



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**MODOS LOCALIZADOS POR
IMPUREZAS SUSTITUCIONALES
DE CARBONO Y SILICIO EN
ARSENURO DE INDIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

Pablo Antonio Borys Sosa

DIRECTOR DE TESIS:

Fís. Margarita Sánchez y Sánchez



2010



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.

Hoja de datos del Jurado

1. Datos del alumno

Borys
Sosa
Pablo Antonio
56 05 31 88
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
097137645

2. Datos del tutor

Fís.
Margarita
Sánchez
y Sánchez

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Tatsuo
Akachi
Miyazaki

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Enrique
Camarillo
García

5. Datos del sinodal 3

M. en C.
Mirna
Villavicencio
Torres

6. Datos del sinodal 4

M. en C.
María Sabina
Ruiz
Chavarría

7. Datos del trabajo escrito

Modos localizados por impurezas sustitucionales de Carbón y Silicio en Arsenuro de Indio
60 p
2010

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Facultad de Ciencias

A mi Asesora Fis. Margarita Sánchez y Sánchez

*A mis Sinodales Dr. Tatsuo Akachi, Dr. Enrique Camarillo,
Dr. Mirna Villavicencio y M. en C. María Sabina Chavarría*

Al Fis. Lucio Andrade

A mi Padre Antonio Borys Dinorín
Esto es por ti y para ti.

A mi Abuelita Celia Dinorín y
a mi Madrina Estela Borys

Por haberme inculcado los valores
que me han hecho la persona que soy.

A mi hermano Rodrigo Borys

Por estar siempre a mi lado

A mi esposa Verónica Montiel

“Honey, you are the rock upon
which I stand”

A mi familia, en especial a mis
Tíos Hugo y Consuelito

Por todo su apoyo

A mis amigos, en especial a
Juan Carlos López

Por su apoyo y amistad incondicional

Índice

Introducción	<i>i</i>
1. Marco teórico	1
1.1 Marco teórico	1
1.1.1 Definición de sólido	1
1.1.2 Tipos de enlace	1
1.1.3 Estructura periódica	5
1.2 Técnicas experimentales	10
1.2.1 Dispersión inelástica de neutrones	10
1.2.2 Espectroscopia infrarroja	13
1.2.3 Espectroscopia Raman	14
2. Dinámica de la red en la aproximación armónica. tratamiento semi-clásico	19
2.1 Aproximación adiabática	19
2.2 Aproximación armónica	22
2.3 Fonones	23
3. Estudio de las vibraciones de los átomos en redes lineales limpias. Método heurístico	24
3.1 Movimiento vibratorio en una red monoatómica unidimensional	24
3.2 Vibraciones en la red unidimensional diatómica por masas	27
3.3 Vibraciones de la red unidimensional diatómica por masas con diferentes constantes de interacción	29
3.4 Congruencia entre los modelos presentados	32
4. El cristal de InAs	34
4.1 Modelo teórico de la red limpia	34

4.2 Resultados experimentales de las frecuencias de los fonones del InAs	35
4.3 Enlace entre los datos experimentales y el modelo teórico	37
5. Modo local debido a una impureza sustitucional en InAs	39
5.1 Antecedentes del modelo de imperfección	39
5.2 Solución del modelo de imperfección como un problema de valores propios	40
5.3 Carbono como impureza aceptadora sustitucional en InAs	45
5.3.1 Motivación	45
5.3.2 Resultados publicados	45
5.3.3 Modo local de Carbono en InAs. Aplicación del modelo de imperfección	48
5.3.4 Resultados	49
5.3.5 Conclusiones	51
5.4 Silicio como impureza donadora sustitucional en InAs	51
5.4.1 Motivación	51
5.4.2 Resultados experimentales	51
5.4.3 Modo local del Silicio en InAs. Aplicación del modelo de imperfección	53
5.4.4 Resultados	55
5.4.5 Conclusiones	57
6. Conclusiones	58
Bibliografía y Referencias	

Introducción

Uno de los objetivos del Estado Sólido es el estudio de las propiedades físicas de los cristales utilizando los elementos de simetría para la resolución de problemas.

En algunos casos se utilizan los espectros de absorción o emisión fotónica infrarroja, la espectrografía Raman o la dispersión de neutrones de baja energía, etc. midiéndose las modificaciones de dichos espectros.

Esto es importante a nivel macroscópico, porque el comportamiento de los cristales a este nivel se manifiesta de acuerdo al grado de pureza o la concentración de impurezas que tenga el cristal.

Además del coeficiente de absorción óptica, el cual refleja la interacción entre los fotones de la radiación electromagnética y los fonones del cristal, existen otros fenómenos que también describen esta interacción, por ejemplo la interacción con los modos localizados y brecha del cristal. Sin embargo, aun no se ha logrado explicar satisfactoriamente a nivel cuántico la aparición de las frecuencias localizadas al realizarse esta interacción, esto se observa al hacer una comparación con los resultados experimentales. La comparación de las medidas experimentales con los modelos teóricos es de suma importancia ya que da información sobre la colocación de los átomos de imperfección en el cristal. Tal información es fundamental en los procesos tecnológicos con semiconductores y tiene una aplicación práctica inmediata.

El objetivo de esta Tesis es analizar el efecto que produce una impureza sustitucional sobre las frecuencias de los fonones en semiconductores compuestos de los grupos III-V, con simetría Zinc blenda. Debido a que el carbono es un elemento usado ampliamente para contaminar semiconductores III-V por su baja difusividad y alta solubilidad y a que se sabe muy poco acerca de las características del InAs dopado con Carbono, en esta tesis se propone un modelo de red para calcular el corrimiento isotópico en las frecuencias de los modos localizados.

De los valores experimentales de las frecuencias de los fonones en un cristal limpio de InAs, se utilizan los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin obtenidos por diferentes técnicas espectroscópicas para calcular las interacciones de los átomos del cristal perfecto.

S. Najmi *et al.* presentaron resultados de medidas de absorción infrarroja y Raman en InAs con ^{12}C y ^{13}C en dos conjuntos de muestras. Para explicar estos resultados en esta investigación se

utiliza un modelo de red con una imperfección sustitucional, donde el Carbono ocupa el lugar de Arsénico y se comporta como un aceptador como en la mayoría de los semiconductores III-V. Aplicando el método de diferencia finita en esta nueva red y con el modelo que se ha propuesto anteriormente para tratar de entender la dinámica de estos sistemas, se calculan las frecuencias de los fonones localizados y su corrimiento isotópico para ^{13}C y ^{14}C . Se comparan estos resultados con los experimentos. También existe un modelo teórico basado en primeros principios presentado por V.J.B. Torres *et al.* en el cual se calculan los modos locales de una impureza sustitucional de ^{12}C y el corrimiento isotópico debido al isótopo ^{13}C .

Para el caso de que la impureza sustitucional sea Si en el lugar del In como donadores, existen dos resultados experimentales presentados por, Addinall *et al.* quien usó espectroscopia de absorción de infrarrojo y Raman y presentó los modos localizados debidos a isótopos de Si, y Uematsu quien usando las mismas técnicas espectroscópicas calculó de igual manera los modos localizados.

Esta tesis se divide en cinco capítulos a lo largo de los cuales se dará una introducción al problema a solucionar, sus antecedentes teóricos, la presentación de un modelo que pretende dar solución al problema, la aplicación de tal modelo y la comparación de los resultados con los resultados experimentales.

Capítulo I. En este capítulo se hace una introducción a los conceptos fundamentales del estado sólido como son las definiciones de sólido, red, cristal, red recíproca, zonas de Brillouin, etc., con lo que se pretende sentar las bases para el proceso de la solución del problema. También se hace una breve descripción de las técnicas de espectroscopia utilizados experimentalmente en los cristales, los cuales nos permitirán la comparación del modelo propuesto con la realidad física.

Capítulo II. Mostramos la gran complejidad del problema abordar, el cual, necesitaría de una poderosa herramienta matemática y seguramente computacional. Damos las aproximaciones que utilizaremos para poder enfrentarlo. Primero la aproximación adiabática que separa el estudio de los movimientos nucleares del de los electrónicos y después la aproximación armónica que se hace al pensar que los movimientos de vibración se pueden considerar como movimientos armónicos. Esto nos da como resultado que podemos expresar las ecuaciones de movimiento de los átomos con un modelo semiclásico, aprovechando el hecho de que los valores de las frecuencias clásicas y cuánticas coinciden. Así mismo, definimos la energía de un modo normal de vibración de un sistema de átomos que forman nuestro modelo de sólido como un fonón,

podemos pensar esta energía como una partícula, de la misma manera que un fotón está relacionado con una onda electromagnética.

Capítulo III. En el capítulo tres se presentan modelos clásicos para la solución de la dinámica de la red cristalina basados en simetrías, osciladores armónicos y con una justificación cuántica (Capítulo II) los cuales dan las ecuaciones de movimiento para los átomos de la red del cristal perfecto que llevan a las respectivas relaciones de dispersión.

Estas relaciones de dispersión proporcionan dos ramas, la acústica y la óptica. Los extremos de estas bandas en los puntos de alta simetría jugarán un papel importante en el capítulo siguiente ya que limitan los valores de las frecuencia necesarios para la calibración en el modelo de imperfección.

Capítulo IV. En el capítulo cuatro presentamos el antecedente teórico de la red limpia del cristal, presentamos los resultados experimentales para determinar las frecuencias de los fonones del InAs en los puntos de alta simetría [6] usando diferentes técnicas espectroscópicas. Por último enlazamos los datos experimentales con el modelo teórico para determinar las constantes de interacción entre los átomos del cristal perfecto.

Capítulo V. Proponemos el modelo de una impureza sustitucional en el InAs, damos los antecedentes históricos de dicho modelo y resolvemos matemáticamente encontrando la ecuación de valores propios.

Se utiliza el modelo en particular para impurezas sustitucionales de Carbono y Silicio en un cristal de InAs y obtenemos los resultados teóricos, los cuales son comparados con los resultados experimentales y teóricos presentados por S. Najmi *et al.* y V.J.B Torres *et al.* respectivamente para el caso de Carbono sustituyendo al Arsénico. También se compararon con los resultados experimentales presentados por Addinall *et al.* y Uematsu para el caso de impureza de Silicio sustituyendo al Indio. Se llega a que el modelo presentado provee una solución al problema.

En las conclusiones se discute la eficiencia del método usado y el modelo propuesto para tratar de entender la aparición de los modos localizados y el corrimiento de sus frecuencias al cambiar los isotopos de las impurezas. Llegamos a que el modelo presentado provee una solución al problema.

1. Marco teórico

1.1 Marco teórico

1.1.1 Definición de sólido

Se aplica el término de sólido a sustancias que muestran un comportamiento elástico no solo cuando están sujetas a fuerzas hidrostáticas, sino también a tensiones de corte. Sin embargo, existen materiales que exhiben un comportamiento tanto elástico como viscoso, por lo que la definición es un poco ambigua, aunque en esta tesis se adopta este criterio, tomando en cuenta que existe una clase de sustancias que muestran un comportamiento de sólido y de fluido. Los cuerpos sólidos están formados por átomos densamente empaquetados con intensas fuerzas de interacción entre ellos. Los efectos de interacción son responsables de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas de los sólidos.

Usando esta definición, los materiales pueden clasificarse en amorfos y cristalinos. Las sustancias cristalinas se caracterizan por tener una periodicidad perfecta en su estructura atómica, lo cual permite una conceptualización bastante simple del cristal al mismo tiempo de permitir el entendimiento y cálculo de sus propiedades físicas. En ocasiones esta periodicidad perfecta se puede ver afectada por la presencia de impurezas en la red atómica causando cambios en el comportamiento físico del material.

1.1.2 Tipos de enlace

Los átomos se unen entre sí para formar moléculas mediante fuerzas de enlace. Los tipos fundamentales de enlace son el iónico, el covalente y el metálico. A continuación se describen cada uno de los tipos de enlace y sus características principales.

- ***Enlace iónico***

El enlace iónico consiste en la atracción electrostática entre átomos con cargas eléctricas de signo contrario. Este tipo de enlace se establece entre átomos de elementos poco electronegativos con los de elementos muy electronegativos. Es necesario que uno de los elementos pueda ganar electrones y el otro perderlo, y este tipo de enlace se suele producir entre un no metal (electronegativo) y un metal (electropositivo).

Propiedades de los compuestos iónicos

Las sustancias iónicas están constituidas por iones ordenados en el retículo cristalino; las fuerzas que mantienen esta ordenación son fuerzas de Coulomb, muy intensas. Esto hace que las sustancias iónicas sean sólidos cristalinos con puntos de fusión elevados. En efecto, para fundir un cristal iónico hay que deshacer la red cristalina, separar los iones. El aporte de energía necesario para la fusión, en forma de energía térmica, ha de igualar al de la energía reticular, que es la energía desprendida en la formación de un mol de compuesto iónico sólido a partir de los correspondientes iones en estado gaseoso. Esto hace que haya una relación entre energía reticular y punto de fusión, siendo éste más elevado mientras mayor es el valor de la energía reticular.

Por otra parte, la aparición de fuerzas repulsivas muy intensas cuando dos iones se aproximan a distancias inferiores a la distancia reticular (distancia en la que quedan en la red dos iones de signo contrario), hace que los cristales iónicos sean muy poco compresibles. Hay sustancias cuyas moléculas, si bien son eléctricamente neutras, mantienen una separación de cargas. Esto se debe a que no hay coincidencia entre el centro de gravedad de las cargas positivas y el de las negativas: la molécula es un dipolo, es decir, un conjunto de dos cargas iguales en valor absoluto pero de distinto signo, separadas a una cierta distancia. Los dipolos se caracterizan por su momento: producto del valor absoluto de una de las cargas por la distancia que las separa. Una de estas sustancias polares es, por ejemplo el agua.

Cuando un compuesto iónico se introduce en un disolvente polar, los iones de la superficie del cristal provocan a su alrededor una orientación de las moléculas dipolares, que dirigen hacia cada ion sus extremos con carga opuesta a la del mismo. En este proceso de orientación se libera una energía que, si supera a la energía reticular, arranca al ion de la red. Una vez arrancado, el ion se rodea de moléculas de disolvente, queda solvatado. Las moléculas de disolvente alrededor de los iones se comportan como capas protectoras que impiden la reagrupación de los mismos. Todo esto hace que, en general, los compuestos iónicos sean solubles en disolventes polares, aunque la solubilidad dependerá siempre del valor de la energía reticular y del momento dipolar del disolvente. Así, un compuesto como el NaCl, es muy soluble en disolventes como el agua, y un compuesto como el sulfato de bario, con alta energía reticular, no es soluble en los disolventes de momento dipolar muy elevado.

- *Enlace covalente*

G. N. Lewis expuso la teoría de que todos los elementos tienen tendencia a conseguir configuración electrónica de gas noble (8 electrones en la última capa). Elementos situados a la derecha de la tabla periódica (no metales) consiguen dicha configuración por captura de electrones; elementos situados a la izquierda y en el centro de la tabla (metales), la consiguen por pérdida de electrones. De esta forma la combinación de un metal con un no metal se hace por enlace iónico, pero la combinación de no metales entre sí no puede tener lugar mediante este proceso de transferencia de electrones; por lo que Lewis supuso que debían compartirlos.

Es posible también la formación de enlaces múltiples, o sea, la repartición de más de un par de electrones por una pareja de átomos. En otros casos, el par compartido es aportado por sólo uno de los átomos, formándose entonces un enlace que se llama coordinado o dativo. Se han encontrado compuestos covalentes en donde no se cumple la regla. Por ejemplo, en BCl_3 , el átomo de boro tiene seis electrones en la última capa, y en SF_6 , el átomo de azufre consigue hasta doce electrones. Esto hace que actualmente se piense que lo característico del enlace covalente es la formación de pares electrónicos compartidos, independientemente de su número.

Fuerzas intermoleculares

A diferencia de lo que sucede con los compuestos iónicos, en las sustancias covalentes existen moléculas individualizadas. Entre estas moléculas se dan fuerzas de cohesión o de Van der Waals, que debido a su debilidad, no pueden considerarse ya como fuerzas de enlace. Hay varios tipos de interacciones: Fuerzas de orientación (aparecen entre moléculas con momento dipolar diferente), fuerzas de inducción (ion o dipolo permanente producen en una molécula no polar una separación de cargas por el fenómeno de inducción electrostática) y fuerzas de dispersión (aparecen en tres moléculas no polares).

Propiedades de los compuestos covalentes

Las fuerzas de Van der Waals pueden llegar a mantener ordenaciones cristalinas, pero los puntos de fusión de las sustancias covalentes son siempre bajos, ya que la agitación térmica domina a temperaturas bajas, sobre las fuerzas débiles de cohesión. La mayor parte de las sustancias covalentes, a temperatura ambiente, son gases o líquidos de punto de ebullición bajo (por ejemplo el agua). En cuanto a la solubilidad, puede decirse que, en general, las sustancias covalentes son solubles en disolventes no polares y no lo son en disolventes polares. Se conocen algunos sólidos covalentes prácticamente infusibles e insolubles, que son excepción al

comportamiento general descrito. Un ejemplo de ellos es el diamante. La gran estabilidad de estas redes cristalinas se debe a que los átomos que las forman están unidos entre sí mediante enlaces covalentes. Para deshacer la red es necesario romper estos enlaces, lo cual consume enormes cantidades de energía.

- ***Electrovalencia y covalencia***

Teniendo presentes las teorías de los enlaces iónicos y covalentes, es posible deducir la valencia de un elemento cualquiera a partir de su configuración electrónica.

- La electrovalencia, valencia en la formación de compuestos iónicos, es el número de electrones que el átomo tiene que ganar o perder para conseguir la configuración de los gases nobles.
- La covalencia, número de enlaces covalentes que puede formar un átomo, es el número de electrones desapareados que tiene dicho átomo. Un átomo puede desaparecer sus electrones al máximo siempre que para ello no haya de pasar ningún electrón a un nivel energético superior.

- ***Enlace metálico***

Los elementos metálicos sin combinar forman redes cristalinas con elevado índice de coordinación. Hay tres tipos de red cristalina metálica: cúbica centrada en las caras, con coordinación doce; cúbica centrada en el cuerpo, con coordinación ocho, y hexagonal compacta, con coordinación doce. Sin embargo, el número de electrones de valencia de cualquier átomo metálico es pequeño, en todo caso inferior al número de átomos que rodean a un cubo, por lo cual no es posible suponer el establecimiento de tantos enlaces covalentes.

En el enlace metálico, los átomos se transforman en iones y electrones, en lugar de pasar a un átomo adyacente, se desplazan alrededor de muchos átomos. Intuitivamente, la red cristalina metálica puede considerarse formada por una serie de átomos alrededor de los cuales los electrones sueltos forman una nube que mantiene unido al conjunto.

- ***Polaridad de los enlaces***

En el caso de moléculas heteronucleares, uno de los átomos tendrá mayor electronegatividad que el otro y, en consecuencia, atraerá más fuertemente hacia sí al par electrónico compartido. El resultado es un desplazamiento de la carga negativa hacia el átomo más electronegativo,

quedando entonces el otro con un ligero exceso de carga positiva. Por ejemplo, en la molécula de HCl la mayor electronegatividad del cloro hace que sobre éste aparezca una fracción de carga negativa, mientras que sobre el hidrógeno aparece una positiva de igual valor absoluto. Resulta así una molécula polar, con un enlace intermedio entre el covalente y el iónico.

