmann, se puede obtener el valor esperado de la energía de un oscilador,  $\langle E \rangle$ . La energía interna molar de un sistema de  $3N$  osciladores es, simplemente,  $U = 3N\langle E \rangle$ . Por tanto el calor específico es:

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \quad (10)$$

Podemos, por comodidad, definir la variable  $\theta = \hbar\omega/k_B$ . Vemos que  $c_v$  es una función del cociente  $\theta/T$ . Fijémonos en los límites de alta y baja temperatura. A alta temperatura, tenemos que  $k_B T \gg \hbar\omega$ , y la expresión queda  $c_v \approx 3R$ , recuperándose el *comportamiento clásico*. A baja temperatura,  $k_B T \ll \hbar\omega$ , el comportamiento es

$$c_v \simeq 3R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (11)$$

lo que representa un rápido decaimiento exponencial de  $c_v$  al disminuir la temperatura.

Se puede ver que la densidad de estados en este modelo es una delta de Dirac  $D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$ . Se puede demostrar que el parámetro definido como  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$  y conocido como *temperatura de Einstein* corresponde aproximadamente a la temperatura por debajo de la cual no funciona el modelo clásico y hay que tener en cuenta la estadística cuántica.

### Modelo de Debye

Aunque el modelo de Einstein dio una explicación cualitativa del descenso del calor específico a baja temperatura, medidas experimentales muy precisas revelaron que a baja temperatura el calor específico es proporcional a  $T^3$ , en vez de seguir una variación exponencial. El problema viene de la suposición de que todos los osciladores armónicos son independientes, con una única frecuencia de oscilación. En un sólido real, estos osciladores están fuertemente acoplados y el espectro de frecuencias de vibración es continuo, como ya se ha explicado más arriba.

Debemos tener en cuenta que la energía total del sistema comprende una suma sobre  $3N$  osciladores caracterizados por un conjunto discreto de valores permitidos del vector de onda  $\mathbf{k}$ , con frecuencias  $\omega(\mathbf{k})$ . De ahí, se deduce que:

$$c_v = \sum_{\mathbf{k}} k_B \left( \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega(\mathbf{k})/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega(\mathbf{k})/k_B T) - 1]^2} \quad (12)$$

que podemos aproximar a una integral

$$c_v = \int_0^\infty k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} D(\omega) d\omega \quad (13)$$

siendo  $D(\omega)$  la densidad de estados que, como ya hemos visto, en general es una función bastante complicada. En el modelo de Debye se obtiene suponiendo una velocidad de fase independiente de  $\mathbf{k}$ , pero diferente si la vibración es longitudinal o si es transversal ( $\omega = c_l k$  ó  $\omega = c_t k$ ). Ello implica suponer materiales *isótropos* y no tiene en cuenta si poseen base *simple* o *múltiple* (este modelo no considera las ramas ópticas de fonones). Bajo estas suposiciones,  $D(\omega)$  es:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right); \quad c_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad c_t = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (14)$$

donde  $c_l$  y  $c_t$  son, respectivamente, las velocidades longitudinal y transversal de propagación del sonido,  $K$  el módulo de compresibilidad,  $G$  el módulo de cizalla y  $\rho$  la densidad del cristal.

Desde un punto de vista físico, la integral puede acortarse en su límite superior por estar  $k$  acotado. La frecuencia de corte es llamada *frecuencia de Debye*  $\omega_D$  y a partir de ella se define la **Temperatura de Debye** como  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ . De ahí, la integral (2) queda:

$$c_v = 9nR \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (15)$$

donde  $n$  es el número de átomos por molécula. Se puede ver que  $c_v$  **depende del cociente  $\theta_D/T$** , es decir, en este modelo las curvas de calor específico son idénticas para todos los materiales si se normalizan las temperaturas a  $\theta_D$ . La *temperatura de Debye* está relacionada con los parámetros microscópicos del material:

$$\theta_D^3 = \frac{18nN_A \pi^2 \hbar^3}{k_B^3 V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)} \quad (16)$$

siendo  $V/N_A$  el volumen molar. Como se aprecia en esta ecuación,  $\theta_D$  está relacionado con las constantes elásticas del material. La temperatura de Debye es una medida de la temperatura por encima de la cual todos los modos de vibración comienzan a excitarse y por debajo de la cual se van *"congelando"*. La temperatura de Debye juega el mismo papel en la teoría de vibraciones de la red que la temperatura de Fermi en la teoría de electrones en un metal: ambas indican la temperatura que separa la zona de *"bajas temperaturas"* donde debe hacerse uso de la estadística cuántica de la de *"altas temperaturas"* donde la mecánica estadística clásica es válida. En el caso de los fonones, la temperatura de Debye es aquella para la cual prácticamente todos los modos normales se han activado y, por tanto, contribuyen al calor específico del sólido.

