



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

2ef. 3

MODOS LOCALES
EN SILICIO Y GERMANIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
FISICA

PRESENTA

AURORA ALDANA HERRERO

México, D.F

septiembre 1987



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 está 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.

MODOS LOCALES EN SILICIO Y GERMANIO

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
1.1) Coeficiente de absorción óptica	4
a) Definición del coeficiente de absorción óptica.	
b) Relaciones del coeficiente de absorción óptica.	
CAPITULO 2	
2.1) Espectros de absorción del Si y Ge	25
CAPITULO 3	
3.1) Modelo teórico	38
3.2) Problema de valor característico	44
3.3) Resultados	51
CAPITULO 4	
4.1) Cálculo del efecto isotópico	54
4.2) Comparación con otras teorías	63
CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS	68

INTRODUCCION

La incorporación de impurezas en los cristales modifica la conductividad eléctrica convirtiendo a estos en semiconductores. Para entender este fenómeno se ha supuesto que en algunos casos los átomos se colocan como impurezas sustitucionales. Este hecho nos da la posibilidad de estudiar de una manera mas precisa el efecto de semiconductividad en los cristales. El conocimiento de la estructura microscópica de las posiciones de los átomos impurezas en las redes cristalinas también puede hacerse vía experimentos ópticos. En éstos se hace incidir luz sobre un cristal con imperfecciones y se mide el coeficiente de absorción óptica, después se propone un modelo teórico para explicar el fenómeno y se compara con los resultados experimentales. Estos estudios van en apoyo de los experimentos de

conductividad eléctrica para determinar las posiciones atómicas en las redes cristalinas. En el caso del B en Si y B en Ge y de C en Si los coeficientes de absorción han sido medidos para éstos sistemas desde hace muchos años. Varios cálculos teóricos se han realizado y se han comparado con los resultados experimentales. Estos cálculos usan modelos muy complicados y es el propósito de este trabajo proponer un modelo de masas y cargas puntuales para estudiar el efecto isotópico en los sistemas antes mencionados.

De esta manera se le ha dado al trabajo la siguiente estructura: en el capítulo 1 se describe el coeficiente de absorción óptica desde un punto de vista macroscópico y se dá un resumen de las relaciones mas importantes de este con algunos otros parámetros físicos tales como el índice de refracción, la conductividad, la permeabilidad magnética, la transmitancia, etc. . En el capítulo 2, presentamos

las medidas experimentales del coeficiente de absorción para el Si y el Ge cuando se incorporan impurezas de B y C. En el capítulo 3 se presenta el modelo teórico utilizado y se obtiene la solución para las frecuencias de los modos localizados a través del método de las ecuaciones de diferencia.

Finalmente en el capítulo 4 presentamos el cálculo del efecto isotópico para el Si y el Ge al agregar impurezas de B y C, los resultados obtenidos se comparan con los valores experimentales y con otros modelos teóricos.

CAPITULO 1

1.1. COEFICIENTE DE ABSORCION OPTICA

El propósito de este capítulo es, mostrar en forma muy esquemática las relaciones más conocidas del coeficiente de absorción óptica. Desde el punto de vista macroscópico, el método más directo, y quizá el más simple, para medir la distribución de frecuencias de fonones en cristales, es aquel en el que se realiza una interacción entre el campo electromagnético de un haz luminoso incidiendo sobre un material cristalino. En este proceso se considera que la luz es absorbida por las vibraciones de la red, y es este fenómeno el que nos interesa y trataremos en este trabajo.

a) Definición del coeficiente de absorción óptica

Para mostrar los hechos mas esenciales asociados a la determinación del coeficiente de absorción óptica y sus relaciones con otros parámetros macroscópicos, en esta primera parte del capítulo seguiremos al trabajo de J.I.Pankove⁽¹⁾. En éste - el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\nu)$ se define como

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{L(\nu)} \frac{d[L(\nu)]}{dx}$$

en donde $L(\nu)$ es la intensidad de la luz relativa a lo largo del vector de propagación y x es el ancho de la muestra.

La figura 1.1 muestra la luz que incide sobre el cristal, de la cual parte se propaga y parte se refleja. Es necesario mencionar que la situación experimental permite cambios en la frecuencia del haz incidente.

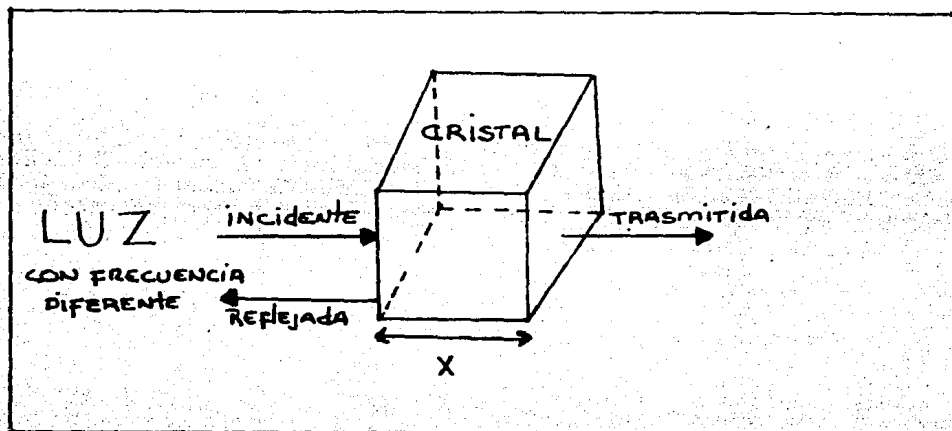


Fig. 1.1 Absorción óptica en un cristal

El coeficiente de absorción óptica está conectado con algunos parámetros macroscópicos, tales como: el índice de refracción, la conductividad o conductancia específica, la permeabilidad magnética y la constante dieléctrica del medio. En la siguiente sección daremos una descripción cualitativa de las relaciones entre estos parámetros macroscópicos y el coeficiente de absorción óptica.

b) Relaciones del coeficiente de absorción óptica

Cuando un haz de radiación monocromática se hace incidir sobre un cristal, la intensidad de la luz medida a la salida de éste disminuirá debido a la absorción. Este fenómeno lo podemos considerar de la siguiente forma: el haz de radiación será una onda plana de frecuencia ν propagándose en la dirección x con una velocidad v que podemos expresar en función del tiempo como

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \exp \left\{ i 2\pi \nu \left[t - \frac{x}{v} \right] \right\} \quad (1.1)$$

donde \bar{E} es el vector del campo eléctrico.

Debido al proceso de absorción la velocidad de propagación a través del cristal tendrá un índice complejo de refracción que escribiremos así:

$$n_c = n - i\kappa$$

Este índice de refracción se define en términos de la velocidad de propagación de la luz en el medio con respecto a la de la luz en el vacío de la siguiente forma:

$$n_c = \frac{c}{v}$$

Así que

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{i\kappa}{c} \quad (1.2)$$

Luego, sustituyendo (1.2) en (1.1) se tiene que

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i2\pi\nu t) \exp(-i2\pi x n/c) \exp(-2\pi\nu\kappa x/c).$$

(Nótese que en esta ecuación el último término es un factor de amortiguamiento).

La fracción de la potencia accesible después de que la onda se ha propagado una distancia x a través de un material que tiene una conductividad σ es

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma \epsilon^2(x)}{\sigma \epsilon^2(0)} = \exp(-4\pi \nu \kappa x/c), \quad (1.3)$$

o en términos del coeficiente de absorción

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp(-\alpha x), \quad (1.4)$$

de donde se deduce que

$$\boxed{\alpha = \frac{4\pi \nu \kappa}{c}} \quad (1.5)$$

Es conocido que k , que es la parte imaginaria de n_c , se le llama "coeficiente de extinción".

