

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS



## ESTADOS ELECTRONICOS DE IMPUREZA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
F I S I C O  
P R E S E N T A:

ROBERTO TITO HERNANDEZ LOPEZ

ENERO 1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

INTRODUCCION	pgs.
CAPITULO I	
1.- Modelos	1
2.- Modelos idealizados	2
3.- Métodos aproximados en modelos idealizados	6
4.- Modelos reales	9
CAPITULO II	
1.- La aproximación de Amarre Fuerte	11
2.- El método de la Matriz de Dispersión	18
3.- Los estados de impureza y la Matriz de Dispersión	25
CAPITULO III	
1.- El cristal finito en el nuevo método	30
2.- El cristal monoatómico infinito con impureza sustitucional en el origen	35
CAPITULO IV	
1.- El caso mas simple para la impureza sustitucional	51
2.- El caso intermedio de la impureza sustitucional	56
3.- El caso general para la impureza sustitucional	60
CONCLUSIONES	
BIBLIOGRAFIA	

## INTRODUCCION

Definiremos a un sólido como una colección grande (del orden del número de Avogadro) de átomos, los cuales se confinan atrayendose uno a otro en un volumen definido del espacio. Nos restringiremos a los sólidos que tienen sus átomos acomodados de forma regular exhibiendo simetría traslacional o sea a los sólidos cristalinos.

Según las fuerzas que confinan a los átomos o fuerzas de amarre a los sólidos cristalinos se les puede clasificar como; cristales moleculares, cristales iónicos, metales y cristales de valencia.

Reconoceremos de ahora en adelante a los sólidos cristalinos simplemente como cristales.

Ningún cristal real tiene una estructura periódica perfecta y debido a la complejidad de estos no ha sido posible abarcar en un modelo todas sus características, por lo que se trabaja con modelos aproximados. Estos se pueden dividir en modelos ideales y modelos "reales", en los primeros se supone que el cristal posee una estructura periódica infinita y en los otros se toman en cuenta las pérdidas de ésta estructura en algunas regiones debidas a superficies o defectos.

Entre los primeros trabajos sobre modelos cristalinos cabe destacar por su importancia, los realizados por Bloch en 1928 (ref. 1) y por Kronig y Penney en 1931 (ref. 2). El trabajo de Bloch se refiere a la naturaleza de las funciones características en cristales infinitos, proponiendo por vez primera usar el método de Combinación de Orbitales Atómicos (C.L.O.A.) como función de ondas en cristales. El trabajo de Kronig y Penney se centra en el estudio de un cristal perfecto (sin superficie ni defectos), encontrando la estructura de bandas que caracteriza los espectros de energía cristalinos.

Desde entonces se han estudiado a los cristales con diferentes métodos y aproximaciones. Correspondió a Tamm (ref. 3) encontrar que los espectros de energía cristalinos se modifican si se introduce una superficie en la estructura periódica infinita, ya que aparecen energías en las bandas prohibidas y los estados correspondientes se localizan. A estos estados localizados se les conoce como estados de Tamm.

Posteriormente en 1939 Goodwin (ref. 4) a través de emplear el método C.L.O.A., estudia el cristal finito (dos superficies) encontrando los estados localizados correspondientes así como sus condiciones de existencia.

En 1940 Seitz (ref. 5) en un modelo de cristal infinito -- introduce un defecto; representado por una discontinuidad. Este modelo sirvió como antecedente para que en 1949 Saxon y Hutner (ref.6) usando la aproximación de electrón casi libre y el método de la matriz de dispersión estudiaran el efecto de introducir un átomo extraño o impureza dentro de un arreglo -- periódico infinito, reportando la existencia de los llamados estados localizados de impureza.

Tiempo despues Koster y Slater (ref. 7) tratan el problema de la impureza usando las funciones de Wannier y bajo la aproximación amarre fuerte. En este trabajo despues de una -- discusión cualitativa sobre la solución propuesta, encuentran las condiciones bajo las cuales se obtienen estados localizados de impureza y postulan que en modelos unidimensionales no se obtendrán estados localizados resonantes. En 1965 Davison y Amos (ref. 8) tratan el problema de la impureza en modelos de tres dimensiones bajo la aproximación amarre fuerte, introduciendo en la función de ondas correspondiente la parte de spin electrónica, remitiendo sus resultados a los obtenidos por -- Koster y Slater.

En 1979 L. Andrade y S. Orozco (ref. 9) retoman el problema de la impureza en el arreglo periódico infinito y lo resuelven a través del método de la función de Green dentro de la aproximación amarre fuerte, obteniendo los mismos resultados - que Saxon y Hutner reportan en aproximación electrón casi libre.

En el presente trabajo volvemos a atacar el problema de la impureza dentro de la aproximación amarre fuerte, para ello -- proponemos un nuevo método de solución del cual obtenemos nuevos resultados.

Algunas de las aproximaciones y métodos que se han implementado para el estudio de modelos cristalinos derivan en resolver ecuaciones de diferencias. Las ecuaciones de diferencias son el resultado de transformar la ecuación de Schrödinger en el tratamiento mecánico-cuántico del efecto que produce el movimiento electrónico en la red cristalina ó transformar las ecuaciones de movimiento de los centros atómicos en un tratamiento mecánico-clásico. En general todas las soluciones que se han obtenido para resolver las ecuaciones de diferencias en este campo no han seguido un método concreto (refs. 4, 16 y -- muchas otras) y en muchos casos no se completa el análisis de las soluciones (refs. 7, 8 y otros). Por tal motivo este trabajo propone un método de solución y analiza de manera completa el problema de la impureza en la cadena infinita. El método -- consiste en resolver la ecuación de diferencias por la técnica de la matriz de dispersión. Como una prueba de la aplicabilidad del método se resuelve el problema del cristal finito.

Con el fin de fundamentar y clarificar el trabajo, este se ha dividido en cuatro capítulos y un apartado final que corresponde a las conclusiones.

En el capítulo I, se apuntan de forma mas amplia la diferencias entre los cristales ideales y los cristales reales.

Ademas, se introducen las aproximaciones básicas en el tratamiento de los distintos modelos cristalinos y se hace un resumen de los diversos métodos que se han desarrollado para resolverlos.

El capítulo II, se dedica en sus primeras dos partes a -- desarrollar y justificar: la aproximación amarre fuerte y el método de la matriz de dispersión. En la tercera y última parte de éste capítulo, se plantea la obtención de los estados localizados de impureza en una cadena unidimensional infinita -- bajo la aproximación electrón casi libre y usando la técnica de la matriz de dispersión. Esto último tiene como motivación principal el justificar la aparición de estados localizados en la técnica de la matriz de dispersión y sirve como antecedente directo al trabajo central de esta tesis.

En el capítulo III, se resuelven: el problema del cristal de dimensión uno y finito, así como el de la impureza sustitucional en el origen de una cadena unidimensional monoatómica infinita, los dos bajo la aproximación amarre fuerte y con el --nuevo método de solución. Para el cristal finito solo se llega a la relación de dispersión para la energía, comparandola -- con las obtenidas por otros métodos. En el problema de la impureza, se obtienen las energías y las funciones de onda de los -- estados localizados.

En el capítulo IV, se hace un analisis de los resultados -- obtenidos para el problema de la impureza sustitucional, partiendo de lo particular para llegar a lo general.

Posteriormente se enuncian las conclusiones al trabajo, éstas -- incluyen; las deficiencias y los aciertos del método empleado. En esta parte se comparan los resultados obtenidos para la impureza sustitucional con los de otros trabajos.

## C A P I T U L O I

## 1.- Modelos.

Los modelos que se han propuesto para estudiar cristales se alejan de la realidad, ya que estos deberían de incluir todas las características de los cristales reales. En general un cristal real es de tamaño finito, por lo tanto tiene superficies, muchas regiones del cristal (incluyendo las superficies) no -- presentan un arreglo perfectamente ordenado, todos los cristales son defectuosos ya que tienen impurezas, varios grados de desorden y tal vez no son estequiométricos. Resulta entonces -- muy difícil tener modelos que contengan todas las caracterís-- ticas de los cristales reales.

La imposibilidad de tener modelos que representen a los -- cristales reales, ha llevado a desarrollar y estudiar modelos aproximados.

Los primeros modelos que se desarrollaron son los llamados modelos ideales. Estos modelos están formados de celdas arre-- gladas de manera ordenada, unidimensionalmente y en número infinito, en este tipo de modelos se supone que los cristales -- poseen una estructura periódica.

Cuando a los modelos ideales se les introduce una o mas -- características de los cristales reales, por ejemplo; modelos de cristales finitos (lo que simula las superficies), átomos -- diferentes dentro de las redes periódicas (o sea imperfecciones), átomos distintos en el principio de redes semi-infinitas (simulando adsorción química), etc., constituirán lo que llamaremos modelos "reales".

Los modelos idealizados son de gran importancia ya que de estos se obtiene la información del cuerpo del cristal, como -- es la estructura de bandas, información básica de la dinámica cristalina. Además los métodos usados por estos se generalizan

y pueden ser aplicables a modelos "reales".

## 2.- Modelos Idealizados.

Los posibles modelos que usemos para describir cristales dentro del marco de la Mecánica Cuántica consideran como problema fundamental el de resolver la ecuación de Schrödinger de muchas partículas,

$$H_c \psi = i \hbar \partial \psi / \partial t \quad \dots(I-1)$$

en la que  $H_c$  es el hamiltoniano del cristal, el cual incluye todas las posibles interacciones entre las partículas de que está constituido el cristal (es decir núcleos y electrones) y donde  $\psi$  es la función de ondas de todas las coordenadas nucleares y electrónicas así como del tiempo. El problema que se presenta es por demás difícil, para resolverlo se requieren de un cierto número de aproximaciones.

Entre las aproximaciones mas importantes se encuentra la llamada aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer (ref. 10) Esta aproximación nos dice que es posible tratar en forma separada los movimientos electrónicos de los movimientos nucleares y se basa en el hecho de que los núcleos se mueven tan lentamente con respecto a los electrones que podemos considerarlos en reposo cuando estudiemos la dinámica electrónica. El movimiento nuclear, se puede visualizar como el de osciladores armónicos acoplados y da lugar a las vibraciones de red o fonones, estos se pueden estudiar desde el marco de la Mecánica Clásica. En este trabajo consideraremos solamente la dinámica electrónica.

Considerando a los electrones dentro del esquema de Hartree-Fock (refs. 10 y 11), es decir suponiendo que los electrones se comportan como partículas independientes moviéndose ba-

jo la influencia del potencial nuclear estático y el campo - promedio de los otros electrones, pasamos de un sistema de  $N$  electrones a  $N$  sistemas de un solo electrón.

Dentro de estas aproximaciones se encuentra la de estudiar primeramente estados estacionarios, es decir considerar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, lo que nos -- permite obtener solamente estados ligados, donde;

$$i \hbar \partial \psi / \partial t = E \psi \quad \dots (I-2)$$

El modelo básico que incluye las anteriores aproximaciones fué el que propusieron Kronig y Penney (ref. 2). Este modelo -- supone que el electrón se encuentra sujeto a un potencial pe-- riódico infinito, este potencial está representado por barre-- ras igualmente espaciadas, donde cada barrera ocupa los centros atómicos (ver fig. I-1).

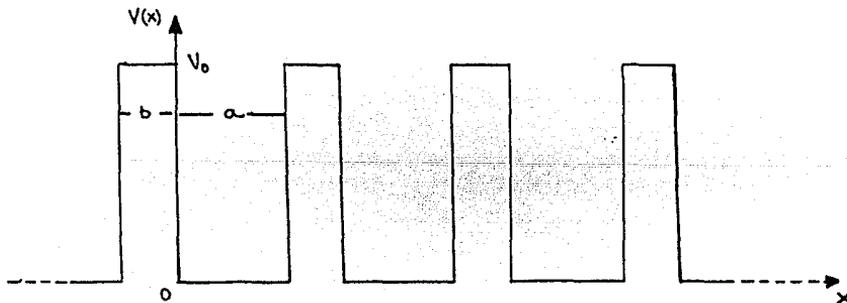


Figura I-1. Modelo de Kronig-Penney.

La importancia de este trabajo radica en que por primera -- vez se obtuvo la estructura de bandas del cristal, introduci-- endose las zonas de Brillöin y el concepto de masa reducida. Permitiendo comparar los resultados de otros modelos y su ve-- racidad.

Se ha demostrado que como consecuencia de las propiedades - de simetría traslacional de los cristales idealizados (refs. 10 y 11), la naturaleza del espacio de las funciones características del hamiltoniano cristalino pueden describirse en términos de una base de funciones de Bloch de la forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots(I-3)$$

Estas funciones características son funciones que tienen la periodicidad del potencial moduladas por una onda plana, donde los vectores de onda ( $\vec{k}$ ) se identifican como pseudomomentos. A esta función se le conoce como la función de onda de Bloch.

La adopción de modelos idealizados restringe los posibles valores de  $k$  a solamente valores reales.

La función característica con valores de  $k$  reales es una solución aceptable a la ecuación de Schrödinger en modelos idealizados, ya que es finita, univaluada y continua, lo cual - hace que la densidad de probabilidad este bien definida. Si  $k$  tomara valores complejos, la función característica sería in- aceptable en modelos idealizados ya que divergería para posi- ciones cada vez mas alejadas del centro del cristal.

Las anteriores consideraciones y aproximaciones son apli- cables a los modelos idealizados de cristales. Consideraciones particulares se hacen tomando en cuenta el tipo de cristal -- que se quiera representar en el modelo. Donde dependiendo de su buena o mala conducción de electricidad se acostumbra clasi- ficar a los cristales en; conductores, semiconductores y aislan- tes. La anterior clasificación se ve ratificada por el estudio de la estructura de bandas de los cristales y sus propiedades. En la fig. I-2 se tienen representadas de manera esquemática -- las bandas de valencia y de conducción para cristales, así co- mo su clasificación.

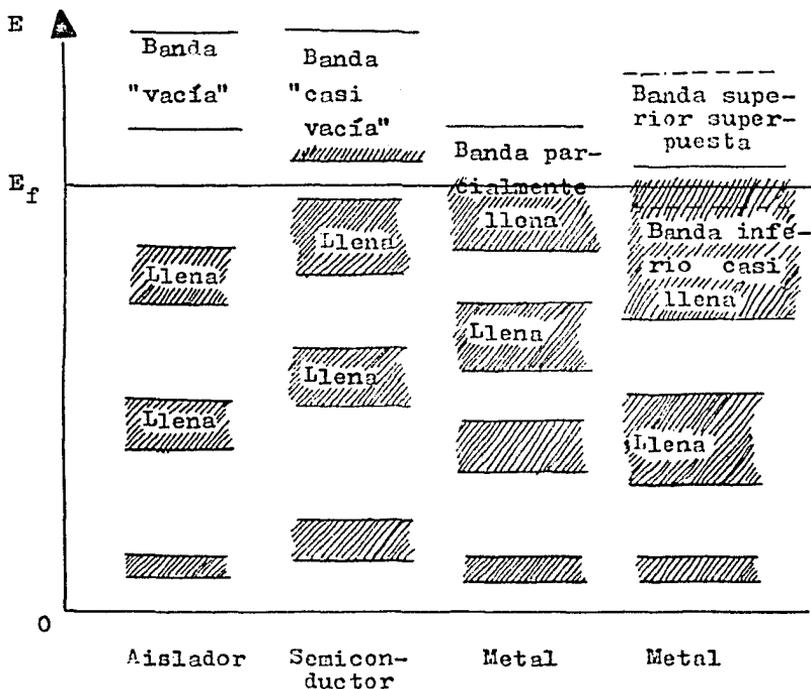


Figura I-2. En esta figura se muestran de manera esquemática las bandas de energía para un aislador, un semiconductor y dos tipos de conductores metálicos. Obsérvese, que las bandas de energía están espaciadas por las brechas de energía. Notece también que dependiendo del material las brechas varían en anchura y que las bandas de energía permitida más altas están vacías, semivacías y parcialmente llenas. Estas características en la estructura de bandas de cada material, dan lugar a la posibilidad de conducir electricidad, ya que como se ha aceptado, no se puede obtener corriente eléctrica en materiales con bandas superiores vacías o totalmente llenas, de ahí la división entre los cristales. Hay que notar que la conductividad eléctrica varía según las condiciones de temperatura.

### 3.- Métodos aproximados en modelos idealizados.

Algunos autores (ref. 11), han dividido los procedimientos que se pueden usar para obtener soluciones aproximadas de las ecuaciones de onda para un electrón en modelos idealizados, en tres grandes categorías generales. La primera corresponde a métodos relativamente directos de expansión de la solución. La expresión más simple dentro de estos, es el desarrollo de funciones que cumplen la condición de Bloch en series de Fourier sobre los vectores de la red recíproca.

En algunos de estos desarrollos, los procesos de solución requieren de la decisión sobre el número de términos del conjunto base que pueden ser incluidos fácilmente en los cálculos. En general si se escogen ondas planas como base, éstas no convergen si se incluyen un gran número en el desarrollo. Las energías obtenidas en estos procesos corresponderán a los niveles llenos más energéticos.

Si embargo, se pueden obtener soluciones a la ecuación de ondas del cristal en un conjunto base de ondas planas simplificando el potencial cristalino. Dentro de esta simplificación se encuentra la teoría de electrón libre (F. E.) donde se supone que el potencial es constante o igual a cero, esta aproximación fue propuesta inicialmente por P. Drude en 1900 y aplicada exhaustivamente por H. A. Lorentz nueve años después. Si el potencial anterior se ve afectado por un término perturbativo se da lugar a la teoría de electrón casi libre (N. F. E.). Estas dos teorías dan buenos resultados cuando se aplican a cristales conductores.

Dentro de la categoría aquí mencionada se encuentra el desarrollo de la solución en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos o método C.L.O.A., este es una extensión al método usado comúnmente en Física Molecular. La extensión -

es conocida como la aproximación Amarre Fuerte (T. B.) ó el método del orbital cristalino. Es esta una técnica que en su forma original se encontró apropiada para cálculos de niveles de energía correspondientes a estados muy estables, es decir aquellos que están muy amarrados por los potenciales atómicos de las redes. Resulta un método muy apropiado para tratar aislantes y semiconductores, sin embargo ha sido utilizado en cálculos de materiales conductores como los metales.