1.1.3 Estructura periódica

Un cristal ideal se construye mediante la repetición infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio. La unidad estructural más sencilla puede constar de un átomo, varios átomos o moléculas. La estructura de un cristal se describe en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma. El grupo de átomos constituye la base y cuando se repite en el espacio forma la estructura cristalina.

- *Celda unitaria y redes de Bravais.*

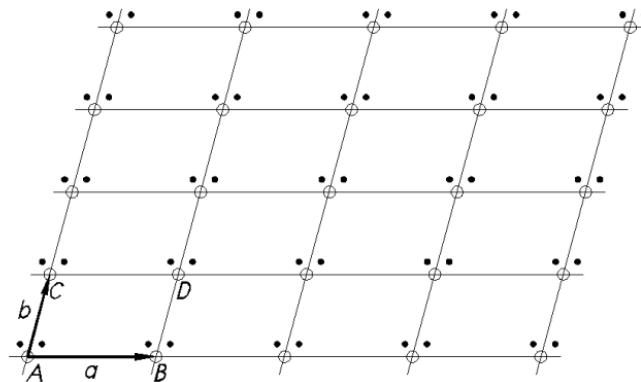


Figura 1.1 Celda unitaria [1]

La figura 1.1 muestra la red bidimensional de un cristal, se puede escoger al paralelogramo $ABCD$ como una celda unitaria de la red y está determinado por los vectores base \mathbf{a} y \mathbf{b} . Todas las traslaciones de este paralelogramo por múltiplos enteros de los vectores base en las direcciones \mathbf{a} y \mathbf{b} resultara en trasladarlo a una región del cristal exactamente como la original. Todo el cristal puede ser reproducido trasladando el paralelogramo en las direcciones \mathbf{a} y \mathbf{b} por todas las posibles combinaciones de múltiplos de los vectores base. Es decir, todo punto en la red cristalina puede ser descrito por un vector \mathbf{r} tal que

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} \quad (1.1.1)$$

Con h y k enteros. Se observa que la generalización a 3 dimensiones es inmediata.

- **Definiciones:**

Celda unitaria. Una región del cristal definida por tres vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} los cuales al ser trasladados por un número entero de éstos reproducen una región similar del cristal.

Vectores base. Un conjunto de vectores linealmente independientes (L.I.), \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} los cuales definen una celda unitaria.

Celda primitiva. La más pequeña de las celdas unitarias (en volumen).

Vectores base primitivos. Un conjunto de vectores L.I. que definen una celda unitaria primitiva.

Existen sólo 14 maneras de poner puntos en la red tal que todos los puntos de la red tengan los mismos alrededores. Estas maneras de disponer los puntos en la red se llaman redes de Bravais y se muestran en la figura 1.2. todos los puntos de estas redes tienen exactamente el mismo medio circundante.

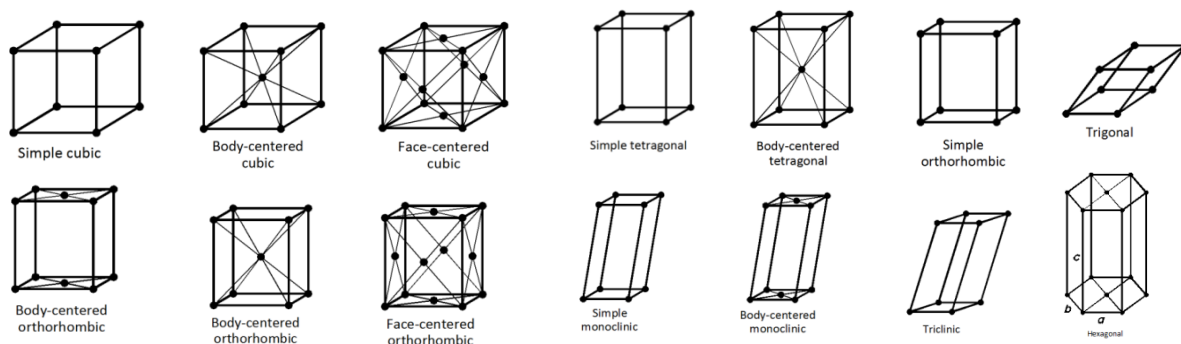


Figura 1.2 Redes de Bravais [1]

Estructuras cristalinas simples.

Para esta tesis las estructuras de diamante y de tipo Zinc blenda son de gran importancia, ya que el InAs posee estructura zinc blenda.

La red espacial del diamante es cubica centrada en las caras. La base primitiva tiene dos átomos idénticos en $(0,0,0)$ y en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ asociados con cada punto de la red fcc. Así, el cubo unitario convencional contiene 8 átomos. No existe ninguna manera para seleccionar la celda primitiva de forma que la base del diamante contenga un solo átomo. Cada átomo tiene cuatro vecinos más próximos y 12 vecinos siguientes a los próximos.

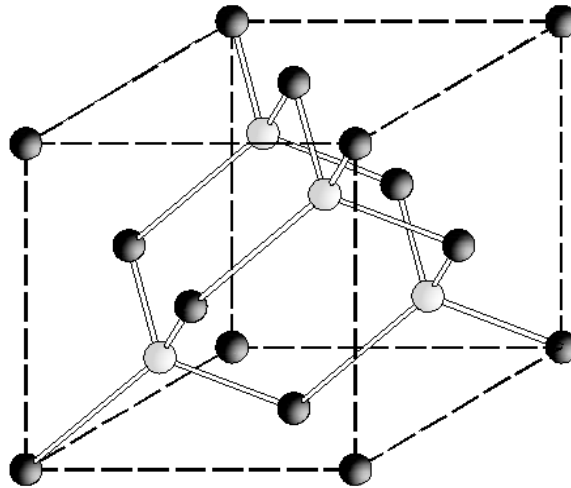


Figura 1.3 Estructura tipo Zinc-blenda [2]

La estructura Zinc blenda puede considerarse como dos estructuras fcc desplazadas entre sí por un cuarto de la diagonal del cuerpo y cuyo eje de alta simetría corresponde a la dirección denotada por (ξ, ξ, ξ) . Para esta estructura se suponen los planos de vibración desacoplados, y de acuerdo a los argumentos y suposiciones del Capítulo 2 es válido representar a este tipo de estructura como una red diatómica lineal infinita en la dirección (ξ, ξ, ξ) formada por masas puntuales con interacciones a primeros vecinos. Esta estructura se obtiene de situar átomos de Zn en una red fcc y átomos de S sobre otra red fcc, como se ve en la figura 1.3. La celda convencional es un cubo. Alrededor de cada átomo existen cuatro átomos igualmente distantes del átomo opuesto, distribuidos en los vértices de un tetraedro regular. Los semiconductores compuestos de los grupos III-V, como lo es el InAs, cristalizan con esta estructura.

Tanto la estructura de diamante como zinc blenda son ejemplos de enlace covalente direccional.

La cercanía del empaquetamiento de los átomos en cualquier estructura se puede inferir del número de primeros vecinos que rodean cada átomo. Este número, llamado número de coordinación del cristal, puede variar de un máximo de 12 en estructuras muy “empaquetadas” hasta 4 en la estructura de diamante y zinc blenda cuya estructura es relativamente abierta.

- **Índices de Miller**

En un cristal con una red periódica regular, frecuentemente es necesario referirse a sistemas de planos dentro del cristal que vayan en ciertas direcciones, intersectando un cierto grupo de

átomos. La orientación de dichos sistemas de planos dentro del cristal queda especificado por tres números llamados los índices de Miller y se obtienen como sigue:

-Se encuentran las intersecciones de un plano que pertenece al sistema, expresándolos como múltiplos enteros de los vectores base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 a lo largo de los ejes cristalinos.

-Se toman los recíprocos de estos números y luego se reducen a tres números enteros que tengan la misma relación o cociente, y que sean los más pequeños. La triada (hkl) se denomina índice de Miller del plano.

- **Red recíproca**

La red recíproca es una red de puntos, los cuales están relacionados de alguna manera con los puntos de la red real. La ley de Bragg para la difracción de rayos X y el comportamiento ondulatorio de electrones en una red periódica cristalina, son ms fácilmente entendibles en términos de la red recíproca.

La construcción de los vectores base de la red recíproca se logra después de un análisis de Fourier de la concentración de electrones en la red, procedimiento que se encuentra en la literatura y que no se abordará en esta tesis. Los vectores base son:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (1.1.2)$$

Si \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 son los vectores primitivos de la red cristalina, entonces \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 son los vectores primitivos de la red recíproca, y así los puntos de la red recíproca están dados por

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (1.1.3)$$

Donde v_1, v_2, v_3 son enteros, un vector \mathbf{G} de esta forma es un vector de la red recíproca.

Zonas de Brillouin

Se puede escribir la ley de Bragg en función del vector de onda \mathbf{q} y del vector \mathbf{G} de la red recíproca como

$$2\mathbf{q} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (1.1.4)$$

Se define una zona de Brillouin como una celda primitiva de Wigner-Seitz en la red recíproca como se puede ver en la figura. 1.4. La importancia de la zona de Brillouin radica en que da una interpretación geométrica de la ley de Bragg (1.1.4). La construcción de Brillouin presenta todos los vectores de onda \mathbf{q} que pueden experimentar una reflexión de tipo Bragg en el cristal.

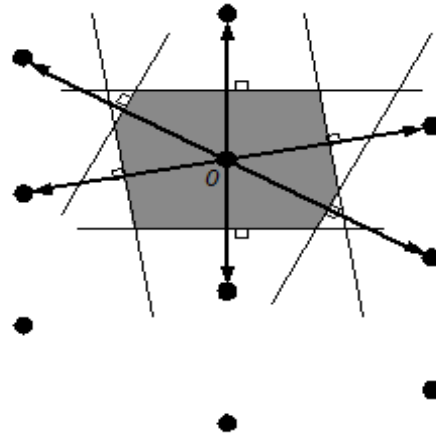


Figura 1.4 Celda primitiva de Wigner-Seitz [2]

La celda central tiene una importancia especial y se le denomina primera zona de Brillouin, su importancia se debe a que al momento de analizar la relación de dispersión, no será necesario considerar vibraciones fuera de esta celda central (1-1' en la figura 1.5)

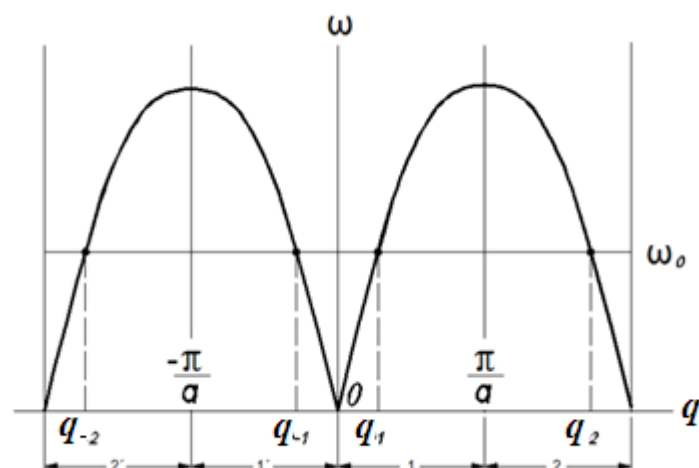


Figura. 1.5 Relación de dispersión [1]

1.2 Técnicas Experimentales

La interacción de la radiación electromagnética con un cristal puede ser analizada mediante la medición de absorción de radiación en el infrarrojo o por la dispersión de luz, dos fenómenos que, aunque son gobernados por dos mecanismos de interacción diferentes, dan lugar a los mismos tipos de transiciones entre estados vibracionales. Para poder establecer la terminología básica para nuestra discusión, recordaremos que la radiación electromagnética se caracteriza por una longitud de onda λ o por una frecuencia ν , que llevan a la ya conocida relación $\lambda\nu = c$. Donde c es la velocidad de la luz. Diferentes unidades se utilizan actualmente en diferentes regiones del espectro por estas cantidades físicas. En la región que nos interesa, la longitud de onda se puede expresar más cómodamente en unidades de micrones ($1\mu = 10^{-4} \text{ cm}$) y la frecuencia en unidades de hertzio. Sin embargo, esta frecuencia ν rara vez se utiliza en espectroscopia, en su lugar se utiliza la cantidad $\nu^* = 1/\lambda$, la cual representa el número de ondas por centímetro y es entonces expresada en unidades de cm^{-1} o números de onda. [33]

1.2.1 Dispersión inelástica de neutrones

Los neutrones de baja energía, es decir, los neutrones térmicos, son una prueba para el estudio de la dinámica molecular en sólidos y líquidos. De entre los varios modos moleculares, la traslación y rotación del centro de masa son de particular interés, pues tienen la mayor dependencia con las fuerzas intermoleculares y el estado físico del medio.

En los experimentos de dispersión inelástica, se observa la variación de la intensidad de la dispersión con la energía de los neutrones y la transferencia de momento. Expresando la transferencia de momento y energía en términos de la frecuencia ω y el vector \mathbf{q} , se tiene una función que solo depende de ω y \mathbf{q} . Las cuales permiten la comparación de los neutrones con otras técnicas espectroscópicas.

Al comparar las técnicas de dispersión inelástica de neutrones con la absorción infrarroja o Raman, se debe reconocer la diferencia de las interacciones involucradas en los tres procesos, aunque básicamente se pueden medir las mismas propiedades dinámicas con las técnicas.

Como cada método se desarrolla en una región distinta de frecuencias y longitudes de onda, es natural que la información que se derive sea complementaria una de la otra y solo coincidan en casos especiales.

Como un ejemplo presentamos la figura 1.6 que muestra las tres técnicas espectroscópicas para obtener una descripción completa del espectro de un cristal.

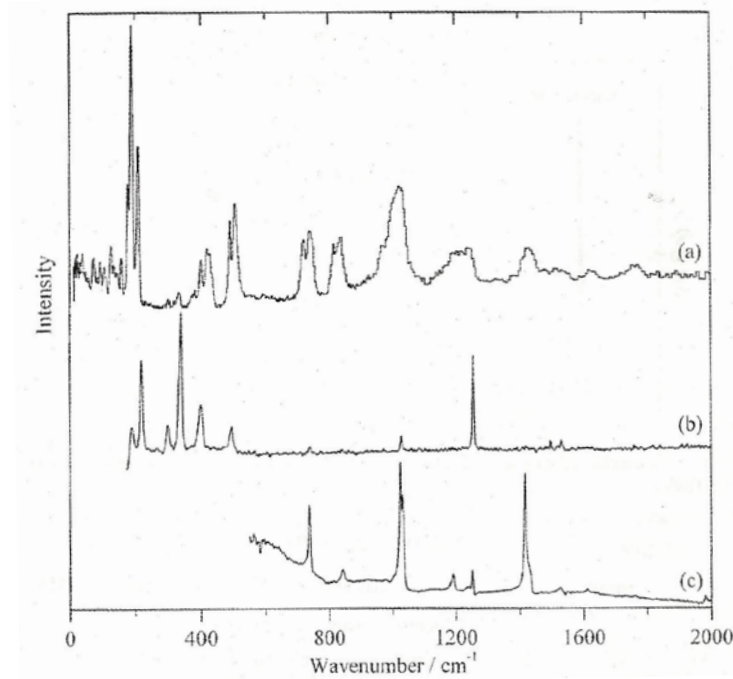


Figura. 1.6 Espectro de una sal de Zeise K [Pt (C₂H₄) Cl₃]. a) Espectro de dispersión inelástica de neutrones b) Raman c) Infrarrojo. Las intensidades relativas no están a escala. [24].

Nótese que cuando el mismo modo es observado por diferentes técnicas de espectroscopia, éste ocurre a la misma energía

- **Dispersión inelástica de neutrones, una técnica espectroscópica**

El hecho de que las partículas tengan propiedades ondulatorias significa que podemos usar haces de electrones para estudiar el comportamiento microscópico de la materia. Podemos dispersar haces de neutrón en la materia debido a las buenas propiedades de estos. La energía E y el momento \mathbf{p} de un neutrón se relacionan con su vector de onda \mathbf{q} .

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}; \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{q} \quad (1.2.1)$$

Donde m es la masa de neutrón. Estas son algunas de las propiedades útiles de los neutrones con energías térmicas.

- La masa del neutrón (1.675×10^{-27} kg) es del orden de la masa del núcleo. Por lo que los neutrones pueden dispersarse elástica o inelásticamente de los núcleos.

- La longitud de onda de un haz de neutrones se encuentra en el rango de 1-5 Å, lo que resulta en una buena resolución para escalas en longitud de la celda unitaria, lo que es comparable con los rayos X.
- Los neutrones térmicos tiene energía de alrededor de 100 meV , la cual es similar a la energía de los fonones. El hecho de que tanto la energía como la longitud de onda de los núcleos sean tan parecidas a los valores típicos de los fonones se debe al tamaño de la masa del neutrón. Las frecuencias de los rayos X son mucho mayores que las de los fonones, lo que hace muy difícil obtener una buena medición. También es posible utilizar radiación electromagnética en el rango del visible, pero en este caso la longitud de onda es mucho mayor que la de los fonones y entonces estas mediciones se restringen al centro de la Zona de Brillouin.
- El neutrón es eléctricamente neutro, lo que significa que no interactuara con los electrones mediante fuerzas electrostáticas.
- Los neutrones interactúan con los núcleos atómicos a mediante la fuerza fuerte, la cual es una fuerza de corto alcance. Esta distancia (10^{-15} m) es menor que las distancias interatómicas y que la longitud de onda de los neutrones, por lo que los núcleos se comportan como partículas puntuales para los neutrones térmicos.
- Dado que las interacciones ocurren solamente con los núcleos, para la mayoría de los materiales existe una muy pequeña absorción del haz de neutrones. Esto significa que es fácil controlar el ambiente de la muestra, ya que los neutrones pueden pasar a través de las paredes de la muestra. Esto no sucede en el caso de los rayos X que son fuertemente absorbidos por la mayoría de los materiales y que para cristales son dispersados principalmente por la superficie del cristal.
- Todas las vibraciones son activas en la dispersión inelástica de neutrones y en principio medibles.

Las anteriores propiedades hacen de los neutrones la técnica ideal para vibraciones de la red de un cristal. De hecho, la dispersión de neutrones es la única técnica disponible para medir las curvas de dispersión de los fonones a lo largo de toda la zona de Brillouin [25].

Medición de dispersión de fonones por el método de dispersión inelástica de neutrones

En el experimento se observa como la intensidad de la dispersión de neutrones varia con la transferencia de energía y momento. Normalmente, resulta en una pérdida de energía del neutrón, transfiriéndose la energía de los neutrones incidentes a los átomos dispersados. Los átomos están entrelazados en el cristal y solo pueden ganar energía en cuantos de esta relacionados con los fonones. El principio de medición para la dispersión de fonones se puede entender en términos de las leyes de conservación de energía y momento.

$$E_i - E_s = \frac{\hbar^2}{2m_n}(q_i^2 - q_s^2) = \hbar\omega \quad (1.2.2)$$

Donde E_i y E_s son las energías de los neutrones incidentes y dispersados. La frecuencia del fonón involucrado en la dispersión se encuentra de (1.2.2) mediante la medición de las velocidades de los neutrones antes y después de la interacción [34].

