



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**FONÓN LOCAL EN GERMANIO POR UN ÁTOMO DE
HIDRÓGENO INTERSTICIAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

ARTURO TINOCO ARENAS



**DIRECTOR DE TESIS:
FÍS. MARGARITA SÁNCHEZ Y SÁNCHEZ**

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN..... 3

CAPÍTULO 1: ESTADO SÓLIDO..... 6

 1.1 Estado Sólido 7

 1.2 Simetría de traslación..... 8

 1.3 Estructuras cristalinas..... 9

 1.4 Tipos de enlaces..... 12

 1.4.1 Sólidos iónicos 13

 1.4.2 Sólidos covalentes..... 13

 1.4.3 Sólidos metálicos..... 14

 1.4.4 Sólidos moleculares..... 15

 1.5 Movimiento atómico..... 15

 1.6 Mecánica de los movimientos atómicos 16

 1.7 Modos normales de vibración..... 18

 1.8 Osciladores..... 22

 1.9 Constantes de fuerza entre los átomos..... 23

 1.10 Sólido 25

CAPÍTULO 2: RELACIÓN DE DISPERSIÓN DEL GERMANIO..... 27

 2.1 Germanio 28

 2.2 La estructura de diamante y los Índices de Miller..... 30

 2.3 Fonón..... 31

 2.4 Dispersión inelástica de neutrones por fonones..... 31

 2.5 Relación de dispersión. Cálculo heurístico..... 34

 2.6 Modos transversales y longitudinales..... 37

 2.7 Obtención experimental de la Relación de dispersión..... 38

 2.8 Ajuste experimental de frecuencias en la red de germanio limpio..... 40

 2.9 Conclusiones..... 43

CAPÍTULO 3: MODELO TEÓRICO INFINITO.....	44
3.1 Dirección de alta simetría [111].....	45
3.2 Fonón localizado y otros modos vibracionales debidos a impurezas.....	46
3.3 Energía potencial en el germanio.....	46
3.4 Impureza de hidrógeno en germanio.....	47
3.5 Fonón local en Germanio por un átomo de hidrógeno intersticial (T)	49
3.6 Modelo teórico propuesto. Método de Diferencia Finita	51
3.7 Resultados.....	58
3.8 Conclusiones.....	58
CAPÍTULO 4: MODELO MOLECULAR.....	59
4.1 Germanio molecular limpio	60
4.2 Desplazamientos de los átomos en el modelo limpio.....	64
4.3 Modelo molecular con una impureza intersticial de hidrógeno.....	66
4.3.1 Primera Simplificación	68
4.3.2 Corrimiento isotópico del germanio molecular.....	69
4.3.3 Segunda simplificación	70
4.4 Análisis de resultados.....	72
4.5 Desplazamientos.....	72
4.6 Conclusiones.....	73
CONCLUSIONES FINALES.....	74
BIBLIOGRAFÍA	76

INTRODUCCIÓN

Los átomos en los sólidos forman bellas estructuras periódicas, es decir, se pueden encontrar formas geométricas que se repiten a lo largo de una red cristalina formando patrones con distintos ejes de simetría. Una red cristalina es un concepto geométrico y algebraico creado a partir de una base discreta.

En un sólido los átomos están vibrando alrededor de un punto de equilibrio, formando cadenas que generan ondas con frecuencias cuyos valores pertenecen a regiones bien definidas. Los modos de vibración de los átomos en los materiales definen sus propiedades ópticas, electrónicas y térmicas, determinando el ancho de las bandas de conducción o el valor de su capacidad calorífica al considerarse la energía de vibración de cada modo. Por esta razón el estudio de la energía de vibración cuantizada de los átomos conocida como fonón tiene gran relevancia en la actualidad.

El germanio es un semiconductor con propiedades idóneas en la construcción de cámaras térmicas debido a que absorbe y emite ondas electromagnéticas en el rango del infrarrojo y al igual que el silicio puede ocuparse en la fabricación de equipos electrónicos, de hecho el primer transistor de la historia fue creado en base de este material por Bardeen, Shocley y Brottain, quienes obtuvieron el premio Nobel en 1956 por tan importante hallazgo.

Diversas técnicas espectrográficas como la dispersión de neutrones lentos o las espectroscopias Raman e Infrarroja permiten conocer las frecuencias de vibración de los átomos de un cristal limpio, así como las frecuencias localizadas generadas por impurezas en la red limpia. Esto se vuelve de vital importancia pues no sólo la pureza de un material demuestra su valor como es el caso de los diamantes, rubíes y gemas sino que al combinar elementos se mejoran en sobremanera sus propiedades físicas: como el silicio dopado con boro para generar un semiconductor tipo p o bien la aleación del cobre con el estaño que produce el bronce, un material más fuerte con importantes aplicaciones mecánicas.

En el primer capítulo de esta tesis se desarrollan los tópicos del Estado Sólido necesarios para comprender el estudio de las redes vibracionales, comenzamos por definir el concepto de cristal, enlace atómico y los distintos tipos de enlace que existen entre los materiales.

Creemos necesario describir conceptos como la celda primitiva y vectores base, los cuales crean un cristal bajo una operación de traslación. Así, las catorce redes de Bravais toman

un significado especial pues no sólo se visualizan como simples formas geométricas sino que se entienden como estructuras que dan forma y definen las propiedades físicas de los sólidos más estudiados, los cristales.

Además, se describe y analiza el movimiento atómico, el potencial de interacción entre dos átomos, los modos normales de vibración y se define un concepto de vital importancia en el cual reside el título de este trabajo, el fonón.

En el Capítulo 2 enfocamos nuestra atención en una cadena vibracional unidimensional de un solo tipo de átomo pero con dos constantes de fuerza distintas generadas al seguir una dirección en una red cristalina. El objetivo es analizar el comportamiento vibracional de un cristal de germanio en su estado puro, analizar cómo son las frecuencias de sus modos de vibración y la forma de ellos. Se propone una solución heurística para determinar la relación de dispersión que muestra regiones bien definidas en las cuales están contenidas todas las frecuencias de los fonones en el germanio limpio en una dirección de alta simetría. Se utilizan los valores experimentales realizados por la dispersión inelástica de neutrones lentos reportados para encontrar las constantes de interacción entre los átomos de una red del cristal en la dirección [111], además calculamos la razón entre las interacciones que en nuestro modelo nos dará el conocimiento de un parámetro que nos servirá de base para los siguientes cálculos.