El desarrollo de la solución en términos de ondas planas ortogonalizadas (O. P. W.) es un método que dentro de esta categoría es común encontrarse.

La segunda categoría general, se basa en la posibilidad de obtener soluciones exactas de la ecuación de ondas del cristal para varias regiones del mismo, donde se determinan las energías para las cuales esas soluciones regionales pueden ser llevadas para obtener un comportamiento promedio en el cristal. Dentro de estos métodos se encuentran; la Matriz de Dispersión y la función de Green.

Los métodos dentro de ésta categoría parten del que propusieron Wigner y Seitz en 1933 (ref. 12), el cual es conocido como el método celular de Wigner-Seitz. Ellos suponen que el potencial tiene una distribución esférica alrededor de las posiciones de red monoatómicas, esto hace que la función de ondas se pueda componer de una parte radial y una parte angular y simplificar la ecuación de ondas, ya que se puede partir en una ecuación angular y una radial. El cálculo de las energías permitidas dependerá sobre la determinación de cuales soluciones regionales en las celdas pueden trasladarse de manera exacta y unirse con las soluciones de las celdas que son vecinas más cercanas, es decir deben de introducirse condiciones frontera sobre las soluciones que aseguren el empalme. Las condiciones de frontera correspondientes al empalme de dos soluciones re--

gionales son; que tanto la función de ondas como su primera -- derivada, satisfagan la condición de Bloch al atravesar de un punto frontera de una celda a un punto frontera equivalente de la celda contigua. Este procedimiento se puede efectuar un número infinito de veces y entonces se aplica en los modelos idealizados. El procedimiento será ejemplificado cuando desarrollemos el método de la matriz dispersión en el siguiente capítulo.

El método de Wigner-Seitz muestra sus deficiencias si la -- distribución de potencial difiere de la distribución esférica. Construyéndose entonces el llamado pseudopotencial y usándose -- como método de ataque la unión entre los métodos de onda plana ortogonalizada y la matriz de dispersión, dan lugar a la tercera categoría general.

En este trabajo usamos unidos métodos de las dos primeras primeras categorías, sin caer en la tercera categoría, ya que se parte de la aproximación amarre fuerte y por lo tanto de un potencial bien definido y ayudandonos de las técnicas de la matriz de dispersión en el cálculo energético introducimos un -- método nuevo de solución, que satisface las dos categorías iniciales.

#### 4.- Modelos reales.

Considerable atención se ha puesto en tratar los modelos idealizados en forma unidimensional, ya que ofrecen mayor facilidad en el cálculo que los modelos tridimensionales. Los resultados y métodos desarrollados en modelos unidimensionales se extienden a tridimensionales. Consideraciones similares son aplicables a los modelos que hemos llamado "reales".

Como se ha mencionado, los métodos descritos en la sección anterior son aplicables a modelos "reales", esto es; es posible desarrollar la función de ondas del hamiltoniano de un cristal "real", en una base de ondas planas, ya sea en la teoría de electrón libre, de electrón casi libre o en la aproximación amarre fuerte. También se pueden usar los métodos de solución por regiones, estableciendo primero la naturaleza de la solución y aplicandolas después en las regiones de frontera definidas en los modelos reales.

El tratar con modelos reales significa imponer nuevas condiciones a los modelos ideales. Estas nuevas condiciones se manifiestan sobre la ecuación de ondas del cristal idealizado en forma de condiciones de frontera y modifican drásticamente la función de ondas correspondiente.

Cuando se tienen modelos "reales" (cristales finitos, con imperfecciones, etc.), la condición de Bloch sobre las funciones de ondas no es aplicable. Es decir, si la naturaleza del arreglo periódico es interrumpida soluciones que no se propagan en la forma de las ondas de Bloch y con números de onda  $k$  complejos son funciones de ondas que describen estas situaciones.

Estas funciones características serán las correspondientes a los estados localizados.

Se les conoce como estados localizados, debido a que la densidad de probabilidad correspondiente es mas alta alrededor de las rupturas de periodicidad del cristal a diferencia de la densidad de probabilidad periodica que se presenta en modelos idealizados. Lo anterior se debe a la forma de las funciones de ondas, las cuales contienen funciones exponenciales reales decrecientes hacia el interior del cristal desde las regiones de ruptura de periodicidad.

Las energías correspondientes a los estados localizados -- pueden caer en las bandas permitidas de la estructura de bandas del bulto del cristal, obtenida de modelos idealizados o fuera de ellas, esto es, en las brechas de energía.

Remarquemos que como estos modelos se trabajan en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, los estados electrónicos obtenidos corresponderan a estados estacionarios, y por lo tanto, pertenecientes a los estados del cristal que se estudie.

## C A P I T U L O    I I

## 1.- La aproximación Amarre Fuerte.

La formulación original de la aproximación Amarre Fuerte o método C.L.O.A. para cristales fué dada por Bloch (ref. 1). En su artículo Bloch se refiere a la naturaleza de las funciones características del hamiltoniano cristalino y a los operadores del grupo traslacinal. Sugirió además que una combinación de orbitales atómicos de los átomos en cada red de un cristal, - podría ser una aproximación aceptable de la función de ondas - del cristal.

Esta aproximación descansa en la suposición de que el electrón está muy ligado a su átomo en el cristal. Además se considera que los átomos están tan separados entre sí que las interacciones entre átomos más cercanos son relativamente débiles, por lo que solo se toman en cuenta aquellas que se llevan entre vecinos más cercanos. La figura II-1, muestra de forma esquemática el potencial a que está sujeto el electrón en presencia de un átomo y el potencial cristalino, observemos la similitud entre potenciales, de la cual se sustenta la aproximación amarre fuerte.

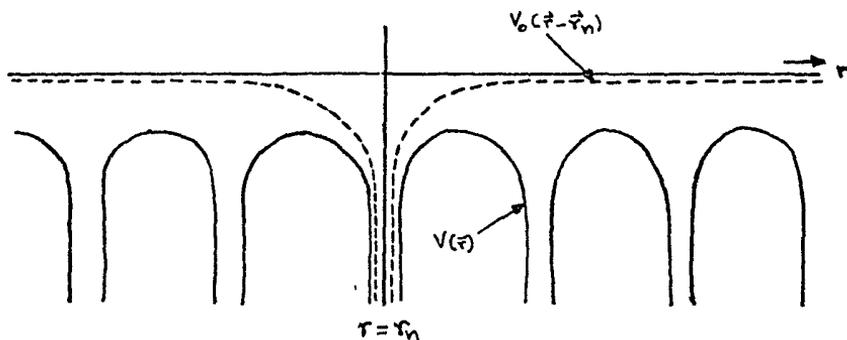


Figura II-1. Representación esquemática del potencial a que se sujeta un electrón en el cristal (---) y un átomo (—).

Bajo estas condiciones se espera que la energía del electrón en el cristal no difiera mucho de la energía que tiene en un átomo aislado, además la función de ondas del electrón en el cristal debe estar estrechamente ligada con las funciones de ondas en los átomos aislados.

Desarrollaremos el método para un cristal monoatómico unidimensional e infinito (modelo idealizado), considerando solamente orbitales atómicos  $1s$ .

El vector de posición para cada átomo está dado por,

$$\vec{r}_n = (n C, 0, 0) \quad \dots(\text{II-1})$$

donde  $n$  es entero y  $C$  es la constante de red la que normalizaremos.

El potencial a que está sujeto el electrón en un átomo aislado toma la forma,

$$U(\varrho_n) = U(|\vec{r} - \vec{r}_n|) \quad \dots(\text{II-2})$$

con  $\vec{r}$  el vector de posición del electrón y  $\varrho_n$  definido en el sistema de referencia para cada átomo (ver fig. II-1). Esto nos dice que el potencial es esféricamente simétrico en las vecindades de un átomo.

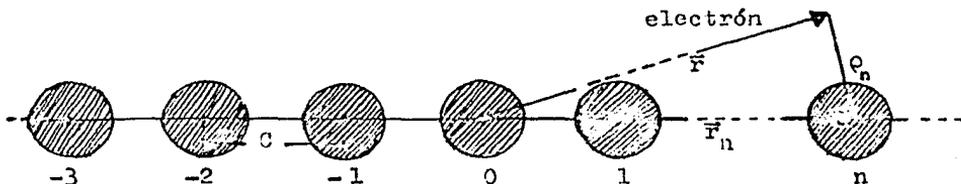


Figura II-1. Posición del electrón en la red unidimensional.

La ecuación de ondas para un electrón moviéndose en el campo de un átomo aislado es,

$$\nabla^2 \phi + 2m / \hbar^2 ( E_0 - U(\rho) ) \phi(\rho) = 0 \quad \dots(\text{II-3})$$

con  $\phi(\rho)$  el orbital atómico con energía propia  $E_0$ .

La ecuación de ondas del cristal se expresa como,

$$\nabla^2 \Psi + 2m / \hbar^2 ( E_0 - V(\vec{r}) ) \Psi(\vec{r}) = 0 \quad \dots(\text{II-4})$$

Aplicando el método C.L.O.A., la función de ondas del cristal se puede desarrollar como,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \phi(\rho_n) \quad \dots(\text{II-5})$$

La forma usual de calcular el valor esperado de la energía en Mecánica Cuántica es a través del método variacional (ref. 13).

Ya que estamos considerando un modelo idealizado la función variacional de la forma (II-5) debe cumplir la condición de Bloch (ec. I-3) o sea;

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \phi(\rho_n) \quad \dots(\text{II-6})$$

en la cual se ha supuesto que los orbitales atómicos están normalizados. Usando esta función como función variacional se hace innecesario minimizar la expresión de la energía, calculándose de forma directa (ref. 10). Este cálculo no toma en cuenta los traslapes entre orbitales y se consideran solo interacciones a primeros vecinos.

De manera alternativa el cálculo de la energía se puede obtener al resolver la ecuación de diferencias que resulta de --

transformar la ecuación de ondas del cristal. Este procedimiento es posible hacerlo cuando se desarrolla la función de ondas del cristal en una base apropiada, por ejemplo una base de ondas planas.

Tomando el camino de la solución de la ecuación de diferencias calcularemos la energía. Para transformar la ecuación de ondas en la ecuación de diferencias, efectuaremos el siguiente procedimiento con las consideraciones necesarias.

Tomemos entonces como desarrollo de la función de ondas el propuesto en (II-5) y sustituyémoslo en la ecuación de ondas del cristal (ec. II-4), de donde,

$$\sum_{\tau} a_{\tau} \{ \nabla^2 + 2m / \hbar^2 ( E - U ( r ) ) \} \phi ( \rho_{\tau} ) = 0$$

y si introducimos en la igualdad anterior la expresión para el término  $\nabla^2 \phi ( \rho_{\tau} )$  despejado de (II-3) y la multiplicamos por la izquierda por  $\phi ( \rho_m )$ , esta queda como:

$$( E - E_0 ) \sum_{\tau} a_{\tau} \phi ( \rho_m ) \phi ( \rho_{\tau} ) - \sum_{\tau} a_{\tau} \phi ( \rho_m ) ( \nabla^2 - U ( \rho_{\tau} ) ) \phi ( \rho_{\tau} ) = 0$$

la cual integrada en todo el espacio queda como,

$$( E - E_0 ) \sum_{\tau} a_{\tau} \phi ( \rho_m ) \phi ( \rho_{\tau} ) d\tau - \sum_{\tau} a_{\tau} \phi ( \rho_m ) ( \nabla^2 - U ( \rho_{\tau} ) ) \phi ( \rho_{\tau} ) d\tau = 0$$

Analícemos ahora cada término de la ecuación anterior.

El primer término incluye la integral,

$$\int \phi^* ( \rho_m ) \phi ( \rho_{\tau} ) d\tau$$

esta integral mide el traslape entre orbitales atómicos. Ya -

que estamos considerando que los átomos están muy separados, - los traslapes entre orbitales son pequeños por lo tanto una - buena aproximación es considerar solo traslapes a primeros vecinos. Definimos entonces:

$$\int \phi^*(\rho_m) \phi(\rho_i) d\tau = \begin{cases} 1 & ; \text{ si } m = i \\ \delta & ; \text{ para } m = i + 1 \\ 0 & \text{ en los demás casos} \end{cases} \dots(\text{II-8})$$

El segundo término incluye la integral,

$$\int \phi^*(\rho_m) (V - U(\rho_i)) \phi(\rho_i) d\tau$$

esta integral es una corrección a la energía debida al considerar el potencial al que se encuentra un electrón en las vecindades del átomo  $r_i$ . Este potencial es la resta del potencial - cristalino ( $V$ ) menos el potencial del átomo  $r_i$ . Como esta corrección esta gobernada esencialmente por el traslape entre orbitales, de nuevo, una buena aproximación para esta integral es solo considerar orbitales atómicos que sean primeros vecinos. Definimos entonces;

$$\int \phi^*(\rho_m) (V - U(\rho_i)) \phi(\rho_i) d\tau = \begin{cases} - \alpha & \text{ para } m = i \\ - \beta & \text{ para } m = i + 1 \\ 0 & \text{ en los demás casos.} \end{cases} \dots(\text{II-9})$$

donde  $\alpha$  es la integral de Coulomb, la cual mide la corrección a la energía al considerar la interacción del orbital  $r_i$  con - el potencial. La  $\beta$  es la corrección a la energía debida a la - presencia de los primeros vecinos al orbital  $r_i$  y su interacción con el potencial, con efecto de resonancia entre átomos que son primeros vecinos, se le llama integral de resonancia o integral de intercambio.

Introduciendo las anteriores definiciones anteriores en la

ecuación (II-7) y considerando al orbital  $i = n$ , tenemos,

$$\{(E - E_0)\delta + \beta\} a_{n-1} + (E - E_0 + \alpha) a_n + \{(E - E_0)\delta + \beta\} a_{n+1} = 0$$

y como  $(E - E_0)$  es una cantidad pequeña y  $\delta$  que es el solapamiento entre orbitales también es pequeña podemos despreciar el producto  $(E - E_0)\delta$ , quedando finalmente,

$$\beta a_{n-1} + (E - E_0 + \alpha) a_n + \beta a_{n+1} = 0 \quad \dots(\text{II-10})$$

que es la ecuación de diferencias del problema. Esta ecuación de diferencias es de 2<sup>o</sup> orden y homogénea (ref. 14).

La solución a esta ecuación de diferencias en su forma general admite hasta dos constantes indeterminadas, de donde una combinación lineal de ondas planas de la forma,

$$a_n = A \exp(in\theta) + B \exp(-in\theta) \quad \dots(\text{II-11})$$

con A y B independientes de n, se acepta como solución. El trabajo de Goodwin (ref. 3) usa esta solución con buenos resultados.

La función de ondas con las  $a_n$  sustituidas debe satisfacer la condición de Bloch (ec. I-3), por lo tanto  $\theta$  debe identificarse como el momento del cristal. En esta función no aparece de manera explícita el parámetro de red  $C$  puesto que se ha normalizado.

Sustituyendo la solución para las  $a_n$  en la ecuación (II-10) legamos a,

$$E = E_0 - \alpha - 2\beta \cos \theta \quad \dots(\text{II-12})$$

que es la ecuación de valores propios de la energía para la --

para la banda dentro del modelo de cristal infinito.

Ya que  $\theta$  varía dentro del intervalo  $(-\pi, \pi)$  de una manera continua, el número de niveles dentro de la banda es infinito. Los límites de la banda están dados por,

$$E = E_0 - \alpha - 2\beta \quad \text{y} \quad E = E_0 - \alpha + 2\beta.$$

El comportamiento de la energía respecto a  $\theta$  se muestra en siguiente figura,

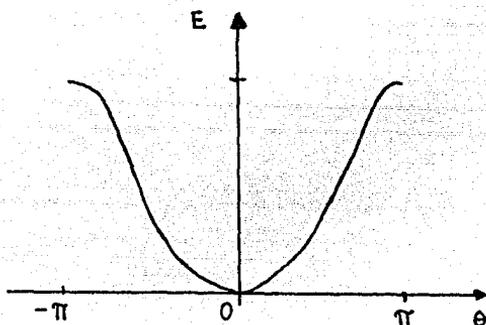


Figura II-3. La energía en función de  $\theta$ .

Cualquier valor de la energía fuera de la banda definida en (II-12) está prohibido, ya que implicaría que  $\cos\theta > 1$ , que se satisface si  $\theta$  tomará valores complejos. Estos valores harían que la función de ondas divergiera y por lo tanto también la densidad de probabilidad.

La anchura de la banda se reduce a medida que  $\beta$  va creciendo. Si  $E = E_0$  y  $\alpha = \beta = 0$ , no se tiene cristal, ya que para estos valores los átomos están muy alejados, desapareciendo la banda del cristal y recuperándose los estados atómicos. La banda del cristal corresponde a la primera zona de Brillouin.

## 2.- El método de la Matriz de Dispersión.

Este método fué propuesto por D. S. Saxon y R. S. Hutner - (ref. 6) para el estudio de la dinámica electrónica en metales conductores, posteriormente Fukuda (ref. 15) lo adopta en sus cálculos de frecuencias de vibración en redes cristalinas.

Desarrollaremos el método para una red monoatómica infinita unidimensional en conductores. El modelo se encuentra dentro de la aproximación electrón casi libre.

Para desarrollar el método es necesario tener en mente las siguientes consideraciones.