Es fácil ver el comportamiento de esta expresión tanto a *altas temperaturas*, donde nuevamente  $c_v = 3nR$ , como a *bajas temperaturas*, donde

$$c_v \simeq \frac{12}{5} nR \pi^4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (17)$$

Por tanto, a bajas temperaturas cumple la conocida ley  $T^3$  de Debye, en buen acuerdo con los resultados experimentales. El modelo de Debye funciona mejor a bajas temperaturas, puesto que en este límite sólo están excitados los fonones de baja frecuencia. Precisamente una teoría elástica en aproximación del continuo es válida para longitudes de onda grandes, cuando el carácter atómico discreto del sólido es menos importante.

### Modelo de densidad de estados realista

En ciertos cristales, el modelo de Debye puede llegar a presentar diferencias significativas con los datos experimentales, sobre todo a alta temperatura y en materiales con base doble. Estos fallos se deben a que la densidad de estados utilizada puede ser sustancialmente diferente del realista. Esta densidad de estados es la obtenida directamente a partir de la expresión (1) y tiene en cuenta las características específicas del cristal (simetría, base, etc.). Como  $c_v$  es una función del cociente  $\theta_D/T$ , si permitimos que  $\theta_D$  varíe con la temperatura, se puede seguir utilizando la integral (3) de Debye pero teniendo en cuenta que:

$$c_v(T) = f\left(\frac{\theta_D(T)}{T}\right) \quad (18)$$

La variación con la temperatura de la variable *temperatura de Debye* es más sensible que el propio valor de calor específico a los detalles del modelo. Por ello, es frecuente presentar los datos experimentales de calor específico en la forma  $\theta_D(T)$ .

El comportamiento de este modelo a altas y bajas temperaturas es similar al de Debye. A bajas temperaturas la integral de la expresión (3) es prácticamente constante por lo que la expresión (4) se cumple, pero *teniendo en cuenta que  $\theta_D(T)$  no es una constante, como en el modelo de Debye.*

## 3. CUESTIONES

**I. VIBRACIONES DE LA RED CRISTALINA** – Una vez dentro del programa CUPS seleccionaremos la opción *“Phonon dispersion curves and the density of states”*. Aparecerá una pantalla con un menú desplegable en la parte superior de la pantalla.

1 – Seleccione en el menú *“STRUCTURE”* dos redes con base simple, por ejemplo CS y BCC, y estudie el comportamiento de la relación de dispersión en cada una de las direcciones cristalográficas mostradas. Observe si hay degeneración. Represente a continuación la relación de dispersión de una red con base doble, por ejemplo el CsCl. Discuta las diferencias y similitudes con el caso de base simple.

2 – Represente  $\omega(k)$  para un cristal de base doble como el CsCl y discuta qué ocurre cuando la relación de masas es igual

a 1. ¿A qué tipo de estructura de base simple se asemeja? (ver *“PLOT WHAT”* – *“Crystal structures”*) ¿Las relaciones de dispersión son iguales?

3 – Estudie la relación entre densidad de estados y relación de dispersión para las estructuras BCC y diamante. Para ello, seleccione el menú *“PLOT WHAT”* – *“Density of states”* para observar la densidad de estados total a partir de las densidades de estados de cada rama. Después abra *“PLOT WHAT”* – *“Combined display”* para observar la relación entre  $\omega(k)$  y  $D(\omega)$ . Indique en cada caso todos los puntos críticos de Van Hove que aparecen en la relación de dispersión y en la densidad de estados.

**II. CALOR ESPECÍFICO** - Una vez dentro del programa CUPS seleccionaremos la opción *“Lattice specific heat of solids”*.