En el Capítulo 3 deseamos estudiar cómo una impureza intersticial de hidrógeno en el germanio modifica las frecuencias de los modos y da como resultado la aparición de los modos localizados. El hidrógeno es una impureza importante en semiconductores por su capacidad para reaccionar con una amplia variedad de imperfecciones de la red como defectos puntuales intrínsecos, impurezas, interfaces y superficies. Tales reacciones pueden afectar las propiedades electrónicas del material removiendo electrones de la brecha. El punto de partida natural para estudiar los efectos de su incorporación es determinar las propiedades de átomos de hidrógeno aislado interaccionando con un cristal semiconductor perfecto. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de trabajo sobre el hidrógeno en semiconductores solamente se había identificado como impureza aislada en silicio. Recientemente se reportó la primera observación experimental de hidrógeno aislado en germanio.

Se propone un modelo de red infinita de germanio en la dirección [111] y se coloca el hidrógeno en una posición tetraedral, usando el método de diferencia finita se encuentra la solución de este problema como uno de valores propios y obtenemos las frecuencias de los fonones localizados para el hidrógeno y su corrimiento isotópico para el deuterio.

Con el fin de entender en forma más completa la dinámica del hidrógeno en germanio, en el Capítulo 4 se propone primero una cadena finita de átomos que denominamos modelo molecular, se encuentran las ecuaciones de movimiento para el modelo molecular limpio y con soluciones heurísticas se resuelven con métodos del álgebra lineal. Nuevamente utilizando los resultados experimentales obtenidos por espectroscopia de neutrones lentos encontramos valores para las constantes de fuerza entre los átomos. Se graficaron los modos de vibración de este modelo.

En seguida se coloca un átomo impureza de hidrógeno entre los átomos de germanio, se encuentran las ecuaciones de movimiento y se resuelven por el método del álgebra lineal mencionado anteriormente. Se proponen dos simplificaciones con las que se determinan los posibles valores de los parámetros alrededor de la impureza, se ajusta a la frecuencia experimental del modo localizado ya que nuestro modelo es fenomenológico y se calculan las frecuencias al cambiar un átomo de hidrógeno por deuterio para determinar el corrimiento isotópico. Para terminar, se reúnen todos los resultados del modelo molecular, se comparan con el modelo infinito y se grafica la forma del modo localizado.

Las Conclusiones Finales revisan los resultados más importantes de cada modelo y las consecuencias que implican en nuestro objetivo de tesis.

CAPÍTULO 1



ESTADO SÓLIDO

*Cuando odiamos a alguien,
odiamos en su imagen algo que
está dentro de nosotros.*

Hermann Hesse

1.1 Estado sólido

Los materiales sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a una gran variedad de criterios, sin embargo la más general y significativa de ellas es determinar si se trata de un material cristalino o amorfo.

El enlace de un sólido amorfo tiene un grado de corto alcance considerable entre sus primeros vecinos, pero ningún grado a largo alcance de una red atómica periódica; por ejemplo, los plásticos poliméricos, el carbón, formas alotrópicas de elementos como selenio o antimonio y vidrios.

En la teoría del estado sólido es común empezar con modelos de cristales de completa perfección y tamaño infinito. Los efectos de las impurezas, vacancias, superficies y defectos de grano aumentan las perturbaciones.

El hombre ha conocido una gran variedad de cristales por miles de años. Los ejemplos típicos de cristales son los cuarzos (SiO_2), la sal (NaCl), los sulfuros de los metales como el plomo o el zinc, y por supuesto las gemas como el ruby (Al_2O_3) y el diamante (C).

A la naturaleza le ha llevado largo tiempo crear estas gemas pero en los laboratorios se ha logrado alcanzar el grado de pureza y perfección cristalina en pocos años.

Por mucho tiempo la palabra cristal fue usada para llamar al cuarzo, esto se debe a la palabra griega que implica una forma similar a la del hielo. Actualmente, un sólido cristalino es aquel en el que el arreglo atómico es repetido regularmente, dicho arreglo tiene una morfología externa de planos con ángulos característicos entre ellos.

En 1912, Friederich, Knipping y Laue demostraron que los cristales actúan como una rejilla dispersora de rayos X siendo el fundamento experimental del concepto del arreglo periódico atómico. Actualmente, el arreglo de átomos ha sido visible directamente con microscopía de campo.

Si se desea estudiar las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, electrónicas o magnéticas de un cristal natural, de una muestra sintética cristalina o un agregado polimérico, la mayoría de los resultados están influenciados fuertemente por el arreglo atómico de núcleos o por el potencial electrostático periódico de una red cristalina [1].

Las fuerzas que unen a las partículas en un cristal son de la misma naturaleza que las interatómicas que condicionan la formación de las moléculas complejas: fuerzas electrostáticas [2]. La ley de Coulomb establece que la fuerza de atracción surge entre los electrones y los núcleos por tener cargas de signo opuesto; mientras que, la fuerza de

repulsión surge entre las cargas del mismo signo, entre electrones y electrones, o bien entre núcleos y núcleos.

1.2 Simetría de traslación

Un cristal ideal es una repetición infinita tridimensional de bloques, orientados en la misma dirección. Cada bloque es llamado una base y está formado por un átomo, una molécula o un grupo de átomos o de moléculas.

La simetría más obvia requerida para generar un sólido cristalino es la simetría de traslación. Ésta requiere de tres vectores base de traslación **a**, **b** y **c** que se escogen de tal manera que cumplan con la operación de traslación

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

(donde los n_i son enteros arbitrarios) conecta dos posiciones en el cristal teniendo desplazamientos atómicos idénticos.

La simetría de traslación debe verse igual tanto en una esquina de la celda unitaria como en la otra; esto significa que si cualquier posición en el cristal es designado por el punto **r**, cuando se visto desde un punto **r'** trasladado por **T**, debe ser visto de igual manera

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}$$

El conjunto de operaciones **T** define una red espacial o una red de Bravais, un concepto puramente geométrico. Una red cristalina real resulta cuando una base es colocada en cada punto geométrico de la de la red de Bravais.