Pensemos en la interacción entre electrones libres y un potencial tipo delta en la posición  $x_0$  ( por ejm.,  $V = U \delta(x-x_0)$  ) La interacción se puede representar por un proceso de dispersión dentro del modelo de un solo electrón. El proceso de dispersión se describe a través de una matriz de dispersión. Esta matriz relaciona la amplitud y la fase de las ondas dispersadas (electrón) a aquellas de las ondas incidentes al potencial. Supongamos entonces un cristal como un arreglo regular de tales centros dispersores (los centros atómicos), se tiene por lo tanto, que el paso de un electrón a través del cristal (proceso descrito por las ondas de Bloch) se puede considerar como una dispersión coherente de ondas planas de electrón libre por los centros dispersores, esas ondas dispersadas pueden interferir de manera que den una onda progresiva, la cual tiene como momento el del cristal ( $\hbar k$  de las ondas de Bloch), esta recombinación es solo posible para ondas que tengan energías que correspondan a los estados permitidos del cristal (estados del cristal infinito).

Sea entonces un cristal monoatómico unidimensional infinito, representado por un arreglo regular de potenciales tipo  $\delta$ .

Analícemos a uno solo de estos potenciales. Supongamos entonces que ondas inciden sobre el potencial tanto a la izquierda como a la derecha, representadas por  $A_1 \exp(ikx)$  incidente a la izquierda y  $A_2 \exp(-ikx)$  incidente a la derecha. Como estas ondas son dispersadas, tendremos ondas salientes de la forma  $B_1 \exp(-ikx)$  y  $B_2 \exp(ikx)$ , a la izquierda y a la derecha respectivamente. (ver fig. II-3)

Siendo así, combinaciones lineales de ondas planas entrantes y salientes a la izquierda y a la derecha del potencial de la forma,

$$\begin{aligned} (\text{izq.}) \quad \Psi_1 &= A_1 \exp(ikx) + B_1 \exp(-ikx) \\ (\text{der.}) \quad \Psi_2 &= B_2 \exp(ikx) + A_2 \exp(-ikx) \end{aligned} \quad \dots(\text{II-13})$$

serán soluciones de la ecuación de Schrödinger para el potencial  $V = eaU \delta(x-nb)$ , donde  $U$  es la intensidad del potencial y  $a$  la anchura del potencial. La ecuación de Schrödinger para el potencial considerado en la posición 0 es,

$$\{(\partial/\partial x^2 + k^2)\Psi = (-2m/\hbar^2) eaU \Psi(x=0) \quad \dots(\text{II-14})$$

donde  $k = \sqrt{Em/\hbar^2}$ .

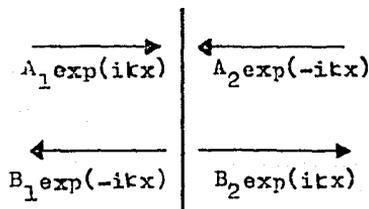


Figura II-3. Dispersión de ondas entrantes a un potencial en la posición 0 del cristal.

Se requiere obtener,

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \quad \dots(\text{II-15})$$

donde  $\mathcal{S}$  es la matriz de dispersión.

Para llegar a la relación anterior haremos uso de la condición de continuidad de la función de ondas y de discontinuidad en su primera derivada, ya que se trata de un problema en la que el potencial es de tipo  $\delta$ .

La condición de continuidad en la función de ondas, se expresa como,

$$\Psi_1(0) = \Psi(0) = \Psi(0) \quad \dots(\text{II-16})$$

y para la primera derivada se tiene,

$$\frac{\partial \Psi(0^+)}{\partial x} - \frac{\partial \Psi(0^-)}{\partial x} = a U \Psi(0) \quad \dots(\text{II-17})$$

La relación anterior se obtiene integrando la ecuación de Schr. y calculando los límites ( $0^+$ ) a la izquierda del potencial y ( $0^-$ ) a la derecha.

La igualdad (II-16) nos lleva a,

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \quad \dots(\text{II-18})$$

y la expresión (II-17) queda como,

$$ik \{ (A_1 - B_1) - (B_2 - A_2) \} = a U \begin{Bmatrix} A_1 + B_1 \\ A_2 + B_2 \end{Bmatrix} \quad \dots(\text{II-19})$$

que combinadas nos conducen a,

$$B_1 = \frac{-aU A_1 + 2ik A_2}{2ik + aU} \quad \text{y} \quad B_2 = \frac{2ik A_1 - aU A_2}{2ik + aU}$$

que en forma matricial queda como,

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-aU}{2ik + aU} & \frac{2ik}{2ik + aU} \\ \frac{2ik}{2ik + aU} & \frac{-aU}{2ik + aU} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \quad \dots(\text{II-20})$$

correspondiendo a la forma esperada en (II-15).<sup>1</sup>

Definiendo una nueva variable  $\vartheta$ , tal que

$$\tan \vartheta = - \frac{aU}{2k} \quad \dots(\text{II-21})$$

la matriz se transforma en,

$$S = \begin{pmatrix} i \operatorname{sen} \exp(i\vartheta) & \cos \exp(i\vartheta) \\ \cos \exp(i\vartheta) & i \operatorname{sen} \exp(i\vartheta) \end{pmatrix} \dots(\text{II-22})$$

A partir de la expresión anterior para  $S$ , es fácil demostrar las siguientes propiedades:

Del hecho de que la función de ondas es reversible en el tiempo, se tiene

$$S S^* = 1 \quad \dots(\text{II-23a})$$

donde  $S^*$  es la compleja conjugada de  $S$ . Esta propiedad junto a la ley de conservación del número de partículas, nos lleva a,

$$S = \tilde{S} \quad \text{y} \quad S S^* = 1 \quad \dots(\text{II-23b})$$

con  $\tilde{S}$  la transpuesta de  $S$ . Por lo tanto es simétrica y unitaria. Las propiedades anteriores son aplicables a todas las matrices  $S$  ya que no dependen del potencial.

La matriz  $S$  de cada problema contiene toda la información de la dinámica del mismo.

Para determinar el espectro de energías dentro de este método se usa comúnmente una matriz equivalente a  $S$  denotada como matriz  $R$ . La matriz  $R$  conecta las amplitudes de las ondas a la derecha con las de la izquierda del potencial (fig. II-4), de forma que,

$$\begin{pmatrix} B_2 \\ A_2 \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad \dots(\text{II-24})$$

donde  $R$  se relaciona con  $S$  como,

$$\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{S_{12}^2 - S_{11}S_{22}}{S_{12}} & \frac{S_{22}}{S_{12}} \\ \frac{S_{11}}{S_{12}} & \frac{1}{S_{12}} \end{pmatrix} \quad \dots(\text{II-25})$$

y aplicando la propiedad ,

$$\det R = 1 \quad \dots(\text{II-26})$$

se obtiene el espectro de energías.

Traslademos los resultados anteriores al arreglo periódico e infinito de potenciales tipo  $\delta$ .

La función de ondas en el arreglo periódico evaluada en u-

na posición atómica (que coincida con un potencial  $\delta$ ), debe -- ser igual al menos por un factor multiplicativo a la función -- de ondas en el átomo anterior, es decir si  $\phi(x)$  es la función en el átomo anterior,  $\exp(\pm i\mu x) \phi(x)$  será la función del á-- tomo analizado.

Consideremos entonces potenciales  $\delta$  en las posiciones (1) y (2) (ver fig. II-5). La función de ondas al lado izquierdo -- del potencial (2), se obtiene de la función original a través de la multiplicación de la función de la derecha del potencial (1) por una matriz de traslación  $\mathbb{T}$ , de la forma,

$$\mathbb{T} = \begin{bmatrix} \exp(ika) & 0 \\ 0 & \exp(-ika) \end{bmatrix} \quad \dots(\text{II-27})$$

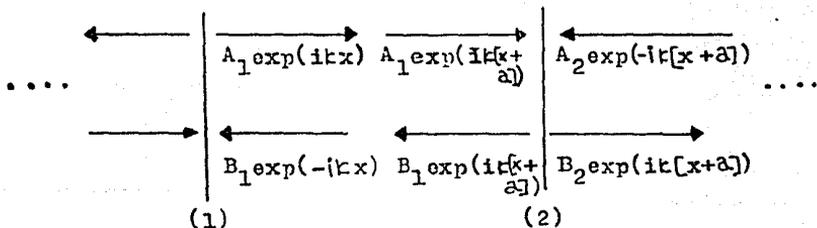


Figura II-5. Ondas entrantes y salientes a los potenciales (1) y (2).

La relación de amplitudes queda entonces,

$$\begin{bmatrix} B_2 \\ A_2 \end{bmatrix} = \mathbb{T} \begin{bmatrix} A_1 \exp(ika) \\ B_1 \exp(-ika) \end{bmatrix} = \mathbb{T} \mathbb{T} \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix}$$

de forma que sí,

$$\begin{bmatrix} B_2 \\ A_2 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix}$$

resultando un sistema de dos ecuaciones,

$$\begin{aligned} \{ (RT)_{11} - \lambda \} A_1 + (RT)_{12} B_1 &= 0 \\ (RT)_{21} A_1 + \{ (RT)_{22} - \lambda \} B_1 &= 0 \end{aligned}$$

cuya solución es distinta de la trivial, si su determinante es igual a cero, es decir,

$$\begin{aligned} \lambda^2 - \{ (RT)_{11} + (RT)_{22} \} \lambda + (RT)_{11}(RT)_{22} \\ - (RT)_{12}(RT)_{21} = 0 \quad \dots (II-28) \end{aligned}$$

designando  $\lambda$  por  $\exp(\pm i a)$  y ya que  $\det R = 1$ , se llega a,

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{\exp(\pm i a) - (RT)_{11}}{(RT)_{12}} \quad \dots (II-29)$$

y junto a la expresión para  $R$  en el caso del potencial  $\delta$  aislado se tiene,

$$\begin{aligned} (RT)_{11} &= (1 + i \tan \Theta) \exp(ika) \\ (RT)_{22} &= (1 - i \tan \Theta) \exp(-ika) \end{aligned}$$

que al substituirse en la ecuación (II-24) se llega a,

$$\cos \mu a = \cos ka + \frac{\mu U}{2k} \operatorname{sen} ka \quad \dots (II-30)$$

Esta última expresión se conoce como la relación de dispersión para la energía, que fué obtenida por Kronig-Penney (ref. 2). De ésta ecuación se obtienen los valores propios de la energía correspondientes a la primera zona de Brillouin.

### 3.- Los estados de impureza y la Matriz de Dispersión.

En esta sección encontraremos la matriz de dispersión y -- las condiciones que debe cumplir para determinar el efecto de una impureza en una cadena lineal infinita, dentro de la aproximación electrón casi libre.

Supongamos que un cristal se puede representar por un arreglo ordenado de potenciales  $\delta$ , todos iguales (cristal monoatómico), donde si se cambia alguno de estos potenciales se tendrá una impureza.

Si la regularidad de la red se destruye al colocar una imperfección, las ondas de Bloch serán dispersadas por ésta, de tal forma que las ondas que viajan en direcciones opuestas se acoplan en la imperfección. Este acoplamiento se puede expresar en términos de una matriz de dispersión. Al introducir condiciones de frontera en esta matriz, se encuentran nuevos niveles de energía, que son adicionales a los que ya se tenía en el cristal limpio. Si la imperfección es una impureza, los niveles nuevos corresponderán a estados localizados de impureza y caerán en las regiones prohibidas del espectro de energía del cristal perfecto.

Obtengamos la matriz de dispersión cuando se coloca una impureza en la posición  $x = x_1$ .

El potencial de la impureza se representa por,

$$2m / \hbar^2 (eV) = -a U_1 \delta(x - x_1) \quad \dots (II-31)$$

donde  $U_1$  es la diferencia entre el potencial de la impureza y el potencial periódico. La ec. de Schrödinger del problema es,

$$\{ \partial^2 / \partial x^2 + k^2 + 2me V(x) / \hbar^2 - a U_1 \delta(x - x_1) \} \Psi(x) = 0 \quad \dots (II-31)$$

donde  $V(x)$  es el potencial periódico. Para  $x \neq x_1$ , esta ecuación se reduce a (II-14) y  $\Psi(x)$  se expresa según la relación (II-13).

Sean entonces, las soluciones a la derecha y a la izquierda del potencial considerado, están dadas por,

$$\begin{aligned} \text{para } x > x_1; \quad & \Psi(x) = A_1 \phi(x) / \phi(x_1) + B_1 \bar{\phi}(x) / \bar{\phi}(x_1) \\ \text{y para } x < x_1; \quad & \Psi(x) = A_2 \bar{\phi}(x) / \bar{\phi}(x_1) + B_2 \phi(x) / \phi(x_1) \end{aligned} \quad \dots \text{(II-33)}$$

donde  $\bar{\phi}(x)$  y  $\bar{\phi}(x_1)$  son las conjugadas de  $\phi(x)$  y  $\phi(x_1)$ . Las  $\phi(x)$  y  $\phi(x_1)$  son las funciones de ondas de Bloch del cristal limpio evaluadas en las posiciones  $x$  y  $x_1$ .

Aplicando las condiciones de continuidad en las funciones, se tiene,

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \quad \dots \text{(II-34)}$$

y si integramos la ecuación (II-32) en los puntos justamente a la izquierda y derecha del potencial en  $x_1$ , se obtiene la condición de discontinuidad en la primera derivada, esto es,

$$\begin{aligned} B_2 \frac{\phi'(x_1^+)}{\phi(x_1)} + A_2 \frac{\bar{\phi}'(x_1^+)}{\bar{\phi}(x_1)} - A_1 \frac{\phi'(x_1^-)}{\phi(x_1)} - B_1 \frac{\bar{\phi}'(x_1^-)}{\bar{\phi}(x_1)} \\ = (aU_i + aU d_{x_1 n a}) \begin{cases} A_1 + B_1 \\ A_2 + B_2 \end{cases} \quad \dots \text{(II-35)} \end{aligned}$$

$$\text{con } d_{x_1 n a} = \begin{cases} 1, & \text{si } x_1 = na \\ 0, & \text{si } x_1 \neq na \end{cases}$$

y donde  $\phi'(x_1^+)$  es  $\partial\phi/\partial x$  evaluada en el punto justamente a la derecha de  $x_1$ ,  $\phi'(x_1^-)$  es  $\partial\phi/\partial x$  evaluada justamente a la izquierda de  $x_1$ , siendo la convención para  $\bar{\phi}'(x_1^+)$  y  $\bar{\phi}'(x_1^-)$  igual.

Introduciendo las  $\Psi(x)$  definidas en (II-33) en la ecuación anterior,

$$(B_2 - A_1) \phi'(x_1) / \phi(x_1) + (A_2 - B_1) \tilde{\phi}'(x_1) / \tilde{\phi}(x_1) = aU (A_1 + B_1) \quad \dots(\text{II-36})$$

que combinada con (II-34),

$$B_1 = \frac{-aU_i \phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) A_1 - [\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i)] A_2}{\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i) + aU_i \phi(x_i) \phi'(x_i)}$$

$$B_2 = \frac{-aU_i \phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) A_2 - [\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i)] A_1}{\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i) + aU_i \phi(x_i) \phi'(x_i)}$$

y definiendo,

$$A = \frac{-aU_i \phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i)}{\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i) + aU_i \phi(x_i) \phi'(x_i)} \quad \dots(\text{II-37})$$

$$B = \frac{-\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) + \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i)}{\phi(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}(x_i) + aU_i \phi(x_i) \phi'(x_i)} \quad \dots(\text{II-38})$$

podemos expresar las amplitudes de las ondas salientes en términos de las amplitudes de las ondas entrantes,

$$\begin{pmatrix} B_2 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \quad \dots(\text{II-40})$$

obtenemos la matriz de dispersión, con

$$S_{11} = S_{22} = A \quad \text{y} \quad S_{21} = S_{12} = B$$

En todo el desarrollo se ha supuesto que las funciones de ondas son las correspondientes a las ondas de Bloch, esto es,

$$\phi(x) = \text{cte. exp}(\pm i\mu x) u(x) \quad \dots(\text{II-41})$$

donde el número de onda  $\mu$  es real.

Si  $\phi(x) = \exp(i\mu x)$  se llegaría a la ecuación (II-22). La

matriz cumple las propiedades expresadas en (II-23a y b).

Para obtener de la matriz de dispersión los nuevos estados energéticos debemos hacerla singular. El hacer singular la matriz implica imponer condiciones tanto a sus elementos como a las ondas entrantes y salientes a la impureza. Estas condiciones son de relevancia física para el problema y se pueden generalizar en otros casos, por ejemplo para el cristal finito.

Apuntemos primero, al hacer singular a la matriz de dispersión, las amplitudes de las ondas salientes se hacen infinitamente grandes, permaneciendo finitas las amplitudes de las ondas entrantes. Para tener un problema físicamente bien comportado, las amplitudes tanto de las ondas entrantes como de las salientes deben tener un tamaño finito. Entonces, es posible tener ondas salientes de amplitud finita sin que se tengan ondas entrantes, esto es una especie de condición de Resonancia. Condición válida en situaciones estacionarias.

Teniendo como buena esta condición de resonancia, analicemos la onda plana. Si el número de onda de las ondas salientes fuera real, tendría el efecto de generar ondas que divergeran hacia afuera de la impureza, es decir la impureza estaría actuando como una fuente de electrones, tal situación es físicamente absurda y entonces debemos esperar que  $\mu$  sea un número imaginario en la resonancia. Si suponemos que  $\phi(x)$  y  $\bar{\phi}(x)$  viajan a la derecha y a la izquierda respectivamente, la parte imaginaria de  $\mu$  debe ser positiva para conservar esta convención y se tengan ondas salientes atenuadas de manera exponencial, esto permite que las funciones de ondas representen de manera efectiva a los estados localizados.

Ya que  $\mu$  es imaginaria al hacer singular la matriz de dispersión, indica que los estados correspondientes deben caer en las brechas de energía y los electrones pertenecientes a estos

estados, estarán mas amarrados a la impureza, constituyendo - los estados de impureza.

La singularidad de la matriz de dispersión del problema -- expuesto, se obtiene al hacer el denominador de las expresiones (II-37) y (II-38) igual a cero,

$$\phi(x_i) \tilde{\phi}(x_i) - \phi'(x_i) \tilde{\phi}'(x_i) + aU_i \phi(x_i) \tilde{\phi}(x_i) = 0 \text{ ..(II-42)}$$

en donde ya que  $\mu$  se da como una función de  $k$  para el cristal - infinito (ec. II-30) y está tiene que ver con la energía, la ecuación anterior se toma entonces como una condición de la energía. De esta condición se obtienen los valores propios de - la energía para los estados localizados.