La conexión del coeficiente de absorción óptica con el índice de refracción la podemos escribir de la siguiente manera. Cuando la propagación de ondas electromagnéticas es en un medio conductor se da a través de las ecuaciones de Maxwell. Cuando hay ausencia de campos extraños y cargas volumétricas las ecuaciones de Maxwell se escriben así:

$$\nabla \times \bar{E} = - \frac{\mu}{c} \frac{d\bar{H}}{dt} \quad , \quad (1.6)$$

$$\nabla \times \bar{H} = \frac{4\pi\sigma}{c} \bar{E} + \frac{\epsilon}{c} \frac{d\bar{E}}{dt} \quad , \quad (1.7)$$

$$\nabla \cdot \bar{H} = 0 \quad , \quad (1.8)$$

y

$$\nabla \cdot \bar{E} = 0 \quad , \quad (1.9)$$

donde:

σ es la conductividad (conductancia específica) a la frecuencia dada,

μ es la permeabilidad magnética

ϵ es la constante dieléctrica del medio.

Así, de las Ecs. (1.6) y (1.7) se deduce que

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \bar{E} &= -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} (\nabla \times \bar{H}) \\ &= -\frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{d\bar{E}}{dt} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{d^2\bar{E}}{dt^2} \end{aligned}$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la Ec. (1.9) y considerando que

$$\nabla \times \nabla \times \bar{E} = \nabla (\nabla \cdot \bar{E}) - \nabla^2 \bar{E} \quad ,$$

podemos escribir

$$\frac{d^2 \bar{E}}{dx^2} = \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{d\bar{E}}{dt} + \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{d^2 \bar{E}}{dt^2} \quad (1.10)$$

Por lo tanto

$$\nabla^2 \bar{E} - \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{d\bar{E}}{dt} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{d^2 \bar{E}}{dt^2} = 0$$

Como supusimos que la onda electromagnética se propaga en la dirección x a la velocidad v (solución que está dada en la Ec. (1.1) al sustituir (1.1) en (1.10) se tiene que

$$\frac{(2\pi\nu)^2}{v^2} = c 2\pi\nu \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma - \frac{\mu\epsilon}{c^2} (2\pi\nu)^2,$$

o, usando la Ec. (1.2), como

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mu\epsilon}{c^2} - i \frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi\nu c^2} \quad (1.11)$$

Si consideramos que el cristal es un semiconductor, al determinar las propiedades ópticas haremos que μ sea igual a uno. Así, la Ec.(1.11) queda como

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\epsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{vc^2} \quad (1.12)$$

Ahora bien, sustituyendo la parte compleja del índice de refracción (Ec.(1.2)) en la (Ec.(1.12)) se tiene que

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n^2 c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - \frac{i2nK}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \quad (1.13)$$

Luego, igualando los términos real e imaginario de las Ecs.(1.12) y (1.13) se tiene que

$$n^2 - k^2 = \epsilon \quad (1.14)$$

Resolviendo para n y k :

$$n^2 - k^2 = (n + k)(n - k)$$

$$\epsilon^2 = (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk)$$

$$= (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2$$

$$= (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2$$

$$n^2 + k^2 = \left[\epsilon^2 + \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2 \right]^{1/2} \quad \cdot \quad (1.15)$$

Combinando las Ecs. (1.14) y (1.15):

$$n^2 = \frac{1}{2} \epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{\nu \epsilon} \right)^2 \right]^{1/2} + 1 \right\} \quad (1.16)$$

$$K^2 = \frac{1}{2} \epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{\nu \epsilon} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (1.17)$$

Cuando $\sigma \rightarrow 0$ (como es el caso de los aislantes)

$n \rightarrow \sqrt{\epsilon}$ y el coeficiente de extinción $K \rightarrow 0$ y tenemos el caso de un material transparente.

A continuación vamos a mostrar de manera cualitativa las relaciones de Kramers y Kronig. Dada la definición de la constante dieléctrica compleja,

$$\epsilon_c = n c^2 ,$$

la cual depende de la frecuencia de la onda electro magnética (ω), las partes real e imaginaria, ϵ_1 y ϵ_2 , respectivamente, son interdependientes de acuerdo a las relaciones de Kramers-Kronig:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{[\omega']^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.18)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{[\omega']^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.19)$$

donde P es el valor principal de Cauchy:

$$P \int_0^{\infty} \equiv \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-a} + \int_{\omega+a}^{\infty} \right).$$

Como el espectro de absorción óptica determina $\alpha(E)$ (donde $E = h\nu$ es la energía del fotón), podemos expresar la relación de dispersión para el índice de refracción $n(E)$ en términos de $\alpha(E)$.

Así, una relación equivalente a la Ec. (1.18) es obtenida para el índice complejo de refracción ($n_k = n - i\kappa$):

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' \kappa(E')}{(E')^2 - E^2} dE', \quad (1.20)$$

donde

$$\kappa(E') = \frac{hc\alpha(E')}{4\pi E'} \quad (1.21)$$

Sustituyendo ahora el valor de (1.21) en (1.20) nos queda:

$$n(E) - 1 = \frac{ch}{2\pi^2} \rho \int_0^{\infty} \frac{\alpha(E')}{(E')^2 - E^2} dE' \quad (1.22)$$

que permite un cálculo de $n(E)$ cuando el espectro de absorción $\alpha(E)$ es completamente conocido.

En seguida vamos a definir el coeficiente de reflexión, el cual para incidencia normal afecta la intensidad de la radiación y está dado por la relación

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.23)$$

Cuando $k=0$, es decir en el rango transparente, tenemos que

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.24)$$

Si $n=0$, entonces $R=1$ y el semiconductor es totalmente reflectante. En ambos casos, cuando n y K son cero, la Ec.(1.14) requiere que $\sigma=0$ y el material es perfectamente absorbente. Si σ no es cero, el material ni es totalmente transparente ni es totalmente reflectante y la radiación experimental pérdidas, éstas se manifiestan a través del coeficiente de absorción. Por lo tanto,

$$K = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \quad (1.25)$$

o bien, si sustituimos el valor de K de la Ec. (1.14), α queda expresada como

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (1.26)$$

De aquí podemos ver que cuando σ es grande, n y K llegan a ser muy parecidas. En este caso la reflectancia también tiende a la unidad. Finalmente, el coeficiente de transmisión está definido como la razón de la potencia incidente respecto a la transmitida: $\frac{I}{I_0}$.

Si la muestra tiene un espesor X , un coeficiente de absorción α , una reflectividad R , la radiación que atraviesa la primera interface es $(1-R) I_0$, la radiación que alcanza la segunda interface es $(1-R) I_0 e^{-\alpha X}$ y solamente una frac-

ción

$$(I-R) (1-R)I_0 e^{-\alpha x},$$

emerge.

La parte internamente reflejada eventualmente sale, pero considerablemente atenuada. Estas reflexiones múltiples están ilustradas en la figura 1.2.

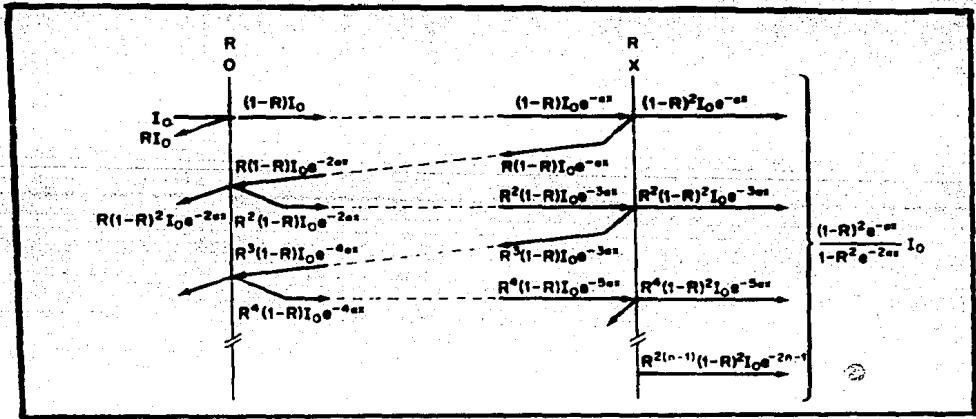


Fig. 1.2 Diagrama de Energías para un sistema de reflexiones múltiples. (Figura sacada del libro Optical Processes in semiconductors⁽¹⁾ pag.94)

De la figura 1.2 podemos obtener la expresión general para la transmisión total que estará dada por

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (1.27)$$

Cuando el producto de αx es grande se puede despreciar el segundo término, así la expresión queda como

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (1.28)$$

Si R y x son conocidos, la Ec.(1.27) puede resolverse para α . Si R no se conoce se puede medir la transmitancia de dos muestras teniendo diferente

espesor, X_1 y X_2 . De esta manera α se obtiene de la siguiente expresión:

$$\frac{T_1}{T_2} \approx e^{\alpha(X_2 - X_1)}, \quad (1.29)$$

donde

$$T_1 = \frac{I_1}{I_0} \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{I_2}{I_0}$$

Así pues, la Ec.(1.28) nos permite medir el coeficiente de absorción si conocemos la transmitancia y la reflexión. Pero si conocemos R , como ya mencionamos, podemos utilizar la Ec.(1.29) para obtener este coeficiente. Todas estas relaciones que hemos mostrado en forma cualitativa son relaciones macroscópicas.