4 – La curva del calor específico en el modelo de Debye es la misma para todos los materiales salvo por un factor de escala (la temperatura de Debye,  $\theta_D$ ). Una forma de comprobarlo es obteniendo las temperaturas a las cuales el calor específico de varios cristales vale una cierta cantidad, por ejemplo 0.5 ( $/3R$ ). El cociente entre la temperatura,  $T_{1/2}$ , a la cual posee este valor de  $c_v$ , y la  $\theta_D$  del mismo tiene que ser el mismo para todos ellos. Verifique este hecho determinando ese cociente para cuatro sustancias diferentes: Ar, Ag, CsCl y diamante. Para ello, seleccione el menú *“MODEL”* – *“Debye”* y después en el menú *“SUBSTANCE”* la sustancia. En el caso del CsCl realizar la simulación para dos cocientes de masas *“mass ratio”* 2 y 10. Para determinar  $T_{1/2}$  utilice la opción *“Zoom”* que aparece en la parte inferior de la pantalla: haga un *zoom* de la curva hasta  $c_v=0.5$  (**3R**).

Compruebe si ocurre lo mismo para el modelo de *Einstein* y para el *realista*. Relacione los resultados con la densidad de estados considerada en cada uno de los modelos. <sup>ii</sup>

5 – Escoja un cristal monoatómico, por ejemplo la Ag, y represente  $c_v$  con el modelo realista. A continuación represente  $\theta_D(T)$  seleccionando el menú *“PLOT OPTIONS”* – *“Plot Debye Temperature”* pinchando también, en este mismo menú, *“Display density of states”* para mostrar las curvas de densidad de estados de los modelos de Debye y realista. Se puede observar que a baja temperatura el valor fluctúa, pero a alta temperatura esta variable tiende a un valor constante. ¿Este valor es mayor o menor que el valor de  $\theta_D$  dado por el modelo de Debye (línea gris horizontal)? Relacione este resultado con las curvas de densidad de estados de ambos modelos.

Proceda de la misma manera para el caso del diamante con Force Ratio 0.50. Explique en este caso cuántas ramas presenta la densidad de estados del diamante y cuáles de ellas pueden ser descritas adecuadamente con el modelo de Debye.

<sup>i</sup> Con ayuda de las ecuaciones (1) y (2) compare teóricamente la relación de dispersión de dos cristales unidimensionales, el primero con base simple y el segundo con base doble pero fijando la relación de masas a 1 y extrapole las conclusiones al caso considerado en la cuestión 2).

<sup>ii</sup> Téngase en cuenta que en el programa del laboratorio  $\theta_E$  se considera proporcional a  $\theta_D$  aunque este no sea el caso en estructuras cristalinas en general.

## CICLO DE HISTÉRESIS DE MATERIALES FERROMAGNÉTICOS

### INTRODUCCIÓN

Es un hecho experimental que, al aplicar un campo magnético sobre un material, éste se perturba. Se dice que **el material se imana**. Si no existen interacciones magnéticas entre los momentos atómicos individuales, en ausencia de campo aplicado dichos momentos se encontrarán desordenados a temperaturas distintas de 0 K. En estas condiciones, el momento magnético total, promedio de los momentos individuales, será siempre nulo. Sin embargo, debido a la presencia de interacciones entre los momentos individuales (**interacción de canje**), algunos materiales presentan orden magnético a largo alcance por debajo de una cierta temperatura crítica. Si la naturaleza de la interacción es tal que los momentos individuales ordenados se suman unos a otros para dar lugar a un momento macroscópico no nulo, incluso en ausencia de campo magnético aplicado, se dice que el material es **ferromagnético**. A la densidad de momento magnético en ausencia de campo aplicado se le llama **imanación espontánea** y a la temperatura por encima de la cual la agitación térmica destruye el ordenamiento magnético se conoce como **temperatura de Curie** (consultar por ejemplo referencia 1).