Sólo para cierto tipo de redes los vectores de la base **a**, **b** y **c** son iguales en longitud y para ciertos casos son perpendiculares. La red de puntos **r'** y los vectores de la base son llamados primitivos si cada punto equivalente a **r** es incluido en un conjunto **r'**. La base primitiva es el mínimo número de átomos o moléculas con los que es posible caracterizar la estructura del cristal, y es la cantidad de materia contenida con la celda primitiva unitaria[1].

1.3 Estructuras cristalinas

En síntesis, un cristal ideal es aquel sin defectos estructurales, tales como vacancias, impurezas o de grano, por lo que la distribución de átomos o de grupos de átomos, se lleva a cabo en un conjunto de puntos generados por una base discreta, en cuyo caso los vectores base sólo podrán tener múltiplos enteros positivos para generar toda la red cristalina [2].

Si sólo existe una especie de átomos, es posible colocarlos en los sitios de la red determinados por los vectores base correspondientes a las posiciones atómicas, las cuales son mejor conocidas como las redes de Bravais.

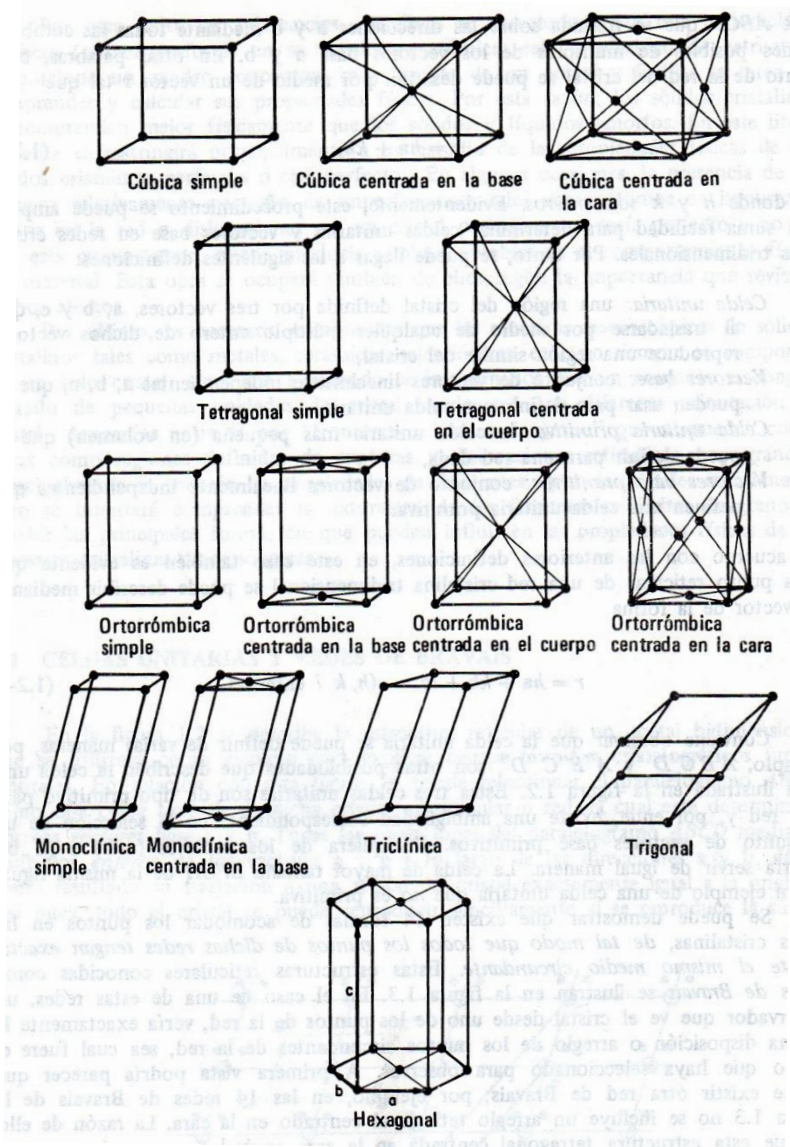


Figura 1. 1 Las redes tridimensionales de Bravais. Ref [3]

El paralelepípedo formado por los vectores base \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} representa la celda primitiva. Una celda primitiva es un tipo de celda o celda unitaria (el término unitario es superfluo e innecesario), está llenará todo el espacio por la repetición de operaciones adecuadas de traslación y es una celda de mínimo volumen [4].

Existen varias formas de escoger los ejes primitivos y la celda primitiva para una red dada. El número de átomos en una celda primitiva o base primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina.

Por ejemplo, para una celda bcc (body centered cubic) los vectores que conectan al punto de red ubicado en el origen a los puntos de red centrados en el cuerpo son los llamados vectores primitivos de traslación y se muestran en la Figura 1.2.

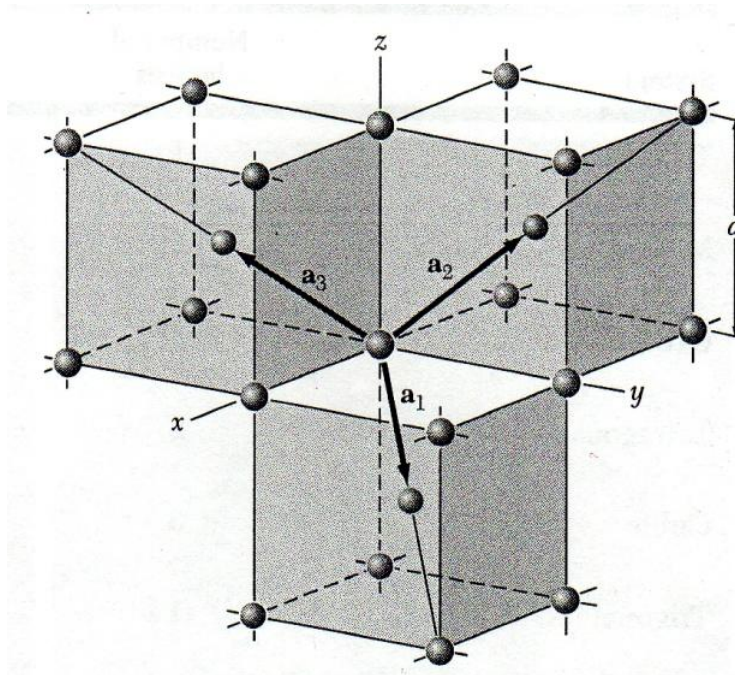


Figura 1. 2. Vectores primitivos de traslación de una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Ref[4].