CAPITULO 2

2.1. ESPECTROS DE ABSORCION DE Si Y Ge

En este capítulo describiremos en forma muy resumida las medidas experimentales del coeficiente de absorción para los cristales de Si y Ge. La primera parte de esta descripción la daremos para cristales limpios, lo que nos permitirá conocer el aspecto vibracional del cristal perfecto, que en este caso no es medido a través de absorción de la radiación, sino vía experimentos con neutrones de baja energía. La discusión que daremos ya tendrá un carácter microscópico, pero no entraremos a los detalles de esta interacción en el caso de la difracción de neutrones, es decir, para el cristal perfecto. En este caso referiremos al lector a la bibliografía especializada para una discusión detallada de este punto ⁽²⁾.

Debido a que hay 2 átomos en la celda primitiva para el caso del Si (aunque estos átomos sean iguales), el espectro vibracional del cristal perfecto es el propio de los cristales diatómicos; consta de seis ramas, dos por cada dirección de propagación, tres ópticas, y tres acústicas como se muestra en la figura 2.1. Este espectro de vibración del Si fue determinado por Dolling⁽²⁾ con dispersión de neutrones.

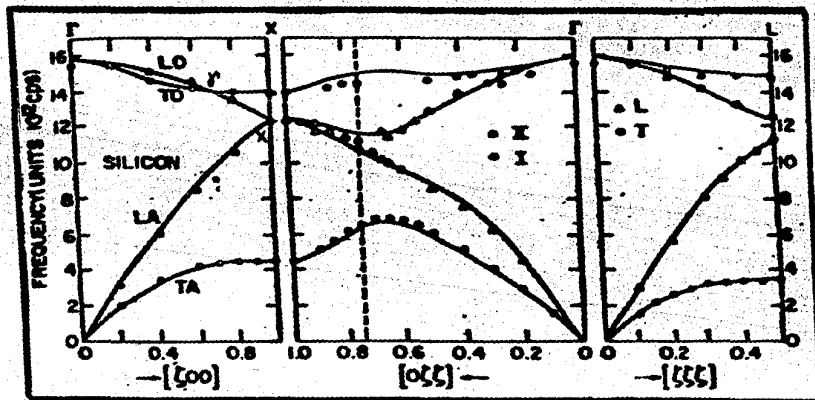


Fig. 2.1 Espectro de vibración del Si. (Figura sacada de Rev.Mod.Phys. vol.47 supp. No.2 (1975) pag. 45.)

El espectro presenta degeneración de la rama óptica en el punto γ , degeneración de las ramas longitudinal óptica y longitudinal acústica en el punto.

En el caso del Si y el Ge el espectro vibracional en la dirección [100] no tiene una separación entre las ramas óptica y acústica, de manera que no es posible encontrar una región de frecuencias prohibidas entre las ramas óptica y acústica. Este hecho es generalizable a todos los materiales del grupo IV.

En estos cristales la introducción de una impureza con una carga efectiva distinta de cero permite absorción por creación de un solo fonon sobre el rango total de los modos de la red. Debido a que la red puede absorber la energía del campo electromagnético sólo para determinados valores de la energía del fotón, su espectro se ca-

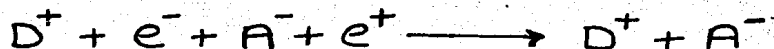
racteriza por una serie de picos de absorción centrados a frecuencias características que dependen del cristal y la impureza en cuestión. Las frecuencias de éstos están por arriba del máximo permitido (modos locales) o dentro de la banda (modos resonantes). Para fines de comparación este trabajo sólo se centrará en el estudio de modos locales.

Cuando se introducen impurezas en la red se destruye la periodicidad de ésta, y los modos normales de vibración del cristal perfecto son modificados, siendo estas modificaciones más grandes en la vecindad donde se localiza la impureza. Barker y Sievers⁽³⁾ mencionan en su trabajo las dificultades inherentes a la inyección de impurezas, las cuales generan una serie de defectos en la red. Estas dificultades deberán tomarse en cuenta al hacer una interpretación teórica de los resultados experimentales. En semiconductores como el Si y el Ge se consideran importantes los siguien

tes factores: el tamaño del ion, la carga y la electronegatividad de la impureza. Si se sustituye C por Si en Si (substitución conocida como isoelectrónica), la neutralidad de la carga se mantiene. Si se introduce un elemento del grupo III o V como impureza sustitucional, se crea una región de carga efectiva en el sitio de la impureza. En la mayoría de los casos la energía de ionización de los átomos impureza es lo suficientemente pequeña como para que ésta sea ionizada a temperatura ambiente y entonces la muestra sea conductorá. Si esto sucede la carga se compensa automáticamente a través de la creación $D \rightleftharpoons D^+ + e^-$ si la impureza es donora, y $A \rightleftharpoons A^- + e^+$ si la impureza es aceptora.

Ahora bien, si lo que se quiere es medir la absorción de los modos vibracionales asociados con impurezas D^+ o A^- , la presencia de carga libre representa una seria dificultad. Lo que se acostumbra en este caso para evitar la carga libre en los

experimentos, es hacer una compensación que puede ser realizada de tres maneras diferentes. La primera de ellas consiste en un doble dopamiento durante el crecimiento del cristal, la reacción es



esto es, si lo que se desea es estudiar modos de alta frecuencia ⁽⁴⁾. Para impurezas ligeras del grupo III, tales como el B, se debe usar una impureza pesada del grupo V, como el P, As o Sb para compensar, de tal manera que este elemento no introduzca su propio modo en la región de interés; sin embargo, en general, es necesario utilizar al gún otro método para completar la compensación.

El segundo método consiste en irradiar con partículas, ya sea electrones o protones. Este bombardeo provoca defectos en la red y puede intro ducir variaciones en el espectro, por lo que es ne cesario manejar con cuidado la interpretación de los resultados experimentales.

Por último, se puede compensar por difusión. En este caso se utiliza un elemento que se difunda distancias del orden de un milímetro en un tiempo experimentalmente razonable y a temperaturas en las cuales el elemento originalmente inyectado no se difunda ni se precipite.

En todos los métodos se da lugar al apareamiento de un ion D^+ y un A^- si estos ocupan posiciones de primeros vecinos, lo cual ocurre cuando la muestra es mantenida a temperaturas en las que las impurezas se mueven.

Pearson y Bardeen⁽⁵⁾ mostraron que el B y el P formaban impurezas substitucionales en la red de Si, y la evidencia fue que la constante de la red disminuía con el aumento de la concentración de impurezas, lo que no habría sucedido si ocuparan posiciones intersticiales.