1.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Se conoce como espectroscopia infrarroja debido a que los fotones utilizados en el experimento para crear un fonón de la misma frecuencia y vector de onda se encuentran en la región del infrarrojo del espectro electromagnético. La longitud de onda del fotón infrarrojo causara una polarización dieléctrica local del cristal el cual oscilara. Si el cristal no puede responder fácilmente a esta oscilación forzada, la radiación no será absorbida. Sin embargo, la absorción será intensa cuando la frecuencia de radiación, es la misma que la frecuencia del fonón, ya que el vector propio del fonón da lugar a la formación o cambio del momento dipolar. En este caso la frecuencia del fonón corresponde a la frecuencia de resonancia y la absorción de la radiación infrarroja se ve aumentada significativamente y en general será proporcional a las fluctuaciones del momento dipolar generado por los modos normales importantes. El momento dipolar instantáneo puede ser expresado como una combinación lineal de todos los modos del fonón que lleva a la polarización. A diferencia de la dispersión inelástica de neutrones la dispersión infrarroja ocurre solo para el conjunto de modos normales que causan un momento dipolar local. Estos modos se llaman modos infrarrojos activos y su conjunto, para un cristal puede ser determinado de la teoría de grupos [35].

Experimentos de transmisión en muestras cristalinas.

La idea central es usar un filamento como fuente para proporcionar la radiación infrarroja incidente, con frecuencias que van desde unos pocos cm^{-1} hasta varios miles de cm^{-1} y medir la cantidad de radiación transmitida a través de la muestra mediante la comparación del espectro medido contra el espectro de la fuente. La transmitancia se puede convertir fácilmente a una absorción relativa y el espectro de absorción tendrá picos que corresponden a las frecuencias del fonón [25].

1.2.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

- **Breve descripción del efecto Raman**

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de Física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua. En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado y atravesarlos, él y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por tanto sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Tras realizar

diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman y su discípulo Krishnan, publicaron el famoso artículo en la revista Nature en 1928, en el que describieron este nuevo tipo de radiación secundaria

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$, y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 1.7.

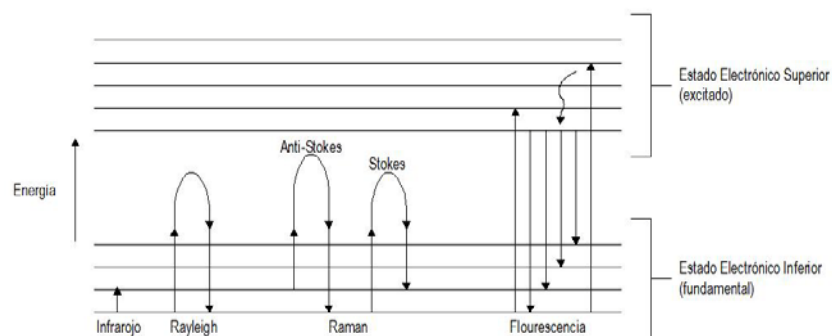


Figura 1.7 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente tienen energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
 - si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes.
 - si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$, y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r , característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \nu / c = 1 / \lambda \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1.2.3)$$

Como se observa en la figura 1.8, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

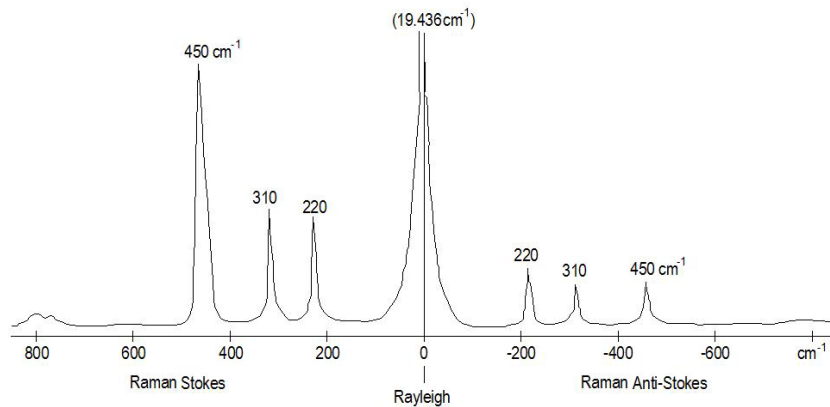


Figura 1.8 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes [25]

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman de este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\nu = (\nu - \nu_0) / c \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1.2.4)$$

Ventajas y desventajas de la espectroscopia.

La restricción de métodos de medición solo para longitudes de onda de fonones grandes y las estrictas reglas de selección podrían hacernos pensar que la dispersión inelástica e neutrones es la mejor técnica, sin embargo aquí hay algunas ventajas experimentales de las técnicas espectroscópicas.

- La buena resolución de la espectroscopia en lo que se refiere a la frecuencia, típicamente del orden de $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$. La resolución para la dispersión de neutrones es varias veces

mayor. Existe siempre una relación entre resolución e intensidad del espectro medido. Dado que las fuentes de neutrones son relativamente débiles, se le da mayor importancia a la intensidad que a la resolución. La intensidad no es un problema para las técnicas espectroscópicas por lo que se ha trabajado en mejorar la resolución. Una buena resolución es importante para las medidas de las frecuencias de los fonones y esencial para medir pequeños cambios en estas frecuencias.

- La intensidad del espectro es lo suficientemente alta para lograr un espectro completo en minutos, en vez de horas como lo es para la dispersión de neutrones.
- Debido también a la alta intensidad del espectro, es muy fácil medir modos de alta frecuencia, los cuales son inaccesibles para los instrumentos de dispersión de neutrones gracias a su baja intensidad.
- Las espectroscopias pueden usarse fácilmente en pequeños cristales o polvos mientras que para la dispersión de neutrones no.

La mayor desventaja de la espectroscopia es la existencia de las reglas de selección, que significa que para obtener una descripción completa se deben usar tanto infrarrojo como Raman. Sin embargo, habrá frecuencias de algunos modos que son invisibles para ambas técnicas y que pueden ser medidas solo por dispersión de neutrones. Estas reglas de selección por otro lado, permiten dar información sobre las simetrías [25].

2. Dinámica de la red en la aproximación armónica. Tratamiento semiclásico.

Es conveniente visualizar un átomo en un sólido en términos de su núcleo mas los electrones de valencia. El núcleo de un sólido vibra alrededor de su posición de equilibrio y los electrones de valencia se mueven en la mayoría de las veces alrededor de ellos. En un sólido cristalino la descripción del movimiento de todos los átomos puede ser simplificado tomando en cuenta la periodicidad traslacional de la red $f(R+T) = f(R)$. Esta periodicidad esencialmente reduce el problema a la dinámica del átomo en la celda unitaria primitiva, conteniendo n núcleos ionizados y los electrones asociados a ellos. En general una descripción detallada de este “pequeño” sistema es una tarea formidable. Con el objeto de simplificar el problema, nosotros hacemos dos aproximaciones: Aproximación adiabática y aproximación armónica.

2.1 Aproximación adiabática

Debido a que los núcleos ionizados son mucho más pesados que los electrones, su movimiento puede ser tratado separadamente, esta es la llamada aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. Consecuencias de esta aproximación:

- Mientras tratamos con el movimiento de los electrones, se supone que los núcleos ionizados están en su punto de equilibrio
- El movimiento de los núcleos ionizados es determinado por un campo de potencial generado por el movimiento promedio de los electrones. Éste es uno de los ingredientes para el estudio de primeros principios de la dinámica de la red

Para fundamentar esta aproximación, se considera la ecuación de onda de Schrödinger:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{2.1.1}$$

Que es la ecuación de muchos cuerpos, donde H es el Hamiltoniano y Ψ es una función dependiente de todas las coordenadas electrónicas, nucleares y del tiempo:

$$\Psi = \Psi(r, R, t) \quad (2.1.2)$$

En esta ecuación r representa las coordenadas electrónicas y R las coordenadas nucleares, así el Hamiltoniano queda como:

$$H = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k^n \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i,k}^n \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k|} + \frac{1}{2} \sum_{k,k'; k \neq k'}^n \frac{e^2 Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0 |R_k - R_{k'}|} \quad (2.1.3)$$

Donde m es la masa electrónica, M_k es la masa del núcleo localizado en R_k , Z_k es el número atómico del núcleo R_k y e tiene la magnitud de la carga electrónica [3]. Las sumas sobre i y j van sobre todos los electrones, mientras que las sumas en k y k' van sobre todos los núcleos. El primer sumando representa la energía cinética de los electrones, el segundo la energía de los núcleos, el tercero la energía potencial Coulombiana de la interacción entre electrones, el cuarto la energía potencial Coulombiana de la interacción entre electrones y núcleos, el quinto la energía potencial Coulombiana de la interacción entre los núcleos. Por supuesto, este Hamiltoniano representa la energía de los estados estacionarios del sistema, ya que se construyó para estados independientes del tiempo, los núcleos y electrones son tratados como cargas puntuales.

Si se agrupan los términos del Hamiltoniano:

$$H = T_e + U + T_n \quad (2.1.4)$$

Con T_e la energía cinética de los electrones, T_n la energía cinética de los núcleos y U la energía Coulombiana total de interacción entre los núcleos y los electrones. Ahora, recordando que los núcleos tienen una masa mucho mayor que los electrones, también tendrán una energía cinética mucho menor que éstos. Se define

$$H_0 = T_e + U \quad (2.1.5)$$

Por lo que

$$H = H_0 + T_n \quad (2.1.6)$$

Entonces T_n se interpreta como una perturbación de H_0 . Se toma la masa nuclear media y se define K y H_L como

$$K \equiv \left(\frac{m}{M_0} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$H_L \equiv - \sum_j^n \frac{M_0}{M_j} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \quad (2.1.7)$$

Entonces la energía cinética nuclear es

$$T_n = K^4 H_L \Rightarrow H = H_0 + K^4 H_L \quad (2.1.8)$$

La ecuación de onda de Schrödinger independiente del tiempo es

$$H_0 \Psi(r_i, R_j) = E_0 \Psi(r_i, R_j) \quad (2.1.9)$$

Si se supone que los núcleos están fijos en sus posiciones R_j

$$H_0 \Phi(r_i, R_j) = E_0 \Phi(r_i, R_j) \quad (2.1.10)$$

Al hacer el desarrollo de la solución de la ecuación (2.1.9) en potencias de K se muestra que si es llevado a segundo orden en K , es posible la separación de los estados electrónicos n como $\Psi_n(r_i, R_j) = \Phi_n(r_i, R_j) X(R_j)$. Por lo tanto, la función de onda total puede ser escrita como el producto de la función de onda electrónica, que depende sólo de las coordenadas electrónicas con las posiciones de los núcleos fijos, por la función de onda nuclear, la cual depende sólo de las coordenadas nucleares con los electrones en un estado fijo. Los electrones proveen una energía potencial efectiva para el movimiento de los núcleos mientras que el movimiento de los núcleos deforma la función de onda de los electrones de manera continua en vez de causar cambios repentinos. De forma tal que en la representación energética, la ecuación de onda de Schrödinger independiente del tiempo para los núcleos, resulta ser:

$$(T_{nuclear} + U_{efectiva} - E) \Psi = 0 \quad (2.1.11)$$

2.2 Aproximación armónica.

Las interacciones de muchos cuerpos pueden ser simplificadas a contribuciones que contienen sumas de solo dos cuerpos. En nuestro estudio nos restringimos a las interacciones de dos cuerpos

Consideremos la energía potencial efectiva de un cristal en términos de potenciales interatómicos $U(R)$ donde R es la separación interatómica entre un par de átomos. En general la forma de este potencial interatómico es como se muestra en la figura 2.1.

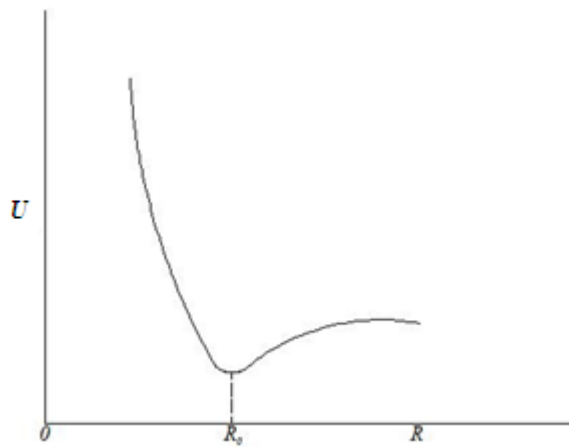


Figura 2.1 La curva de potencial interatómico típico de dos cuerpos. R_0 es la distancia interatómica de equilibrio. Su forma cerca del mínimo puede ser considerada como una parábola [4]

Sin embargo la $U(R)$ puede ser expandida en serie de Taylor en potencias de un pequeño desplazamiento $x = R - R_0$ alrededor del mínimo en R_0 :

$$U = U(R_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_0 x^2 \quad (2.2.1)$$

El primer término es una constante y no tiene importancia para problemas dinámicos, el segundo término produce una fuerza la cual debe despreciarse en la configuración de equilibrio. Entonces el primer término importante en la expansión es cuadrático en el desplazamiento x y la sola consideración de este término se conoce como la aproximación armónica.

En esta representación, un átomo en un cristal puede escribirse como un oscilador armónico simple tridimensional y $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_0$ representa una constante de fuerza interatómica.

El hecho de que las frecuencias de vibración de los átomos en el cristal calculadas por medio de la mecánica cuántica sean idénticas a las encontradas en el tratamiento clásico es de extrema importancia para el estudio de los cristales, esto permite hacer el cálculo de las frecuencias de vibración usando métodos estándar de mecánica clásica

2.3 Fonones

En la representación clásica dentro de la aproximación armónica los átomos de un cristal se visualizan unidos por resortes y la dinámica del cristal se analiza en términos de una combinación lineal de $3N$ modos normales de vibración.

Las energías de los modos normales de un cristal están cuantizadas: para el q -ésimo modo, las energías son

$$\hbar\omega(q)\left(n_q + \frac{1}{2}\right), \quad n_q = 0, 1, 2, \dots \quad (2.3.1)$$

El cuanto de energía $\hbar\omega(q)$ es asociado con una excitación primaria llamada fonón que es un cuanto de energía vibracional en el cristal. Claramente en la aproximación armónica tenemos la representación física de fonones que no interactúan en el cristal.

Debido a que el concepto de fonón se origina del movimiento relativo de los átomos, el fonón en un cristal no transporta ningún momento, sin embargo para propósitos prácticos le asignamos un momento $\hbar q$ en el q -ésimo modo. Esta es la razón por la cual al fonón se le llama cuasi-partícula

3. Estudio de las vibraciones de los átomos en redes lineales limpias. Método heurístico

3.1 Movimiento vibratorio en una red monoatómica unidimensional.

Se discutirá el movimiento vibratorio longitudinal de una cadena unidimensional de átomos idénticos de masa m unidos unos con otros mediante fuerzas lineales como se muestra en la figura 3.1.

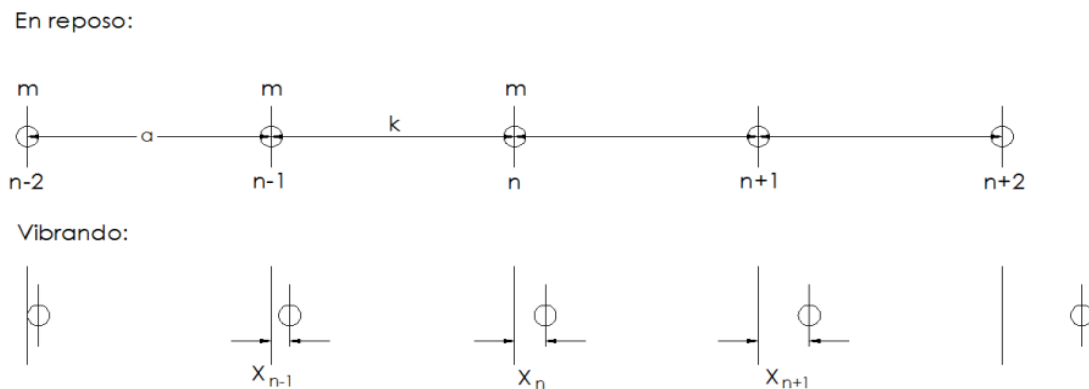


Figura 3.1 Red monoatómica unidimensional [1]

En equilibrio los átomos se encuentran situados en puntos equidistantes de la red, a esta distancia se le llama parámetro de la red a , pero al excitarse tendrán un movimiento periódico alrededor de estos puntos de equilibrio. El desplazamiento del n -ésimo átomo queda dado por la amplitud X_n . Se asume que las fuerzas entre átomos vecinos están dadas por la Ley de Hooke, es decir, como si los átomos estuvieran unidos por resortes ideales, además se asume que las únicas interacciones que se tomarán en cuenta son las de primeros vecinos. Bajo estos supuestos, la fuerza neta sobre el n -ésimo átomo puede ser escrita simplemente como la extensión de los dos resortes que lo unen con los átomos $n-1$ y $n+1$.

$$F_n = k(X_{n+1} - X_n) - k(X_n - X_{n-1}) = k(X_{n+1} + X_{n-1} - 2X_n) \quad (3.1.1)$$

Donde k es la constante de la Ley de Hooke, ahora también se debe cumplir con la segunda Ley de Newton, obteniendo la ecuación de movimiento para este átomo con masa m

$$m \frac{d^2 X_n}{dt^2} = k(X_{n+1} + X_{n-1} - 2X_n) \quad (3.1.2)$$

Se puede proponer una solución heurística tomando en cuenta que se buscan soluciones periódicas. Se debe representar el coeficiente de q en el exponente como la coordenada X del n -ésimo átomo, i.e., na y se espera que tenga la siguiente forma

$$X_n = Ae^{i(\omega t - qna)} \quad (3.1.3)$$

$$X_{n+1} = Ae^{i[\omega t - q(n+1)a]} \quad , \quad X_{n-1} = Ae^{i[\omega t - q(n-1)a]}$$

Y que esta solución representa una perturbación sinusoidal de frecuencia ω y de longitud de onda λ , expresada ésta última más convenientemente en términos de la constante de propagación $q = 2\pi/\lambda$

Cada una de ellas dada para los átomos n , $n+1$ y $n-1$ respectivamente. Si la solución (3.1.3) es derivada dos veces con respecto al tiempo y se sustituyen en la ecuación de movimiento (3.1.2) se tiene

$$-m\omega^2 X_n = k(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)X_n \quad (3.1.4)$$

Utilizando las relaciones trigonométricas $2 \cos qa = e^{iqa} + e^{-iqa}$ y $\text{sen}^2\left(\frac{qa}{2}\right) = \frac{1 - \cos qa}{2}$ se

llega a

$$-m\omega^2 = k[2 \cos(qa) - 2] \Rightarrow m\omega^2 = 4k \left[\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \quad (3.1.5)$$

La cual puede ser representada como

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4k}{m}} \left| \text{sen}\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (3.1.6)$$

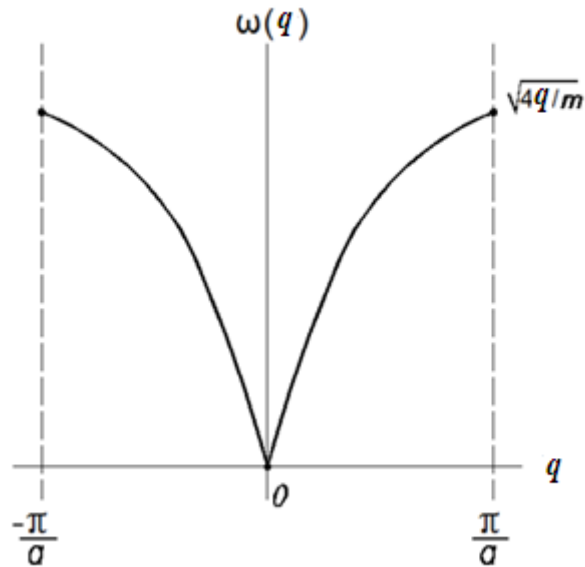


Figura. 3.2 Gráfica de la relación de dispersión, red monoatómica unidimensional [1]

Se toma el valor absoluto ya que se debe considerar la frecuencia como una cantidad positiva independientemente si la q tiene un valor positivo o negativo, i.e., si la onda se propaga a la izquierda o a la derecha. Como se puede ver, la frecuencia no depende linealmente del número de onda, lo que quiere decir que el medio es de tipo dispersivo, una relación como (3.1.6) se llama relación de dispersión. La figura 3.2 muestra la grafica ω vs. q en la primera zona de Brillouin. A partir de esta gráfica y de la relación de dispersión en sí, se ve que para valores de q mucho menores a π/a , i.e., longitudes de onda mayores a la distancia interatómica a , la frecuencia depende linealmente de q $\omega \cong qa\sqrt{k/m}$. Para estas longitudes de onda, la velocidad de fase será constante $V_p = \omega/q = a\sqrt{k/m} = V_o$, para estas mismas longitudes de onda, la velocidad de grupo es $V_g = \frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{k/m} = V_o$, esto quiere decir que para este límite el medio actúa como un medio elástico, continuo y homogéneo, sin embargo al crecer q (disminuir la longitud de onda) los efectos de dispersión se vuelven más evidentes, esto es bastante razonable desde el punto de vista físico, ya que para longitudes de onda mayores a la distancia interatómica la naturaleza atómica de la cadena es de poca importancia.