En términos del cubo cuya anchura sea a los vectores primitivos de traslación son:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{1}{2}a\right)(1,1,-1) \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a\right)(-1,1,1) \quad \mathbf{a}_3 = \left(\frac{1}{2}a\right)(1,-1,1) \quad (1.1)$$

En lugar de usar una celda unitaria cúbica, se usa una celda de Weigner-Seitz que se muestra en la Figura 1.3 y es construida de la siguiente manera [5]: comenzando del centro de la celda cúbica dibujamos planos bisectores perpendiculares a las líneas que une

el centro de la red con el átomo vecino más cercano. El polígono que se delimita con estos planos es conocido como la celda de Wigner-Seitz.

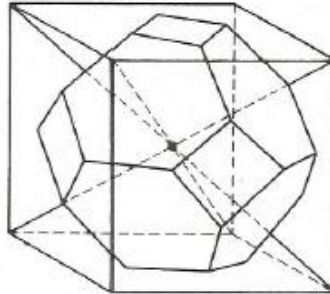


Figura 1. 3. Celda Wigner-Seitz correspondiente a una red bcc. Ref[5].

La celda centrada en las caras o fcc por sus siglas en inglés consta de un arreglo de átomos centrados en las caras del cubo tal como se muestra en la Figura 1.4.

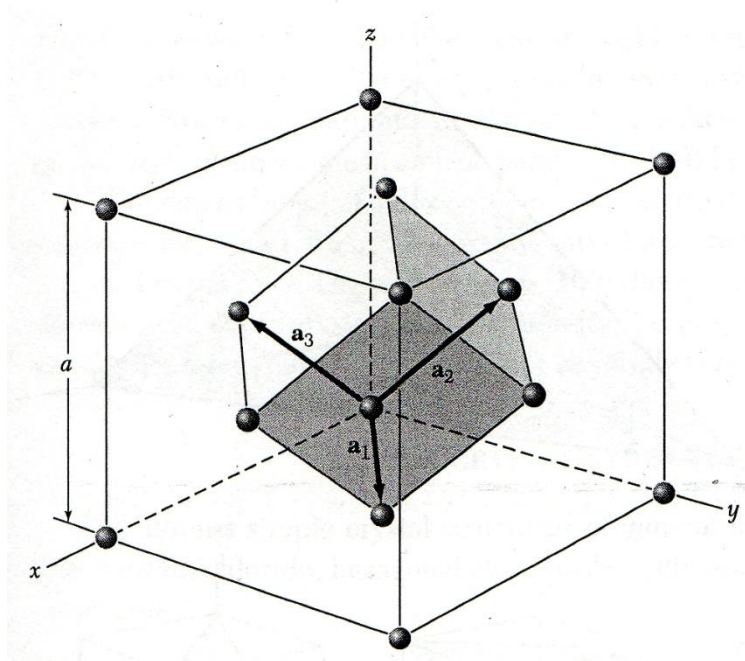


Figura 1. 4. La celda primitiva romboedra del cristal cúbico centrado en las caras (fcc). Ref[4].

Los correspondientes vectores primitivos de traslación conectan al punto del origen de la red con cada punto central de las caras y están dados por las siguientes expresiones:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{1}{2}a\right) (1,1,0) \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a\right) (0,1,1) \quad \mathbf{a}_3 = \left(\frac{1}{2}a\right) (1,0,1) \quad (1.2)$$

Y la celda de Wigner-Seitz correspondiente a esta celda unitaria es un poliedro mostrado en la Figura 1.5

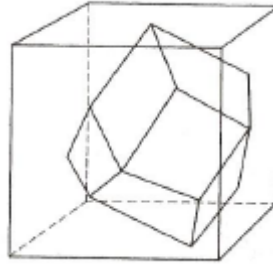


Figura 1. 5. Celda Wigner-Seitz correspondiente a una red fcc. Ref [5].

1.4 Tipos de enlaces

Los enlaces químicos entre átomos o moléculas de los materiales sólidos pueden ser de cuatro formas:

- **Iónico:** En cuyo caso los átomos ceden y ganan electrones.
- **Covalente:** En el cual los átomos comparten electrones.
- **Metálico:** Todos los átomos comparten un electrón lo que genera una nube de electrones.
- **Van der Waals:** Las moléculas se polarizan generando enlaces débiles.

El carácter de las fuerzas de interacción entre los átomos está determinado en primer lugar por la estructura de las capas electrónicas. En los enlaces interatómicos participan todos los electrones de valencia exteriores [6].

En la interacción entre dos tipos de átomos el carácter del enlace químico está determinado por su capacidad para capturar o ceder un electrón de valencia, esta capacidad se caracteriza por la llamada electronegatividad. La electronegatividad es un parámetro que permite saber cuál es la capacidad de un átomo para atraer electrones cuando se forma un enlace químico en una molécula.

Una manera simple de dividir a los sólidos es por el tipo de enlace que mantiene unidos a sus átomos, a continuación se realizará una presentación general de estos cuatro grupos.

1.4.1 Sólidos iónicos

Es bien conocido que el gas cloro y el metal sodio reaccionan con gran facilidad y desprendimiento de calor (reacción exotérmica) para dar el cloruro de sodio o sal común, que es un compuesto sólido y soluble en agua.

En esta reacción el átomo de sodio, electropositivo y con un solo electrón en su capa de valencia cede este electrón (se oxida) al cloro, electronegativo y con siete electrones en su capa de valencia (se reduce). Los dos iones formados tienen finalmente una configuración electrónica estable del gas noble (capa cerrada). Los iones así formados se atraen electrostáticamente y se agrupan formando un compuesto sólido. El cloruro de sodio junto con la fluorita y zincblenda son ejemplos de los denominados sólidos iónicos formados principalmente en la reacción de elementos de diferente electronegatividad.