### C A P I T U L O    I I I

En el capítulo anterior desarrollamos de manera independiente, la aproximación amarre fuerte y el método de la matriz de dispersión. Se introdujeron también las condiciones y consecuencias que se tienen al aplicar el método de la matriz de dispersión en una red monoatómica infinita con una impureza isotópica, todo bajo aproximación electrón casi libre. En este capítulo desarrollamos el nuevo método de solución, aplicándolo a modelos "reales". El método consiste en usar la aproximación amarre fuerte para obtener las ecuaciones de diferencias de los cristales que se traten, así como sus condiciones de frontera y resolverlas con la técnica, condiciones y consecuencias del método de la matriz de dispersión. Se aplicará en primer término al cristal finito, esto es, a una red monoatómica finita, hasta la obtención de la relación de dispersión para la energía. Y en segundo lugar a una red monoatómica infinita con una impureza sustitucional en el origen, resolviéndolo de manera completa.

### 1.- El Cristal finito en el nuevo método.

Consideremos una cadena monoatómica finita (fig. III-1). Donde los vectores de posición para cada átomo están dados por,

$$\vec{r} = (n C, 0, 0); n=1, \dots, N \quad \dots \text{(III-1)}$$

donde  $C$  es la constante de red, que será normalizada.

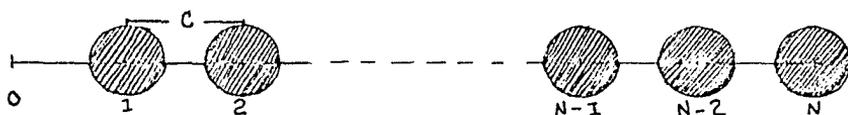


Figura III-1. Red monoatómica infinita.

El potencial a que está sujeto un electrón en las vecindades de un átomo estará dado por la expresión (II-2). Las ecuaciones de onda para el electrón en un átomo aislado y el cristal

estarán dadas por (II-3) y (II-40) respectivamente. Introduciendo la ecuación de ondas para el átomo aislado y la función de ondas del cristal dada por el método C.L.O.A.,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \phi(\rho_n) \quad \dots(\text{III-2})$$

en la función de ondas, quedando,

$$\sum_{n=1}^N a_n \{ (E - E_0) - (V - U(\rho_n)) \} \phi(\rho_n) = 0 \quad \dots(\text{III-3})$$

que al multiplicarse por  $\phi^*(\rho_m)$  e integrando en todo el espacio permite definir,

$$\int \phi^*(\rho_m) \phi(\rho_n) d\tau = \begin{cases} 1 & \text{si } m = n \\ d & \text{si } m = n \pm 1 \\ 0 & \text{en los demás casos} \end{cases} \quad \dots(\text{III-4a})$$

y

$$\int \phi^*(\rho_m) \{V - U(\rho_n)\} \phi(\rho_n) d\tau = \begin{cases} -\alpha & \text{si } m = n \\ -\beta & \text{si } m = n \pm 1 \\ -\alpha' & \text{si } m = n \text{ y } n = 1, N \\ 0 & \text{en los demás casos} \end{cases} \quad \dots(\text{III-4b})$$

donde la ruptura de periodicidad se toma en cuenta al considerar distinta la integral de coulomb en las posiciones 1 y N, - denotada como .

Sustituyendo las definiciones anteriores en la ecuación -- (III-3), despreciando para ello los términos que contengan productos de la forma  $(E - E_0) d$ , se llega a,

$$\beta a_{n-1} + (E - E_0 + \alpha) a_n + \beta a_{n+1} = 0 \quad \dots(\text{III-5})$$

para el electrón en las vecindades de los átomos que se encuentran dentro del cristal, y

$$(E - E_0 + \alpha') a_1 + \beta a_2 = 0 \quad \dots(\text{III-6})$$

para el electrón en las vecindades del átomo 1 y

$$(\beta a_{N-1} + (E - E_0 + \alpha') a_N = 0 \quad \dots(\text{III-7})$$

para el electrón en la posición N.

La ecuación (III-5) es la ecuación de diferencias del problema y es la misma que se obtuvo para el cristal infinito. Las ecuaciones (III-6) y (III-7) son las condiciones de frontera de la ecuación de diferencias, las cuales aparecen por la ruptura de periodicidad en 1 y N.

Para resolver esta ecuación de diferencias junto con sus condiciones de frontera, supongamos que en los átomos 1 y N se tienen centros dispersores.

El centro dispersor en la posición 1 define ondas entrantes y salientes solamente a su derecha, ya que a la izquierda no existe otro átomo. De la misma forma para el centro dispersor en la posición N, solamente se tendrán ondas entrantes y salientes a la izquierda, ver figura III-2. Entonces combinaciones lineales de ondas planas de la forma,

$$\text{a la der. de 1, } a_n = A_1 \exp(-in\theta) + B_1 \exp(in\theta) \quad \dots(\text{III-8})$$

$$\text{a la izq. de N, } a_n = A_2 \exp(in\theta) + B_2 \exp(-in\theta)$$

que son soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial tipo d, deberán ser soluciones de la ecuación de diferencias. Sustituyendo cualquiera de estas  $a_n$  en (III-5),

$$E = E_0 - \alpha - 2\beta \cos\theta \quad \dots(\text{III-9})$$

que es la ecuación para los valores propios de la red infinita, obtenida ya en el capítulo anterior.

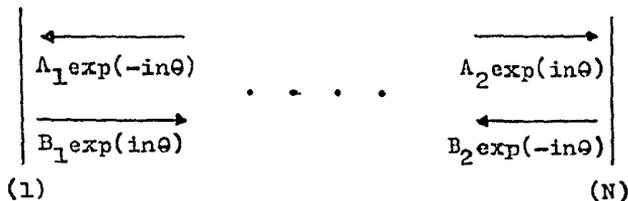


Figura III-2. Ondas entrantes y salientes a los centros dispersores en 1 y N.

Sustituyendo las  $a_n$  respectivas a las ecuaciones (III-6) y (III-7), se llega a,

$$B_1/A_1 = - \frac{\exp(-2i\theta) - (E - E + \alpha') \exp(-i\theta)}{\exp(2i\theta) + (E - E + \alpha') \exp(i\theta)} \dots(\text{III-10})$$

en centro dispersor 1 y

$$B_2/A_2 = - \frac{\exp(i(N-1)\theta) - (E - E + \alpha') \exp(i\theta)}{\exp(-i(N-1)\theta) + (E - E + \alpha') \exp(-i\theta)} \dots(\text{III-11})$$

para el centro dispersor en N. Para las dos igualdades el término a la derecha es la matriz de dispersión. Esta forma de -- matriz de dispersión fué usada por Hori y Asahi (ref. 16) en un trabajo sobre vibraciones de red.

En este desarrollo se han trabajado los centros dispersores de manera independiente, para unirlos hagamos uso de la matriz de translación, dada por,

$$\Pi = \begin{bmatrix} \exp(i\vartheta) & 0 \\ 0 & \exp(-i\vartheta) \end{bmatrix} \dots(\text{III-12})$$

donde  $\vartheta$  es la diferencia de fase. Al aplicar N-1 veces la matriz de translación a las amplitudes  $A_2$  y  $B_2$ , se tiene,

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ A_1 \end{pmatrix} = \mathbb{T}^{(N-1)} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad \dots(\text{III-13})$$

de forma que hemos unido las amplitudes de las ondas de cada centro dispersor. Introduciendo las igualdades (III-10) y la (III-11) en la anterior relación,

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ S_1 B_1 \end{pmatrix} = \mathbb{T}^{(N-1)} \begin{pmatrix} S_2 B_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

esta última expresión nos define un sistema de dos ecuaciones simultáneas, que tendrá solución distinta de la trivial si su determinante es igual a cero. Calculando el determinante e introduciendo la ecuación de valores propios del cristal infinito

$$\begin{aligned} \text{sen}((N+1)\theta + (N-1)\phi) - 2((\alpha-\alpha')/\beta) \text{sen}(N\theta + (N-1)\phi) \\ ((\alpha-\alpha')/\beta)^2 \text{sen}((N-1)\theta + (N-1)\phi) = 0 \end{aligned}$$

resultado encontrado por Goodwin (ref. 3) salvo el factor de fase  $\phi$ . Este factor se puede hacer cero ya las ondas que se están considerando "viven" en el interior del cristal, no sufriendo alteraciones. Por lo tanto si  $\phi = 0$ , llegamos a,

$$\begin{aligned} \text{sen}(N+1)\theta - 2((\alpha-\alpha')/\beta) \text{sen} N\theta + \\ ((\alpha-\alpha')/\beta)^2 \text{sen}(N-1)\theta = 0 \quad \dots(\text{III-14}) \end{aligned}$$

## 2.- Cristal monoatómico infinito con impureza sustitucional en el origen.

Sea entonces, una red monoatómica lineal e infinita, en cuyo origen se coloca de forma sustitucional un átomo distinto o impureza isotópica ( ver fig. III-3 ). Los vectores de posición para cada átomo en la red, serán,

$$\vec{r}_n = ( n C, 0, 0 ); \quad n = -\infty, \dots, \infty \quad \dots(\text{III-15})$$

con  $C$  el parámetro de red e  $l$  cual normalizaremos.

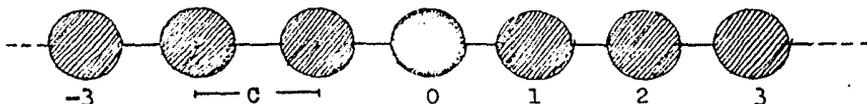


Figura III-3. Cadena lineal monoatómica con impureza sustitucional en la posición 0.

Las ecuaciones de onda para los átomos del cristal y la impureza,

$$\nabla^2 \phi(\rho_n) + (2m/\hbar^2) (\epsilon - U(\rho_n)) \phi(\rho_n) = 0 \quad \dots(\text{III-16})$$

$$\nabla^2 \phi(\rho_0) + (2m/\hbar^2) (\epsilon_0 - U(\rho_0)) \phi(\rho_0) = 0 \quad \dots(\text{III-17})$$

en donde  $\epsilon$  y  $\epsilon_0$  son las energías de los orbitales  $\phi(\rho_n)$  y  $\phi(\rho_0)$  respectivamente.

Siguiendo el desarrollo de la aproximación amarre fuerte, el orbital cristalino en el C.L.O.A., es,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{m \neq 0} a_m \phi(\rho_m) + a_0 \phi(\rho_0) \quad \dots(\text{III-18})$$

que sustituida en la ecuación de onda del cristal (ec. II-4) -- nos lleva a,

$$\sum_{n \neq 0} a_n (\nabla^2 \phi(\rho_n) + 2m/\hbar^2 (E - V)) \phi(\rho_n) + a_0 (\nabla^2 \phi(\rho_0) + 2m/\hbar^2 (E - V)) \phi(\rho_0) = 0$$

e introduciendo en la anterior ecuación las expresiones para  $\nabla^2 \phi(\rho_n)$  y  $\nabla^2 \phi(\rho_0)$  obtenidas de (III-16) y (III-17), tenemos,

$$\sum_{n \neq 0} a_n ((E - \epsilon) - (V - U(\rho_n))) \phi(\rho_n) + a_0 ((E - \epsilon_0) - (V - U(\rho_0))) \phi(\rho_0) = 0 \quad \dots(\text{III-19})$$

que al multiplicarse por la izquierda por  $\phi(\rho_m)$  e integrando (bajo aproximación primeros vecinos), definimos,

$$\int \phi^*(\rho_m) \phi(\rho_n) d\tau = \begin{cases} 1 & \text{si } m = n \\ \delta & \text{si } m = n \pm 1 \\ \delta' & \text{si } m = \pm 1, n = 0 \\ 0 & \text{en los demas casos} \end{cases} \quad \dots(\text{III-20})$$

$$\int \phi^*(\rho_n) (V - U(\rho_n)) \phi(\rho_n) d\tau = \begin{cases} -\alpha & \text{si } m = n \text{ y } n \neq \pm 1, 0 \\ -\alpha' & \text{si } m = n \text{ y } n = \pm 1 \\ -\alpha'' & \text{si } m = n = 0 \\ -\beta & \text{si } m = n \pm 1 \text{ y } n \neq \pm 1, 0 \\ -\beta' & \text{si } m = 0 \text{ y } n = \pm 1 \\ 0 & \text{en los demas casos.} \end{cases} \quad \dots(\text{III-21})$$

donde se han modificado las integrales de solapamiento ( $\delta$ ), de resonancia ( $\alpha$ ) y de coulomb, para la interacción del orbital atómico de la impureza con sus primeros vecinos. Estas modificaciones se deben al rompimiento de periodicidad del potencial en las vecindades del átomo impureza. Donde  $\delta$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ , miden las correcciones a la energía debidas al bulto del cristal,  $\alpha'$  y  $\beta'$ , miden las correcciones a la energía debido a -

la interacción del bulto del cristal con la impureza y  $\alpha''$  la corrección a la energía debida a la interacción coulombiana del electrón con la impureza.

Sustituyendo las definiciones anteriores en la ecuación -- (III-19) y teniendo en cuenta, ya que la energía del cristal - (E) es parecida a las energías del átomo impureza ( $\epsilon_0$ ) y de los átomos del bulto del cristal ( $\epsilon$ ), de tal forma que los términos ( $E - \epsilon_0$ ) y ( $E - \epsilon$ ) son pequeños y despreciables si se multiplican por  $\delta'$  y  $\delta$  (los solapamientos considerados pequeños), se obtiene;

$$(\beta a_{n-1} + (E - \epsilon + \alpha') a_n + \beta a_{n+1} = 0 \quad \dots(\text{III-22})$$

para el electrón en las vecindades de los átomos que no son primeros vecinos a la impureza,

$$\beta a_{-2} + (E - \epsilon + \alpha') a_{-1} + \beta' a_0 = 0 \quad \dots(\text{III-23})$$

para el átomo -1,

$$\beta' a_{-1} + (E - \epsilon_0 + \alpha'') a_0 + \beta' a_1 = 0 \quad \dots(\text{III-24})$$

para el átomo impureza y

$$\beta' a_0 + (E - \epsilon + \alpha') a_1 + \beta a_2 = 0 \quad \dots(\text{III-25})$$

para el átomo 1.

La ecuación (III-22) es la ecuación de diferencias del -- cristal, ecuación que ya se había obtenido con anterioridad -- (ec. II-10) y las ecuaciones (III-23, 24 y 25) son las condiciones de frontera a ésta ecuación de diferencias. Como era -- esperado, el problema a derivado en la solución de una ecuación de diferencias. La solución a ésta debe incluir hasta dos cons--

tantes a determinar. La determinación de estas constantes requiere de dos condiciones de frontera, ya que para el presente problema se tienen tres condiciones de frontera, hemos llegado a un problema de sobredeterminación. Para resolver el problema proponemos como método de solución, el de la matriz de dispersión.

Solución de la ecuación de diferencias por el método de la matriz de dispersión.

Supongamos que la ruptura de periodicidad en el potencial cristalino se puede representar con centros dispersores en los átomos -1, 0 y 1, de la solución en ondas viajeras a la ecuación de diferencias. Entonces según la técnica de la matriz de dispersión, se tendrán ondas entrantes y salientes a cada centro dispersor (ver la fig. III-4). Por lo tanto, combinaciones lineales de éstas ondas serán el tipo de solución que acepte la ecuación de diferencias.

Ya que se tienen tres centros dispersores, estos limitan - cuatro regiones del cristal y por lo tanto, para cada región - se tendrá una combinación lineal de ondas planas, esto es;

$$\text{en I, } a_n = A_1 \exp(in\theta) + B_1 \exp(-in\theta) ; n \leq -1$$

$$\text{en II, } a_n = A_2 \exp(-in\theta) + B_2 \exp(in\theta) ; -1 \leq n \leq 0$$

...(III-26)

$$\text{en III, } a_n = A_3 \exp(in\theta) + B_3 \exp(-in\theta) ; 0 \leq n \leq 1$$

$$\text{y IV, } a_n = A_4 \exp(-in\theta) + B_4 \exp(in\theta) ; 1 \leq n$$

Si se sustituye cualquiera de estas soluciones en (III-22) se obtiene,

$$E = \epsilon - \alpha - 2\beta \cos \theta \quad \dots(\text{III-27})$$

relación que nos da los valores propios de energía del bulto - del cristal, obtenida en el capítulo anterior ec. (II-12). Ya que  $\theta$  debe ser un número real, se tiene que los límites de la banda son,

$$E = \epsilon - \alpha - 2\beta \quad \text{y} \quad E = \epsilon - \alpha - 2\beta \quad \dots(\text{III-28})$$

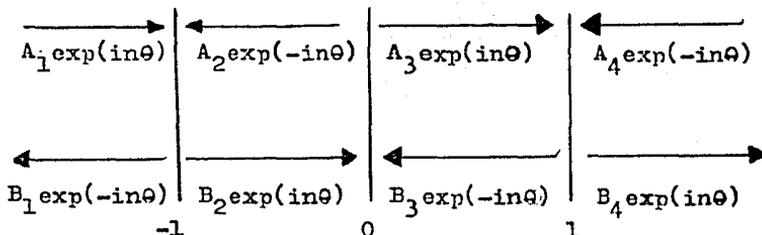


Figura III-4. Representación esquemática de los centros dispersores y las ondas salientes e entrantes.

Los resultados anteriores son importantes, ya que por un camino nuevo se llegan a conclusiones obtenidas por otros caminos (ver capítulo anterior).

Calculemos ahora la matriz de dispersión. El cálculo introducirá condiciones de frontera que permiten reducir el número de constantes que generen los centros dispersores.