A pesar de la existencia de una imanación espontánea *local*, un bloque de una sustancia ferromagnética se encuentra normalmente en un estado desimanado. La razón de esto es que el interior del bloque se divide en dominios magnéticos, cada uno de ellos imanados espontáneamente a lo largo de direcciones diferentes. De esta manera, la imanación total puede ser nula, de forma que se minimiza la energía magnetostática del sistema. Cuando se aplica un campo externo, la imanación macroscópica del bloque del material cambia, tal y como muestra la figura 1. Finalmente, cuando se aplica un campo lo suficientemente intenso, alcanza la **imanación de saturación**  $M_s$ , que es igual a la imanación espontánea.

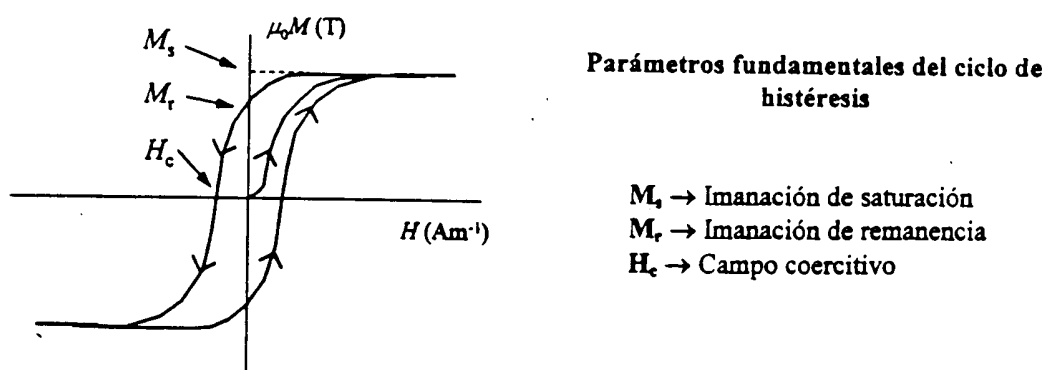


Figura 1. Representación esquemática del ciclo de histéresis de un material ferromagnético

Si en este punto se reduce el campo aplicado, la imanación macroscópica se reduce, pero en general no regresa por el camino original. Este comportamiento irreversible de la imanación se denomina **histéresis**. Supongamos que después de alcanzar el estado de saturación, se disminuye el campo aplicado hasta cero. La imanación disminuye pero no alcanza un valor nulo cuando  $H=0$ . La muestra queda con una imanación  $M_r$ , denominada **imanación remanente**. Si se aumenta el valor del campo magnético en sentido negativo, la imanación sigue disminuyendo hasta que se anula. El valor de campo necesario para anular la imanación es el **campo coercitivo intrínseco**,  $H_c$ . Si se sigue aumentando el campo en sentido negativo, se alcanza el estado de saturación en sentido contrario al inicial. Realizando la variación de  $H$  en sentido inverso se obtiene el llamado **ciclo de histéresis** del material. El área encerrada por el ciclo es la energía disipada por el material en forma de calor en el proceso cíclico de imanación al que se le ha sometido.

El ciclo de histéresis no es la única forma de caracterizar el proceso de imanación de un material ferromagnético. Si se parte de un estado desimanado y se va aplicando campo magnético al tiempo que se registra el valor de la imanación, se obtiene **la curva de primera saturación**. En esta curva, la derivada de la imanación respecto al campo es la susceptibilidad magnética (para distintas definiciones de susceptibilidad consultar por ejemplo referencia 2).

Otra forma de caracterizar un material ferromagnético es, partiendo de un estado desimánado, realizar ciclos de histéresis con amplitudes crecientes. La representación del valor máximo de imanación frente al campo máximo de cada ciclo constituye la llamada **curva de conmutación**. Bajo ciertas circunstancias, especialmente a bajas frecuencias, suele coincidir con la curva de primera saturación.

Los elementos ferromagnéticos más comunes son el hierro, el cobalto, el níquel y sus aleaciones. La imanación de saturación de estos materiales toma generalmente valores alrededor de 1 T; el valor más alto de imanación de saturación a temperatura ambiente lo tiene una aleación de FeCo y es de 2.5 T aproximadamente. Sin embargo, se encuentran valores de campo coercitivo a lo largo de ocho órdenes de magnitud (desde  $10^{-7}$  hasta 5 T a temperatura ambiente en unidades  $\mu_0 H$ ). Esta propiedad no sólo depende de la composición del material sino también de su estructura, los tratamientos a los que ha sido sometido el espécimen, etc.