Los iones en un sólido iónico no se encuentran rígidamente unidos e inmóviles, si bien sus movimientos de traslación se encuentran muy restringidos, los movimientos de rotación y vibración tienen más grados de libertad [2].

1.4.2 Sólidos covalentes.

El germanio, silicio, carbono y estaño gris son representantes típicos de los cristales con enlace covalente. El cual se debe a la interacción e intercambio de los electrones entre los núcleos. Los cristales covalentes son semiconductores por regla general [6].

El diamante es una variedad polimórfica del carbono y un ejemplo representativo de los sólidos covalentes. Cada átomo de carbono se une a otros cuatro, tetraédricamente distribuidos a su alrededor para formar la estructura cristalina que lleva su nombre como se muestra en la Figura 1.6.

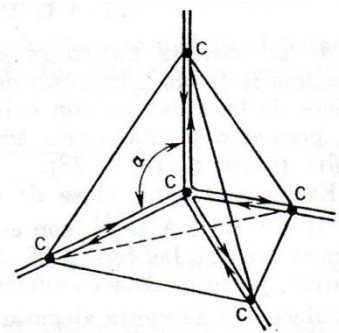


Figura 1. 6. Disposición tetraédrica de los átomos de carbono en la estructura del diamante. Las flechas indican las direcciones de intercambio de electrones. Ref [6].

En el caso del diamante o del grafito varios electrones de valencia son comunes para un átomo y una serie de sus vecinos, por lo que es imposible destacar a un grupo de átomos que pueda considerarse como químicamente saturado. Desde este punto de vista, el cristal de diamante es una enorme molécula homopolar.

Para poder determinar la energía de enlace químico del diamante hay que conocer los valores de los ángulos de valencia (109°) y las distancias entre los átomos pues las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de carbono no son centrales.

El estudio cuantitativo de las fuerzas covalentes de enlace es muy complejo a causa de que en las interacciones de los átomos el movimiento de los electrones sufre variaciones radicales, en comparación con su movimiento en los átomos aislados, las cuales son imposibles de describir partiendo de las representaciones clásicas ordinarias y es necesario recurrir a la mecánica cuántica.

1.4.3 Sólidos metálicos

Los metales y las aleaciones metálicas son sistemas sólidos integrados por átomos unidos por intensas fuerzas que se denominan fuerzas de enlace metálico [2].

Las propiedades más conocidas de estos elementos son las térmicas y eléctricas porque son excelentes conductores de ambas propiedades físicas.

La inmensa mayoría de metales son fácilmente mecanizables pues se pueden trabajar bien y darles forma y aspecto deseado, por ello se dice que poseen propiedades mecánicas y elásticas. El oro tiene tal maleabilidad que puede reducirse a láminas tan delgadas que son transparentes y el cobre puede convertirse en hilos tan finos que se vuelven sumamente flexibles, tal propiedad se conoce como ductibilidad.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones (combinación o mezcla de dos o más metales) son muy superiores a las de los metales puro. Un ejemplo son las extraordinarias aplicaciones de los modernos aceros inoxidables y de las aleaciones ligeras de titanio-aluminio empleadas en la aeronáutica.

A pesar de que existe un número considerable de elementos metálicos sólo tres tipos son representativos de sus estructuras cristalinas: cúbico centrado en el cuerpo (bcc), cúbico compacto (cc) y hexagonal compacto (hc).

1.4.4 Sólidos moleculares

Los sólidos formados por moléculas que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares (de Van der Waals) se denominan sólidos moleculares.

Las fuerzas intermoleculares de Van der Waals son mucho menos intensas que las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un sólido iónico[2].

1.5 Movimiento atómico

Los átomos de un sólido no permanecen estáticos pero tampoco se están desplazando; el movimiento atómico de un sólido es alrededor de un punto de equilibrio en la red cristalina, cada átomo vibra alrededor de cada punto de la red [7].

Los átomos están ubicados en un volumen bien determinado de la red que es único para cada átomo a bajas temperaturas, ningún átomo invade la zona volumétrica que está ocupada por otro. (En Mecánica Cuántica, un átomo puede ser representado por una función de onda, la cual es finita hasta un volumen considerable, en este modelo simple se considera al átomo como un punto matemático). Los átomos están restringidos a permanecer localizados por fuertes fuerzas que actúan en el átomo cuando no está en su punto de la red.

Las fuerzas están provistas por la interacción del átomo con todos los demás átomos que forman la red. Los puntos de la red son posiciones de equilibrio donde el átomo experimenta la mínima fuerza de los demás átomos, éstos son los puntos en los que las fuerzas atractivas y repulsivas se cancelan.

En principio, un átomo dado tiene una energía potencial de interacción con los otros átomos en el sólido. En la práctica, más allá de cierta separación, la energía de interacción se vuelve despreciable y por esta razón sólo los átomos con una distancia considerable de él son incluidos necesariamente en la superposición de todas las interacciones energéticas. Sin embargo, no hay una regla general para decir cuántos de los átomos vecinos deben ser incluidos para lograr una precisión específica. La forma de la ley de fuerza interatómica y el rango de distancia a la que decae, determina el número de átomos circundantes que deben ser incluidos. Cada caso debe ser considerado de acuerdo a sus características.

1.6 Mecánica de los movimientos atómicos

Considerando el enlace entre dos átomos existe una función que representa la energía potencial que generan ambos, debido a las cargas iguales entre las nubes de electrones que rodean a los núcleos existe un potencial repulsivo; mientras, el potencial atractivo está presente entre los electrones y los protones del núcleo, la superposición de ambos potenciales nos dará el potencial efectivo de interacción entre átomos.

Si asumimos que las interacciones pueden ser expresadas por medio de una función $\phi_{ll'}(\mathbf{r})$ donde las etiquetas l y l' son los dos átomos en cuestión y \mathbf{r} es la separación entre éstos, como lo plantea Reissland en su libro titulado *The Physics of Phonons* [7]. Entonces asumimos que $\phi_{ll'}(\mathbf{r}) = \phi_{ll'}(|\mathbf{r}|)$, es decir que la energía de interacción no depende de la orientación de la línea que los une. Las fuerzas que satisfacen esta característica son llamadas fuerzas centrales. Una fuerza no central surge, por ejemplo, entre las interacciones entre moléculas asimétricas o entre grupos de átomos que involucra una configuración asimétrica.