3.2 Vibraciones en la red unidimensional diatómica por masas

Hasta ahora se han considerado redes cristalinas en las cuales todos los átomos son idénticos, sin embargo muchos cristales son compuestos diatómicos, es decir contienen átomos de dos tipos químicos diferentes. Se considera ahora una red en la cual átomos distintos son puestos alternadamente y separados entre ellos una distancia a como se muestra en la figura 3.3, la masa del átomo más ligero se denota por m , mientras que la masa del átomo más pesado por M . Todas las restricciones y supuestos de la sección anterior se conservan.

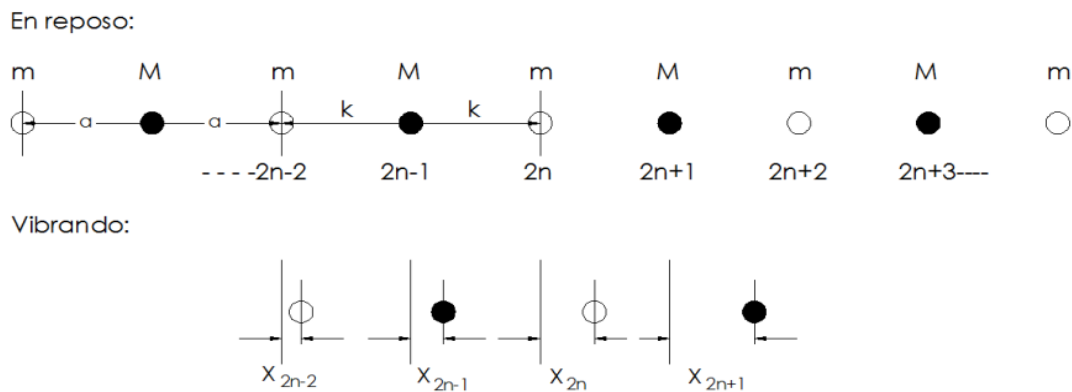


Figura 3.3 Red unidimensional diatómica por masas [1]

Se necesita ahora escribir ecuaciones de movimiento independientes para cada uno de los dos tipos de átomos

$$F_{2n} = m \frac{d^2 X_{2n}}{dt^2} = k(X_{2n+1} + X_{2n-1} - 2X_{2n})$$

$$F_{2n+1} = M \frac{d^2 X_{2n+1}}{dt^2} = k(X_{2n+2} + X_{2n} - 2X_{2n+1}) \quad (3.2.1)$$

Se asumen soluciones de la forma

$$X_{2n} = A e^{i(\omega t - 2qna)}$$

$$X_{2n+1} = B e^{i[\omega t - (2n+1)qa]} \quad (3.2.2)$$

De acuerdo a la regla de que el coeficiente de q debe corresponder a la coordenada X para el átomo en cuestión, se debe cumplir también que

$$\begin{aligned} X_{2n+2} &= A e^{i[\omega t - (2n+2)qa]} = X_{2n} e^{-2iqa} \\ X_{2n-1} &= B e^{i[\omega t - (2n-1)qa]} = X_{2n+1} e^{2iqa} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Derivando (3.2.3) dos veces con respecto al tiempo y sustituyendo en las ecuaciones de movimiento (3.2.1)

$$\begin{aligned} -m\omega^2 X_{2n} &= k(X_{2n+1} + e^{2iqa} X_{2n+1} - 2X_{2n}) \\ -M\omega^2 X_{2n+1} &= k(e^{-2iqa} X_{2n} + X_{2n} - 2X_{2n+1}) \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

De donde

$$\begin{aligned} X_{2n}(2k - m\omega^2) &= kX_{2n+1}(1 + e^{2iqa}) \\ kX_{2n}(1 + e^{-2iqa}) &= X_{2n+1}(2k - M\omega^2) \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Que al dividir las y arreglarlas nos da

$$\begin{aligned} mM\omega^4 - 2k(M+m)\omega^2 + k^2[2 - (e^{2iqa} + e^{-2iqa})] &= 0 \\ mM\omega^4 - 2k(m+M)\omega^2 + 4k^2 \sin^2 qa &= 0 \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Que puede ser resuelta como una ecuación cuadrática para ω^2 . La expresamos ya factorizada como

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{k(m+M)}{mM} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM \sin^2(qa)}{(m+M)^2}} \right) \quad (3.2.7)$$

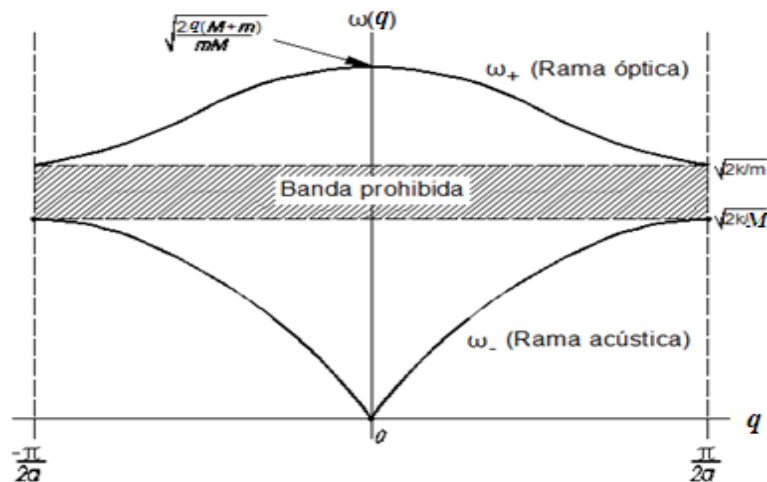


Figura 3.4 Gráfica de la relación de dispersión para una red unidimensional diatómica por masas [1]

Hay dos ramas en la gráfica de ω vs. q como se puede ver en la figura 3.4 que corresponden a tomar el valor positivo o negativo de la raíz en (3.2.7). La rama superior, $\omega_+(q)$ se llama rama óptica, mientras que la inferior, $\omega_-(q)$, se llama rama acústica. Se puede observar que la primera Zona de Brillouin se encuentra en $[-\pi/2a, \pi/2a]$. Los valores límites de la rama acústica se encuentran en $q=0$ y $q=\pi/2a$ y valen 0 y $\sqrt{2k/M}$ respectivamente. Cuando $q=0$ las longitudes de onda son infinitas y las partículas comienzan a oscilar todas en fase y con iguales amplitudes. Cuando la longitud de onda decrece, es decir q crece, la amplitud de las partículas ligeras decrece y llegan a quedar en reposo para el límite de la primera zona, mientras que las partículas pesadas oscilan. Así mismo para la rama óptica tenemos un valor mínimo en $q = \pm\pi/2a$ de $\sqrt{2k/m}$, y un valor máximo en $q = 0$ de $\sqrt{[2k(m+M)/mM]}$. Para longitudes de onda infinitas, las partículas oscilan en direcciones opuestas, las partículas más ligeras con mayor amplitud. A medida que la longitud de onda decrece, la amplitud de las partículas pesadas decrece y para la longitud de onda límite ($q=\pi/2a$) las partículas ligeras oscilan mientras que las pesadas permanecen en reposo.

3.3 Vibraciones de la red unidimensional diatómica por masas con diferentes constantes de interacción.

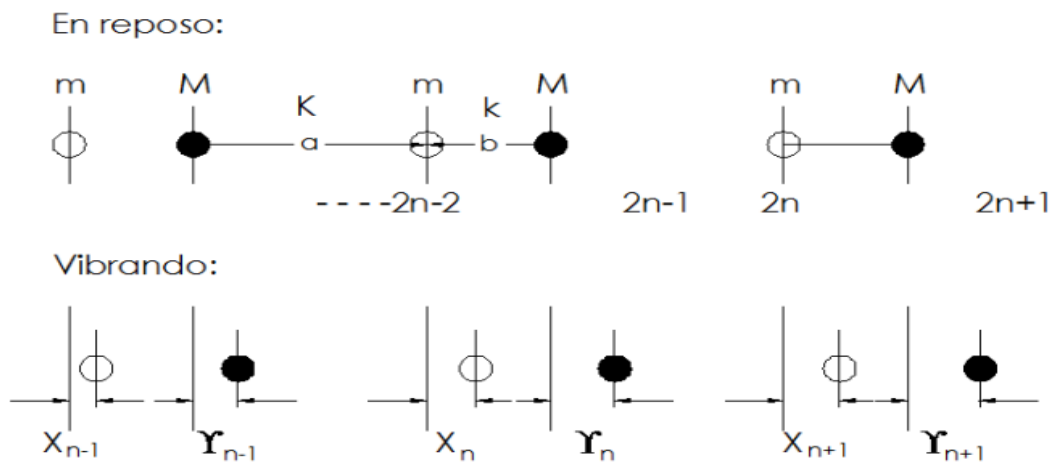


Figura 3.5 Red unidimensional diatómica por masas con diferentes constantes de interacción. [1]

El siguiente paso a considerar es una red cristalina similar a la de la sección anterior sólo que con constantes de interacción diferentes, esto puede ser visto físicamente como una separación diferente entre cada átomo distinto en la red como se observa en la figura 3.5, además ahora los

puntos de equilibrio serán indicados como X_n para los átomos de masa m y por Y_n para los átomos de masa M . Al considerar en la estructura tipo Zinc blenda el eje de alta simetría (ξ, ξ, ξ) resulta que tal red corresponde precisamente al modelo de cristal presentado en esta sección en la dirección $(1,1,1)$. Los potenciales efectivos de interacción atómica con los cuales quedan unidas las masas se suponen tales que cumplen con la aproximación Born-Oppenheimer y con la aproximación armónica permitiendo así la correspondencia con el oscilador armónico.

Siguiendo los mismos supuestos de las secciones anteriores se tiene

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 X_n}{dt^2} &= k(Y_n - X_n) - K(X_n - Y_{n-1}) \\ M \frac{d^2 Y_n}{dt^2} &= K(X_{n+1} - Y_n) - k(Y_n - X_n) \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

Y se propone

$$\begin{aligned} X_n &= A e^{i[\omega t - qn(a+b)]} \\ Y_n &= B e^{i\{\omega t - q[n(a+b)+b]\}} \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Igualmente se le asigna al coeficiente de q la coordenada X del átomo correspondiente, por lo que

$$\begin{aligned} X_{n+1} &= A e^{i[\omega t - q(n+1)(a+b)]} = X_n e^{-iq(a+b)} \\ Y_{n-1} &= B e^{i\{\omega t - q[n(a+b)-a]\}} = Y_n e^{iq(a+b)} \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Derivando dos veces (3.3.2) con respecto al tiempo y sustituyendo en las ecuaciones de movimiento (3.3.1)

$$\begin{aligned} -m\omega^2 X_n &= k(Y_n - X_n) - K(X_n - Y_n e^{iq(a+b)}) \\ -M\omega^2 Y_n &= K(X_n e^{-iq(a+b)} - Y_n) - k(Y_n - X_n) \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Factorizando X_n y Y_n

$$\begin{aligned} Y_n (-M\omega^2 + K + k) &= X_n (K e^{-iq(a+b)} + k) \\ X_n (-m\omega^2 + K + k) &= Y_n (K e^{iq(a+b)} + k) \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Entonces

$$\frac{-M\omega^2 + K + k}{Ke^{-iq(a+b)} + k} = \frac{Ke^{iq(a+b)} + k}{-m\omega^2 + K + k} \quad (3.3.6)$$

Que puede reescribirse como

$$mM\omega^4 - (K + k)(M + m)\omega^2 + 4kK \sin^2 \left[\frac{q(a+b)}{2} \right] = 0 \quad (3.3.7)$$

Y se resuelve para ω^2

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(K + k)(M + m)}{Mm} \pm \sqrt{\left[\frac{(K + k)(M + m)}{Mm} \right]^2 - 16Kk/mM \sin^2 \left[\frac{q(a+b)}{2} \right]} \right\} \quad (3.3.8)$$

O si se definen

$$\rho = \frac{k}{K} \quad \text{y} \quad \varepsilon = \frac{M}{m} \quad (3.3.9)$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{K}{2M} \left[(1 + \rho)(1 + \varepsilon) \pm \sqrt{(1 + \rho)^2 (1 + \varepsilon)^2 - 16\rho\varepsilon \sin^2 \left[\frac{q(a+b)}{2} \right]} \right] \quad (3.3.10)$$

La figura 3.6 muestra la relación de dispersión para este modelo, que será de mayor interés en nuestro trabajo por lo que se grafica en la primera zona de Brillouin tomando valores aproximados del cristal limpio de InAs y haciendo el ángulo $\theta = q(a+b)/2$ y variando desde 0 hasta $\pm \pi/2$

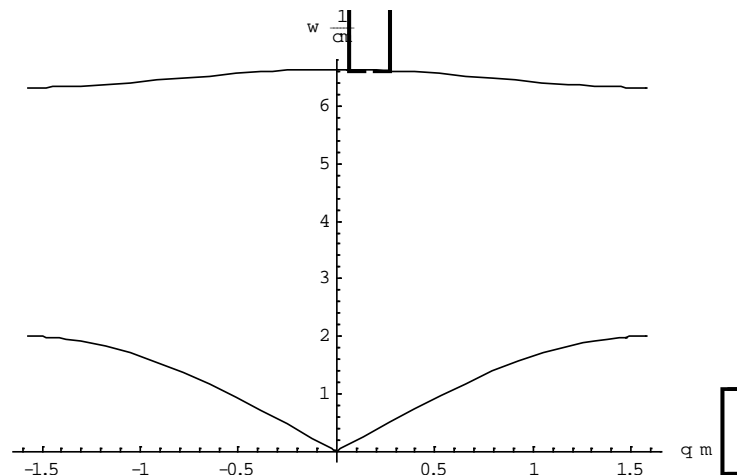


Figura 3.6 Grafica de la relación de dispersión para una red unidimensional diatómica por masas con diferentes constantes de interacción.

Se puede observar que la ecuación cuadrática para la frecuencia para la relación de dispersión nos generara dos ramas que corresponden a los signos menos y mas, rama acústica y óptica respectivamente. El mínimo de la rama acústica se da en $\theta = 0$ y el máximo en $\theta = \pi/2$, este valor

también es el límite con la brecha prohibida y es
$$\omega^2 = \frac{K}{2M} \left(\left(1 + \frac{k}{K}\right) \left(1 + \frac{M}{m}\right) - \sqrt{\left(1 + \frac{k}{K}\right)^2 \left(1 + \frac{M}{m}\right)^2 - 16 \frac{k}{K} \frac{M}{m}} \right)$$

Nótese que la brecha prohibida de frecuencias es muy grande y termina en el valor mínimo de la rama óptica cuando la relación de dispersión se evalúa en $\theta = \pi/2$, el cual es

$$\omega^2 = \frac{K}{2M} \left(\left(1 + \frac{k}{K}\right) \left(1 + \frac{M}{m}\right) + \sqrt{\left(1 + \frac{k}{K}\right)^2 \left(1 + \frac{M}{m}\right)^2 - 16 \frac{k}{K} \frac{M}{m}} \right)$$
. Para el cristal de InAs la anchura en

frecuencia de la rama óptica es muy pequeña y el valor máximo en $\theta = 0$ es $\omega^2 = (k + K) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$

Es importante señalar que (3.3.8) fue publicada por R. Carles et al. [6] quienes resolvieron la matriz dinámica y la evaluaron en el límite de la primera zona.

3.4 Congruencia entre los modelos presentados

Si vemos la red unidimensional diatómica por masas con diferentes constantes de interacción como el modelo general, podemos recuperar las relaciones de dispersión obtenidas por los primeros modelos.

-Observando el modelo de red unidimensional diatómica por masas podemos observar que existen 2 diferencias con el modelo más general, la primera es que las constantes de interacción entre los átomos se pueden simplificar a ser iguales, entonces $k=K$, la segunda es que el parámetro de red se simplifica haciendo $b=a$, por lo que el parámetro de la celda primitiva seria $a+b = 2a$. Usando estas dos simplificaciones en la ecuación (3.3.8) tenemos

$$Mm\omega^4 - 2k(M + m)\omega^2 + 4k^2 \sin^2(qa) = 0 \tag{3.4.1}$$

Recuperando así (3.2.6).

-Para recuperar el modelo monoatómico a partir del modelo diatómico por masas y constantes diferentes el paso más natural es utilizar el modelo diatómico por masas diferentes solamente a partir de la relación (3.4.1) donde aparecerán dos diferencias. Primero debemos hacer que $M \rightarrow m$, lo cual nos lleva a reducir a una sola masa toda la red. La segunda diferencia es que en la red diatómica la celda primitiva tiene una longitud de $2a$, mientras que cuando la red es

monoatómica, esta longitud es de solo a . Esto lleva a que los límites de la primera Zona de Brillouin tengan que ajustarse convenientemente.

Resolviendo (3.4.1) para ω^2 tenemos

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{k(m+M)}{mM} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM \sin^2(qa)}{(m+M)^2}} \right) \quad (3.4.2)$$

Ahora hacemos $M \rightarrow m$ y nos queda

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{2k}{m} \left[1 \pm \sqrt{1 - \text{sen}^2(qa)} \right] = \frac{2k}{m} \left[1 \pm \text{co} (qa) \right] \quad (3.4.3)$$

Donde se presentan dos posibilidades

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{4k}{m}} \left| \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad \text{y} \quad \omega_- = \sqrt{\frac{4k}{m}} \left| \text{sen}\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (3.4.4)$$

Escogemos ω_- para no mover el centro de la primera Zona de Brillouin (punto Γ). El cambio de periodicidad además de extender el intervalo fundamental, provoca la fusión de las dos ramas en una sola (rama acústica) y la brecha prohibida desaparece. Esto se muestra en la figura 3.7 con una línea punteada. Las curvas seno y coseno intersectan en un punto límite que corresponde al mínimo de la rama óptica y el máximo de la rama acústica en las relaciones de dispersión anteriores haciendo desaparecer la brecha prohibida.