Las soluciones expresadas en (III-26) deben ser continuas - en los centros dispersores, entonces,

$$A_1 \exp(-i\theta) + B_1 \exp(i\theta) = A_2 \exp(i\theta) + B_2 \exp(-i\theta) \quad \dots(\text{III-29})$$

$$A_2 + B_2 = A_3 + B_3 \quad \dots(\text{III-30})$$

$$A_3 \exp(i\theta) + B_3 \exp(-i\theta) = A_4 \exp(-i\theta) + B_4 \exp(i\theta) \quad \dots(\text{III-31})$$

serán las condiciones de continuidad en los centros dispersores

-1, 0 y 1, respectivamente.

La condición de discontinuidad en la primera derivada de la solución de la ecuación de onda (ec. II-17) para cada centro dispersor, es equivalente a las condiciones de frontera de la ecuación de diferencias (ecs. III-23, 24 y 25) en cada centro dispersor, las que al sustituirse las  $a_n$  correspondientes, quedan como,

$$\beta \{A_1 \exp(-2i\theta) + B_1 \exp(-2i\theta)\} + \beta' \{A_2 + B_2\} \\ (E - \epsilon + \alpha') \{A_1 \exp(-i\theta) + B_1 \exp(i\theta)\} = 0 \quad \dots \text{(III-32)}$$

$$\beta' \{A_2 \exp(i\theta) + B_2 \exp(-i\theta)\} + (E - \epsilon_0 + \alpha') \{A_2 + B_2\} \\ \beta \{A_3 \exp(i\theta) + B_3 \exp(-i\theta)\} = 0 \quad \dots \text{(III-33)}$$

$$\beta' \{A_3 + B_3\} + \beta \{A_4 \exp(-2i\theta) + B_3 \exp(2i\theta)\} \\ (E - \epsilon + \alpha) \{A_4 \exp(-2i\theta) + B_4 \exp(2i\theta)\} = 0 \quad \dots \text{(III-34)}$$

Tenemos formado un sistema de seis ecuaciones (las condiciones de continuidad y las condiciones de frontera) con ocho incógnitas (las A y las B). Esto permite obtener dos incógnitas en términos de otras dos, de forma que si se hace para las amplitudes de las ondas salientes en términos de las entrantes en las regiones I y IV, se llega a,

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_4 \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A_1 \\ A_4 \end{pmatrix} \quad \dots \text{(III-35)}$$

donde S es la matriz de dispersión.

Sustituycamos entonces, la ecuación de valores propios del bulto del cristal en las ecuaciones (III-32) y (III-34),

$$A_1 \{ -(\alpha - \alpha') \exp(-i\theta) - \beta \} + B_1 \{ -(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) - \beta \} \\ + A_2 \beta' + B_2 \beta' = 0 \quad \dots(\text{III-36})$$

$$y \quad A_4 \{ -(\alpha - \alpha') \exp(-i\theta) - \beta \} + B_4 \{ -(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) - \beta \} \\ + A_3 \beta' + B_3 \beta' = 0 \quad \dots(\text{III-37})$$

Introduciendo ahora las ecuaciones (III-29), (III-30) y (III-31) en (III-33),

$$\beta' \{ A_1 \exp(-i\theta) + B_1 \exp(i\theta) \} + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (A_2 + B_2) \\ \beta' \{ A_4 \exp(-i\theta) + B_4 \exp(i\theta) \} = 0 \quad \dots(\text{III-38})$$

$$\beta' \{ A_1 \exp(-i\theta) + B_1 \exp(i\theta) \} + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (A_3 + B_3) \\ \beta' \{ A_4 \exp(-i\theta) + B_4 \exp(i\theta) \} = 0 \quad \dots(\text{III-39})$$

despejando de (III-36) el término  $(A_2 + B_2)$  y sustituyéndolo en (III-38),

$$A_1 \{ \beta' \exp(-i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (\alpha - \alpha') \exp(-i\theta) / \beta' + \beta \} \\ B_1 \{ \beta' \exp(i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (\alpha - \alpha') \exp(i\theta) / \beta' + \beta \} \\ \beta' \{ A_4 \exp(-i\theta) + B_4 \exp(i\theta) \} = 0 \quad \dots(\text{III-40})$$

y despejando de (III-37) a  $(A_3 + B_3)$  e introduciéndolo en (III-39),

$$A_4 \{ \beta' \exp(-i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (\alpha - \alpha') \exp(-i\theta) / \beta' + \beta \} \\ B_4 \{ \beta' \exp(i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (\alpha - \alpha') \exp(i\theta) / \beta' + \beta \} \\ \beta' \{ A_1 \exp(-i\theta) + B_1 \exp(i\theta) \} = 0 \quad \dots(\text{III-41})$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones; de (III-40) despejamos  $B_1$  y lo sustituimos en (III-41), se llega a,

$$A_1 \beta + A_4 a + B_4 \beta = 0$$

y de despejar  $B_4$  de (III-42) y sustituirlo en (III-41),

$$A_1 \mathcal{A} + A_4 \mathcal{B} + B_1 \zeta = 0,$$

en las que se han definido,

$$\mathcal{A} = 2(E - \epsilon_0 + \alpha'') \{ (\alpha - \alpha') + \beta \cos \theta \} + \\ [1/\beta^2] \{ (E - \epsilon_0 + \alpha'')^2 \{ (\alpha - \alpha')^2 + \beta^2 + 2(\alpha - \alpha') \cos \theta \} \} \dots (III-42)$$

$$\mathcal{B} = 2i \{ \beta'^2 + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (\alpha - \alpha') / \beta \} \sin \theta \exp(i\theta) \dots (III-43)$$

$$\zeta = \{ \beta' \exp(i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'') (\alpha - \alpha') \exp(i\theta) / \beta' + \beta \}^2 \\ \beta'^2 \exp(2i\theta) \dots (III-44)$$

por lo tanto,  $B_1$  y  $B_4$  se expresan como,

$$B_1 = - (A_{11} + B A_4) / \zeta$$

$$B_4 = - (B A_1 + A_{44}) / \zeta$$

o de forma matricial,

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ B_4 \end{bmatrix} = 1/\zeta \begin{bmatrix} -A & -B \\ -A & -B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_4 \end{bmatrix} \dots (III-45)$$

hemos llegado a la expresión esperada en (III-35), se ha obtenido la matriz de dispersión del problema, esta matriz cumple las propiedades expresadas en (II-23a y 23b).'

Ya que la matriz de dispersión contiene la información de la dinámica del problema, podemos obtener de ella la ecuación de valores propios de energía para los estados localizados.

Energía de los estados localizados.

La forma de obtener de la matriz de dispersión los valores propios de energía de los estados localizados, es singularizar la propia matriz.

La matriz de dispersión se hace singular cuando el término se iguala a cero, esto es;

$$\beta'^2 \exp(2i\theta) - \{\beta' \exp(i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'')\} [(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) + \beta] / \beta^2 = 0$$

y donde  $\theta$  debe ser un número complejo. Esta es una ecuación de cuarto grado en los valores de la energía de los estados localizados. Descomponiendo la ecuación en,

$$\begin{aligned} & [\beta' \exp(i\theta) + \beta' \exp(i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'')\{(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) + \beta\} / \beta] \\ & [\beta' \exp(i\theta) - \beta' \exp(i\theta) - (E - \epsilon_0 + \alpha'')\{(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) + \beta\} / \beta] = 0 \end{aligned}$$

producto del cual se encuentra que, para el primer término,

$$2\beta'^2 \exp(i\theta) + (E - \epsilon_0 + \alpha'')\{(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) + \beta\} = 0$$

y para el segundo término,

$$(\alpha - \alpha') \exp(i\theta) + \beta = 0$$

ecuaciones que nos determinan los valores propios de la energía. Ya que  $\theta$  debe ser un complejo definamos,

$$\theta = \mu + i \xi \quad \dots(\text{III-46})$$

donde  $\mu$  y  $\xi$  deben ser reales mayores que cero, entonces las ecuaciones anteriores toman la forma,

$$2\beta'^2 \exp(i\mu - \xi) + (E - \epsilon_0 + \alpha'')\{(\alpha - \alpha') \exp(i\mu - \xi) + \beta\} = 0 \quad \dots(\text{III-47})$$

$$y \quad (\alpha - \alpha') \exp(i\mu - \xi) + \beta = 0 \quad \dots(\text{III-48})$$

de forma que los valores propios de la energía se calculan como,

$$E = \epsilon_0 - \alpha'' - \frac{2\beta'^2 \exp(i\mu - \xi)}{(\alpha - \alpha') \exp(i\mu - \xi) + \beta} \quad \dots(\text{III-49})$$

$$y \quad E = \epsilon - \alpha' + (\alpha - \alpha') \{ \exp(2i\mu - 2\xi) + 1 \} \quad \dots(\text{III-50})$$

relaciones en las que si se conocen las distintas contribuciones a la energía (las energías de los estados base de cada átomo, las integrales de coulomb, resonancia y solapamiento), no se han determinado  $\xi$  y  $\mu$ . La determinación de  $\xi$  y  $\mu$ , permiten conocer los valores para las energías y dada su definición condicionan estos valores.

Para determinar  $\mu$ , recordemos que  $\exp(i\eta) = \cos \eta + i \sin \eta$ , entonces (III-47) y (III-48) llevan a,

$$\mu = m\pi ; \quad m = 1, 2, \dots \quad \dots(\text{III-51})$$

valores que cumplen la definición para  $\mu$ , ya que son reales y mayores que cero, además modifica las ecuaciones (III-47) y -- (III-48), quedando como,

$$-(\alpha - \alpha')\beta \exp(-2\xi) + (-1)^m \{ (\alpha - \alpha')(\epsilon - \epsilon_0 - \alpha + \alpha'') - \beta^2 + 2\beta^2 \} \exp(-\xi) \\ + \beta(\epsilon - \epsilon_0 - 2\alpha + \alpha' + \alpha'') - (-1)^m \beta^2 \exp(\xi) = 0 \quad \dots(\text{III-52})$$

en la que se ha introducido la ecuación de valores propios del cristal limpio y

$$(-1)^m (\alpha - \alpha') \exp(-\xi) + \beta = 0 \quad \dots(\text{III-53})$$

en las que el factor  $(-1)^m$  genera dos ecuaciones más, ya que si  $m$  es impar cambia los signos que lo anteceden.

El factor  $(-1)^m$  duplica el número de posibles valores para la energía calculada por (III-49) y modifica los calculados a través de (III-50).

Para obtener el valor de  $\xi$ , se tienen dos posibilidades dadas por las ecuaciones (III-52) y (III-53), ambas distintas. Multiplicando la ecuación (III-52) por  $\exp(2\xi)$  y definiendo  $x = \exp(\xi)$ , se llega a,

$$-(\alpha - \alpha')\beta + (-1)^m \{ (\alpha - \alpha')(\epsilon - \epsilon_0 + \alpha'') - \epsilon^2 + 2\epsilon'^2 \} x + \beta(\epsilon - \epsilon_0 - 2\alpha + \alpha' + \alpha'') x^2 - (-1)^m \epsilon^2 x = 0 \quad \dots(\text{III-54})$$

ecuaciones de tercer grado en  $x$ . La solución a cada ecuación se puede llevar a cabo por los métodos conocidos, por lo tanto los valores para  $\xi$  están bien determinados. La solución incluye tres raíces, las que pueden ser reales o imaginarias. Sin embargo, para que éstas raíces den lugar a estados localizados se debe tomar en cuenta, que su valor sea real y mayor que 1, ya que  $\xi$  es real mayor que cero.

De la ecuación (III-53) se obtiene,

$$\exp(\xi) = (-1)^{m+1} (\alpha - \alpha')/\beta \quad \dots(\text{III-55})$$

en donde también,  $\exp(\xi)$  debe ser real mayor que uno.

Ya que los posibles valores de  $\xi$  se calculan a través de expresiones en términos de los parámetros que definen al cristal, no todas las combinaciones de éstos parámetros dan lugar a estados localizados.

Teniendo calculados  $\mu$  y  $\xi$ , para un cristal determinado se pueden obtener las energías correspondientes, sin embargo se hace necesario pedir una condición mas que garantice que los valores de la energía corresponden a estados localizados.

La condición consiste en que al sustituir en las soluciones expresadas en (III-26) los respectivos valores para  $\xi$  y éstas cumplan las condiciones de frontera de la ecuación de diferencias (ecs. III-23, 24 y 25).

Para un cristal en el que se conocen los parámetros que lo definen y de los cuales se obtienen valores de  $\xi$  que cumplen las condiciones pedidas, las energías se calcularán como,

$$E = \epsilon_0 - \alpha'' - \frac{2(-1)^m \epsilon_0^2 \exp(-\xi)}{(-1)^m (\alpha - \alpha') \exp(-\xi) + \epsilon} \quad \dots(\text{III-56})$$

$$E = \epsilon - \alpha' + (\alpha - \alpha') \{ \exp(-2\xi) + 1 \} \quad \dots(\text{III-57})$$

en las que  $\xi$  se calcula por (III-54) y (III-55), respectivamente. Notece que la segunda ecuación de valores propios para la energía de los estados localizados, no contiene a  $\alpha'$  y  $\alpha''$ , - parámetros definidos para la impureza.

De los resultados anteriores se deduce que para un cristal dado se pueden tener hasta ocho valores diferentes para  $\xi$  (6 proporcionados por (III-54) y 2 por (III-55)), entonces se tiene la posibilidad de encontrar ocho estados localizados. Se debe hacer un análisis de las posibles combinaciones de parámetros (tomar distintos cristales), para poder establecer el comportamiento de los mismos (la física del problema) y generalizar a todos los casos posibles, encontrando además el número máximo de estados localizados para este problema. Lo anterior permite establecer el comportamiento de un electrón en el cristal de manera cualitativa.

El orbital cristalino.

Como consecuencia de la obtención de la matriz de dispersión del problema se han encontrado las ecuaciones de valores propios de la energía para los estados localizados. Paralelamente se debe construir la función de ondas del electrón en el cristal. En esta parte del trabajo usando los desarrollos y resultados anteriores construiremos el orbital cristalino.

El orbital cristalino se propuso a través de la técnica del C.L.O.A. (ec. III-18) como,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{n=-\infty}^{-1} a_n \phi(\rho_n) + a_0 \phi(\rho_0) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi(\rho_n)$$

la que al introducir las  $a_n$  propuestas por el método de la matriz de dispersión (ecs. III-26) toma la forma,

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = & \sum_{n=-\infty}^{-1} \{A_1 \exp(in\theta) + B_1 \exp(-in\theta)\} \phi(\rho_n) \\ & + \{(A_2 + B_2) \phi(\rho_0) + (A_3 + B_3)\} \phi(\rho_0) \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \{A_4 \exp(-in\theta) + B_4 \exp(in\theta)\} \phi(\rho_n) \end{aligned}$$

esta expresión incluye hasta 8 constantes indeterminadas, introduciendo en ésta las ecs. (III-38) y (III-39),

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = & \sum_{n=-\infty}^{-1} \{A_1 \exp(in\theta) + B_1 \exp(-in\theta)\} \phi(\rho_n) \\ & - \phi(\rho_0) \beta \frac{A_1 \exp(-i\theta) + B_1 \exp(i\theta) + A_4 \exp(-i\theta) + B_4 \exp(i\theta)}{E - \epsilon_0 + \alpha''} \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \{A_4 \exp(-in\theta) + B_4 \exp(in\theta)\} \phi(\rho_n) \quad \dots(\text{III-58}) \end{aligned}$$

el número de constantes se reduce a 4. Esta función de ondas describe al orbital cristalino dentro de la banda permitida.

Introduciendo las condiciones de frontera debidas a la impureza se reducirá el número de constantes. Para estados localizados se tiene que el número de onda  $\theta$  debe ser complejo y se definió como,

$$\theta = m\pi + i\xi, \quad m = 1, \dots, \infty \quad \dots(\text{III-59})$$

en la cual  $\xi$  es real mayor que cero. Sustituyendo esta definición en última función de ondas se obtiene,

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = & \sum_{n=-\infty}^{-1} \{(-1)^{nm} A_1 \exp(-n\xi) + B_1 \exp(n\xi)\} \delta(\rho_n) \\ & - (-1)^m \rho_0 \frac{A_1 \exp(\xi) + B_1(-\xi) + A_4 \exp(\xi) + B_4 \exp(-\xi)}{E - \epsilon_0 + \alpha''} \delta(\rho_0) \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \{(-1)^{nm} A_4 \exp(n\xi) + B_4 \exp(-n\xi)\} \delta(\rho_n) \end{aligned}$$

Y ya que el orbital no debe diverger las constantes  $A_1$  y  $A_4$  - deben de igualarse a cero (condición usada al hacer singular a la matriz de dispersión) resulta entonces,

$$\begin{aligned} (\vec{r}) = & \sum_{n=-\infty}^{-1} (-1)^{nm} B_1 \exp(n\xi) \delta(\rho_n) \\ & - (-1)^m \rho_0 \frac{B_2 + B_4}{E - \epsilon_0 - \alpha''} \exp(-\xi) \delta(\rho_0) \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{nm} B_4 \exp(-n\xi) \delta(\rho_n) \quad \dots(\text{III-60}) \end{aligned}$$

que es la forma del orbital para los estados localizados.

Sustituyendo  $A_1 = A_4 = 0$  en las ecuaciones (III- ) y la (III- ) se llega a,

$$B_1 = B_4 \quad \text{o}' \quad B_1 = -B_4 \quad \dots(\text{III-61})$$

que llevan a la función de ondas del cristal limpio (ec. III -

59) sí  $B_1 = B_4 = B$

$$\Psi(\vec{r}) = B \left\{ \sum_{n=-\infty}^{-1} \exp(-in\theta) \phi(\rho_n) - 2\beta' \frac{\exp(i\theta)}{E - \epsilon_0 + \alpha''} \phi(\rho_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \exp(in\theta) \phi(\rho_n) \right\} \dots(\text{III-62})$$

y para  $B_1 = -B_4 = B'$

$$\Psi(\vec{r}) = B' \left\{ \sum_{n=-\infty}^{-1} \exp(-in\theta) \phi(\rho_n) - \sum_{n=1}^{\infty} \exp(in\theta) \phi(\rho_n) \right\} \dots(\text{III-63})$$

en las cuales las constantes  $B$  y  $B'$  no incluyen la normalización de las funciones. Ambas funciones son periódicas (con la periodicidad de la red) y cumplen la condición de Bloch (ec. I-3). Los estados correspondientes a estas funciones tienen como valores propios de la energía los dados por la ecuación -- (III-27). Es importante recalcar que la segunda función de ondas no incluye al orbital de la impureza, es como si la impureza no existiera, esto modifica la densidad de probabilidad ya que en lugar de ser uniformemente periódica, toma un valor cero en el lugar de la impureza. Y la primera que sí incluye al orbital de la impureza también se modifica el comportamiento de la densidad de probabilidad en el lugar de la impureza. Ambas funciones demuestran que la presencia de la impureza afecta a las funciones características del cristal limpio.