Generalmente, el valor del campo coercitivo condiciona el rango de aplicaciones tecnológicas del material. De esta forma se establece la siguiente clasificación de los materiales ferromagnéticos.

**Materiales magnéticos blandos** (bajo campo coercitivo,  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  T)

- *Aplicaciones como multiplicadores de flujo*  
(núcleos de máquinas eléctricas y transformadores: FeSi, amorfos ferromagnéticos)
- *Aplicaciones como transductores de otras propiedades*  
(núcleos de sensores y actuadores : FeNi)

**Materiales magnéticos duros** (alto campo coercitivo,  $10^{-1}$ -10 T)

- *Aplicaciones en almacenamiento de energía*  
(imanes permanentes: NdFeB, SmCo, imanes AlNiCo)
- *Aplicaciones en almacenamiento de información*  
(medios de grabación magnética: CoCrPt, óxidos)

## OBTENCIÓN DE CURVAS DE IMANACIÓN

El método que se va a utilizar para la medida del ciclo de histéresis de los materiales propuestos se basa en la medida del voltaje incluido en un circuito al variar temporalmente la imanación de un material. Supongamos que tenemos una muestra de material ferromagnético sobre la que se realiza un arrollamiento de  $N$  espiras. Mediante la aplicación de un campo magnético externo variable con el tiempo se hace variar la imanación de la muestra. El flujo magnético que atraviesa el arrollamiento viene dado por:

$$\Phi = NSB(t) \quad [1]$$

donde  $S$  es la sección transversal de la muestra. Puesto que el campo indicado varía con el tiempo, también lo hace la imanación de la muestra, de tal forma que en el flujo  $\Phi$  dentro del circuito también varía temporalmente. Así, en virtud de la ley de inducción electromagnética de Faraday, se induce un voltaje en el circuito secundario  $V_s$  que será proporcional a la derivada temporal del flujo magnético.

$$V_s = - \frac{d\text{flujo}}{dt} = -NS \frac{dB}{dt} \quad [2]$$

La integral de ese voltaje inducido será proporcional a la inducción magnética y a la sección transversal de la muestra.

$$\int V_s dt \propto SB \quad [3]$$

## DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

EQUIPO:

Bobinados secundarios

Solenoides para aplicación de campo magnético

Generador de funciones

Amplificador  
Resistencia  
Integrador  
Osciloscopio  
Ordenador con tarjeta de adquisición de datos

ESQUEMA:

Un esquema de una realización práctica del método descrito se muestra en la figura 2:

**Circuito primario:**

El campo magnético se aplica mediante un solenoide alimentado por un generador de funciones y un amplificador. El campo producido por el solenoide será proporcional a la intensidad que circula por el mismo. La intensidad se mide a través de la caída de potencial en una resistencia de valor conocido conectada en serie con este circuito primario.

**Circuito secundario:**

Consta fundamentalmente de una pequeña bobina en la que se introduce la muestra. La inducción magnética viene dada, en el sistema internacional, por la expresión siguiente:

$$B = \mu_0(H + M) \quad [4]$$

Por lo tanto, según la expresión [1], el flujo de  $B$  en el interior de la bobina secundaria tendrá dos contribuciones:

La debida a la imanación de la muestra:  $\Phi_m = S_{\text{muestra}} \times \mu_0 M$

La debida al campo aplicado:  $\Phi_n = S_{\text{bobina}} \times \mu_0 H$

Para la medida de curvas de imanación sólo estamos interesados en la contribución de  $\Phi_m$ . Con el fin de eliminar  $\Phi_n$ , se conecta en el circuito secundario una segunda bobina en serie y oposición con la medida. En esta segunda bobina (llamada de compensación) no se introduce la muestra y está diseñada de tal forma que recoge un flujo  $\Phi_n$ . De esta forma, el voltaje inducido en el circuito secundario será proporcional a la imanación de la muestra.



La integración temporal de la señal recogida por el circuito secundario se realiza electrónicamente mediante un dispositivo integrador. La representación en abcisas de la caída de potencial en la resistencia del primario (proporcional al campo magnético aplicado) y en ordenadas del voltaje de salida del integrador (proporcional a la imanación), nos da el ciclo de histéresis del material.