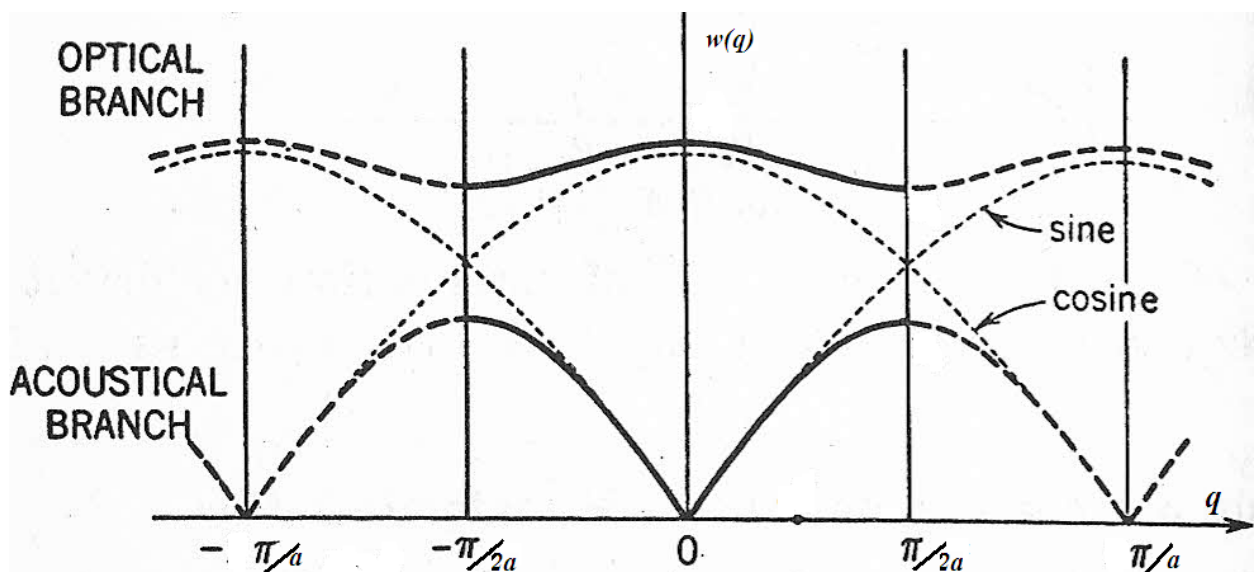


Figura 3.7 Fusión de las ramas acústica y óptica en una sola debido a que en la red solo se encuentra un tipo de átomo [30]

4. El cristal de InAs

El Arsenuro de Indio es un material semiconductor compuesto de Indio y Arsénico. Parece cristales cúbicos de color gris y tiene un punto de ebullición en 942°C . Es usado para la construcción de detectores infrarrojos para longitudes de onda en el rango de $1\text{-}3.8 \mu\text{m}$. Los detectores son usualmente fotodiodos fotovoltaicos. Detectores que son enfriados criogénicamente generan menos ruido, pero detectores hechos a base de InAs pueden ser usados en dispositivos de alta potencia a temperatura ambiente. También se utiliza el InAs para la fabricación de láseres. El InAs es famoso por su alta movilidad electrónica y su angosta banda de energía prohibida [32].

4.1 Modelo teórico de la red limpia

En 1957 J. Hori y T. Asahi [5] propusieron modelos teóricos de red donde hay dos masas diferentes y también dos constantes de interacción diferentes entre los átomos vecinos, lo hicieron tanto para la red limpia como para una red con una masa imperfección. El modelo de la red limpia se muestra en la figura 4.1, el cual utilizamos en nuestro trabajo asignando a las masas los valores correspondientes a los del cristal InAs.

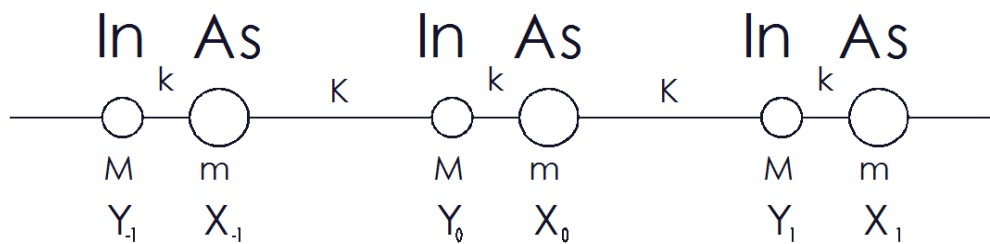


Figura. 4.1. Modelo de red limpia del InAs en la dirección (111).

Para resolver estos modelos usaron el método de la matriz de transferencia, encontrando para la red limpia la relación de dispersión para las frecuencias de los fonones como función del número de onda $\omega(q)$.

L. Andrade en nuestra Facultad de Ciencias construyó desde 1977 un modelo basado en la diferencia finita, capaz de resolver las redes que hemos mencionado, tanto limpias como con

diferentes imperfecciones. Con respecto al modelo de la red diatómica limpia propuesta por Hori y Asahi, L. Andrade lo resolvió por medio del método de diferencia finita en 1981, donde la relación de dispersión se obtuvo de aplicar este método y resulta ser igual a la calculada por Hori y Asahi. Una vez encontrada esta relación de dispersión, se hizo un análisis de las ramas del cristal limpio, se obtuvo la densidad de estados, es decir, el número de fonones que hay en una región de frecuencia y se graficaron sus modos de vibración. Todo esto fue un estudio teórico [8].

El método de diferencia finita tiene la ventaja de proporcionar las soluciones analíticas y de que todos los modelos de imperfección en una red, se resuelven como problemas de valores propios como lo mostraremos en el capítulo siguiente para el caso de una impureza sustitucional en el InAs cristalino.

Aquí comenzaremos por estudiar la dinámica de la red limpia del InAs y los experimentos que se han realizado para determinar las frecuencias permitidas de los fonones en las diferentes direcciones de alta simetría, utilizando una variedad de técnicas espectroscópicas y dispersión inelástica de neutrones de baja energía.

4.2 Resultados experimentales de las frecuencias de los fonones del InAs

R. Carles *et al.* [6] publicaron un estudio de dispersión Raman de segundo orden en InAs, donde presentaron la tabla 4.1, la cual resume los resultados experimentales utilizados para determinar las frecuencias de los fonones en los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin. También incluye los datos deducidos del estudio Raman presentado por estos autores.

Como vimos antes, la dispersión Raman de segundo orden por fonones da información tanto de las propiedades electrónicas como de la dinámica de la red. De hecho, se pueden investigar fonones cuyos vectores de onda recorran toda la zona de Brillouin. Los datos experimentales revelan sólo aquellos que corresponden a altas densidades de estados.

La alta resolución de la técnica Raman permite la determinación directa de las frecuencias con gran precisión y las medidas polarizadas dan información acerca de la simetría.

TABLE I. Experimental determination of phonon frequencies in InAs.

Γ	T (K)	ir	Raman	ir	ir	ir	Neutrons ^f	X diffusion ^g	Raman 1st and 2nd order	
		Reflectivity ^a	1st order ^b	Emission ^c	Transmission ^d	Transmission ^e			(this work)	
	4		300	373	300	15	300	300	100	300
	TO	218.9 ± 3	219.6	221	219	225			220.5	217.3
	LO	243.3 ± 2	241.4	246		243			242	238.6
X	TA			111	TO ₁ = 222	56	52 ± 10	64	54	53
	LA			145	TO ₂ = 214	178		139	160	160
	TO			212	LO=196	217		214	218.5	216
	LO			164	LA=143	207		192	203	
L	TA			73		49.5	47 ± 15	39	44	44
	LA			148		143.5		140	142.5	139.5
	TO			216		218.5		214	218.5	216
	LO			194		205.5		204	203	
K	TA								54	53
	IA								80	78.5
	IIA								153	
W	2					82.5				
	1					77.5			57.5	

^aM. Haas and B. W. Henvis, J. Chem. Sol. **12**, 1099 (1962)
^bR. C. C. Leite and J. F. S. Scott, Phys. Rev. Lett. **22**, 130 (1969).
^cFrom Ref. 24.
^dO. G. Lorimor and W. G. Spitzer, J. Appl. Phys. **36**, 1841 (1965).
^eFrom Ref. 7.
^fFrom Ref. 9.
^gFrom Ref. 8.

Tabla 4.1 Determinación experimental de las frecuencias de los fonones en InAs [6]

Los datos marcados son los que utilizamos en nuestro trabajo y que corresponden a espectroscopia Raman de segundo orden realizada por R. Carles *et al.* [6].

No existen datos completos para las curvas de dispersión experimentales con neutrones de baja energía para el InAs, aunque sí hay datos encontrados con otras técnicas como Raman, infrarrojo, difusión de rayos X -que dan las frecuencias de algunos fonones en las orillas de las bandas- y existen además otros datos calculados teóricamente con los cuales se han rellenado las curvas de dispersión. En la figura 4.2 se ilustran los datos teóricos y experimentales de las frecuencias de los fonones en el InAs en las direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin.

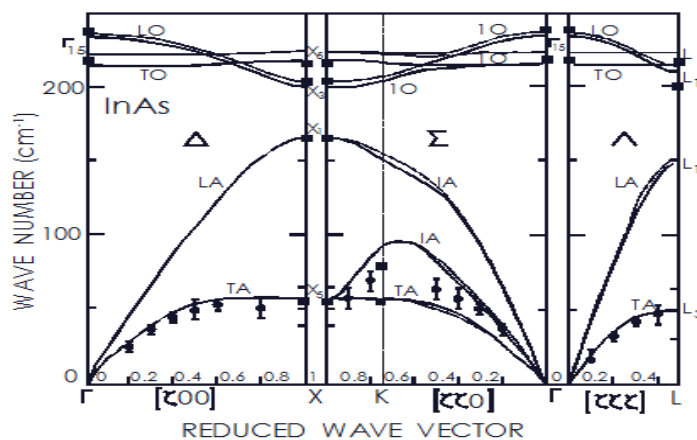


Figura. 4.2. Curvas de dispersión de los fonones del InAs calculadas teóricamente a 300 K. Los círculos dan los datos experimentales con neutrones. Los cuadrados, las líneas punteadas y continuas dan los resultados utilizando diferentes técnicas [6].

4.3 Enlace entre los datos experimentales y el modelo teórico

La relación de dispersión tiene una importancia especial porque presenta la distribución de energías de todos los fonones del cristal y si el modelo teórico simula bien al cristal limpio podría también simular bien el cristal con la impureza.

Nuestro modelo es fenomenológico por lo que necesitamos las expresiones de las frecuencias evaluadas en las orillas de las bandas, las cuales se obtienen de la ecuación (3.3.8).

$$\begin{aligned}
 \omega_{TO\Gamma}^2 &= \omega_+^2(0) \\
 \omega_{TOL}^2 &= \omega_+^2(\pi/2) \\
 \omega_{TAL}^2 &= \omega_-^2(\pi/2) \\
 \omega_{TA\Gamma}^2 &= \omega_-^2(0)
 \end{aligned}
 \tag{4.3.1}$$

$$\omega_{TO\Gamma}^2 = (k + K) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)
 \tag{4.3.2}$$

$$\omega_{TOL}^2 = \frac{K}{2M} \left(\left(1 + \frac{k}{K}\right) \left(1 + \frac{M}{m}\right) + \sqrt{\left(1 + \frac{k}{K}\right)^2 \left(1 + \frac{M}{m}\right)^2 - 16 \frac{k}{K} \frac{M}{m}} \right)
 \tag{4.3.3}$$

$$\omega_{TAL}^2 = \frac{K}{2M} \left(\left(1 + \frac{k}{K}\right) \left(1 + \frac{M}{m}\right) - \sqrt{\left(1 + \frac{k}{K}\right)^2 \left(1 + \frac{M}{m}\right)^2 - 16 \frac{k}{K} \frac{M}{m}} \right)
 \tag{4.3.4}$$

$$\omega_{TA\Gamma}^2 = 0
 \tag{4.3.5}$$

Recordemos que la razón entre las constantes de interacción del cristal limpio y la razón entre las masas del As y del In se definieron en la ecuación (3.3.9).

$$\rho = \frac{k}{K} \quad \varepsilon = \frac{M}{m}$$

Utilizamos los valores de las masas que se obtiene por distintos experimentos y los valores de las ramas acústica y óptica en la dirección (1,1,1) de la tabla 4.1.

- i) La masa del Arsénico es de 74.94 uma
- ii) La masa del Indio es de 112.94 uma

- iii) La frecuencia transversal de la rama óptica en el punto Γ es $\omega_{TO\Gamma} = 220.5 \text{ cm}^{-1}$
- iv) La frecuencia transversal de la rama óptica en el punto L es $\omega_{TOL} = 218.5 \text{ cm}^{-1}$
- v) La frecuencia transversal de la rama acústica en el punto L es $\omega_{TAL} = 44.0 \text{ cm}^{-1}$
- vi) La frecuencia transversal de la rama acústica en el punto Γ es $\omega_{TA\Gamma} = 0 \text{ cm}^{-1}$

Ahora se toman por parejas las ecuaciones anteriores (4.3.2)-(4.3.4) para tener 3 posibles sistemas de dos ecuaciones con dos incógnitas: k y K . En consecuencia se obtendrán tres valores de k y tres de K , es decir, tres ρ distintas. Así, en el siguiente capítulo veremos que se escogerá solamente una, de acuerdo a qué átomo de la red diatómica sustituya la impureza.

El procedimiento que llevamos a cabo para encontrar las constantes de interacción entre los átomos de As e In en un cristal limpio, es el siguiente.

Utilizamos las ecuaciones (4.3.2) y (4.3.3), las resolvemos para k y K y encontramos la primera razón entre ellas (ρ)

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{TO\Gamma} = 220.5 \\ \omega_{TOL} = 218.5 \end{array} \right\} \Rightarrow \rho = 52.07 \quad (4.3.6)$$

Nótese que esta es una cantidad adimensional.

Repetimos el procedimiento ahora para las ecuaciones (4.3.2) y (4.3.4) para obtener

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{TO\Gamma} = 220.5 \\ \omega_{TAL} = 44 \end{array} \right\} \Rightarrow \rho = 23.04 \quad (4.3.7)$$

Y por último para (4.3.3) y (4.3.4) obteniendo

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{TAL} = 44 \\ \omega_{TO\Gamma} = 220.5 \end{array} \right\} \Rightarrow \rho = 23.57 \quad (4.3.8)$$

Podemos decir ahora, que hemos encontrado todos los parámetros que definen la red limpia de InAs.

5. Modo local debido a una impureza sustitucional en InAs

5.1 Antecedentes del Modelo de Imperfección

Como dijimos anteriormente, Hori y Asahi propusieron también un modelo de imperfección que tenía una masa isotópica en la red diatómica tanto en masas como en constantes de interacción. Ellos resolvieron este modelo mediante la matriz de transferencia y fue en 1975 que Barker y Sievers [7] propusieron que esta red fuera utilizada para explicar los experimentos en semiconductores, no solo los encontrados con técnicas de absorción infrarroja, sino también con dispersión Raman. L. Andrade resolvió el modelo de la masa isotópica propuesto por Hori y Asahi mediante el método de diferencia finita [8].

En el grupo de física de superficies de la Facultad de Ciencias se ha desarrollado una Teoría [31] más general para calcular frecuencias y corrimientos isotópicos de los modos locales, de los modos brecha y de los locales y brecha usando el método de diferencia finita. Sobre el modelo de una masa sustitucional en semiconductores compuestos de los grupos III-V que es el modelo que se utiliza en esta tesis y el cual se muestra en la figura 5.1, se amplió el modelo de Hori y Asahi para tratar de explicar los experimentos en estos materiales, cambiando además las constantes de interacción alrededor de la impureza.

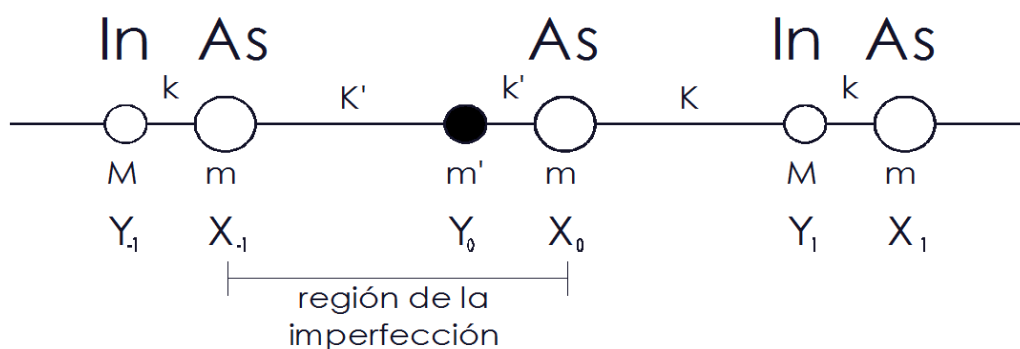


Figura 5.1. Modelo de imperfección del Arsenuro de Indio en la dirección (111).

Para ello se extendió la Teoría anterior [31] y dado que ha sido un modelo muy útil para explicar varios experimentos en los semiconductores III-V con impurezas, se ha aplicado para calcular las frecuencias de los modos localizados, de estos trabajos hacemos una pequeña reseña.

- i) Estudio sobre el modo local de Carbono en GaAs. Resolución del modelo [10]. Explicación de una segunda línea en el espectro de infrarrojo: otro modo local por C en GaAs [11]. Otro trabajo fue el efecto isotópico del modo local de C en GaAs debido a c^{12} , C^{13} y C^{14} [12].
- ii) En GaP se calcularon los modos local y brecha y sus efectos isotópicos debidos a una impureza de Boro [36], [3]. También se estudio el corrimiento isotópico de la frecuencia del fonón brecha de S en GaP [15].
- iii) En AlAs se estudiaron las frecuencias de los fonones local y brecha debido a Carbono [13], [3].
- iv) En GaSb se calcularon las frecuencias de los fonones localizados simultáneos local y brecha producidos por Carbono atómico sustitucional [14].
- v) En AlSb se calculo la frecuencia del fonón local producido por Carbono usando un nuevo criterio de ajuste [16].