Consideremos el movimiento de un átomo en detalle, éste se mueve en un campo de fuerza debido a los átomos que lo rodean. El campo resultante está dado por el efecto de fuerzas entre los dos cuerpos, el cual tiene la forma de la Figura 1.4.

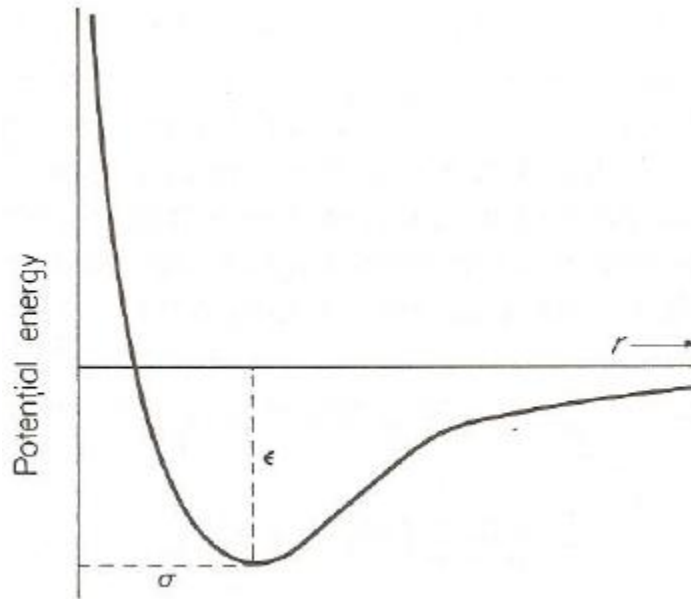


Figura 1. 7 La energía potencial de interacción de dos átomos: el mínimo representa el punto estado de equilibrio donde se presenta el enlace entre la atracción de alto alcance y la repulsión de corto alcance. Ref[6].

Si denotamos los desplazamientos del l -ésimo átomo a partir de su posición de equilibrio que denotaremos como \mathbf{u}^l y el componente α de este como u_α^l (donde α es una variable espacial que en coordenadas cartesianas se puede elegir entre x , y o z), podemos expandir la energía potencial de un átomo en series de potencia de Taylor de u_α^l como:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_l \phi_\alpha^l u_\alpha^l + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l' \\ \alpha,\beta}} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_\alpha^l u_\beta^{l'} + O_{(3)} \quad (1.3)$$

Para poder expandir esta energía es necesario que los desplazamientos sean pequeños y también despreciar el término cúbico y los posteriores de esta aproximación.

Los coeficientes están dados por las siguientes derivadas respectivamente:

$$\phi_\alpha^l = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha^l} \right)_{u_\alpha^l=0} \quad ; \quad \phi_{\alpha\beta}^{ll'} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} \right)_{u_\alpha^l=u_\beta^{l'}=0} \quad (1.4)$$

Φ_0 es la energía potencial del cristal cuando $u_\alpha^l = 0$ para todo l y α , es decir la energía potencial cuando todos los átomos están en sus respectivos puntos de equilibrio.

A continuación se interpretarán los términos de la ecuación 1.3, donde $-\phi_\alpha^l$ es el componente α de la fuerza de un átomo l en su posición de equilibrio cuando $u_\alpha^l = 0$. Ahora considerando un modelo en que los átomos están situados en una red de puntos, se puede decir más de este término. Cada punto de la red es equivalente, por esta razón un observador en un punto cualquiera de la red no puede distinguir la diferencia entre ese punto de la red y otro. Entonces la fuerza que actúa en cada átomo debe ser la misma, y se puede escribir $\phi_\alpha^l = \phi_\alpha^0$, donde la etiqueta cero indica un sitio en particular. Por simetría, hay tantos valores positivos de u_α^l como valores negativos (por ello el promedio de u_α^l es cero), y el primer término de la ecuación 1.4 es cero también. Aún más se puede concluir lo siguiente, dado que la fuerza en cada partícula debe ser cero cuando los desplazamientos son ceros, entonces $\phi_\alpha^l = \phi_\alpha^0 = 0$. Entonces cada término de la suma se anula cuando el cristal está en equilibrio.

La segunda derivada es la fuerza en uno de los átomos debido al desplazamiento de los otros. La periodicidad de la red introduce varias relaciones entre estas constantes de fuerza de segundo orden. La más significativa de éstas es que $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$ depende sólo de las posiciones relativas de los átomos. Al final se tiene una expresión para la energía potencial

de un cristal en términos de sus desplazamientos atómicos desde sus puntos de equilibrio y la fuerza de interacción experimentada por los átomos.

La energía cinética del cristal es la suma de la energía cinética de cada celda unitaria:

$$Energía\ cinética = \sum_{\alpha}^l \frac{1}{2} m^l (\dot{u}_{\alpha}^l)^2 \tag{1.5}$$

Es conveniente utilizar la convención de suma de Einstein donde cada etiqueta repetida en un producto implica una sumatoria de productos de términos, conduciendo al Hamiltoniano completo para nuestro modelo simple:

$$H = \frac{1}{2} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_{\alpha}^l u_{\beta}^{l'} + \frac{1}{2} m^l (\dot{u}_{\alpha}^l)^2 \tag{1.6}$$

En esta forma final del Hamiltoniano el origen del sistema se ha escogido en Φ_0 .

1.7 Modos normales de vibración

Ahora que se ha encontrado el Hamiltoniano se puede resolver las ecuaciones de movimiento de los átomos. Sin embargo, primero es necesario fijar la atención en la forma de la ecuación 1.6. El término de energía cinética es simple; es la suma de la energía asociada con el movimiento de cada partícula. Cada término en la suma involucra sólo un punto en el espacio. A diferencia de la parte de energía potencial que involucra los desplazamientos de dos puntos separados de la red. Esto es, la suma incluye muchos términos cruzados entre diferentes parejas de puntos en el espacio. Esto efectuaría una simplificación sustancial si los términos cruzados pueden ser anulados al fijar un sistema de referencia en el cual sean nulos. Haciendo una transformación de coordenadas a las ecuaciones no acopladas en un proceso estándar, si existe un sistema en el que no haya términos cruzados se llaman coordenadas normales [7].