Como se sabe, las impurezas modifican los modos vibracionales del cristal perfecto; en semiconductores como el Si y el Ge, debido a la degeneración

de las ramas longitudinal óptica y longitudinal acústica en el punto x, ninguna de las frecuencias de los modos localizados asociados con la impureza están en la región de la brecha, por lo que sus frecuencias estarán por arriba del máximo permitido (locales) o dentro de la banda permitida (resonantes), las primeras observaciones de la absorción activada de un solo fonon por la introducción de impurezas bajo condiciones controladas fueron hechas por Spitzer y Fan⁽⁶⁾ en 1958 y por Smith y Hardy⁽⁷⁾ en 1960, en diamante.

Las teorías desarrolladas por Szigeti⁽⁸⁾ y Dawber y Elliot⁽⁹⁾, muestran que se pueden activar dos tipos de absorción: i) absorción de modos localizados - asociados con la resonancia natural de impurezas ligeras a frecuencias mayores que la máxima permitida del cristal perfecto; y ii) la absorción de modos con frecuencias dentro de las bandas de los modos permitidos del cristal perfecto.

El espectro de absorción es característico de la impureza en cuestión. Los espectros más simples de discutir son los asociados con impurezas sustitucionales aisladas; al respecto existen numerosos trabajos en la literatura⁽⁴⁾. En el caso del C en Si, que es una impureza del grupo IV, si suponemos un modelo de carga puntual, se asigna una carga igual a cero y se esperaba que no hubiese o que fuera despreciable la intensidad de absorción infrarroja. Sin embargo, Newman y Willis⁽¹⁰⁾ reportan modos infrarrojos relativamente intensos para isótopos de C¹², C¹³ y C¹⁴ en Si. El espectro de absorción se muestra en la figura 2.2

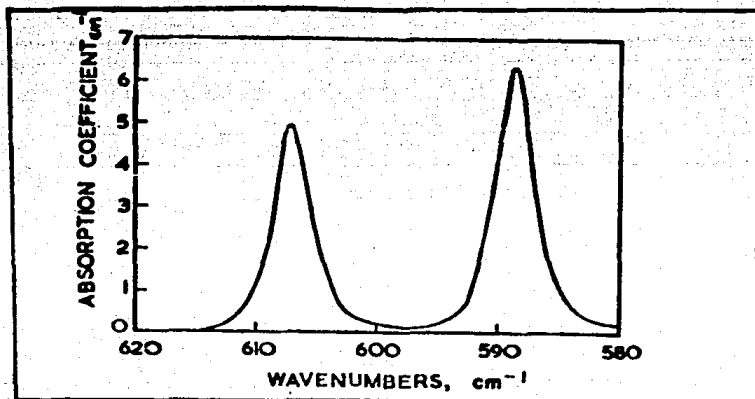


Fig. 2.2 Espectro de absorción del Si.
 (Figura Sacada de Rev. Mod. Phys.
 Vol. 47 Supp. No. 2 (1975) pag. 46)

La explicación teórica de la existencia de absorción infrarroja en un cristal de Si inyectado con una impureza de su mismo grupo, de hecho no existe; y es obvio que con un modelo de carga puntual no se pueden dar buenos resultados ya que éste está demasiado simplificado.

Lo anterior puede entenderse con la teoría de Leigh y Szigeti⁽¹¹⁾ (1967, 1968), que muestra que la absorción no sólo está determinada por la carga de la impureza, sino que también depende de los efectos del campo interno.

El B, es una impureza que entra a la red como impureza substitucional, haciendo que el Si se comporte como un acceptor, razón por la que debe ser compensada eléctricamente para un estudio de absorción; la técnica que se utiliza consiste en inyectar durante el crecimiento un donador y después completar la compensación con irradiación de electrones, manejando es-

te procedimiento con suficiente cuidado para no crear parejas de iones. De acuerdo a Angress, Goodwin y Smith⁽¹²⁾ el coeficiente de absorción del B es aproximadamente igual a 0.2 veces el coeficiente de absorción del carbono. La figura 2.5 muestra el espectro de absorción de B obtenido por ellos.

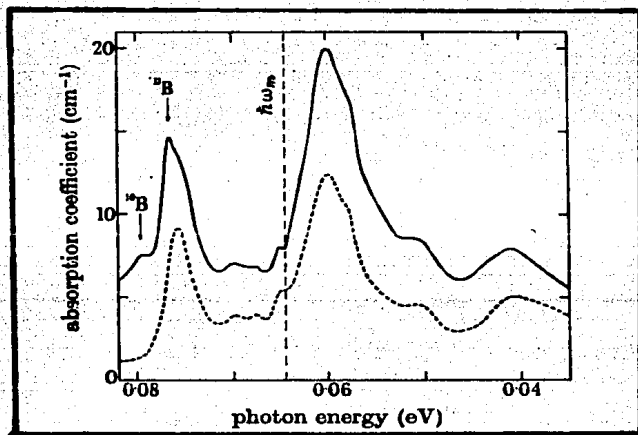


Fig. 2.3 Espectro de Absorción del B obtenido por Angress et al. (Figura sacada de Proc. Roy Soc. London A 287 64 (1965).

La Fig. 2.4 presenta el espectro de Absorción encontrado por Nazarewicz y Jurkowski⁽¹³⁾ para el B¹⁰ y B¹¹ en Ge.

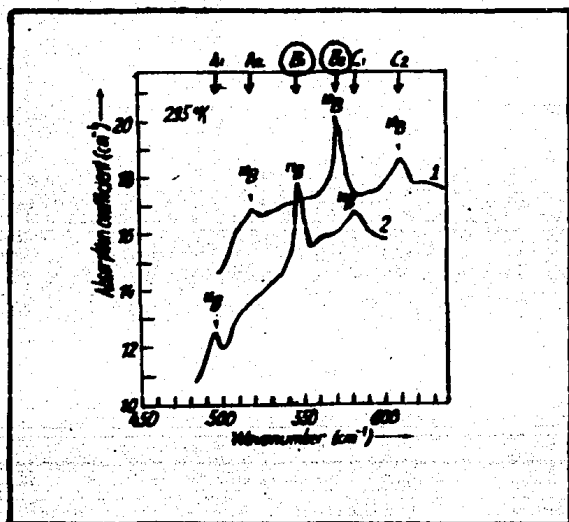


Fig. 2.4 Espectro de Absorción del Ge. (Figura sacada de Phys. Stat, Sol. 31, 239 (1965))

El hecho significativo en los espectros de absorción para el Si y el Ge, con impurezas de B y C, mostrados en las figuras 2.4, 2.5 y 2.6, radica en que las gráficas de los coeficientes de absorción como funciones de la frecuencia muestran diferentes picos. Estos picos están asociados a la excitación de los modos locales de vibración de los sistemas, y son consecuencia de las diferentes impurezas sustitucionales que se incorporaron a las redes cristalinas. En este caso los experimentos fueron realizados con diferentes isótopos de los átomos de B y C, lo cual hace que las gráficas muestren varios picos seguidos, y cada uno está asociado a un isótopo. Es justamente esta diferencia de frecuencia la que se conoce como el efecto isotópico y será la que nos proponemos estudiar más adelante.

CAPITULO 3

3.1. MODELO TEORICO PARA LOS MODOS LOCALES

El objetivo principal de este capítulo es proponer un modelo teórico que nos permita calcular los efectos isotópicos para el Si y el Ge cuando se añaden impurezas sustitucionales.