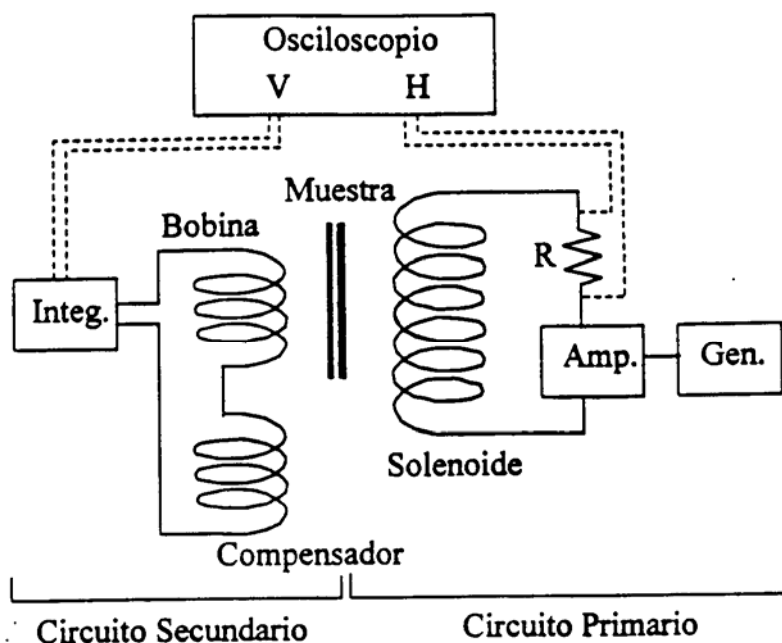


Figura 2. Esquema del sistema de medida ciclos de histéresis.

## PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

### Antes de medir.

Tanto el circuito primario como el secundario se encuentran inicialmente instalados. Sin embargo, es conveniente antes del comienzo de las medidas repasar la instalación, así como identificar cada uno de los elementos del montaje.

### Inserción de la muestra.

Para la inserción de la muestra en la bobina de medida se retira el soporte del interior del solenoide. A fin de obtener una buena compensación durante la medida, el soporte con la bobina debe estar perfectamente enrasado con el borde del solenoide.

### Encendido y apagado de los equipos.

Antes de encender los diferentes equipos, comprobar que el volumen del amplificador está a cero. Al terminar de medir, bajar el volumen del amplificador a cero, apagarlo y apagar después el generador de señales.

### **Generador de señales.**

La frecuencia de oscilación debe permanecer en el valor mínimo y el modo seleccionado debe ser el de oscilación sinusoidal. La amplitud no debe sobrepasar el nivel indicado sobre el aparato.

### **Amplificador.**

La amplitud del campo aplicado se regula con el volumen del amplificador. La amplitud no debe sobrepasar el nivel indicado sobre el aparato.

### **Integrador.**

Este equipo necesita unos minutos para alcanzar su rendimiento óptimo. El único control sobre el que se debe actuar es sobre el de deriva, con el fin de centrar la señal de imanación.

### **Visualización en el osciloscopio.**

- Dada la baja frecuencia de la señal utilizada, es conveniente utilizar el osciloscopio en modo digital (para cambiar de modo pulsar durante un segundo el botón STOR.ON).
- Comprobar que ninguno de los dos canales está en posición AC ó GD (en pantalla debe aparecer el símbolo = al lado de la escala de cada canal).
- Para componer las señales de los dos canales, mantener pulsado DUAL durante un segundo.
- Ajustar la base de tiempos a fin de obtener una traza completa del ciclo.

### **Adquisición de datos en el ordenador.**

Una vez obtenido una traza satisfactoria del ciclo en el osciloscopio, se procede a su grabado en el ordenador.

El programa de adquisición se llama **MEDIR.EXE** y se ha de ejecutar desde el directorio **C:\DAS800\STD\**.

En primer lugar el programa pregunta si estamos realizando una medida de calibración:

Si estamos calibrando, debemos introducir la sección transversal y la imanación de saturación de la muestra de calibración.

Si se trata de una medida normal, sólo será necesario introducir el dato de la sección de la muestra.