Se desea encontrar un conjunto de coordenadas que reemplacen los u_{α}^l para ello es necesario que la energía sea expresada en términos de estas coordenadas nuevas sin los términos cruzados que aparecen en la ecuación 1.6. Aplicando el criterio de la simplicidad se escoge el primero para tratar la transformación lineal.

Suponiendo que las coordenadas normales son $y(\mathbf{q}, j)$ (se tiene a la etiqueta u_{α}^l en términos de un vector \mathbf{r}^l y un componente α , entonces se espera que un vector y una etiqueta sean necesarios para especificar varias coordenadas normales) se puede escribir:

$$u_{\alpha}^l = \xi(\mathbf{l}\alpha; \mathbf{q}j)y(\mathbf{q}j) \quad (1.7)$$

Donde ξ son los coeficientes de las transformaciones y la convención de suma de Einstein está involucrada aún en la fuerza. Ahora se debe encontrar el conjunto de coeficientes ξ que cumplan con los requerimientos de la transformación. Para eliminar las parejas de términos cuando la ecuación 1.7 es sustituida en la ecuación 1.6 es necesario imponer ciertas restricciones en la forma de ξ

$$\xi^*(\mathbf{l}\alpha; \mathbf{q}j)\xi(\mathbf{l}'\alpha'; \mathbf{q}j) = K\delta_{l'l'}\delta_{\alpha\alpha'}$$

y

$$\xi^*(\mathbf{l}\alpha; \mathbf{q}j)\xi(\mathbf{l}\alpha; \mathbf{q}'j') = K\delta_{kk'}\delta_{jj'} \quad (1.8)$$

La δ es la usual delta de Kronecker. Esto es fácil de verificar si los coeficientes están definidos para satisfacer las ecuaciones 1.8, la ecuación 1.7 realiza la transformación adecuada de la ecuación 1.6. También se define un momento conjugado a y por la relación

$$\dot{u}_{\alpha}^l = \xi(\mathbf{l}\alpha; \mathbf{q}j)p(\mathbf{q}j) \quad (1.9)$$

Usando las ecuaciones 1.7 y 1.9 para transformar el Hamiltoniano de la ecuación 1.3, se obtiene una expresión para la energía de nuestro sólido sin los complicados términos cruzados de los diferentes puntos en el espacio de la red:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l' \\ \alpha\alpha'}} [mK^2 |p(\mathbf{q}j)|^2 + |y(\mathbf{q}j)|^2 \omega^2(\mathbf{q}j)] \quad (1.10)$$

Donde se ha introducido el término

$$\omega^2(\mathbf{q}j) = \sum_{\substack{l,l' \\ \alpha,\alpha'}} \Phi_{\alpha\alpha'}^{ll'} \xi^*(\mathbf{l}\alpha; \mathbf{q}j) \xi(\mathbf{l}'\alpha'; \mathbf{q}'j) \delta_{k'-k} \quad (1.11)$$

Si se define $K^2 = m^{-1}$ esto se transforma en

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l' \\ \alpha,\alpha'}} [|p(\mathbf{q}j)|^2 + \omega^2(\mathbf{q}j)|y(\mathbf{q}j)|^2] \quad (1.12)$$

Donde las $\omega(\mathbf{q}j)$ son cantidades que están determinadas por los detalles de las interacciones atómicas. Se puede llegar a este resultado fácilmente notando que u_α^l y \dot{u}_α^l son cantidades reales, entonces $u_\alpha^l u_\alpha^l \equiv (u_\alpha^l)^* u_\alpha^l$ y similarmente para \dot{u}_α^l . Las coordenadas normales y de momento $y(\mathbf{q}j)$ y $p(\mathbf{q}j)$ son complejos.

El significado físico de $\omega(\mathbf{q}j)$ será aclarado en pocas palabras; la diferencia entre la ecuación 1.6 y la ecuación 1.12 es que la suma se realiza sobre un argumento evaluado en un solo punto en el espacio. Se visualiza como la energía total para cualquier conjunto de identidades no interactuantes. El argumento de la expresión de la suma es un fonón. La expresión total es la suma de la energías fonónicas, cada una caracterizada por un vector de onda \mathbf{q} y j . Por esto se ve que en nuestro primer encuentro con el término fonón se muestra que es necesario para la localización de la energía en un punto definido por \mathbf{q} y j .

La relación entre $\omega(\mathbf{q}j)$ y $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$ puede establecerse usando las ecuaciones de movimiento de Lagrange:

$$\frac{\partial L}{\partial y_i} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}_i} \right) \quad (1.13)$$

Donde el Lagrangiano está definido como la diferencia entre la energía cinética menos la potencial. Así obtenemos que

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_\alpha^l} &= m\dot{u}_\alpha^l \\ \frac{\partial L}{\partial u_\alpha^l} &= -\phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_\beta^{l'} \\ m\ddot{u}_\alpha^l &= -\phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_\beta^{l'}\end{aligned}\tag{1.14}$$

Si se asume que una onda plana puede viajar a través de la red, resultará una diferencia entre los desplazamientos de sus átomos vecinos por un factor de fase el que depende del vector de onda \mathbf{q} :

$$u_\alpha^l = u_\alpha^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l)}\tag{1.15}$$

Donde u_α^0 es una amplitud. La sustitución de la ecuación 1.15 en las ecuaciones de movimiento dadas por las expresiones 1.14 queda de la siguiente manera:

$$-m\omega^2 u_\alpha^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l)} = -\phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_\beta^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l)}$$

O bien

$$\begin{aligned}\omega^2 u_\alpha^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l)} &= \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^l)} u_\beta^0 \\ &= \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^l e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l} u_\beta^0\end{aligned}\tag{1.16}$$

La ecuación 1.16 es una ecuación de eigenvalores que puede ser usada para evaluar la energía de las ondas en el cristal correspondiente a un vector dado \mathbf{q} . Los coeficientes u_β^0 son llamados “matriz dinámica” y es escrita convencionalmente como:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^l e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l}\tag{1.17}$$

Inicialmente la dinámica del modelo de Reissland fue descrito por un conjunto infinito de ecuaciones acopladas pero ésta ha sido reducida a un conjunto independiente de ecuaciones solubles simultáneamente. Si consideramos a N átomos de una red infinita, el problema se reduce a resolver el problema de la solución de N conjuntos de ecuaciones de tres soluciones simultáneas.