Como se sabe, el Si y el Ge son semiconductores del grupo IV, los cuales presentan, en su forma cristalina la estructura del diamante (Fig.3.1). Vista ésta a lo largo de una dirección preferen-

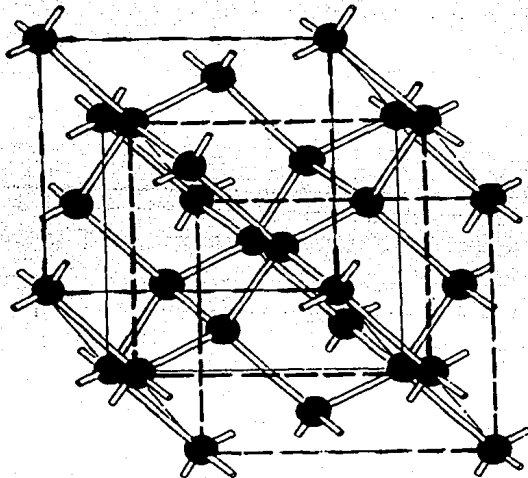


Fig.3.1 Estructura del diamante.
(sacado del libro Física del estado sólido y de semiconductores JOHN P. MCKELVEY (Limusa) pag. 22.)

cial se comporta como una serie de redes lineales, ya que los movimientos laterales no contribuyen a las fuerzas para este caso. También sabemos que la incorporación de un átomo sustitucional en estos cristales destruye la periodicidad de la red y esto provoca que los modos de vibración del cristal perfecto se modifiquen. Es evidente que cuando el cristal tiene imperfecciones, el campo electromagnético puede interaccionar con estos modos localizados, dando como consecuencia la forma de los espectros que se mostraron en el capítulo anterior. Nos toca ahora analizar los modos de vibración localizados que se producen en la "red lineal" cuando un átomo con masa diferente es incorporado.

Este problema que vamos a mostrar aquí está basado en un artículo reciente⁽¹⁴⁾ y presentaremos un resumen de él. Sin embargo, queremos dejar asentado aquí, que el problema que estamos considerando ha sido tratado en forma muy extensa en la literatura especializada, en la cual se tiene toda

una variedad de métodos matemáticos propuestos expresamente para resolverlo. Enseguida haremos una recopilación de estos trabajos.

El primero que abordó el problema fue Lifshitz ⁽¹⁵⁾, usando un cálculo perturbacional basado en el método de la función de Green. Paralelamente y en forma independiente Montroll et al. ⁽¹⁶⁾, también desarrollaron el método de la función de Green y trataron el problema de la impureza isotópica. Lax y Smith ⁽¹⁷⁾ hicieron uso de métodos matriciales en su forma más abstracta con el objeto de resolver este problema. Las técnicas matriciales se han generalizado y han sido extendidas por Dean ⁽¹⁸⁾ y Litzman ⁽¹⁹⁾. Hori y Asahi, ⁽²⁰⁾ introdujeron el método de la matriz de transferencia para resolver el problema y Hori propone otro método ⁽²¹⁾, el cual simplifica el cálculo. Con el mismo propósito, Fukuda ⁽²²⁾ introduce el método de la matriz de dispersión y, más recientemente, Andrade ⁽²³⁾ construye y propone un método que es

semejante al método LCAO usado para resolver problemas de estados localizados. También Andrade y Saavedra⁽²⁴⁾ utilizan teoremas del algebra matricial y proponen el método de la matriz C para resolver este tipo de problemas. Tiempo atrás, Teramoto y Takeno⁽²⁵⁾ habían usado las ecuaciones de movimiento que dependen del tiempo para resolver este sistema.

Fue Toda⁽²⁶⁾ et al. el que mostró por primera vez la conexión de los modos localizados con el problema del caminante al azar de mecánica estadística. Krumhansl⁽²⁷⁾ propone un método basado en la literatura de ingeniería para resolver este caso. Dean⁽²⁸⁾ utiliza teoremas debidos a Kato y propone cotas máximas y mínimas, Bacon et al.⁽²⁹⁾ realiza cálculos numéricos. También Kittel⁽³⁰⁾ propone una solución heurística para resolver este tipo de problema.

Todas estas técnicas, en este caso, resuelven el problema que tratamos aquí, pero cabe mencionar

que todas contienen complicaciones innecesarias. Recientemente ha sido propuesto⁽³¹⁾ un método sencillo y poderoso diseñado para resolver estos problemas en redes más complicadas y con modelos de imperfecciones más complejos. Este método da la solución exacta del problema en una forma directa y será el que utilizaremos en este trabajo.

En la figura 3.2 se tiene representado el modelo de red lineal que consideraremos.

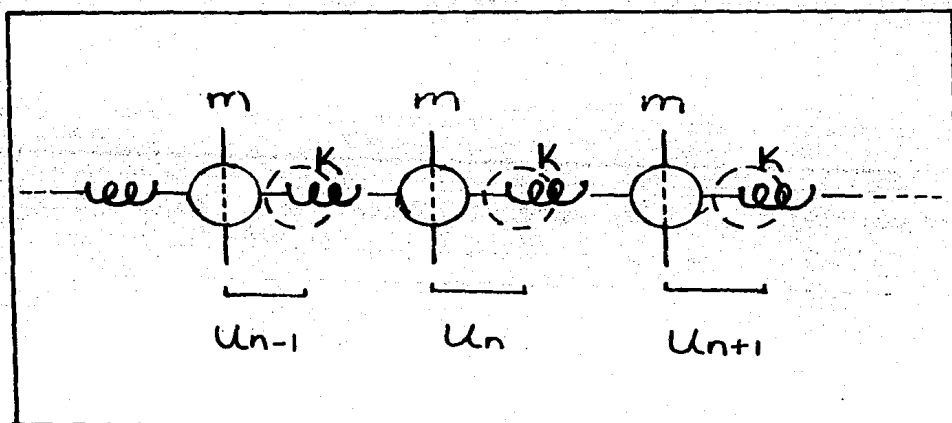


Fig. 3.2 Modelo de red lineal monoatómica con interacción a primeros vecinos.

En esta figura representamos un sistema de masas iguales (m) que tienen una interacción tipo Hooke, en donde la constante del resorte la denotamos por K . Es ampliamente conocido⁽¹⁸⁾ que las ecuaciones que representan la dinámica de este sistema son las siguientes:

$$m \ddot{u}_n = K (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n), \quad (3.0)$$

donde las u_n son los desplazamientos de las partículas respecto a sus posiciones de equilibrio. La solución general de la ecuación de diferencia finita de segundo orden, obtenida usando el método de operadores, está constituida por tres conjuntos de familias de soluciones. Estas fueron explícitamente calculadas en el artículo⁽¹⁴⁾ antes mencionado. Como nosotros queremos resolver el problema de la red con una imperfección vamos a seleccionar, de la solución general, la familia asociada a los

modos localizados y plantearemos la solución de este problema como un problema de valores propios.

3.2. PROBLEMA DE VALOR CARACTERISTICO

El modelo de imperfección que usaremos está re presentado en la figura 3.2, en donde el átomo en la posición X_0 cambia su masa de m a m'

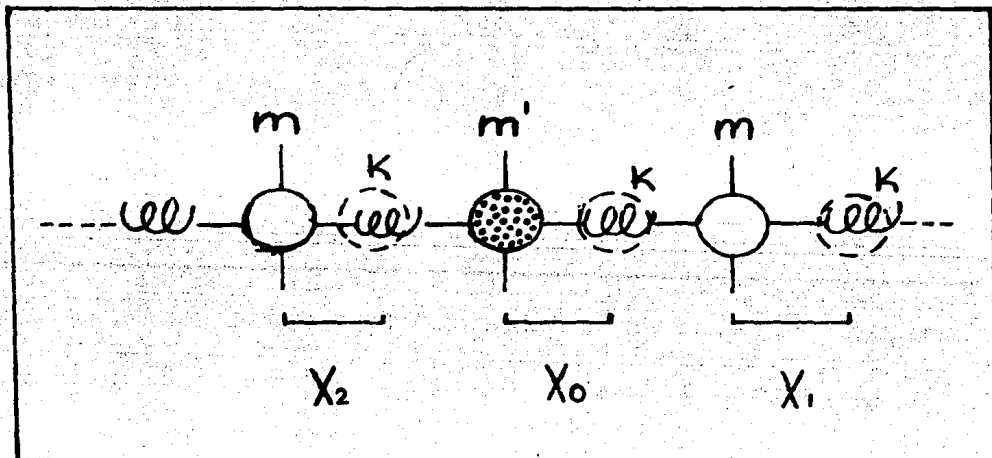


Fig.3.3 Modelo de imperfección local en la red lineal

En este modelo aproximado no vamos a considerar ningún cambio en las fuerzas que ligan el átomo impureza con sus vecinos. La ecuación de movimiento correspondiente al átomo en la posición X_0 se modifica, y ahora la podemos escribir como

$$-m' \omega^2 X_0 = K (X_1 + X_{-1} - 2X_0) \quad (3.1)$$

En la Ec.(3.1) ω es la frecuencia de los modos normales de vibración y la X el desplazamiento máximo. Por supuesto hemos propuesto una solución de tipo armónico.