5.2 Solución del modelo de imperfección como un problema de valores propios

Para calcular las frecuencias de los fonones localizados, la red se divide en tres regiones de la siguiente forma y se muestra en la figura 5.1:

$$\begin{aligned}
 I : & \left\{ \begin{array}{l} X_n, \quad n \in (-\infty, -2] \\ Y_n, \quad n \in (-\infty, -1] \end{array} \right\} \\
 II : & \{ X_{-1}, Y_0, \chi_0 \} \\
 III : & \left\{ \begin{array}{l} X_n, \quad n \in [1, \infty) \\ Y_n, \quad n \in [1, \infty) \end{array} \right\}
 \end{aligned} \tag{5.2.1}$$

Las ecuaciones de movimiento para los átomos de la región II de imperfección son

$$\begin{aligned}
 -m'\omega^2 Y_0 &= k'(X_0 - Y_0) + K'(X_{-1} - Y_0) \\
 -m\omega^2 X_{-1} &= K'(Y_0 - X_{-1}) + k(Y_{-1} - X_{-1}) \\
 -m\omega^2 X_0 &= K(Y_1 - X_0) + k'(Y_0 - X_0)
 \end{aligned}
 \tag{5.2.2}$$

Utilizamos los parámetros del cristal limpio ecuación (3.3.9)

$$\rho = \frac{k}{K}, \quad \varepsilon = \frac{M}{m}$$

Y los nuevos parámetros para las imperfecciones

$$\rho_1 = \frac{k'}{K}, \quad \rho_2 = \frac{K'}{K}, \quad \varepsilon_1 = \frac{m'}{m}
 \tag{5.2.3}$$

x nos relaciona con la frecuencia por medio de

$$x = \frac{m\omega^2}{K}
 \tag{5.2.4}$$

Y así llegamos a

$$\begin{aligned}
 \text{Para } X_{-1} \quad & \rho Y_{-1} + (x - \rho_2 - \rho) X_{-1} + \rho_2 Y_0 = 0 \\
 \text{Para } Y_0 \quad & \rho_2 X_{-1} + (\varepsilon_1 x - \rho_2 - \rho_1) Y_0 + \rho_1 X_0 = 0 \\
 \text{Para } X_0 \quad & \rho_1 Y_0 + (x - \rho_1 - 1) X_0 + Y_1 = 0
 \end{aligned}
 \tag{5.2.5}$$

Las soluciones para el cristal limpio se obtuvieron mediante el método de diferencia finita [9].

Ahora, el modelo de imperfección se plantea como un problema de valores propios donde se imponen, a las soluciones, las condiciones de localización para obligar a que las vibraciones se amortigüen.

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{n \rightarrow \pm\infty} X_n = 0 \\ \lim_{n \rightarrow \pm\infty} Y_n = 0 \end{array} \right\} \quad (5.2.6)$$

Además, las soluciones deben ser convergentes para ser aceptables físicamente. Las soluciones completas para toda la red son las siguientes

$$\left\{ \begin{array}{l} X_n = C_2 \left(\frac{1 + \rho E_1}{1 + \rho - x} \right) E_1^{-(n+1)}, n \leq -1 \\ Y_n = C_2 E_1^{-n} \quad \quad \quad , n \leq -1 \\ Y_0 = C_0 \\ X_n = C_1 \left(\frac{\rho + E_1}{1 + \rho - x} \right) E_1^n, n \geq 0 \\ Y_n = C_1 E_1^n \quad \quad \quad , n \geq 1 \end{array} \right\} \quad (5.2.7)$$

Donde:

$$E_1 = \frac{\Omega_1 \pm \sqrt{\Omega_1^2 - 4}}{2}$$

$$\Omega_1 = \frac{\varepsilon x^2 - (1 + \rho)(\varepsilon + 1)x + 2\rho}{\rho} \quad (5.2.8)$$

Se debe destacar que existen dos posible valores para la E_l y con el fin de que las soluciones converjan, es necesario elegir siempre la que cumpla con que su valor absoluto sea menor que uno

$$|E_l| < 1 \quad (5.2.9)$$

El significado físico de E_l es que representa el factor de amortiguamiento para las vibraciones atómicas.

Si se sustituyen las soluciones anteriores (5.2.7) en las ecuaciones de movimiento de los átomos en la región de la imperfección (5.2.5), se obtiene un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas C_0, C_1 y C_2 que son constantes arbitrarias de las soluciones

$$\begin{aligned}
 \rho C_2 E_1 + (x - \rho_2 - \rho) C_2 \left(\frac{1 + \rho E_1}{1 + \rho - x} \right) + \rho_2 C_0 &= 0 \\
 \rho_2 C_2 \left(\frac{1 + \rho E_1}{1 + \rho - x} \right) + (\varepsilon_1 x - \rho_2 - \rho_1) C_0 + \rho_1 C_1 \left(\frac{\rho + E_1}{1 + \rho - x} \right) &= 0 \\
 \rho_1 C_0 + (x - \rho_1 - 1) C_1 \left(\frac{\rho + E_1}{1 + \rho - x} \right) + C_1 E_1 &= 0
 \end{aligned} \tag{5.2.10}$$

Se factorizan las constantes y se obtiene un sistema homogéneo de ecuaciones, el cual tiene solución solo si el determinante de la siguiente matriz para los coeficientes es cero.

$$\begin{pmatrix}
 \rho E_1 (1 + \rho - x) + (x - \rho_2 - \rho) (1 + \rho E_1) & \rho_2 & 0 \\
 \rho_2 (1 + \rho E_1) & E_1 x - \rho_2 - \rho_1 & \rho_1 (E_1 + \rho) \\
 0 & \rho_1 & (x - \rho_1 - 1) (E_1 + \rho) + E_1 (1 + \rho - x)
 \end{pmatrix} = 0$$

El resultado del determinante es una ecuación cuadrática para E_1

$$\begin{aligned}
 -x^2 \rho \varepsilon_1 + x^3 \rho \varepsilon_1 + x \rho^2 \varepsilon_1 - x^2 \rho^2 \varepsilon_1 + x \rho \rho_1 - x^2 \rho \rho_1 - \rho^2 \rho_1 + x \rho^2 \rho_1 - x^2 \rho \varepsilon_1 \rho_1 \\
 + x \rho^2 \varepsilon_1 \rho_1 + x \rho \rho_2 - x^2 \rho \rho_2 - \rho^2 \rho_2 + x \rho^2 \rho_2 + x \rho \varepsilon_1 \rho_2 - x^2 \rho \varepsilon_1 \rho_2 - \rho \rho_1 \rho_2 + \\
 2x \rho \rho_1 \rho_2 - \rho^2 \rho_1 \rho_2 + x \rho \varepsilon_1 \rho_1 \rho_2 + E_1^2 (x \rho^2 \varepsilon_1 - \rho^2 \rho_1 - x \rho \varepsilon_1 \rho_1 - \rho^2 \rho_2 - x \rho^2 \varepsilon_1 \rho_2 \\
 + \rho \rho_1 \rho_2 + \rho^2 \rho_1 \rho_2 + x \rho \varepsilon_1 \rho_1 \rho_2) + E_1 (x^2 \rho \varepsilon_1 - 2x \rho^2 \varepsilon_1 + x^2 \rho^2 \varepsilon_1 - x \rho \rho_1 + 2\rho^2 \rho_1 \\
 - x \rho^2 \rho_1 - x^2 \varepsilon_1 \rho_1 + x \rho \varepsilon_1 \rho_1 - x \rho^2 \varepsilon_1 \rho_1 - x \rho \rho_2 + 2\rho^2 \rho_2 - x \rho^2 \rho_2 - x \rho \varepsilon_1 \rho_2 + \\
 x \rho^2 \varepsilon_1 \rho_2 - x^2 \rho^2 \varepsilon_1 \rho_2 + x \rho_1 \rho_2 + x \rho^2 \rho_1 \rho_2 + x \varepsilon_1 \rho_1 \rho_2 + x \rho^2 \varepsilon_1 \rho_1 \rho_2) = 0
 \end{aligned} \tag{5.2.11}$$

Que debe igualarse con la definición de E_l ecuación (5.2.8). Para obtener la ecuación de valores propios

$$\begin{aligned}
 & -4\rho\rho_1^2\rho_2^2 - 4\epsilon\rho\rho_1^2\rho_2^2 - 4\rho^2\rho_1^2\rho_2^2 - 4\epsilon\rho^2\rho_1^2\rho_2^2 + x^5 - \left(\rho\epsilon_1^2 + \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1 + \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_2 - \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 + \right. \\
 & x^4 \left. \epsilon\rho\rho_1^2 + \epsilon^2\rho\epsilon_1^2 + \epsilon\rho^2\epsilon_1^2 + \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2 + 2\epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_1 - \epsilon\epsilon_1^2\rho_1 - \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1 - 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1 - \epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2 - \epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2 + 2\epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_2 - \epsilon\rho^2\epsilon_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2\rho_2 - \right. \\
 & 2\epsilon^2\epsilon_1\rho_1\rho_2 - 2\epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2 + 2\epsilon\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 + \epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_2^2 - \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_2^2 + \epsilon^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 + \left. \right) \\
 & x^3 \left(-\rho\epsilon_1^2 - 2\epsilon\rho^2\epsilon_1^2 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1 - 2\epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_1 - 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1 - 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_1 + \rho\epsilon_1^2\rho_1 + 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1 + \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_1 + \rho^2\epsilon_1^2\rho_1 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2\rho_1 - \right. \\
 & \epsilon^2\rho\rho_1^2 + \epsilon\epsilon_1\rho_1^2 + \epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2 + \epsilon\epsilon_1^2\rho_1^2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1^2 + \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_1^2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_2 - 2\epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_2 - 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_2 - 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_2 + \rho\epsilon_1^2\rho_2 - \\
 & \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_2 + \rho^2\epsilon_1^2\rho_2 + 2\epsilon\rho^2\epsilon_1^2\rho_2 + \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2\rho_2 - 2\epsilon^2\rho\rho_1\rho_2 + 2\epsilon\epsilon_1\rho_1\rho_2 + 2\epsilon^2\epsilon_1\rho_1\rho_2 + 8\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2 + 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2 + 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2 - \\
 & \epsilon_1^2\rho_1\rho_2 + \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 - 2\rho\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 - 2\epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 - \rho^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 + \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2 + \epsilon^2\rho_1^2\rho_2 + \epsilon^2\rho\rho_1^2\rho_2 - 2\epsilon\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + 2\epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - \\
 & 2\epsilon\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho\rho_2^2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_2^2 + \epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_2^2 + \epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_2^2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_2^2 + \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_2^2 + \epsilon\rho^2\epsilon_1^2\rho_2^2 + \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2\rho_2^2 + \\
 & \epsilon^2\rho\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + 2\epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 - \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 + \epsilon^2\rho\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2^2 - \epsilon^2\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2^2 + \left. \right) \\
 & x^2 \left(2\rho^2\epsilon_1\rho_1 + 4\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1 + 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_1 + \epsilon\rho\rho_1^2 + \epsilon^2\rho\rho_1^2 + \epsilon\rho^2\rho_1^2 + \epsilon^2\rho^2\rho_1^2 - \rho\epsilon_1\rho_1^2 - 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2 - \epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_1^2 - \rho^2\epsilon_1\rho_1^2 + \epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_1^2 - \rho\epsilon_1\rho_1^2 - \right. \\
 & \epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2 - \rho^2\epsilon_1\rho_1^2 - \epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1^2 + 2\rho^2\epsilon_1\rho_2 + 4\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_2 + 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_2 + 2\epsilon\rho\rho_1\rho_2 + 2\epsilon^2\rho\rho_1\rho_2 + 2\epsilon\rho^2\rho_1\rho_2 + 2\epsilon^2\rho^2\rho_1\rho_2 - 4\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2 - \\
 & 4\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2 - 4\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2 - 4\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2 - \epsilon\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho_1^2\rho_2 - 4\epsilon\rho\rho_1^2\rho_2 - \epsilon\rho^2\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho^2\rho_1^2\rho_2 + \epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - 2\epsilon\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + \\
 & 2\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - 4\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + \rho^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + \epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 - \epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 + 2\rho\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 + \rho^2\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 + \epsilon\rho^2\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2 + \epsilon\rho\rho_2^2 + \epsilon^2\rho\rho_2^2 + \\
 & \epsilon\rho^2\rho_2^2 + \epsilon^2\rho^2\rho_2^2 - \rho\epsilon_1\rho_2^2 + \epsilon^2\rho\epsilon_1\rho_2^2 - \rho^2\epsilon_1\rho_2^2 - 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_2^2 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_2^2 - \rho\epsilon_1^2\rho_2^2 - \epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_2^2 - \rho^2\epsilon_1^2\rho_2^2 - \epsilon\rho^2\epsilon_1^2\rho_2^2 - \epsilon\rho_1\rho_2^2 - \epsilon^2\rho_1\rho_2^2 - \\
 & 4\epsilon\rho\rho_1\rho_2^2 - \epsilon\rho^2\rho_1\rho_2^2 - \epsilon^2\rho^2\rho_1\rho_2^2 + \epsilon_1\rho_1\rho_2^2 - \epsilon^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + 2\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 - 4\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + \rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + \epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 + \\
 & \epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 + 2\rho\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 + \rho^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 - \epsilon\rho^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2\rho_1\rho_2^2 - 2\epsilon^2\rho\rho_1^2\rho_2^2 + 4\epsilon\epsilon_1\rho_1^2\rho_2^2 + 4\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2^2 + 2\epsilon\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2^2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2^2 + \left. \right) \\
 & x \left(-\rho\epsilon_1^2 - 2\epsilon\rho^2\epsilon_1^2 - \epsilon^2\rho^2\epsilon_1^2 - 2\rho^2\epsilon_1\rho_2 - 4\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_2 - 2\epsilon^2\rho^2\epsilon_1\rho_2 + 2\rho\rho_1^2\rho_2 + 2\epsilon\rho\rho_1^2\rho_2 + 2\rho^2\rho_1^2\rho_2 + 2\epsilon\rho^2\rho_1^2\rho_2 + \right. \\
 & 2\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + 2\rho^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 + 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2 - \rho^2\rho_2^2 - 2\epsilon\rho^2\rho_2^2 - \epsilon^2\rho^2\rho_2^2 + 2\rho\rho_1\rho_2^2 + 2\epsilon\rho\rho_1\rho_2^2 + \\
 & 2\rho^2\rho_1\rho_2^2 + 2\epsilon\rho^2\rho_1\rho_2^2 + 2\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + 2\epsilon\rho\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + 2\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + 2\epsilon\rho^2\epsilon_1\rho_1\rho_2^2 + 2\epsilon\rho_1^2\rho_2^2 + \epsilon^2\rho_1^2\rho_2^2 + 8\epsilon\rho\rho_1^2\rho_2^2 + \\
 & 2\epsilon^2\rho\rho_1^2\rho_2^2 + 2\epsilon\rho^2\rho_1^2\rho_2^2 + \epsilon^2\rho^2\rho_1^2\rho_2^2 - 2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2^2 - 4\rho\epsilon_1\rho_1^2\rho_2^2 - 2\rho^2\epsilon_1\rho_1^2\rho_2^2 - \epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2^2 - 2\rho\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2^2 - \rho^2\epsilon_1^2\rho_1^2\rho_2^2 \left. \right)
 \end{aligned}$$

(5.2.12)

Esta ecuación es un polinomio de cuarto grado en x , y la x se relaciona con la frecuencia de los fonones mediante la relación (5.2.4), que expresada en términos de $\omega_{TOΓ}$ queda:

$$\omega = \sqrt{\frac{\omega_{TOΓ}^2 x \epsilon}{(1 + \epsilon)(1 + \rho)}} \tag{5.2.13}$$

La ecuación de valores propios nos da las frecuencias de los modos localizados como función de los parámetros que definen el modelo de red. $F=F(\varepsilon, \varepsilon_1, \rho, \rho_1, \rho_2, x)$

5.3 Carbono como impureza aceptadora sustitucional en InAs

5.3.1 Motivación

El carbono es un elemento usado ampliamente para contaminar semiconductores compuestos de los grupos III-V, porque debido a su baja difusividad y alta solubilidad pueden alcanzarse fácilmente niveles de contaminación de 10^{20} cm^{-3} . Los estudios realizados sobre los modos localizados debidos a Carbono en la mayoría de estos semiconductores -por ejemplo GaAs, GaP, GaSb y AlAs- han mostrado que el carbón es una impureza que ocupa el lugar de los elementos del grupo V en la red y que tiene un comportamiento de aceptador [17]. Sin embargo existe una controversia en el caso del InP donde hay dos visiones acerca de si el carbón sustituye al Indio o al Fósforo, fundamentadas en cálculos de energía, pero hasta ahora no ha habido una conclusión al respecto. Aunque en el InAs se presenta el mismo caso, los resultados experimentales del corrimiento isotópico se asemejan mucho a los obtenidos en los materiales citados antes, lo cual permite dar una justificación cualitativa para la asignación de las líneas de ^{12}C y ^{13}C en InAs. Como consecuencia de estos resultados se propone que el carbón ocupa el lugar del arsénico en la red como un aceptador sustitucional aislado.

5.3.2 Resultados publicados

Resultados experimentales

En un primer artículo S. Najmi *et al.* [18] estudiaron primero la dispersión Raman en muestras de InAs contaminadas con carbono donde encontraron un pico en 527 cm^{-1} , correlacionado con concentraciones de carbono de medidas de espectroscopia de masa de ion secundario, y basándose en las tendencias de los modos localizados en otros semiconductores de los grupos III-V, les pareció consistente con los aceptadores sustitucionales.

En la figura 5.2 se observa el espectro Raman para muestras crecidas a temperatura de $375 \text{ }^\circ\text{C}$ con tres diferentes flujos de CBr_4 . Puede verse claramente que la intensidad de la línea de 527 cm^{-1} es proporcional a la concentración de carbono en cada sustrato.

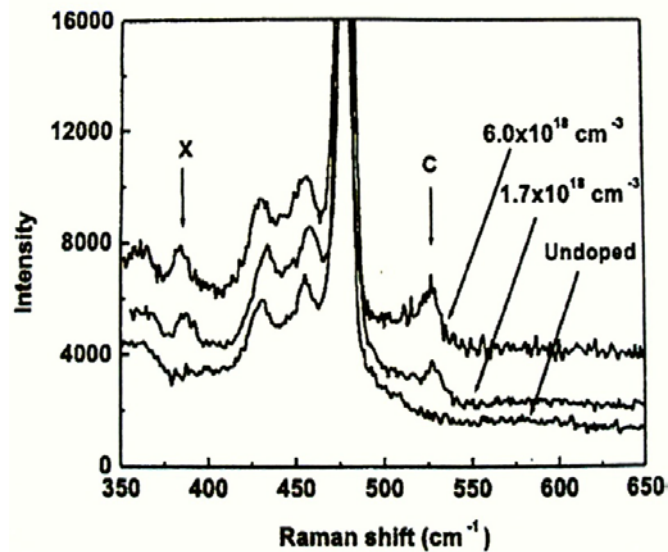


Figura. 5.2. Espectro Raman a temperatura ambiente de películas de InAs crecidas en sustratos a temperatura de 375 ° C con diferentes niveles de dopamiento. [18].

Con el objeto de verificar la asignación del pico a un modo local del carbono, S. Najmi *et al.* [17] realizaron nuevamente espectroscopia Raman y además espectroscopia de absorción infrarroja a dos conjuntos de muestras: la primera dopada con carbono en su abundancia natural, que es aproximadamente del 99 % de ¹²C y la segunda dopada con una mezcla de ¹²C y ¹³C. A continuación ilustramos dichos espectros Raman a temperatura ambiente en la figura 5.3. El pico observado anteriormente para ¹²C en 527 cm⁻¹ está presente, y aparece además otra línea en 508 cm⁻¹ que se asocia con el ¹³C.