Regresando a la función de ondas de los estados localizados (ec. III-60) que al sustituir en ella  $B_1 = B_4 = B$ , queda como,

$$\Psi(\vec{r}) = B \left\{ \sum_{n=-\infty}^{-1} (-1)^{nm} \exp(-n\xi) \phi(\rho_n) - 2(-1)^m \beta' \frac{\exp(-\xi)}{E - \epsilon_0 + \alpha''} \phi(\rho_0) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{nm} \exp(n\xi) \phi(\rho_n) \right\} \dots(\text{III-64})$$

$$Y \quad B_1 = - B_4 = B'$$

$$\Psi\left(\frac{r}{a}\right) = B' \left\{ \sum_{n=-\infty}^{-1} (-1)^{nm} \exp(-n\xi) \phi(Q_n) - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{nm} \exp(n\xi) \phi(Q_n) \right\} \quad \dots(\text{III-65})$$

donde de nuevo B y B' no incluyen la normalización de las funciones. Estas funciones de onda contienen exponenciales decrecientes, tanto a la derecha ( $\exp(n\xi)$ ) como a la izquierda (dada por  $\exp(-n\xi)$ ) de la posición del átomo impureza, siendo por tanto funciones localizadas. La localización del electrón a través de las funciones es distinta. Ya que la primera toma en cuenta al orbital de la impureza, se espera que el electrón esté mas localizado en la posición que ocupa la impureza. En la segunda función, se espera que el electrón esté mas localizado en las posiciones de los primeros vecinos a la impureza, esto por que la función de onda no incluye en su desarrollo al orbital atómico de la impureza.

Las energías correspondientes a las funciones de onda de los estados localizados serán: para (III-64) la calculada por la ecuación de valores propios (III-56) y  $\xi$  se obtendrá de las soluciones del polinomio (III-54). Para la función (III-65) la energía se obtendrá de (III-57) y  $\xi$  se calculará de (III-55). Estos cálculos corresponderan a estados localizados permitidos si se cumplen todas las condiciones pedidas para .

Con el fin de tener un comportamiento cualitativo de las funciones de onda de los estados localizados, en el capítulo siguiente se hará un analisis de los resultados anteriores.<sup>1</sup> El analisis se traducira en la aplicación de los resultados obtenidos a casos particulares que permitan obtener conclusiones generales.

## C A P I T U L O   I V

Con el fin de llevar a cabo el análisis de los resultados para los estados localizados de impureza obtenidos en el capítulo anterior, partamos de lo particular para llegar a lo general. Esto es; apliquemos los resultados a casos mas simples del resuelto y modifiquemoslos hasta obtener el análisis del caso general. Lo anterior está permitido ya que como caso general contiene a los demas como casos particulares.

El caso mas simple para la impureza sustitucional.

Supongamos que la impureza sustitucional en el origen, no modifica la integral de resonancia ni la integral de coulomb de sus primeros vecinos ( $\alpha'$  y  $\beta'$ ). Bajo estas condiciones -- los resultados anteriores se reducen a este caso particular -- introduciendo;  $\alpha' = \alpha$  y  $\beta' = \beta$ . Con las definiciones anteriores los valores propios de la energía se calcularán a través de;

$$E = \epsilon_0 - \alpha'' - 2(-1)^m \beta \exp(-\xi), \quad \dots(\text{IV-1})$$

las funciones de onda se obtendrán como,

$$\begin{aligned} \Psi\left(\frac{1}{r}\right) = B \left\{ \sum_{n=-\infty}^{-1} (-1)^{nm} \exp(-n\xi) \phi(\rho_n) \right. \\ \left. - 2(-1)^{nm} \beta \frac{\exp(-\xi)}{E - \epsilon_0 + \alpha''} \phi(\rho_0) \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{nm} \exp(n\xi) \right\} \phi(\rho_n) = 0 \quad \dots(\text{IV-2}) \end{aligned}$$

en las que  $\xi$  se calcula de,

$$(-1)^m \beta + (\epsilon - \epsilon_0 - \alpha + \alpha'') x - (-1)^m \beta x^2 = 0 \quad \dots(\text{IV-3})$$

donde  $x = \exp(\xi)$ . Las  $\xi$  de la ecuación anterior deben ser -- reales mayores que cero, ademas sustituidas en las dos soluciones de la ecuación de diferencias, las  $a_n$  deben cumplir la úni-

ca condición de frontera de la ecuación de diferencias, todo - para que den lugar a los estados localizados que sean permitidos en este caso particular.

Con el objeto de establecer el efecto de la impureza bajo estas condiciones, tomemos un cristal en el que los átomos del bulto tienen de energías (en unidades arbitrarias); para el estado base ( $\epsilon$ ) -5, la integral de coulomb ( $\alpha$ ) .2 y la integral de resonancia ( $\beta$ ) .4 y en el cual la impureza toma distintos - valores para su energía del estado base ( $\epsilon_0$ ) y la energía correspondiente a la integral de coulomb ( $\alpha''$ ). Los distintos valores de los parámetros de la impureza introducen variaciones en la energía de los estados localizados, estas variaciones se representan en dos gráficas, a saber; X vs.  $\epsilon_0$  (graf. IV-1) y X vs.  $\alpha''$  (graf. IV-2), donde X se define como;

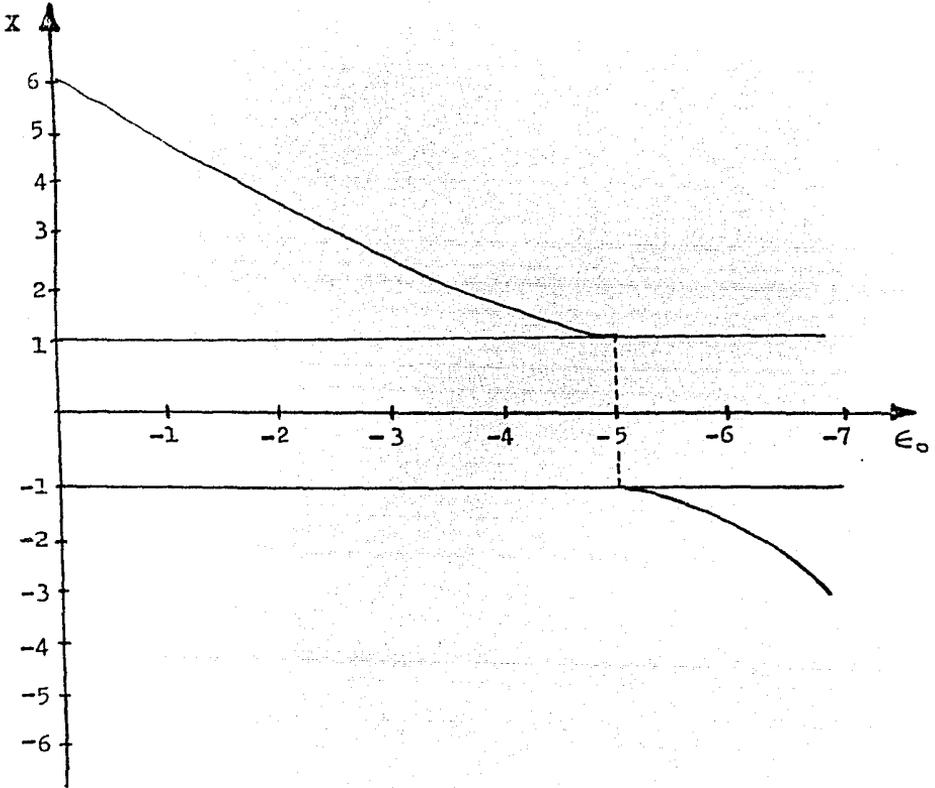
$$X = ( E - \epsilon + \alpha ) / 2\beta, \quad \dots(IV-4)$$

definición con la cual los límites de la banda del bulto son 1 y -1.

La gráfica IV-1 contiene la variación de X (y por tanto de la energía del estado localizado) con respecto a  $\epsilon_0$ , para ello se ha tomado el caso  $\alpha'' = \alpha$  con el fin de tener aislado el comportamiento de E con respecto a  $\epsilon_0$ . La variación continua de  $\epsilon_0$  desde 0 a -7, demuestra la existencia de un estado localizado para todos estos valores excepto en -5, valor para el cual no existe impureza. El estado localizado por arriba de la banda - permitida corresponde a valores de  $\epsilon_0$  menores que  $\epsilon$ , en los - - cuales m es par. Si m es impar, los estados localizados aparecen por abajo de la banda y corresponden a  $\epsilon_0$  menor que  $\epsilon$ .

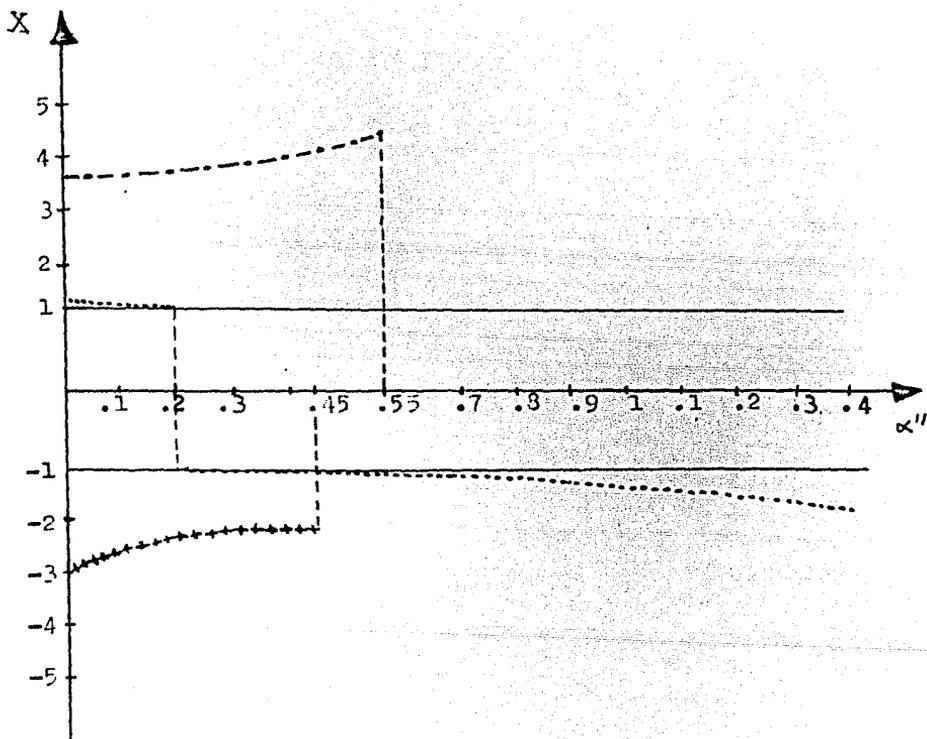
En la gráfica IV-2, se tiene representada la variación de X en función de  $\alpha''$ , para tres valores de  $\epsilon_0$ . Para cada  $\epsilon_0$  y la variación continua de  $\alpha''$  se obtiene un estado localizado.

Gráfica IV-1



En esta gráfica se muestra la variación de  $X$  con respecto a  $\epsilon_0$ , donde  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = .2$  y  $\beta = .4$  y en la cual  $\alpha'' = \alpha$ . Donde para  $\epsilon_0 = -5$  se tiene una discontinuidad en el comportamiento, y corresponde a la inexistencia de la impureza.

Gráfica IV-2 .



Esta gráfica tiene la variación de  $X$  con respecto a  $\alpha''$ , en el cristal con;  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = .2$  y  $\beta = .4$ , para los casos;  $\epsilon_0 = -2$  (---),  $\epsilon_0 = -5$  (.....) y  $\epsilon_0 = -7$  (+++++). Cada uno de estos casos corresponde a un estado localizado.

En el caso  $\epsilon_0$  igual a -5 (equivalente al analisis anterior) se observa que el estado localizado aparece en forma continua por arriba hasta que  $\alpha''$  es igual a .2 apareciendo inmediatamente - abajo de la banda. Para  $\alpha''$  igual .2 no se tiene impureza por lo que es un punto de discontinuidad. Para  $\epsilon_0$  igual a -2 el estado aparece solamente por arriba y en una región restringida de valores de  $\alpha''$ , resultado esperado del analisis anterior. En el caso  $\epsilon_0$  igual -7 el estado localizado aparece solamente por abajo de la banda y también en una región bien determinada para  $\alpha''$ , resultado que corrobora la gráfica IV-1. De nuevo -- los estados por arriba de la banda corresponden a m pares y se cambian a impares para los estados por abajo.

Las funciones de onda para estos estados localizados son -- esas funciones que se localiza alrededor de la posición de la impureza. La localización se hace mas evidente cuando los estados energéticos se alejan tanto por arriba como por abajo -- de la banda y tienden a deslocalizarse para valores de la energía muy cercanos a la banda.

En suma para este caso particular solo se tiene la posibilidad de un solo estado localizado como efecto de cambiar la -- energía del estado base de la impureza y la integral de coulomb de la misma. Se demuestra también que no para todos l s combinaciones de parámetros que definen al cristal, se obtienen estados localizados, aunque no se encuentran las condiciones de existencia para estos estados de forma analítica.

El caso intermedio de la impureza sustitucional.

Tomemos el caso en el que además de modificar la energía - del estado base y la integral de coulomb para el átomo en el origen, también se modifica la integral de resonancia ( ) con sus primeros vecinos. Esto implica que los resultados del capítulo anterior se reducen a el presente, introduciendo  $\alpha' = \alpha$ . Por lo tanto la energía para los estados localizados en este caso se calculará como;

$$E = \epsilon_0 - \alpha'' - 2(-1)^m \beta'^2 \exp(-\xi) / \beta, \quad \dots (IV-5)$$

las funciones de onda se calcularán de

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = B \left\{ \sum_{n=-\infty}^{-1} (-1)^{nm} \exp(-n\xi) \beta(\rho_n) \right. \\ \left. - 2(-1)^{nm} \beta' \frac{\exp(-\xi)}{E - \epsilon_0 + \alpha''} \beta(\rho_0) \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{nm} \exp(n\xi) \right\} \beta(\rho_n) = 0 \quad \dots (IV-6) \end{aligned}$$

en las que  $\xi$  se calcula como

$$\begin{aligned} (-1)^m (2\beta'^2/\beta^2 - 1) + (\epsilon - \epsilon_0 - \alpha + \alpha'') x^2 / \beta \\ - (-1)^m x^3 = 0 \quad \dots (IV-7) \end{aligned}$$

donde  $n = \exp(\xi)$ . Para este caso se tienen solamente dos soluciones para la ecuación de diferencias (dos  $a_n$ ), producto de la única condición de frontera de la misma, que según el método - introducido son generadas por el centro dispersor que este ubicado en el átomo origen o átomo impureza. Entonces las  $\xi$  obtenidas darán lugar a estados localizados si son mayores que 0 y al sustituirse en las  $a_n$  cumplen la condición de frontera.

Tomemos de nuevo el cristal en el que; el estado base ( $\epsilon$ ) toma un valor de  $-5$ , la integral de coulomb ( $\alpha$ ) es  $.2$  y la integral de resonancia ( $\beta$ ) se iguala a  $.4$  para el bulto y la impureza presenta variaciones en su estado base ( $\epsilon_0$ ), la integral de coulomb ( $\alpha''$ ) y la integral de resonancia ( $\alpha'$ ). La dependencia de la energía con respecto a  $\beta'$  se representa en la gráfica  $X$  vs.  $\beta/\beta'$ , donde  $X$  se define en IV- . La gráfica es la IV-3. En ella se muestra la existencia de dos estados localizados para los valores de  $\beta/\beta'$  menores que 1 donde  $\epsilon_0 = -5$  y  $\alpha'' = .2$ . La gráfica retiene los casos  $\epsilon_0$  igual a  $-4$  (---) y  $-6$  (+++) - ambos con  $\alpha'' = .2$ , para el primero se observa que existen dos -- estados localizados para la región de valores de  $\beta/\beta'$  entre  $.1$  y  $.34$ , es decir valores de  $\beta$  menores que  $\beta'$ , permaneciendo un solo estado a partir de el último valor. Para el segundo caso de nuevo se tienen dos estados localizados en  $\beta/\beta'$  de  $.1$  a  $.03$ , manteniéndose un solo estado en los siguientes valores. Cabe notar el comportamiento inverso para estos casos, resultado de la variación de  $\epsilon_0$ .