$$u_n = X_n e^{i\omega t}$$

la cual sustituida en las ecuaciones de movimiento de los demás átomos del cristal (Ec.(3.0)) nos da:

$$-m \omega^2 X_n = K (X_{n+1} + X_{n-1} - 2X_n) \quad (3.2)$$

Para comodidad vamos a definir

$$X = \frac{m \omega^2}{K} \quad , \quad (3.3)$$

con lo cual podemos escribir la Ec.(3.2) de la siguiente manera:

$$X_{n+1} + (X-2)X_n + X_{n-1} = 0 \quad . \quad (3.4)$$

La solución general para la Ec.(3.4) fue obtenida usando el método de operadores ⁽¹⁴⁾ como antes fue mencionado, y de ésta vamos a seleccionar el conjunto asociado a los modos localizados:

$$X_n = C_1 E_1^n + C_2 E_2^n \quad , \quad (3.5)$$

en donde

$$E_{1,2} = \frac{(2-x) \pm \sqrt{(x-2)^2 - 4}}{2} \quad (3.6)$$

y C_1 y C_2 son constantes arbitrarias.

La masa de imperfección divide en dos partes a la región en la cual es válida la solución de la Ec.(3.2). Como las soluciones son, en este caso, crecientes y decrecientes, éstas deben satisfacer la condición de modo localizado,

$$\lim_{n \rightarrow \pm\infty} X_n \longrightarrow 0 \quad (3.7)$$

podemos ahora construir la solución que vamos a proponer para resolver el problema de valores propios de la siguiente manera:

$$X_n = \begin{cases} C_1 E_1^n & n \geq 0 \\ C_2 E_2^n & n \leq 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

En la Ec.(3.8) C_1 y C_2 son constantes que serán determinadas a través de la ecuación de movimiento del átomo en la posición X_0 (Ec.(3.1)).

La condición de continuidad en la posición del átomo imperfección hace que las constantes C_1 y C_2 sean iguales.

Tomando en consideración el hecho anterior y substituyendo la Ec.(3.8) en la Ec.(3.1) obtenemos

$$E_1 = \frac{2 - \epsilon X}{2} \quad (3.9)$$

en donde ϵ fue definido como $\epsilon = \frac{m'}{m}$

Al sustituir el valor de E_1 de la Ec.(3.6) en la Ec.(3.9) obtenemos la ecuación de frecuencias para modo localizado:

$$\chi = \frac{4}{\epsilon(2-\epsilon)} \quad (3.10)$$

Si escribimos la Ec.(3.10) en términos de la frecuencia obtenemos

$$\nu = \sqrt{\frac{1}{\epsilon(2-\epsilon)}} \nu_0 \quad (3.11)$$

en donde

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{4K}{m}}$$

y además hemos usado el hecho de que

$$\omega = 2\pi\nu$$

La Ec.(3.11) determina la frecuencia del modo localizado como función de la masa imperfección. - Con este valor de la frecuencia podemos encontrar el valor de E_1 que nos sirve para determinar la solución (Ec.(3.8)) en forma completa. Ya mencionamos que las constantes C_1 y C_2 son iguales y por lo tanto el problema queda indeterminado hasta una constante arbitraria, la cual podemos usar para normalización. Este resultado es exactamente el mismo que obtienen los autores en todos los trabajos anteriormente mencionados. La única diferencia radica, como ya ha sido señalado ⁽¹⁴⁾, en el hecho de que ésta es la solución general de este problema y no es heurística como la obtenida a través de todas las técnicas matemáticas antes mencionadas. También observamos que la solución se obtiene en una forma muy sencilla.

3.3. RESULTADOS

Para finalizar este capítulo analizaremos someramente los resultados obtenidos. En la figura (3.4) representamos en forma esquemática la frecuencia del modo localizado en función de la masa impureza. En esta gráfica se observa que solamente se tienen modos localizados cuando la masa de la impureza es menor que la masa del átomo que lo sustituye; y si esta masa disminuye el valor de la frecuencia aumenta.

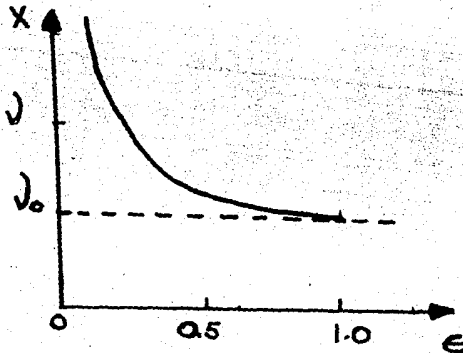


Fig.3.4 Frecuencia del modo localizado como función de la masa impureza.

La frecuencia del modo localizado siempre es mayor que la máxima frecuencia de los modos del cristal perfecto.

En la figura 3.5 se representan las formas de vibración de los modos localizados para distintos valores de la masa impureza. En la primera columna tenemos diferentes valores de las masas, y en la segunda las frecuencias correspondientes.

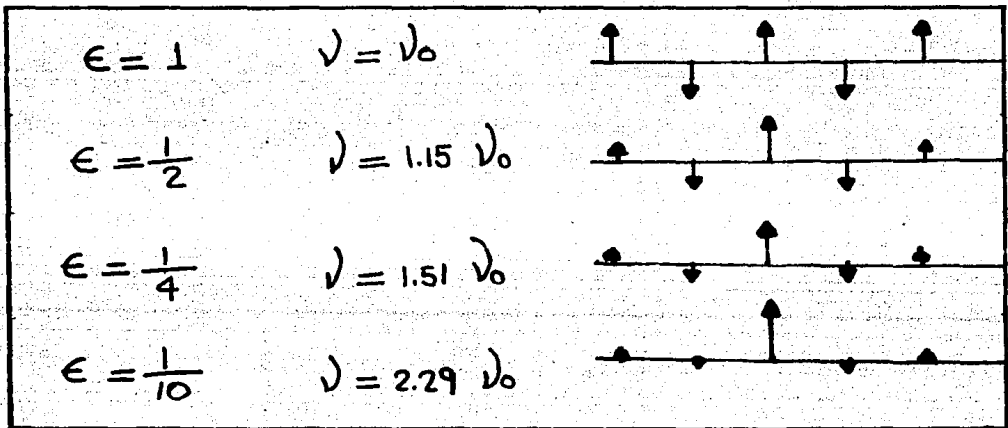


Fig.3.5 Formas de los modos localizados para diferentes valores de la masa impureza

En esta figura hemos representado los desplazamientos de los átomos en forma transversal, para facilitar la observación, aunque sabemos que los desplazamientos para esta red se realizan en forma longitudinal.

Podemos observar que el patrón de desplazamiento no cambia de manera brusca al disminuir la masa de la imperfección.

Cuando la masa impureza es igual a la masa de la red, la forma del desplazamiento corresponde al modo de máxima frecuencia del cristal limpio. Cuando la masa de la imperfección es más pequeña que la masa de la red la vibración se localiza; y si la masa imperfección es muy pequeña el modo localizado tiene una forma en donde prácticamente el único átomo con amplitud de desplazamiento distinto de cero es la impureza misma.

CAPITULO 4

4.1 CALCULO DEL EFECTO ISOTOPICO

En este capítulo se presenta el cálculo del efecto isotópico para el Si y el Ge cuando se agregan impurezas de B y C. Para ello estimaremos el valor de las frecuencias de los modos locales usando el resultado obtenido para ellas en el capítulo anterior (Ec.3.11):

$$\nu = \sqrt{\frac{1}{\epsilon(2-\epsilon)}} \nu_0$$

donde $\nu_0 = \sqrt{\frac{4K}{m}}$

Esta ecuación está en función de las masas del átomo impureza m' y de la masa del cristal perfecto m , y también de la constante de fuerza k .