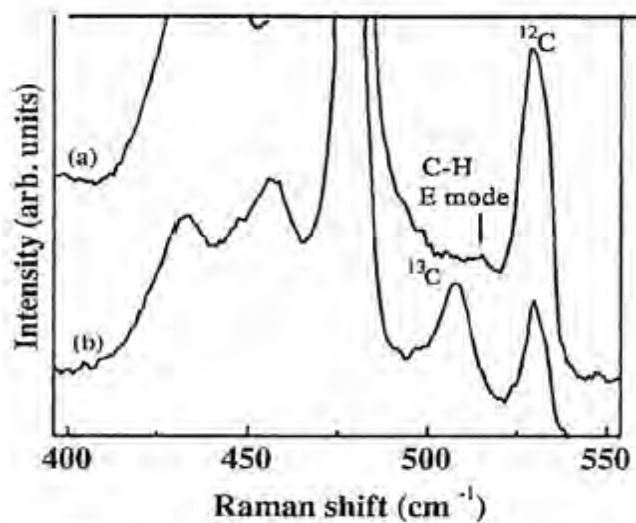


Figura 5.3(a). Espectro Raman a temperatura ambiente de muestras opadas con ^{12}C , y (b) de muestras dopadas con ^{12}C Y ^{13}C . [17]

En la figura 5.4 se muestra el espectro de absorción infrarroja a 25 K en la misma región de energía que en el espectro Raman anterior. Los dos modos locales son observados en la muestra que mezcla los isótopos, solamente que están ligeramente corridos a las frecuencias de 530.5 cm^{-1} y 511 cm^{-1} , debido a que las medidas se hicieron a temperatura muy baja. Pueden observarse otros picos debidos a impurezas pares de carbono e hidrogeno que no son objeto de nuestro estudio.

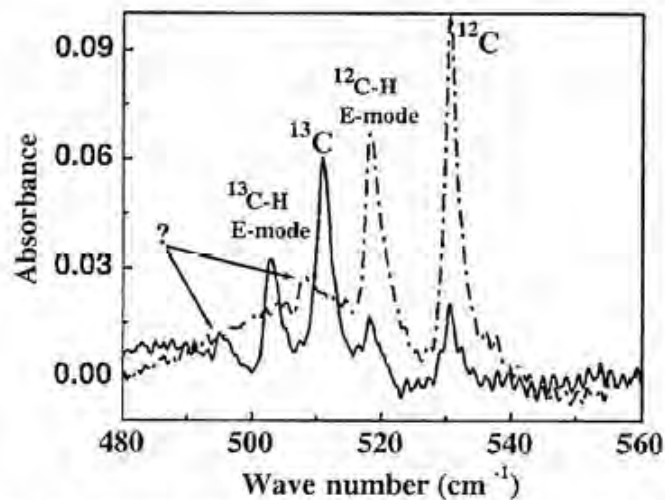


Figura. 5.4. Espectro infrarrojo medido a $T = 25\text{ K}$. La línea sólida representa la muestra dopada con ambos isótopos y la línea punteada es para las muestras dopadas con ^{12}C [17]

Resultados Teóricos

V.J.B Torres *et al.* [19] realizaron estudios para investigar los modos vibracionales locales en InAs debidos a impurezas de carbono sustitucional, usando la teoría de la funcional de la densidad pseudo-potencial para identificar las líneas observadas en los espectros Raman e infrarrojo. Hicieron un cálculo reemplazando un átomo de arsénico por un átomo de carbono para estudiar su comportamiento de aceptador en una super celda de 64 átomos de InAs. Los modos locales vibracionales de carbono sustitucional fueron calculados en 502 cm^{-1} con un corrimiento isotópico para el ^{13}C de 19 cm^{-1} , es decir en 483 cm^{-1} .

5.3.3 Modo local de Carbono en InAs. Aplicación del modelo de imperfección

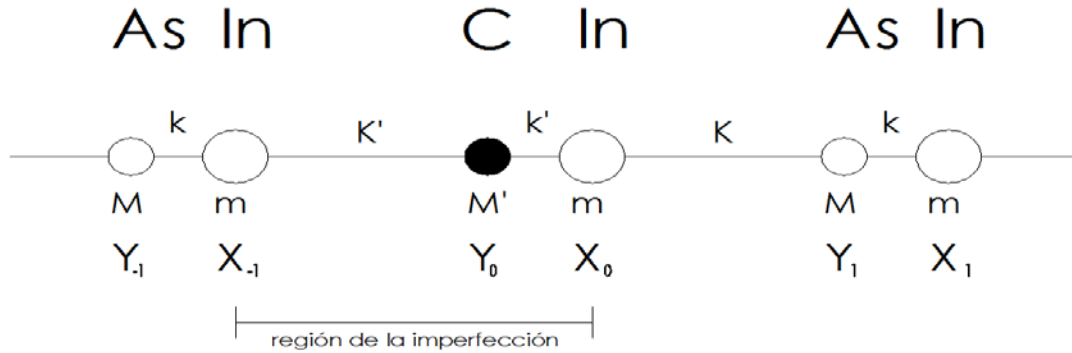


Figura 5.5 Modelo de imperfección con impureza de Carbono

Como hemos mencionado anteriormente, la ecuación de valores propios es una función de los parámetros $F=F(\varepsilon, \varepsilon_1, \rho, \rho_1, \rho_2, x)$. Tomando las masas de los isotopos del Carbono de tablas

- i) La masa del $^{12}\text{C} = 12.00382$
- ii) La masa del $^{13}\text{C} = 13.00749$
- iii) La masa del $^{14}\text{C} = 14.00769$

Las definiciones de los parámetros dadas en las ecuaciones (3.3.9) y (5.2.3), aplicadas a este caso específico, nos resultan en:

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{As}}}{m_{\text{In}}} = 0.66$$

$$\varepsilon_1 = \frac{M_{^{12}\text{C}}}{m_{\text{In}}} = 0.11$$

Y ρ se elige como la que ajusta las orillas de la banda óptica en el cristal limpio

$$\rho = 52.07$$

Por lo que restan dos parámetros por determinar, a saber, ρ_1 y ρ_2 . Como hemos dicho antes, este es un modelo fenomenológico pues para determinar las interacciones atómicas en la región de la imperfección, es necesario ajustar a la frecuencia obtenida experimentalmente debido a la impureza de ^{12}C en 527 cm^{-1} . Dado que tenemos dos

ecuaciones: la ecuación de E_l y la ecuación de valores propios como función de los mismos parámetros podemos resolverlas para ρ_1 y ρ_2 , en este caso obtuvimos cuatro parejas de soluciones para $\{\rho_1, \rho_2\}$ de las cuales solo dos tienen significado físico.

Una vez determinados estos parámetros, regresamos a la ecuación de valores propios para resolver el polinomio de quinto grado en x y así encontrar las frecuencias de los modos localizados para los isotopos ^{13}C y ^{14}C .

5.3.4 Resultados

Los resultados que obtuvimos de nuestros cálculos se presentan en la tabla 5.1, así como los resultados experimentales con espectroscopia Raman y el único cálculo teórico que conocemos en la literatura. En el caso del corrimiento isotópico para el ^{13}C , se obtienen los porcentajes de error con respecto al experimental y al teórico.

	Valores teóricos calculados con el metodo de diferencia finita para un cristal de InAs con impureza sustitucional de C en el lugar del As: $\rho=52.069$ $\omega_{\text{TOT}}=220.5\text{cm}^{-1}$		Valores Experimentales reportados por S. Najmi et. al. ⁽¹⁷⁾	Valores Teóricos reportados por V. J.B. Torres et.al. ⁽¹⁹⁾
Impureza	Frecuencias		Espectroscopía Raman	Primeros Principios
	Primer par de ρ 's $\rho_1=33.9588$ $\rho_2=42.4860$	Segundo par de ρ 's $\rho_1=72.1818$ $\rho_2=1.0032$		
^{12}Ca	527.0 cm^{-1}	527.0 cm^{-1}	$\omega=527.0\text{ cm}^{-1}$	$\omega=502.0\text{ cm}^{-1}$
^{13}Ca	507.4637cm^{-1} <u>0.11% de error⁽¹⁷⁾</u> <u>0.3% de error⁽¹⁹⁾</u>	508.2494cm^{-1} <u>0.05% de error⁽¹⁷⁾</u> <u>0.3% de error⁽¹⁹⁾</u>	$\omega=508.0\text{ cm}^{-1}$	$\omega=483.0\text{ cm}^{-1}$
^{14}Ca	490.1764cm^{-1}	491.6716cm^{-1}	No reportada	No reportada

Tabla 5.1 Recopilación de resultados

Nótese que ni en el caso experimental ni en el cálculo teórico reportan la frecuencia para el ^{14}C , debido a su escasez en la abundancia natural, pero nosotros la calculamos para dar una predicción de ella.

En 2007 presentamos resultados parciales de este trabajo en el L Congreso Nacional de Física [20]. Cabe señalar que fue hasta meses después que se publicó el artículo de V.J.B. Torres *et al.* [19].

Una vez obtenidas las frecuencias para el modo local debido a Carbono en InAs, elegimos la E_I que cumpla con la condición de localización (5.2.9) y calculamos las constantes C_0 , C_1 , y C_2 de las ecuaciones (5.2.10), donde C_0 la normalizamos a I y corresponde al desplazamiento máximo de la imperfección. Una vez que calculamos las constantes y la E_I correspondiente podemos encontrar las soluciones en las tres regiones de la red. Verificamos que las ecuaciones de movimiento de los átomos en la región de la imperfección se cumplan y también verificamos la ecuación de movimiento para 10 átomos vecinos hacia la derecha y hacia la izquierda de la imperfección.

Solamente con el objeto de tener una idea cualitativa, se muestran en la figura 5.6 las formas en que vibrarían los átomos en un contexto clásico. Solo se muestran estos desplazamientos para la primera pareja ya que tanto para la segunda pareja como para cuando las imperfecciones son los isotopos ^{13}C y ^{14}C las formas de vibración son similares.

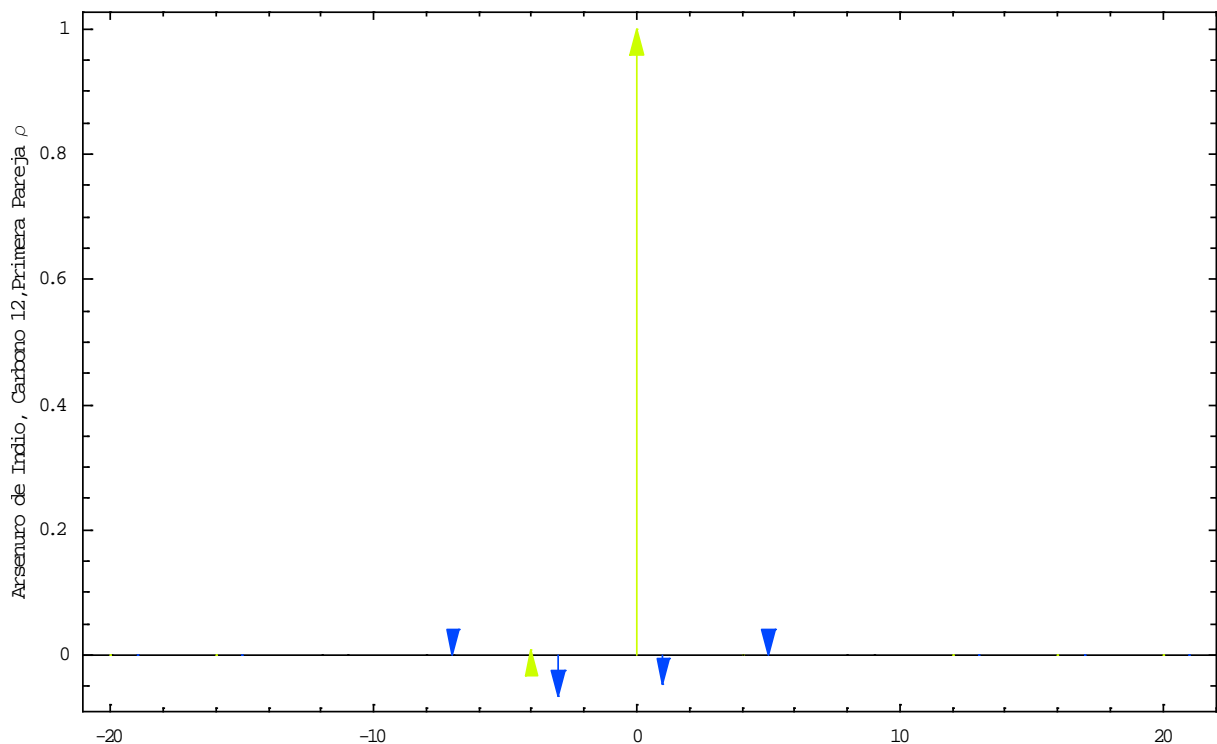


Figura. 5.6 Se Grafican los máximos desplazamientos de los átomos para el modo local de Carbono usando la primera pareja de ρ_1 y ρ_2 .

5.3.5 Conclusiones

- El corrimiento isotópico experimental de la frecuencia del modo local de ^{12}C a ^{13}C es muy cercano a los valores típicos para aceptadores de carbono en otros semiconductores de los grupos III-V, lo cual refuerza la hipótesis de que el carbono es una impureza sustitucional aceptadora en el InAs.
- El cálculo de este corrimiento isotópico con nuestro modelo está en el orden del 1% de error con el resultado experimental, lo cual muestra que nuestra teoría es adecuada para explicar el modo local de carbón en InAs
- El corrimiento isotópico encontrado con nuestro modelo es de $19.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al corrimiento encontrado por el otro modelo teórico publicado que corresponde al 0.3%.

5.4 Silicio como impureza donadora sustitucional en InAs.

5.4.1 Motivación.

Existe un interés considerable en el crecimiento de capas homoepitaxiales y heteroepitaxiales de InAs por el método de epitaxia de haz molecular (MBE). El InAs tiene importantes aplicaciones tecnológicas para semiconductores de alta velocidad y aparatos optoelectrónicos. Para la fabricación de aparatos basados en estos materiales, es necesaria la información sobre la incorporación de diferentes impurezas. El dopamiento de capas MBE de InAs con Si conduce a un material tipo n con una concentración de portadores que puede exceder 10^{19} cm^{-3} [21].

5.4.2 Resultados experimentales

M. Uematsu [22] investigó los modos locales debidos a Si en InAs por medio de espectroscopia Raman laser. Iones de los isotopos de ^{28}Si , ^{29}Si y ^{30}Si fueron implantados y los corrimientos isotópicos de los picos en el espectro fueron usados para asignar las vibraciones de los sitios de la red relacionadas con el Si. El pico en 359 cm^{-1} , el cual es objeto de este trabajo, fue asignado a los átomos de ^{28}Si sustituyendo al Indio, el pico en

351 cm^{-1} se asignó a los pares ^{28}Si en lugar del In, ^{28}Si en el lugar del As y por último, el pico en 328 cm^{-1} a los átomos de ^{28}Si en lugar del As como se ilustra en la figura. 5.7.

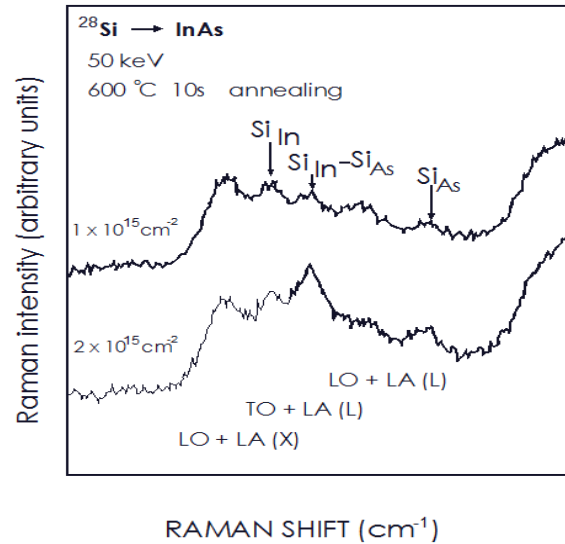


Figura 5.7. Espectro Raman de los modos vibracionales localizados debidos a ^{28}Si en InAs con dos diferentes dosis [22].

Las frecuencias del modo local debido al cambio en las masas de los isótopos de Si fueron estimadas en un cálculo teórico mediante el modelo de defecto de masa. Para el ^{29}Si se estimó en 353.7 cm^{-1} y para ^{30}Si 348.7 cm^{-1} .

Addinall *et al.* [21] utilizando espectroscopia infrarroja observaron una línea en 359 cm^{-1} , la cual atribuyeron al ^{28}Si como puede verse en la figura 5.8. Debido a la absorción de fondo, no se pudieron detectar las líneas de los modos locales de ^{29}Si , ^{30}Si , sin embargo las estimaron en 354 cm^{-1} y 349 cm^{-1} respectivamente.

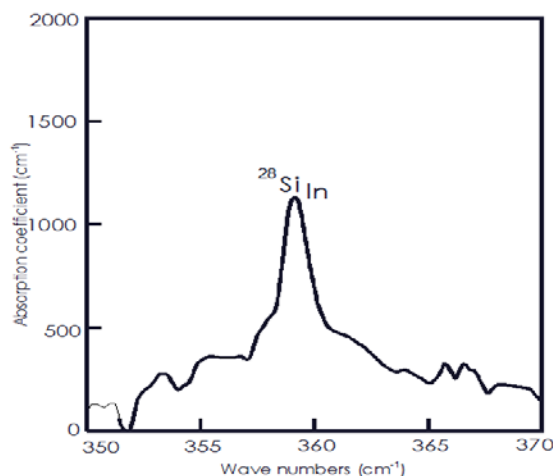


Figura. 5.8 Espectro de absorción de infrarrojo mostrando los modos vibracionales localizados debido a ^{28}Si en InAs en 359 cm^{-1} [21]

Además, en otros experimentos por medio de la espectroscopia Raman detectaron el mismo modo local de ^{28}Si en 358.5 cm^{-1} , el InAs fue dopado con una densidad de impurezas del orden de $8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Este espectro se exhibe en la figura 5.9

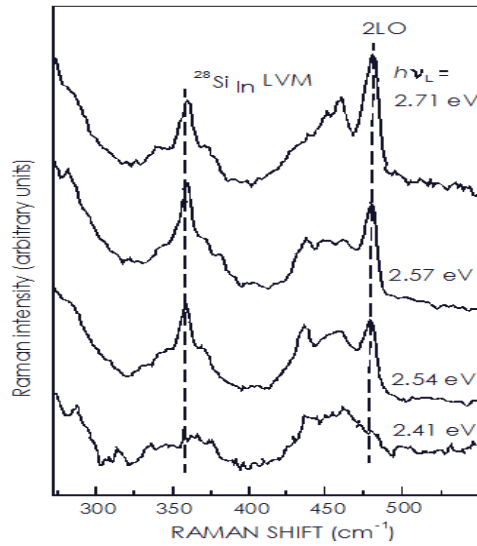


Figura. 5.9. Espectro Raman de los modos vibracionales localizados para InAs con ^{28}Si con distintas energías de los fotones [21].

Para efectos de nuestra comparación, nosotros utilizaremos el valor de la frecuencia del modo local obtenido mediante de la espectroscopia de infrarrojo que fue 359 cm^{-1} .