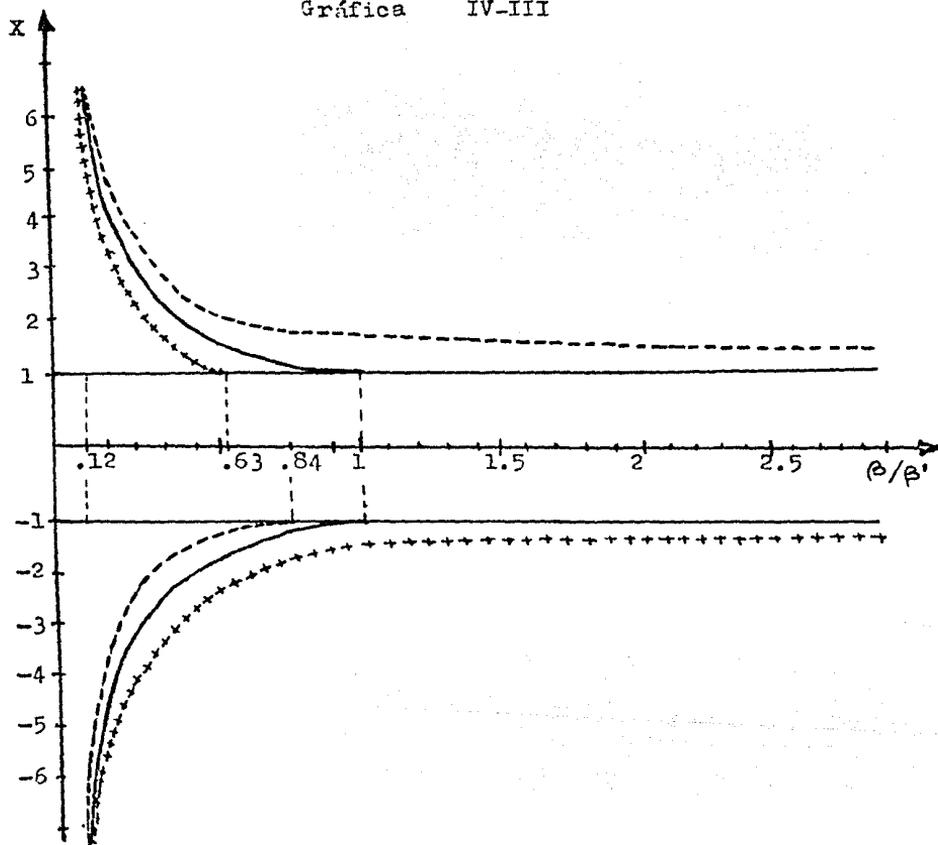
La gráfica IV-4 muestra la variación de  $X$  con respecto a  $\alpha''$  para  $\beta/\beta'$  igual a 1 y  $.5$ , ambas con  $\epsilon_0 = -5$ . Como era de esperarse para  $\beta/\beta'$  igual  $.5$ , da lugar a dos estados localizados uno arriba y otro abajo de la banda permitida. Ya se esperaba también que para  $\beta/\beta' = 1$  se tuviera un solo estado localizado (ver graf. IV-2).

De nuevo los estados que aparecen por arriba de la banda se obtienen para  $m$  pares y los de abajo corresponden a  $m$  impares.

Las funciones de onda para estos estados presentan el mismo comportamiento que en el caso anterior.

En suma  $\beta'$  introduce otro estado localizado, que siempre existe para valores menores que 1 de  $\beta/\beta'$ . Las variaciones de  $\epsilon_0$  y  $\alpha''$  influyen de la misma manera que en el caso anterior.

Gráfica IV-III



En esta gráfica se tiene la variación de  $X$  con respecto a la razón  $\beta/\beta'$ , donde;  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = .2$  y  $\beta = .4$ , para los casos en los que  $\epsilon_0 = -4$  (----),  $-5$  (—) y  $-6$  (++++), y en los cuales se ha tomado  $\alpha' = \alpha$ . Nótese que para todos los casos se obtienen dos estados localizados en regiones pequeñas.



El caso general de la impureza sustitucional.

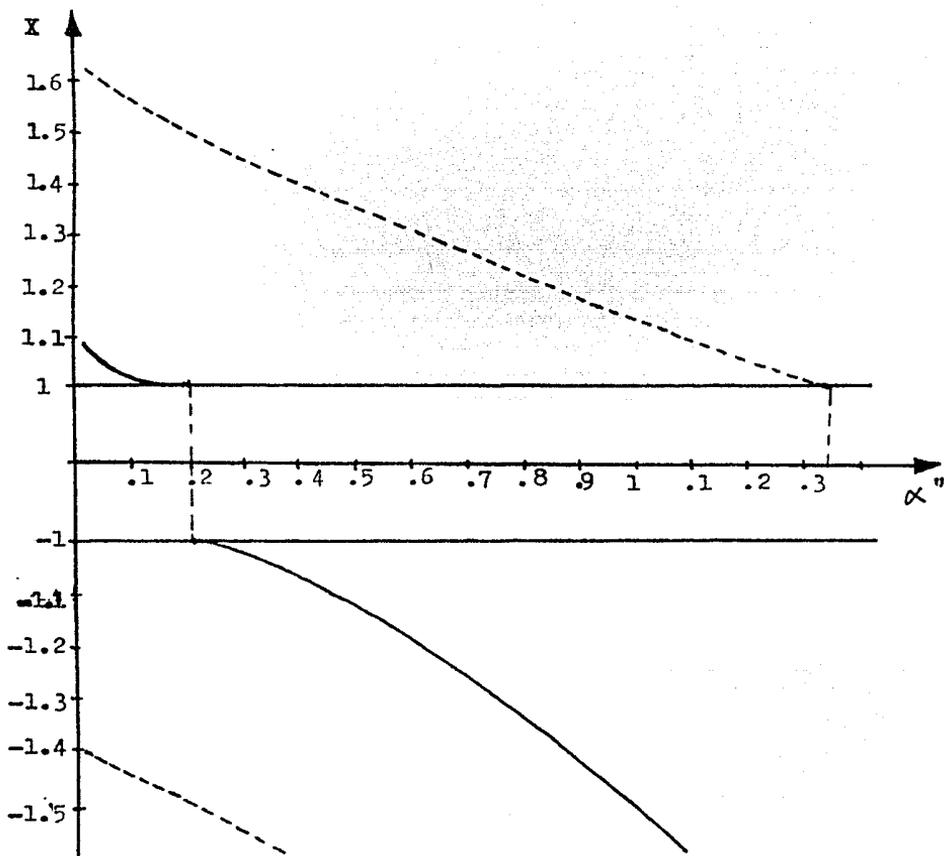
Hagamos diferente a la integral de coulomb de los primeros vecinos a la impureza (introducida por  $\alpha'$ ), además de los parámetros que definen a la impureza ( $\epsilon_0, \alpha' y \alpha''$ ) en estas circunstancias llegamos al caso general de la impureza sustitucional en el origen, que fué resuelta en el capítulo anterior. Calculemos entonces la energía de los estados localizados para el cristal en el que;  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = .2$  y  $\beta = .4$  definidas para el bulto y valores de  $\epsilon_0$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'$  y  $\beta'$  variantes, representadas por gráficas.

El cálculo de la energía para este caso presenta dos posibilidades dadas por las ecuaciones III-56 y III-57, con sus respectivas condiciones. Analicemos la primera de estas ecuaciones.

La gráfica IV-5 muestra la variación de X (def. en IV-4) con respecto a  $\alpha'$ , para los casos  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha'' = .2$  ambos para  $\beta/\beta' = 1$  y  $.5$ , el primer caso se refiere a la variación única de  $\beta'$ , demostrando la existencia de un estado localizado con un comportamiento análogo al encontrado para  $\alpha''$  en las gráficas IV-2 y IV-4. El segundo caso retoma los resultados de la gráfica IV-3, en el sentido de que para valores de  $\beta/\beta'$  menores que 1 dan lugar a otro estado localizado.

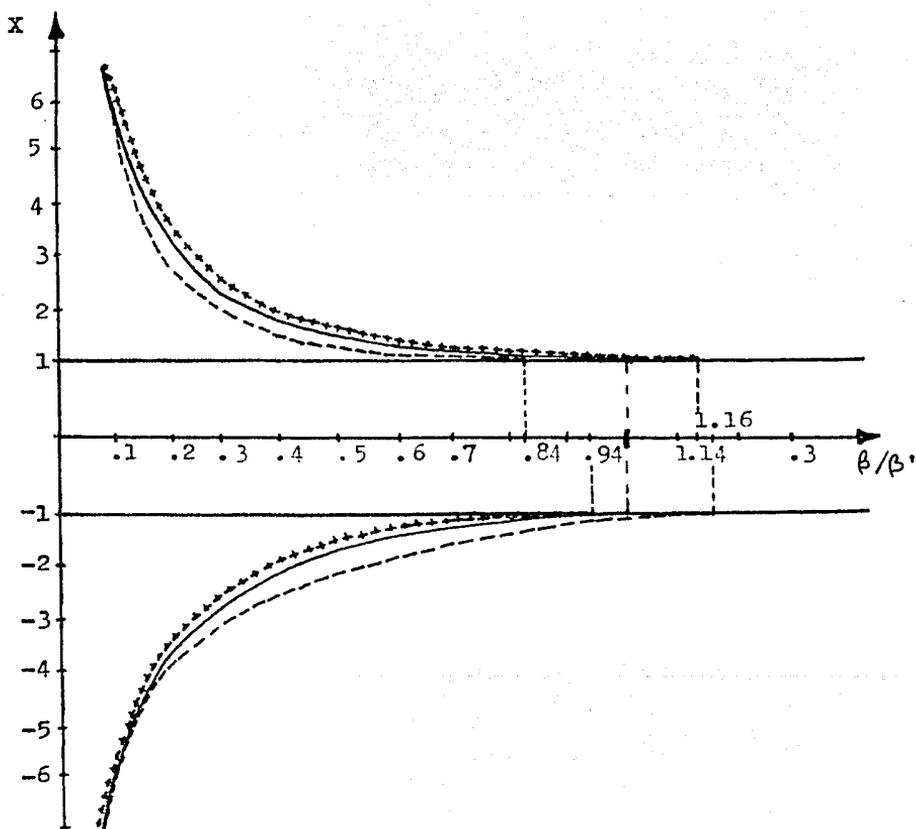
En la gráfica IV-6, se tiene representada la variación de la energía en función de  $\beta/\beta'$ , para  $\epsilon_0 = -5$ ,  $\alpha'' = .2$  y distintos valores de  $\alpha'$ , todos los casos demuestran la existencia de dos estados localizados, para valores menores que 1 de  $\beta/\beta'$ . Análogamente la gráfica IV-7, muestra la variación de X con respecto a  $\beta/\beta'$ , pero con  $\epsilon_0 = -5$ ,  $\alpha' = .2$  y  $\alpha'' = .001, .2$  y  $1.2$ , obteniéndose de nuevo cuenta dos estados localizados para  $\beta/\beta'$  menor que 1. Es decir el presunto nuevo estado no aparece.

Gráfica IV-5



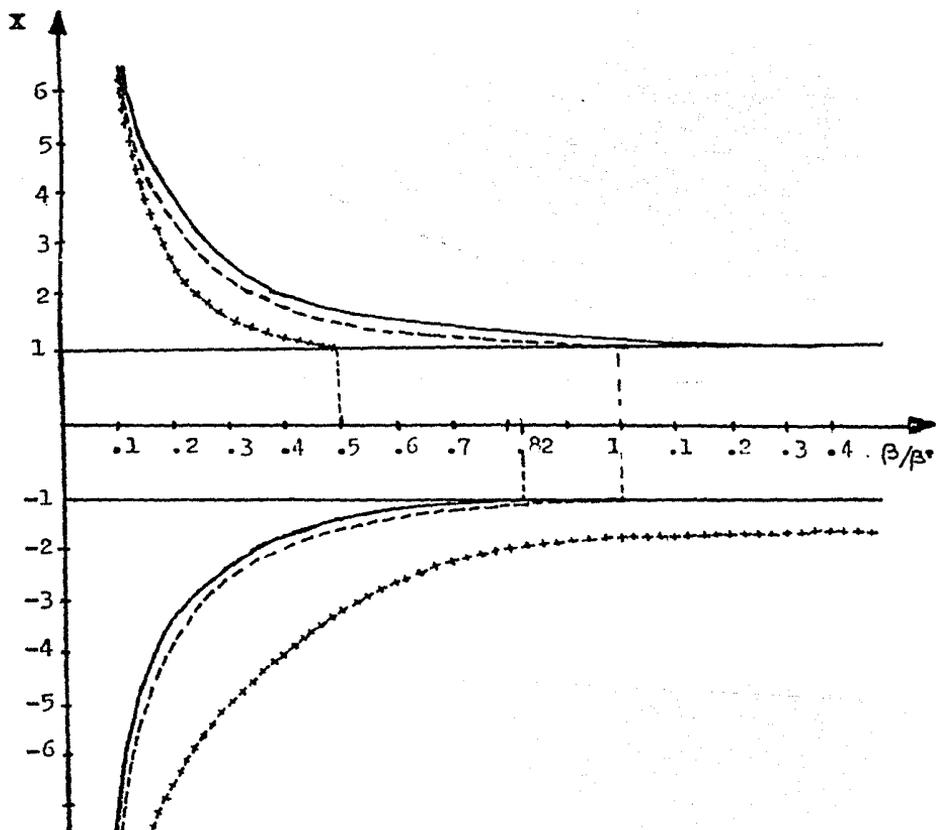
Gráfica correspondiente a la variación de  $X$  en función de  $\alpha''$  para los casos  $\beta/\beta' = 1$  y  $.5$ , donde el cristal tiene de parámetros;  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = .2$  y  $\beta = .4$ . El primer caso está dado por la línea continua (—) y el segundo por la línea a trazos (---)

Gráfica IV-6



En esta gráfica se tiene la variación de  $X$  con respecto a la razón  $\beta/\beta'$ , en los casos para los cuales  $\alpha' = .4$  (----),  $.2$  (—) y  $.05$  (++++) y donde  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = \alpha'' = .2$  y  $\beta = .4$ . Para estos casos se observa que aparecen dos estados localizados en valores de  $\beta/\beta'$  menores que 1 y un estado localizado para valores mayores.

Gráfica IV-7



Gráfica que representa la variación de  $X$  en función de la razón  $\beta/\beta'$ , para los casos en los que  $\alpha'' = .001$  (—),  $.2$  (- - -) y  $1.2$  (++++), donde para todos  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = \alpha' = .2$  y  $\beta = .4$ . Notece que el comportamiento en estos casos resulta idéntico al observado en la anterior gráfica.

La gráfica IV-8 se refiere a la variación de  $X$  con respecto a  $\beta/\beta'$ , con;  $\alpha'=\alpha''=.2$  y para  $\epsilon_0=-7, -5$  y  $-4$ . Observece - que de nuevo se tienen dos estados localizados para valores de  $\beta/\beta'$  menores que 1 y que el comportamiento de la energía se - repite al obtenido en IV-3, esto es, se tienen regiones res--- tringidas de  $\beta/\beta'$ , en las cuales para  $\epsilon_0$  mayores que los es- tados localizados son dos hasta .54, donde se mantiene un solo estado por debajo de la banda, caso contrario al de  $\epsilon_0$  menores que , en los que el estado que permanece esta por arriba de la banda.

De nueva cuenta, los estados que aparecen por arriba de la banda corresponden a valores de  $m$  pares y los que aparecen por abajo tienen  $m$  impares.

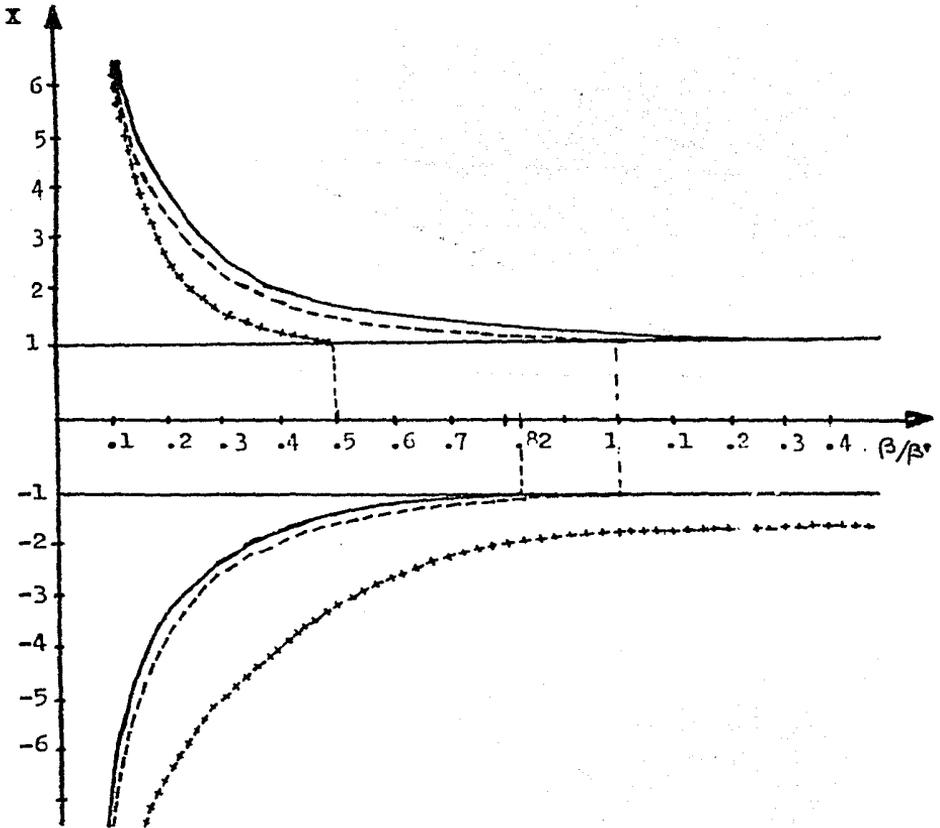
En este caso las funciones de onda se obtienen de III-64 y repre- sentan funciones localizadas en la posición de la impure- za. La localización se ve afectada si la energía del estado lo- calizado esta cerca o lejos de la banda permitida, siendo mas localizadas cuando estan lejos y menos en el caso contrario.

En suma no se tienen nuevos estados localizados para las e- nergías calculadas por III-56, reteniendose los dos ya obteni- dos y su comportamiento sigue siendo el mismo.

Analicemos ahora las energías de los estados localizados - evaluadas por III-57. Para el efecto se tomo el mismo cristal observando la variación de  $X$  con respecto a  $\alpha'$ , gráfica IV-9, demostrandose la existencia de un estado localizado, el cual - aparece por abajo de la banda permitida teniendo como  $m$  las im- pares.