Ahora diremos cómo ajustar el valor de ésta constante de fuerza k con los resultados experimentales obtenidos por dispersión de neutrones.

Hemos mencionado que el Si en su forma cristalina tiene la estructura del diamante. Si nos movemos a lo largo de un eje de simetría podemos observar de la figura 4.1 las ramas de frecuencias TA, LA, TO, LO.

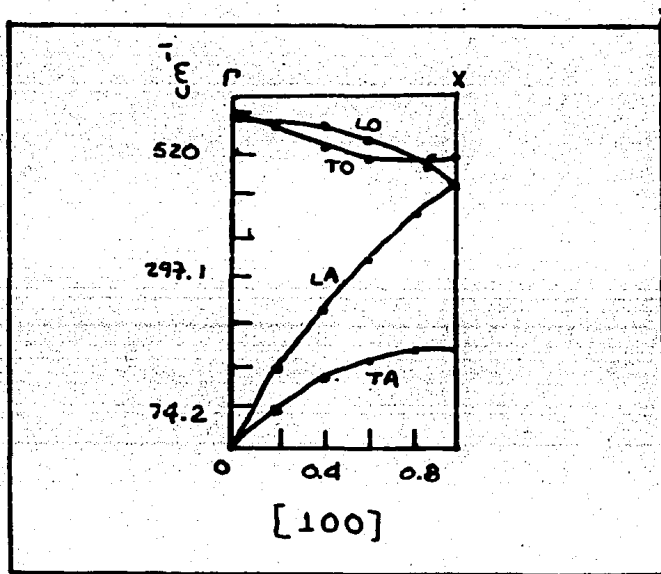


Fig.4.1 Dirección de Simetría $[100]$.

El hecho de que esta gráfica sea como la de un cristal diatómico se debe, no a los cambios de masa en el cristal sino a las diferentes interacciones en la red a lo largo de los distintos ejes de simetría. ⁽³⁾

Como nosotros estamos proponiendo un modelo de red lineal para movimientos atómicos en la dirección de simetría [100], vamos a ajustar la máxima frecuencia de nuestro modelo de red $\nu_0 = \sqrt{\frac{4K}{m}}$ a la frecuencia del modo TO de la figura 4.1, ya que este modo es el que tiene un momento dipolar diferente de cero y se acoplará con la radiación. Este valor de la frecuencia del modo TO para el punto x, en el caso del Si, como puede verse de la figura 4.1, es de 520 cm^{-1} . Nótese que la gráfica de la frecuencia también tiene unidades de número de onda (cm^{-1}).

Ahora nos conviene trabajar con la Ec.(3.11) en términos de la frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$ y ésta la podemos expresar como

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{\epsilon(2-\epsilon)}} \omega_0 \quad (4.1)$$

Si tomamos en consideración que $\omega_0 = \omega_{TO}$ entonces podemos calcular a través de la Ec.(4.1) las frecuencias de los modos localizados.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos no sólo para el Si, sino además para el Ge, que también cristaliza en la estructura del diamante y tiene una $\omega_{TO} = 301 \text{ cm}^{-1}$.

En la tabla 4.1 incorporamos los valores experimentales de modos localizados mostrados en las figuras 1.4, 1.5 y 1.6 del capítulo 1, para el Si con impurezas de B o C y para el Ge con impureza de B.

Cristal	impureza	teórico (cm^{-1})	experimental (cm^{-1})
Si	B ¹⁰	678.3	644 ^a
	B ¹¹	654.01	620 ^a
	C ¹²	633.45	611 ^b
	C ¹³	615.59	590 ^b
	C ¹⁴	600.23	573 ^b
Ge	B ¹⁰	562.4	571 ^c
	B ¹¹	536.39	547 ^c

a) ref. 12, b) ref. 10, c) ref. 13.

Tabla 4.1 Valores de las frecuencias

Podemos observar que los valores obtenidos para las frecuencias son relativamente cercanas a los resultados experimentales, aunque hay una diferencia en frecuencia de aproximadamente 34 cm^{-1} por arriba del valor experimental en el caso de B en Si.

Para el C en Si ésta diferencia es de aproximadamente 25 cm^{-1} por arriba del valor experimental. Pero en el caso de B en Ge el resultado teórico tiene una diferencia de aproximadamente 9 cm^{-1} respecto al

valor experimental; en este último caso la frecuencia es menor. Las diferencias obtenidas de nuestro cálculo para las frecuencias respecto a los resultados experimentales se deben al hecho de que estamos utilizando un modelo de imperfección en el que únicamente estamos alterando la masa del átomo substituido. Es conocido ⁽¹⁴⁾ que un modelo de imperfección más complejo que introduzca cambios, no sólo en la masa del átomo, sino también en el potencial de interacción del átomo impureza respecto a sus vecinos cercanos, da resultados más acordes con los valores experimentales. De acuerdo a este resultado parece que sí debe haber cambios en la carga del átomo, no obstante que se trata de una sustitución isoelectrónica en la que aparentemente no hay cambios en la carga del átomo que substituye, ya que el C está en el mismo grupo que el Si. Cálculos mas aproximados demuestran que si hay cambios en las cargas de impurezas ⁽³²⁾ para este caso.

En el caso de los cristales de Si y Ge cuando la sustitución es hecha por átomos de B, ya no es una sustitución isoelectrónica y, por lo tanto, las ligaduras de los átomos de B con las matrices de Si y Ge se verán alteradas.

Nuestro propósito es estudiar, con este modelo de imperfección, los efectos isotópicos medidos a través de experimentos de absorción óptica, tal y como fueron descritos en el capítulo 2. De esta manera, sólo compararemos el resultado obtenido para las diferencias en frecuencias y no para su valor absoluto.

En las tablas 4.2 y 4.3 se muestran los efectos isotópicos en cristales de Si y Ge calculados teóricamente, así como también los resultados experimentales.

Impureza	Valor experimental cm^{-1}	Valor teórico cm^{-1}
B en Si	24	24.29
C^{12} en Si	21	17.86
C^{13}	17	15.36

Tabla 4.2 Efectos isotópicos en Si

Impureza	Valor experimental cm^{-1}	Valor teórico cm^{-1}
B en Ge	24	26.02

Tabla 4.3 Efecto isotópico en Ge

En la tabla 4.2 podemos observar que el efecto isotópico experimental es de 24 cm^{-1} comparado con el resultado teórico de 24.29 cm^{-1} en el caso de B en Si. Podemos decir que este resultado para el efecto isotópico es sorprendentemente bueno en este caso. Para el C en Si observamos que el efecto isotópico entre el C^{12} y C^{14} el resultado experimental es de 21 cm^{-1} y el teórico de 17.86 cm^{-1} , también el efecto isotópico entre el C^{13} y C^{14} es de 15.36 cm^{-1} , obtenido con el cálculo teórico comparado con el de 17 cm^{-1} que es el experimental. En este caso podemos decir que nuestro resultado para el C sustituyendo a átomos de Si no es tan aproximado al resultado experimental. De la tabla 4.3 se tiene que el efecto isotópico para el B en Ge es de 24 cm^{-1} comparado con el que obtuvimos de 26 cm^{-1} . Este efecto isotópico, para este caso, también es un resultado muy razonable.

De acuerdo a los valores obtenidos podemos señalar que los cálculos para el efecto isotópico que

realizamos con la Ec.(3.1) (cap.3) están en muy razonable concordancia con los resultados experimentales.