5.4.3 Modo local de Silicio en InAs. Aplicación del modelo de imperfección.

Cuando se dopan capas de InAs crecidas por el método MBE con Silicio resulta un material tipo n cuando las concentraciones de portadores exceden 10^{19} cm^{-3} . Entonces, en este material el Silicio sustituye al elemento del grupo III que es el Indio a diferencia del Carbono que sustituye al elemento del grupo V como se explico en la sección 5.3.1. Es por este motivo que nuestro modelo será diferente como puede verse en la figura 5.10.

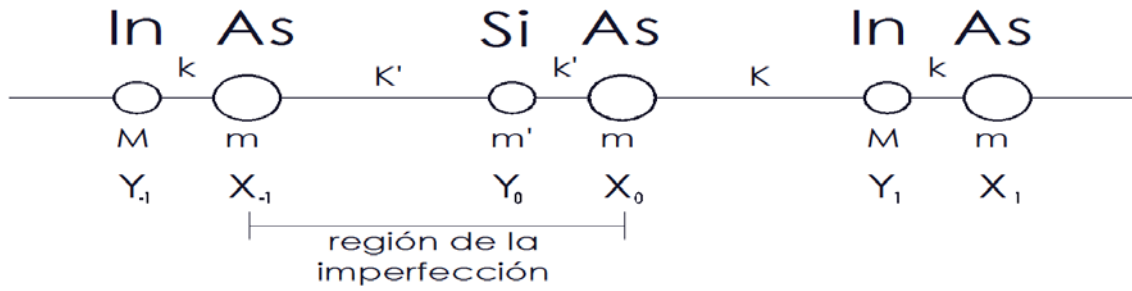


Figura. 5.10 Modelo de imperfección para el Silicio sustitucional en InAs

Las masas de los isotopos de Si en una son tomadas de las tablas:

- i) La masa del $^{28}\text{Si} = 27.98583$
- ii) La masa del $^{29}\text{Si} = 28.98571$
- iii) La masa del $^{30}\text{Si} = 29.98329$

Las definiciones de los parámetros dadas en las ecuaciones (3.3.9) y (5.2.3), aplicadas a este caso específico, nos resultan en:

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{In}}}{m_{\text{As}}} = 1.51$$

$$\varepsilon_1 = \frac{M_{^{28}\text{Si}}}{m_{\text{As}}} = 0.37$$

Y ρ se elige como $\rho = 23.04$ ya que en este caso el Si se comporta como donador en InAs.

Como es evidente al sustituir una masa de In por una masa de Si, se modifican las dos fuerzas de interacción entre los vecinos más cercanos de As, por lo que tenemos que calcularlos (5.2.3)

Para calcular la ρ_1 y ρ_2 seguimos el mismo procedimiento que en el caso de la impureza sustitucional de carbono, recordando que el modelo es fenomenológico, debemos ajustar a la frecuencia experimental del modo local de Silicio en InAs que en este caso es 359 cm^{-1} [21].

Al resolver el par de ecuaciones (E_1 y valores propios), en este caso cuatro parejas de ρ_1 y ρ_2 , de las cuales elegimos tres parejas que tienen un significado físico aceptable. Ver tabla 5.2

De nuevo, para cada una de las parejas se resuelve la ecuación de valores propios para las frecuencias de los modos localizados, se elige la E_1 que cumpla la condición de localización, se calculan las constantes y las soluciones y se verifican las condiciones de acoplamiento y las condiciones de movimiento para 10 átomos a la derecha y a la izquierda de la imperfección

Ahora cambiamos la masa del átomo de ^{28}Si , por la masa del átomo de ^{29}Si , y calculamos el corrimiento isotópico de la frecuencia, hacemos lo mismo para el ^{30}Si . Todo el procedimiento anterior lo realizamos para cada isotopo con las tres posibles parejas.

5.4.4 Resultados.

En la tabla 5.2 recopilamos los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopia Raman [22] y por infrarrojo [21] para el modo local de ^{28}Si , también presentamos los corrimientos isotópicos estimados o deducidos en ambos casos. Además, presentamos los resultados teóricos calculados mediante nuestro modelo de imperfección.

	Valores teóricos calculados con el metodo de diferencia finita para un cristal de InAs con impureza sustitucional de $\underline{\text{Si}}$ en el lugar del $\underline{\text{In}}$: $\rho=23.0422$ $\omega_{\text{Tor}}=220.5\text{cm}^{-1}$			Valores Experimentales reportados por M. Uematsu[22]	Valores Experimentales reportados por R. Addinall et.al.[21]
Impureza	1ª pareja $\rho_1=16.1822$ $\rho_2=16.2539$	2ª pareja $\rho_1=28.2022$ $\rho_2=1.0196$	3ª pareja $\rho_1=28.5064$ $\rho_2=0.4593$	Espectroscopía Raman	Espectroscopías Raman e infrarrojo
^{28}Si	$\omega=359.0\text{ cm}^{-1}$ ajuste	$\omega=359.0\text{ cm}^{-1}$ ajuste	$\omega=359.0\text{ cm}^{-1}$ ajuste	$\omega=359.0\text{ cm}^{-1}$	$\omega=359.0\text{ cm}^{-1}$
^{29}Si	$\omega=354.12\text{ cm}^{-1}$ <u>0.12% de error^[22]</u> <u>0.03% de error^[21]</u>	$\omega=354.42\text{ cm}^{-1}$ <u>0.20% de error^[22]</u> <u>0.12% de error^[21]</u>	$\omega=354.46\text{ cm}^{-1}$ <u>0.21% de error^[22]</u> <u>0.13% de error^[21]</u>	$\omega=353.7\text{ cm}^{-1}$	$\omega=354.0\text{ cm}^{-1}$
^{30}Si	$\omega=349.54\text{ cm}^{-1}$ <u>0.24% de error^[22]</u> <u>0.15% de error^[21]</u>	$\omega=350.11\text{ cm}^{-1}$ <u>0.40% de error^[22]</u> <u>0.32% de error^[21]</u>	$\omega=350.18\text{ cm}^{-1}$ <u>0.42% de error^[22]</u> <u>0.34% de error^[21]</u>	$\omega=348.7\text{ cm}^{-1}$	$\omega=349.0\text{ cm}^{-1}$

Tabla 5.2 Recopilacion de resultados

Encontramos tres soluciones diferentes posibles para el par de ρ_1 y ρ_2 , los cuales dan diferente corrimiento isotópico y representan diferentes modos de vibración.

En 2009 presentamos estos resultados en el LII Congreso Nacional de Física [23].

Debido a que tenemos tres posibles parejas de ρ_1 y ρ_2 , también tendremos distintos modos de vibración, los cuales presentamos en las figuras 5.11 y 5.12 para darnos una idea cualitativa de estas formas de los distintos modos de vibración si fuesen masas clásicas. Los modos de vibración de la segunda y tercera pareja son muy similares entre ellas y diferentes a los modos de vibración de la primera pareja, por lo cual solo presentamos las diferentes. Igualmente para cuando la impureza es ^{29}Si y ^{30}Si las formas del modo son igual y solo cambian los valores de los desplazamientos en un valor muy pequeño.

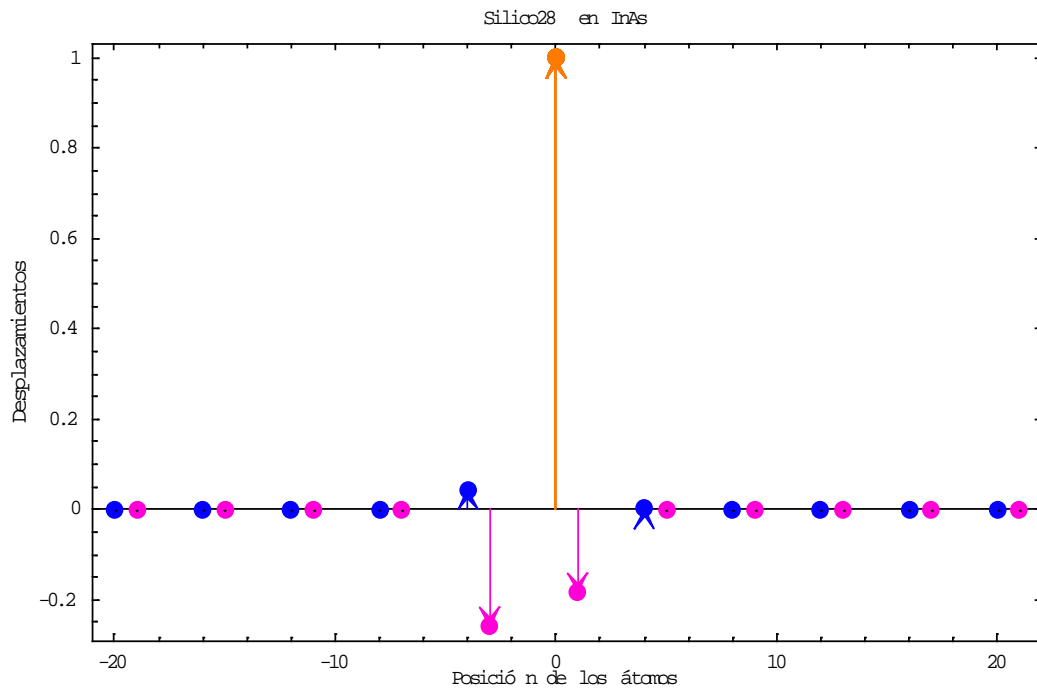


Figura. 5.11. Se grafican los máximos desplazamientos de los átomos para el modo local de Silicio usando la primera pareja de ρ_1 y ρ_2 .

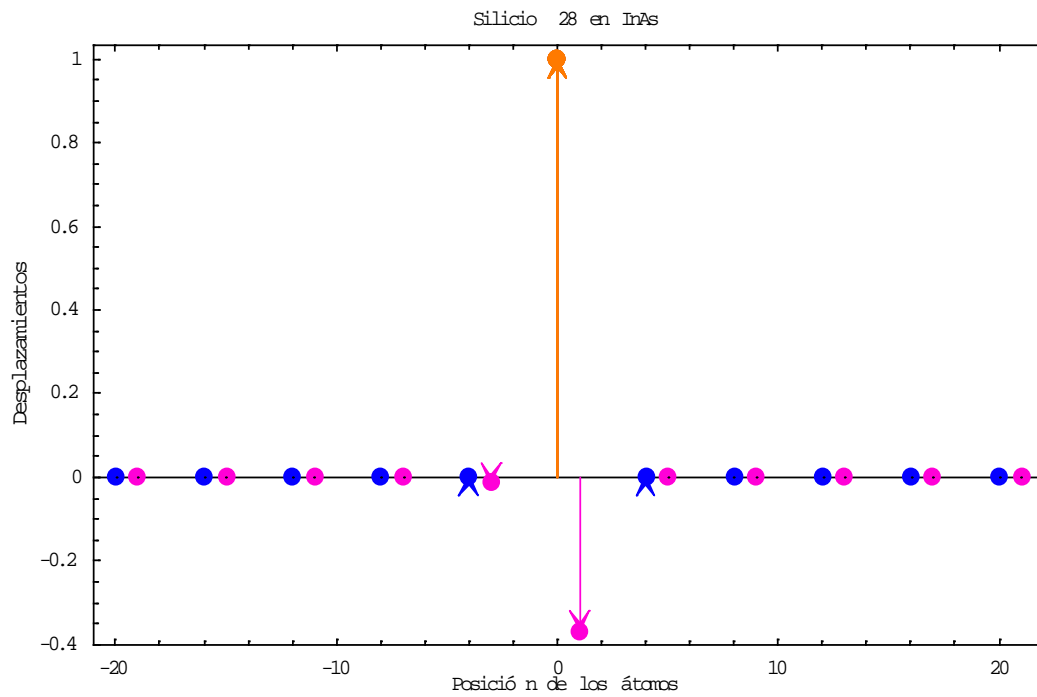


Figura. 5.12. Se grafican los máximos desplazamientos de los átomos para el modo local de Silicio usando la segunda pareja de ρ_1 y ρ_2 .

5.4.5 Conclusiones

Puede comprobarse de los resultados presentados en la tabla 5.2, que nuestros cálculos teóricos tienen un error menor al 1% respecto a los valores experimentales reportados y que sustentan las propuestas y deducciones hechas por M. Uematsu [22] y Addinall *et al.*[21].

En nuestro modelo de imperfección obtenemos tres posibles parejas $\{\rho_1$ y $\rho_2\}$ y en cada una de ellas los corrimientos isotópicos calculados son igualmente cercanos a los valores experimentales, aunque la primera pareja tiene un error menor.

6. Conclusiones

Hicimos una recopilación de los conceptos básicos de estado sólido que nos introdujeron a entender los cristales, las distintas simetrías y las distintas técnicas experimentales que se utilizan para obtener información sobre las energías de los fonones tanto en los cristales limpios como en los cristales que han sido dopados con diferentes imperfecciones.

Entendimos la gran complejidad de la dinámica completa de la red, por lo que resultó necesario utilizar la aproximación adiabática y la aproximación armónica para poder plantear con mayor éxito dicha dinámica.

Empezamos con el estudio de las vibraciones en redes lineales limpias resueltas por el método heurístico, encontramos las relaciones de dispersión para cada una de ellas y las graficamos entendiendo el significado físico de estas gráficas para cada una de ellas.

Aplicamos los resultados obtenidos por el modelo de la red unidimensional diatómica por masas y diferentes constantes de interacción al cristal de InAs. Aprovechando que los resultados experimentales de las frecuencias de los fonones de este cristal se dan en las direcciones de alta simetría, elegimos los valores de las orillas de las bandas en la dirección (1,1,1) para encontrar la razón entre las interacciones de los átomos vecinos.

Resolvimos nuevamente un modelo de imperfección que introduce una impureza sustitucional en el InAs usando una técnica matemática llamada diferencia finita, esta técnica ha ofrecido anteriormente y ofrece en este trabajo evidencias de que se pueden calcular con éxito las frecuencias de los modos locales, modos de brecha y modos locales-modos de brecha en los semiconductores de los grupos III-V. Tanto en el caso de la impureza de Carbono como en la de Silicio nuestros resultados se comparan con valores experimentales y teóricos reportados teniendo un error menor al 1%.

Podemos concluir que el modelo teórico usado en esta tesis da una solución analítica mediante la ecuación de valores propios para el cálculo de las frecuencias de los modos localizados, donde se toma en cuenta toda la dinámica de la red.

Es importante señalar que en este trabajo el modelo se ajusta a la frecuencia de un solo modo local para obtener los valores de los potenciales de interacción alrededor del átomo imperfección

y dado que tenemos una ecuación analítica, al cambiar las masas de las impurezas podemos calcular el corrimiento isotópico en las frecuencias.

Estamos seguros de que este modelo está resuelto en forma cerrada debido a que verificamos que las soluciones cumplan con los requerimientos físicos, que se cumplan las ecuaciones de movimiento en la región de acoplamiento y que se cumplan las ecuaciones de movimiento de 10 átomos a la derecha y 10 a la izquierda de la impureza. También se graficaron los máximos desplazamientos de los átomos que se darían en un contexto clásico.

Este trabajo cumplió satisfactoriamente con los objetivos planteados inicialmente y es evidente que puede extenderse para explicar otros experimentos en los que aparezcan dos impurezas, una sustitucional y una intersticial, que como es ampliamente conocido es el comportamiento natural del Hidrogeno en los semiconductores III-V. Por lo que este trabajo abre nuevas líneas de investigación.

Bibliografía y Referencias

- [1]. J. P. McKelvey, *Física del Estado Solido y de Semiconductores*, Ed. Limusa (1987).
- [2]. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons (2005).
- [3]. E. Herrera, *Tesis profesional*, FACUNAM (1998).
- [4]. G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, Adam Hilger (1990).
- [5]. J. Hori and T. Asahi, *Progress of Theoretical Physics*, vol. **17-4** (April 1957)
- [6]. R. Carles, N. Saint-Cricq, J.B. Renucci, M.A. Renucci and A. Zwick, *Phys. Rev.* **B22**, 4804 (1980).
- [7]. A. S. Barker and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, **47**, Suppl. 2 Fall (1975)
- [8]. L. Andrade, *Reporte Interno*, FACUNAM, Verano 1981.
- [9]. L. Andrade, *Reporte Interno*, FACUNAM, Otoño de 1984, Verano 1986.
- [10]. L. Andrade y M. Sánchez, *Reporte Interno*, FACUNAM, Verano 1995.
- [11]. L. Andrade y M. Sánchez, *Supl. Bol. Soc. Mex. Fís*, **9-3**, 73 (1995)
- [12]. L. Andrade y M. Sánchez, *Supl. Bol. Soc. Mex. Fís*, **11-3**, (1997)
- [13]. E. Herrera G., M. Sánchez y L. Andrade, *Supl. Bol.Soc.Mex. Fís.*, **12-3**, 107(1998)
- [14]. M. Sánchez y L. Andrade, *Supl. Bol. Soc. Mex. Fís*, **12-3**, 92 (1998)
- [15]. L. Andrade M. Sánchez y J.Z. Arreguín, *Supl. Bol. Soc. Mex Fís*, **15-3**,58 (2001)
- [16]. L. Andrade y M. Sánchez, *Reporte Interno*, FACUNAM, Otoño 2006
- [17]. S. Najmi, X. K. Chen, A. Yang, M. Steger, M. L. W. Thewalt, and S. P. Watkins, *Phys. Rev.* **B74**, 113202 (2006).
- [18]. S. Najmi, X. Zhang, X. K. Chen, M. L. W. Thewalt, and S. P. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041908 (2006).

Bibliografía y Referencias

- [19]. V.J.B. Torres, J. Coutinho, P.R. Briddon, *Physica B*, **401-402**, 275 (2007)
- [20]. M. Sánchez, P. A. Borys y L. Andrade, *Supl. Bol. Soc. Mex. Fís.* **21-3**, 149 (2007).
- [21]. R. Addinall, R. Murray, R.C. Newman, J. Wagner, S.D. Parker, R.L. Williams, R. Droopad, A. G. De Oliveira, I. Ferguson and R.A. Stradling, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 147 (1991).
- [22]. M. Uematsu, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1781 (1991).
- [23]. L. Andrade, M. Sanchez y P.A. Borys, *Supl. Bol. Soc. Mex. Fís*, **23-3**, 25 (2009)
- [24]. P.C.H. Mitchel, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta and J. Tomkinson, *Vibrational Spectroscopy with Neutrons*, World Scientific (2005)
- [25]. M.T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Ed. Cambridge University Press (1993)
- [26]. C.D. Cohen, F.L. Bernard, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, (1977)
- [27]. M. de Llano, *Mecánica Cuántica*, Facultad de Ciencias, UNAM, (1996)
- [28]. L.D. Landau y E. M. Lifshitz, *Mecánica Cuántica No Relativista*, Reverté, (1983)
- [29]. J.D. Patterson, *Introduction to the Theory of Solid State Physics*, Addison-Wesley, (1971)
- [30]. L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Ed. Dover Publications (1953)
- [31]. L. Andrade, *J. Phys: Condens. Matter*, **1**, 2163 (1989).
- [32]. D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, (1998)
- [33]. S. Califano, *Vibrational States*, John Wiley and Sons (1976)
- [34]. V. G. Plekhanov, *Semiconductors and Semimetals*, **68** (1995)
- [35]. J.E. Stewart, *Infrared Spectroscopy*, Marcel Dekker, (1970)
- [36]. E. Herrera G., M. Sánchez y L. Andrade, *Supl. Bol. Soc. Mex Fís*, **11-3**, 87 (1997)