Uniendo este último resultado con el inmediatamente anterior tenemos que el problema de la impureza sustitucional en el origen tiene la posibilidad de dar hasta tres estados localizados.

Gráfica IV-7



Gráfica que representa la variación de  $X$  en función de la razón  $\beta/\beta'$ , para los casos en los que  $\alpha'' = .001$  (—),  $.2$  (- - -) y  $1.2$  (+++), donde para todos  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = \alpha' = .2$  y  $\beta = .4$ . Nótese que el comportamiento en estos casos resulta idéntico al observado en la anterior gráfica.

La gráfica IV-8 se refiere a la variación de  $X$  con respecto a  $\beta/\beta'$ , con;  $\alpha'=\alpha''=.2$  y para  $\epsilon_0=-7, -5$  y  $-4$ . Observece - que de nuevo se tienen dos estados localizados para valores de  $\beta/\beta'$  menores que 1 y que el comportamiento de la energía se - repite al obtenido en IV-3, esto es, se tienen regiones res--- tringidas de  $\beta/\beta'$ , en las cuales para  $\epsilon_0$  mayores que los es- tados localizados son dos hasta .54, donde se mantiene un solo estado por debajo de la banda, caso contrario al de  $\epsilon_0$  menores que , en los que el estado que permanece esta por arriba de la banda.

De nueva cuenta, los estados que aparecen por arriba de la banda corresponden a valores de  $m$  pares y los que aparecen por abajo tienen  $m$  impares.

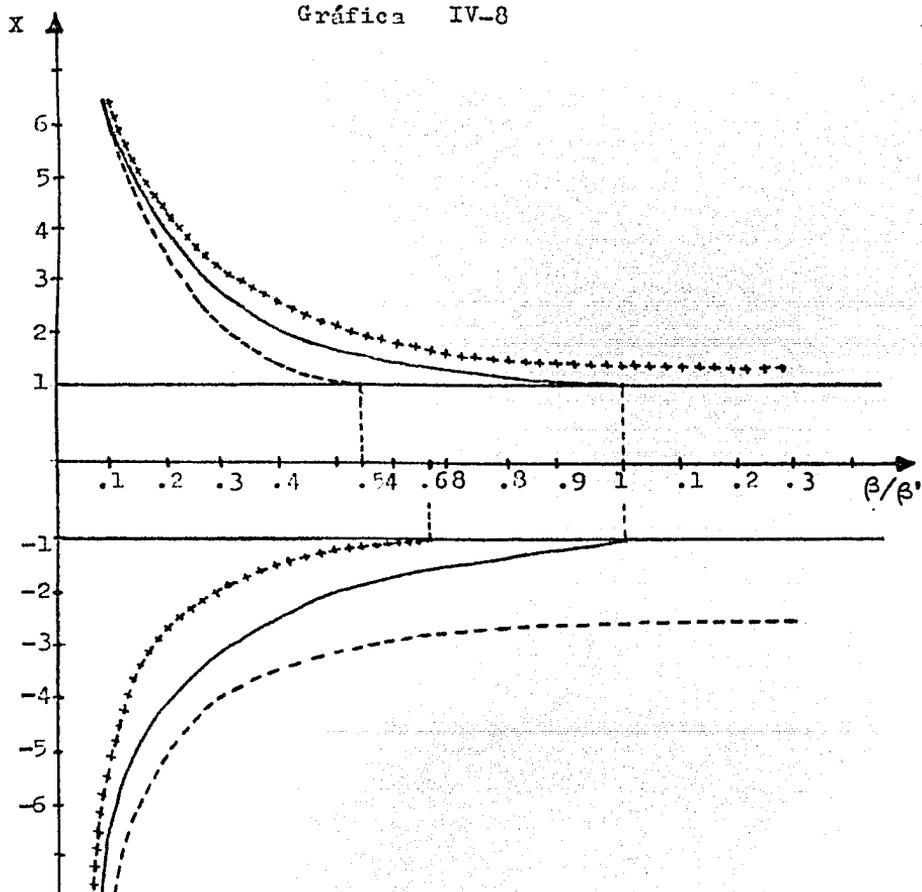
En este caso las funciones de onda se obtienen de III-64 y repre- sentan funciones localizadas en la posición de la impureza. La localización se ve afectada si la energía del estado lo- calizado esta cerca o lejos de la banda permitida, siendo mas localizadas cuando estan lejos y menos en el caso contrario.

En suma no se tienen nuevos estados localizados para las e- nergías calculadas por III-56, reteniendose los dos ya obteni- dos y su comportamiento sigue siendo el mismo.

Analícemos ahora las energías de los estados localizados - evaluadas por III-57. Para el efecto se tomo el mismo cristal observando la variación de  $X$  con respecto a  $\alpha'$ , gráfica IV-9, Demostrandose la existencia de un estado localizado, el cual - aparece por abajo de la banda permitida teniendo como  $m$  las im- pares.

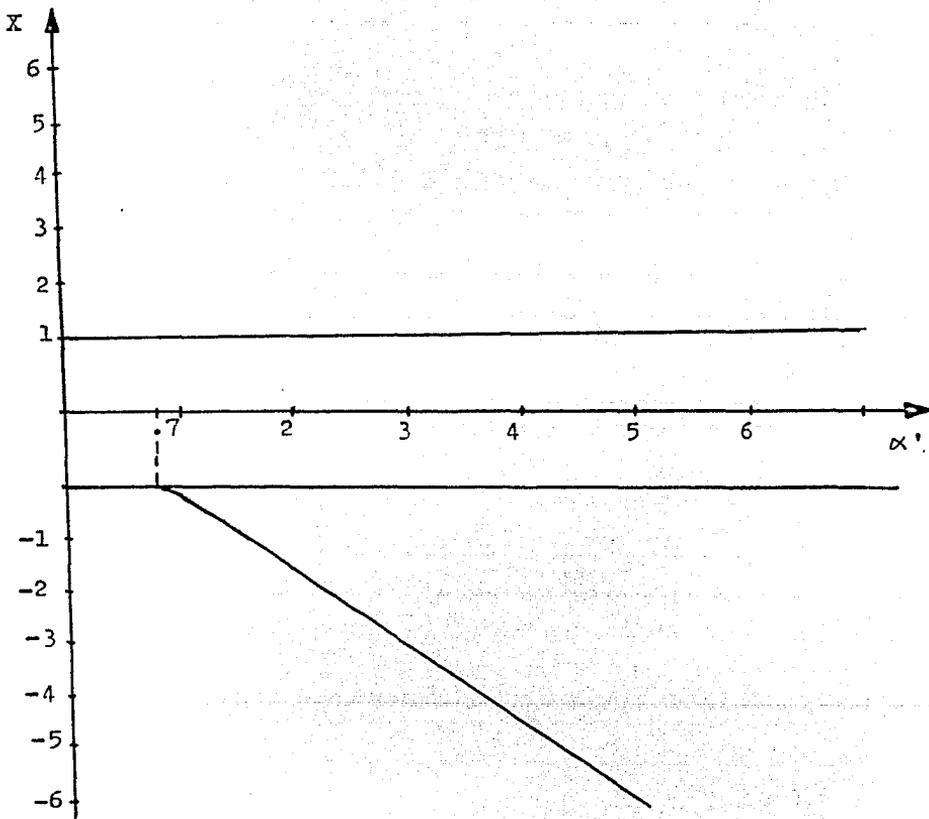
Uniendo este último resultado con el inmediatamente anterior tenemos que el problema de la impureza sustitucional en el orig- en tiene la posibilidad de dar hasta tres estados localizados.

Gráfica IV-8



Gráfica correspondiente al comportamiento de  $X$  con respecto a la razón  $\beta/\beta'$ , para los casos;  $\epsilon_0 = -7$  (-----),  $-5$  (—) y  $-4$  (++++), en los cuales  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = \alpha' = \alpha'' = .2$  y  $\beta = .4$ . Esta gráfica muestra la existencia de dos estados localizados cuando  $\beta/\beta'$  es menor que 1.

Gráfica IV-9



Gráfica que muestra la variación de  $X$  con respecto a  $\alpha'$  y en la que  $\epsilon = -5$ ,  $\alpha = .2$  y  $\beta = .4$ . Para este caso se tiene un solo estado localizado debido a  $\alpha'$  o sea la integral de coulomb de los primeros vecinos a la impureza.

En este caso las funciones de onda estarán mas localizadas en las posiciones  $-1$  y  $1$ , o sea los primeros vecinos de la impureza y se calculan a través de (III-65). Además, cuando los valores de la energía de estos estados se alejan de la banda - del bulto del cristal, las funciones de onda se hacen mas localizadas.

En resumen, la presencia de la impureza introducida a través de cambiar el valor (o valores) de algún parámetro (o parámetros), modifica el espectro de energía del modelo idealizado del cristal, como se demuestra de los resultados expresados en las gráficas IV-1 y IV-2, en las que solamente se ha cambiado el valor de un parámetro y aparece un estado localizado.

## CONCLUSIONES

La motivación inicial de este trabajo fué la de resolver - de manera completa el problema de la impureza sustitucional en una cadena unidimensional e infinita, haciendolo dentro de la aproximación amarre fuerte. La aproximación incluye, el proponer como función de ondas una combinación lineal de orbitales atómicos (C.L.O.A.), de donde se transforma la ecuación de ondas en una ecuación de diferencias y sus condiciones de frontera. Entonces se tiene que la solución de esta ecuación de diferencias será solución del problema. Debido a que no se cuenta con un método específico de solución a las ecuaciones de diferencias en este tipo de problemas, se hace necesario la proposición de uno. En este trabajo se propone un método, el cual consiste en usar los argumentos y consecuencias de la obtención de la matriz de dispersión como solución.

El método de la matriz de dispersión, se puede aplicar si se tiene un centro dispersor de ondas. Este método se ha usado en problemas de cristales, ya sea en las soluciones de la ecuación de ondas del movimiento electrónico, como en las ecuaciones que rigen las vibraciones de red (movimiento nuclear), resulta entonces un método ampliamente difundido y justificado - para estos casos, sin embargo no se ha usado de manera explícita como método de solución de ecuaciones de diferencias.

Ya que la ecuación de diferencias se ha obtenido a partir de la ecuación de ondas, es de esperar que la solución a estas en principio, deben tener las mismas características y aceptar los mismos métodos de solución, de donde resulta justificable el aplicar el método de la matriz de dispersión en las ecuaciones de diferencias.

Entre las ventajas que ofrece el método propuesto, es que al resolver las ecuaciones de diferencias se obtienen de manera directa los resultados si el cristal presenta impurezas, esto ocurre al aplicar las consecuencias de hacer singular a la

matriz de dispersión. Además el método se reduce a trabajar en la solución de sistemas de ecuaciones. Sin embargo, cuando el número de centros dispersores aumenta, también aumenta el número de ecuaciones del sistema, por lo tanto el problema se complica y tal vez en algunos casos se tenga un problema prácticamente irresoluble. Es de hacer notar, que en problemas sencillos (como los tratados en este trabajo), los resultados obtenidos presentan la ventaja de ser analíticos.

Los resultados obtenidos al aplicar el método en el cristal finito, son satisfactorios, ya que se encontró la misma relación de dispersión para la energía, que la reportada por Goodwin (ref. 4) y dentro de este desarrollo se contempla la posibilidad de tratar el cristal semi-infinito.

De la aplicación del método en la red infinita con una impureza sustitucional, se obtienen nuevos resultados, que complementan a los encontrados en la literatura. Estos se pueden resumir en los siguientes párrafos.

La presencia de la impureza en la red monoatómica, se puede simular por la variación de alguno de los parámetros que definen al bulto del cristal; ya sea la energía del estado base o la integral de coulomb de alguno de los átomos que constituyen la red, lo cual modifica el espectro de energía con la aparición de una energía dentro de las brechas (ver grafs. IV-1 y 2), con función de ondas localizadas alrededor de la posición de la impureza. Sin embargo, los resultados anteriores carecen de generalidad, ya que el problema de la impureza en la red infinita, debe incluir tanto la modificación de la energía del estado base y la integral de coulomb de alguno de los átomos en la red como la de la integral de resonancia y la integral de coulomb de los primeros vecinos a éste, solo entonces se tendrá caracterizada a la impureza dentro de la red, esto dentro de la aproximación primeros vecinos.

La impureza en la red infinita introduce la posibilidad de existencia de hasta tres estados localizados. Dos estados se deben a la energía del estado base, la integral de coulomb y la integral de resonancia asociados a la impureza y el otro depende exclusivamente del valor de la integral de coulomb de los primeros vecinos a ésta. Las funciones de ondas para los primeros estarán localizadas en la región de la impureza y para el tercero se localizarán en las regiones de los primeros vecinos a la impureza.

En términos generales, la existencia de los tres estados localizados se puede asegurar siempre que; la integral de resonancia asociada a la impureza sea mayor que la correspondiente para los átomos del bulto, además de que la integral de coulomb de los primeros vecinos sea mayor a la correspondiente de los átomos del bulto y que tanto la energía del estado base -- como la integral de coulomb de la impureza sean muy parecidas a las de los átomos del bulto. Si la integral de resonancia asociada a la impureza es menor que la de los átomos del bulto, se pueden tener solamente dos estados localizados, uno de los cuales depende de la integral de coulomb de los primeros vecinos a la impureza y el otro que depende de la energía del estado base y la integral de coulomb de la misma, el primero aparecerá siempre por abajo de la banda permitida y el segundo si la energía del estado base de la impureza es menor que la de los átomos del bulto el estado aparecerá por arriba de la banda del bulto y por abajo en caso contrario.

En todos los casos, si el estado aparece por arriba de la banda corresponde a una  $m$  impar y si el estado está por abajo la  $m$  será par. Cuando el estado tiene valores muy cerca de los límites de la banda permitida este será menos localizado que uno que tenga valores lejos de los límites y entre más lejos el estado tendrá funciones de onda más localizadas, esta última situación se presenta cuando algunos de los parámetros pro-

pios de la impureza toman valores muy alejados respecto de los del bulto.

Un resultado interesante, se obtiene para el estado localizado que depende únicamente de la integral de coulomb de los vecinos mas cercanos a la impureza. Ya que en apariencia este estado es independiente de la presencia de la impureza, sin embargo, precisamente la inclusión de ésta es la causante de la existencia del estado, debido a la modificación del potencial en la región y por ende, la modificación de la integral de coulomb de los primeros vecinos de la impureza.

Debido a que en la literatura este problema se ha tratado poco, nos referiremos únicamente al trabajo de Koster y Slater con el fin de comparar resultados.

Koster y Slater, tratan el problema de la impureza suponiendo que su efecto es el de una perturbación al Hamiltoniano del cristal limpio. Al desarrollar la función de ondas del cristal como una combinación lineal de funciones de Wannier, transforman la ecuación de onda en la correspondiente ecuación de diferencias, la cual es de segundo orden y homogénea, en la que el efecto de la impureza se traduce en una sola condición de frontera. Derivan entonces al mismo problema que se plantea en este trabajo, solo que con dos condiciones de frontera menos, debido a que solo toman en cuenta la modificación del potencial en la posición de la impureza y por lo tanto tienen un problema menos "real" (claro, dentro de las limitaciones del modelo).

Para resolver la ecuación de diferencias, proponen una solución a la que imponen la condición de frontera y la de periodicidad, pudiendo entonces obtener funciones de ondas simétricas y antisimétricas y les permite contar el número de estados. Calculando el número de estados, encuentran que se les pierde uno para valores reales del número de onda, el cual corresponde a -

a número de onda complejo y por lo tanto a estados localizados. En suma encuentran un solo estado localizado, el que no le expresan condiciones de existencia y que puede aparecer por arriba de la banda del bulto del cristal.

Es de hacer notar que al resolver la ecuación de diferencias por un método heurístico, Koster y Slater pierden información, ya que su ecuación de diferencias admite dos soluciones distintas y por lo tanto tienen la posibilidad de obtener hasta dos -- estados localizados.

Creemos por lo expuesto anteriormente, que la solución y resultados que obtenemos, completan y mejoran al trabajo de Koster y Slater. Pensamos además, que al proponer un método de solución a las ecuaciones de diferencias en este tipo de problemas, estamos en posibilidades para encontrar un método general que tenga la ventaja de ser analítico.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bloch, F. Physic. 52, 555 (1928)
- 2.- R. L. Kronig and W. G. Penney. Proc. Roy. Soc. A130, 499 (1931)
- 3.- I. Tamm. Z. Physic. 76, 849 (1932)
- 4.- E. T. Goodwin. Proc. Cam. Phil. 35, 221 (1939)
- 5.- F. Seitz. The Modern Theory of Solids. Mc.-Hill N.Y. (1940)
- 6.- D. S. Saxon and R. A. Hutner. Phil. Res. Rep. 4, 81 (1949)
- 7.- G. F. Koster and J. C. Slater. Phy. Rev. 95, 5, 1167 (1954)
- 8.- S. G. Davison and A. T. Amos. The Journal of Chem. Phy. 43, 7, 2223 (1965)
- 9.- L. Andrade y S. Orozco. Bol. S.M.F. Congreso Pue. Mex. Nov. (1979)
- 10.- S. L. Altman. Band theory of Metals.  
Paterson. Solid State Physics.  
J. P. McKelvey. Solid State an semiconductor Phy.
- 11.- C. M. Quinn. An Introduction to the Quantum Chem. of Solids.  
Clareton Press. Oxford (1973)
- 12.- Wigner and Seitz. Phys. Rev. 43, 804 (1933)
- 13.- A. S. Davidov. Q. Mechanics. Addison-Wesley. P. (1965)  
L. Pauling and E. B. Wilson. Int. to Q. Mech. Mc-Hill (1965)
- 14.- G. Boole. Calculus of Fin. Dif. Chelsea Pob. Co. (1970)

15.- Y. Fukuda. Jour. Of The Phy. Soc. Japan. 17, 5 (1962)

16.- Hori and Asahi. Pro. of The Phy. 31, 1, 49 (1964)

17.- T. B. Grimbley. Phys. Soc. London. 72, 103 (1958)