4.2. COMPARACION CON OTRAS TEORIAS

Parece ser que nuestro modelo de masas y cargas puntuales es suficiente para explicar no sólo cualitativamente sino cuantitativamente los efectos isotópicos antes mencionados. Debemos señalar aquí que al calcular este efecto isotópico usando un modelo de imperfección más complejo que altere también el potencial de la impureza, dicho efecto no se modifica en forma substancial y, como ya mencionamos antes, los valores teóricos de las frecuencias coinciden con los valores experimentales. Esta situación es más sorprendente si ahora comparamos nuestros resultados con otros modelos mucho más sofisticados para cristales y para modelos de imperfección.

En la tabla 4.4 podemos observar los diferentes

resultados obtenidos por Dawber y Elliot⁽⁹⁾, Angress et al.⁽¹²⁾ y Cerdeira⁽³³⁾, et al, los cuales utilizan la teoría de Dawber y Elliot para un cristal cúbico con un defecto sustitucional, en el cual, solo un cambio en masa se considera y un modo triplemente degenerado de simetría γ_{15} es esperado.

B en Si	Met.Ec.Dif. (cm^3)	Dawber y Elliot (cm^3)	Angress et al. (cm^3)	Cerdeira et al. (cm^3)
B^{10}	678.3	680	680.67	660
Corrimento	24	26	26.65	23
B^{11}	654.01	661	658.82	637

C en Si	Met.Ec.Dif. (cm^3)		Angress et al. (cm^3)	
C^{12}	635.45		640	
Corrimento	21		22	
C^{13}	615.59		618	
Corrimento	17		6	
C^{14}	600.23		612	

Tabla 4.4 Valores de las frecuencias y efectos isotópicos para el B y C en Si.

En el primer cálculo Dawber y Elliot utilizan un histograma para la densidad de estados del Si, calculado por Johnson,⁽³⁴⁾ usando una extensión de Cochran's⁽³⁵⁾ al modelo de Dick y Overhauser⁽³⁶⁾; mas adelante Angress, Goodwin y Smith modifican los cálculos numéricos para el cristal perfecto y obtienen un resultado más acorde con el experimento. Finalmente Cerdeira, Fjeldly y Cardona⁽³³⁾ repiten el cálculo de la densidad de estados hecha por Nilsson y Nelin⁽³⁷⁾ basada en la homología entre el Si y el Ge.

Como podemos observar de las tablas 4.4 y de la 4.2 nuestros cálculos teóricos para B en Si son mejores que los obtenidos por los otros autores con modelos más complicados. Como se puede observar nuestra predicción para el efecto isotópico, está más acorde con el resultado experimental.

En el caso del C en Si y B en Ge no hay otros cálculos teóricos con los cuales podamos establecer

una comparación. Pero también observamos que nuestros resultados predicen el efecto isotópico en una forma muy adecuada.

En este capítulo aplicamos este modelo al efecto isotópico y obtuvimos resultados que son muy cercanos a los valores experimentales y, como mostramos, comparables con algunos cálculos hechos con modelos mucho más elaborados. Parece ser que el comportamiento vibracional de estos cristales puede ser explicado con el modelo de cargas y masas puntuales. También debemos mencionar que nuestro cálculo es analítico y no numérico (como los hechos con otros modelos), de manera que, al utilizar nuestro modelo en una dirección preferencial de simetría, - el cálculo presentado aquí permite obtener muy buenos resultados.

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta la sencillez del modelo utilizado, podemos ver que los resultados obtenidos para los 3 sistemas estudiados, B en Si, C en Si y B en Ge, son buenos. Por lo que se refiere a las frecuencias, éstas están en promedio desviadas en 3% aproximadamente del valor experimental, y los efectos isotópicos, están en promedio 2 cm^{-1} aprox. desviados del resultado experimental.

Un modelo que incorpore un cambio en el potencial de interacción del átomo impureza debe mejorar, tanto el valor de las frecuencias como el efecto isotópico.

Con respecto a los otros cálculos teóricos tanto los valores de las frecuencias como el efecto isotópico, éstos están en desventaja respecto al cálculo hecho aquí.

REFERENCIAS

- (1) J.L. Pancove *Optical Processes in semiconductors*, (Dover Publication, Inc. New York) (1971).
- (2) G. Dolling, *Proc. Symp. on inelastic scattering of neutrons in solids and liquids*, Int. Atomic Energy Agency. Viena Vol. 2 (1963).
- (3) A.S. Barker and A.J. Sievers. *Rev.Mod.Phys.* Vol. 47 Supp. no. 2 (1975).
- (4) R.C. Newman and R.S. Smith. In *localized excitations in solids*, edited by R.F. Wallis (Plenum, New York) p.177 (1968).
- (5) G.L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.* 75. 865 (1949).
- (6) W.G. Spitzer and H. y Fan. *Phys. Rev.* 109. 1011 (1958).
- (7) S.D.Smith and J.R.Hardy. *Phil. Mag.* 5, 1311 (1960).

- (8) B. Szigeti. *J. Phys. Chem. Solids*. 24. 225. (1963)
- (9) P. G. Dawber and R.J. Elliot, *Proc. Roy. Soc.* 81
453 (1963).
- (10) R.C. Newman and J.P. Willis. *J. Phy. Chem. Solids*
26. 373 (1965).
- (11) R.S. Leigh and B. Szigeti, *Phy. Rev. Lett*, 19, 566
(1967);
R.S. Leigh and B. Szigeti, *In localized excita-
tions in solids*, edited by R.F. Wallis (plenum,
New York) pag 159 (1968).
- (12) J.F. Angress, A.R. Goodwin and S.D. Smith.
Proc. Roy. Soc. London A. 287, 64 (1965).
- (13) W. Nazarewicz and J. Jurkowski *Phys. Stat. Sol.*
31, 237 (1969).
- (14) L. Andrade y A. Aldana (por publicarse).
- (15) M. Lifshitz, *Nuovo Cimento. Supple. A* 13, 316
(1956).
- (16) E.W. Montroll and R.B. Potts. *Phys. Rev.* 100,
525 (1955).

- (17) J.M. Smith and M. Lax. Progress Report, August 1 (unpublished) Phy. Dept. Syracuse University (1953).
- (18) P. Dean, *J. Inst. Maths. Applics.* 3, 98 (1967).
- (19) O. Litzman, *Czech. J. Phys.* 7, 410. 690 (1957); 9, 692 (1959).
- (20) J. Hori and T. Asahi, *Prog. Theor. Phys.* 17, 523 (1957).
- (21) J. Hori, *J. Phys. Soc. Japan* 16, 23 (1961).
- (22) Y. Fukuda, *J. Phys. Soc. Japan* 17, 766 (1962).
- (23) L. Andrade, reporte interno, FACUNAM Inv.Dic (1975) marz. (1976) (no publicado).
- (24) L. Andrade y C.H. Saavedra. *Bol 4 Rev. Mex. Fis.* 182 (1977).
- (25) E. Teramoto and S. Takeno. *Prog. Theor. Phys.* 24 1349 (1960).
- (26) M. Toda, T. Kotera and K. Kogure, *J. Phys. Soc. Japan* 17, 426 (1962).

- (27) J.A. Krumhansl. *J. Appl. Phys. Supple.* 33, 307 (1962).
- (28) P. Dean, *J. Phys. (Proc. Phys. Soc.)* 1, 22 (1968).
- (29) M. D. Bacon, P. Dean and J. L. Martin. *Proc. Phys. Soc.* 80, 174 (1962).
- (30) C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. 4th edition (1967).
- (31) L. Andrade in *Recent Progress in many-Body theories*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York) 142, 309 (1981).
- (32) M. Vanderyver and P. Plumelle, *Phys. Rev. B*, 17, 675 (1978).
- (33) Cerdeira, Fjeldly and Cardona, *Phys. Rev.* 9, 4344 (1974).
- (34) F.A. Johnson, *Proc. Phys. Soc.* 73, 265 (1959).
- (35) W. Cochran, *Proc. Roy. Soc. A.* 253, 260 (1959).
- (36) B.G. Dick and A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* 112, 90 (1958).

- (37) G. Nilsson and G. Nelin *Phys. Rev. B.* 6, 3777
(1972) and *Phys. Rev. B* 5, 3151 (1972).