Si se desean grabar los datos, se debe hacer con un nombre sin extensión. El fichero se salvará en el directorio **C:\DATOS\** con extensión **.DAT**. El formato del mismo es de dos columnas, en la primera de las cuales se archiva el campo magnético en  $\text{Am}^{-1}$  y en la segunda la imanación en Tesla.

### **MEDIDAS A REALIZAR**

En primer lugar se ha de **calibrar el sistema**. Para ello se utiliza la **muestra de hierro**, cuya imanación de saturación a temperatura ambiente es aproximadamente  $\mu_0 M_s = 2.1 \text{ T}$ . Una vez calibrado el sistema, se medirá el ciclo de histéresis y la curva de conmutación de cada uno de los materiales que se proporcionan.

**Ciclo de histéresis.** La medida del ciclo de histéresis se realiza aplicando el campo máximo accesible. De los datos de esta medida se obtendrán los valores de la imanación de saturación, la imanación remanente y el campo coercitivo del material. La forma del ciclo de histéresis es consecuencia del tipo de proceso de imanación que se está produciendo en el material (un exhaustivo análisis de diferentes modos de imanación puede encontrarse en la parte 4 de la referencia 3).

**Curva de conmutación.** Una vez medido el ciclo de histéresis del material se reduce lentamente el campo aplicado (disminuyendo el volumen en el amplificador), con el fin de desimanar la muestra.

A partir del estado desimanado, se van midiendo ciclos aumentando progresivamente la amplitud del campo aplicado hasta el campo máximo accesible (aumentamos el volumen, visualizamos el ciclo en el osciloscopio, adquirimos los datos con el ordenador y repetimos con un nivel de volumen superior).

Una vez medidos ciclos a lo largo de todo el rango de campo accesible, se representarán los valores máximos de imanación de cada ciclo en función de los campos máximos correspondientes; ésta es la curva de conmutación.

Realizar la derivada numérica de la curva de conmutación para obtener la *curva de susceptibilidad*  $\chi = dM/dH$  en función del campo. Determinar el valor a campo nulo

(susceptibilidad inicial de la curva de imanación) y el valor máximo (susceptibilidad máxima de la curva de conmutación).

Representar la curva de susceptibilidad en función de la imanación. La extrapolación de la curva de susceptibilidad hasta el corte con el eje de abscisas permitiría obtener una mejor aproximación a la imanación de saturación (Figura 3)

Nota: Expresar en unidades apropiadas la imanación y el campo magnético antes de calcular la curva de susceptibilidad.

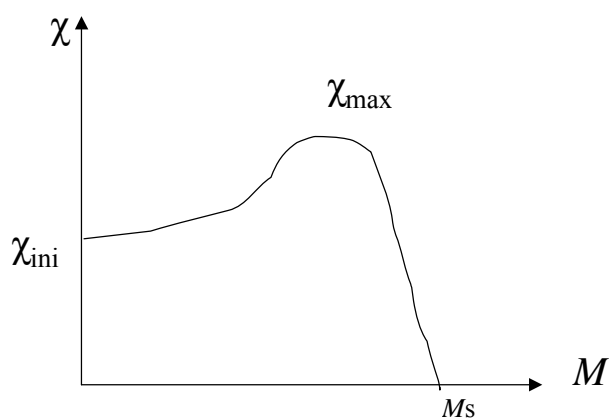


Figura 3. Curva de susceptibilidad frente a imanación

### UNIDADES

En el sistema internacional, la inducción magnética  $B$  se expresa en Tesla (T) y el campo magnético  $H$  y la imanación  $M$  en  $\text{Am}^{-1}$ . La relación constitutiva se expresa como  $B = \mu_0(H + M)$ . Sin embargo, es muy común hablar de imanación y campo magnético en Tesla, en cuyo caso formalmente se están expresando los valores  $\mu_0 M$  y  $\mu_0 H$ , respectivamente. La susceptibilidad magnética se expresa en unidades.

### REFERENCIAS

- [1] Introduction to Solid State Physics, Ch. Kittel, John Wiley & Sons. Inc (1986).
- [2] Laboratorio de electricidad y magnetismo, F. Nuñez Ed. Urmo (1972).
- [3] Physics of Magnetism, S. Chikazumi y S. H. Charap, John Wiley & Sons. Inc (1964).