Cada uno de estos conjuntos puede ser resuelto al encontrar la frecuencia del modo normal correspondiente al valor dado del vector de onda \mathbf{q} .

$$\omega^2 u_\alpha^0 = D_{\alpha\beta} u_\beta^0 \quad (1.18)$$

Los movimientos complejos de los átomos han sido resueltos utilizando la caracterización de modos armónicos por un vector de onda \mathbf{q} para el cual hay tres eigenvalores ω^2 . La etiqueta j indica cada una de estas tres frecuencias y se escriben como $\omega(\mathbf{q}j)$. El Hamiltoniano es la suma de energías de estos modos, y lo que ahora conocemos como fonón es a la energía de cada modo normal de vibración del cristal.

1.8 Osciladores

Cada átomo o bien celda unitaria está vibrando alrededor de un punto de la red bajo las restricciones impuestas en la Sección 1.7, las cuales tratan a los desplazamientos atómicos como osciladores armónicos. Considerando la mecánica de un oscilador se encuentra el siguiente Hamiltoniano [7] para un oscilador unidimensional:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (1.19)$$

Con este Hamiltoniano se puede resolver la ecuación de Schrödinger

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.20)$$

que al transformarse en una ecuación diferencial estándar se le llama la ecuación de Hermite. Los requerimientos físicos permiten que los niveles de energía del oscilador sólo tengan valores discretos, esto es conocido como la primera cuantización o energía de partícula.

CAPÍTULO 1 | Estado Sólido

El mismo resultado se obtiene de manera análoga utilizando el método de Heisenberg y se muestra que las energías permitidas difieren por múltiplos enteros del valor de $\hbar\omega$ y el nivel más bajo tiene una energía correspondiente a la mitad de $\hbar\omega$.

Se puede encontrar la forma de dichos paquetes de energía

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \tag{1.21}$$

y las soluciones de la ecuación de Schrödinger, dadas por los polinomios de Hermite:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} (n! 2^n)^{-1/2} H_n \left[x \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{-1/2} \right] e^{-\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)x^2} \tag{1.22}$$

De la ecuación 1.21 se observa que los niveles de energía de un oscilador armónico están distribuidos en un espacio discreto donde la separación entre ellos es constante, es decir, están igualmente espaciados entre ellos y el oscilador sólo podrá acceder a niveles superiores en unidades de $\hbar\omega$.

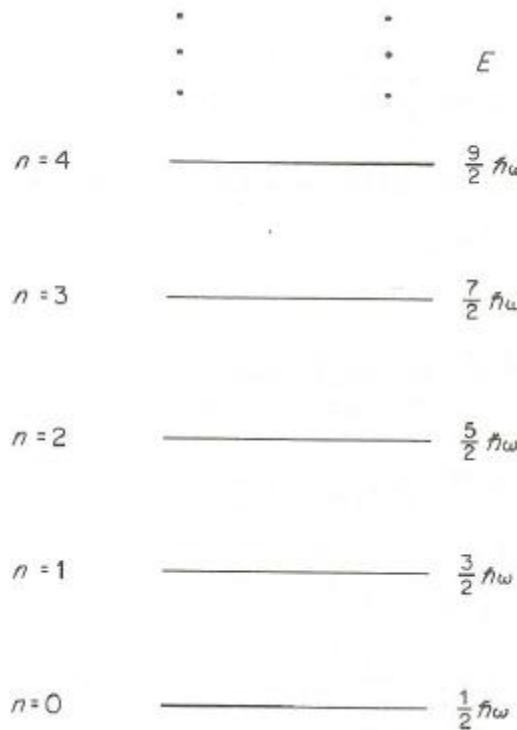


Figura 1. 8. Niveles de energía de un oscilador armónico, del lado izquierdo se muestran los números cuánticos mientras que del derecho se muestra la energía. Ref. [7]

Es importante recordar que sólo se ha discutido el caso para un oscilador simple unidimensional. Las energías del oscilador cuántico corresponden a las energías clásicas de un oscilador.

1.9 Constantes de fuerza entre los átomos

La distancia entre los núcleos de los átomos enlazados varía periódicamente con el tiempo es decir los enlaces químicos están vibrando. En mecánica clásica, el análogo físico de una molécula diatómica consiste en dos masas puntuales unidas por un muelle elástico. La vibración de este sistema físico depende de la magnitud de las dos masas y de las propiedades del muelle [2].

Un muelle perfectamente elástico se caracteriza por su constante de recuperación k . Si se aplica al muelle una fuerza de tracción éste aumenta su longitud, por el contrario, si se aplica la misma fuerza de compresión, éste disminuye su longitud la misma cantidad. La relación entre las fuerzas aplicadas al muelle y las variaciones de longitud vienen expresadas por la ley de Hooke.

La constante de fuerza indica cuán “fuerte” es el muelle en cuestión. Un muelle con un valor grande de k cuesta mucho deformar, por el contrario, un muelle con una constante de recuperación pequeña es muy deformable.

Una molécula diatómica vibra de una manera análoga al sistema físico anteriormente mencionado. Mediante técnicas experimentales, tales como la espectroscopia infrarroja y Raman puede determinarse la frecuencia de su movimiento de vibración y puede asignarse una constante de fuerza al enlace que es característico del mismo.

En las moléculas poliatómicas el problema es más complejo. Los diferentes enlaces entre los átomos de una molécula de este tipo no vibran independientes unos de otros, sino que lo hacen acoplados; así la molécula vibra en formas características denominadas modos normales de vibración vistos en la sección 1.7.

1.10 Sólido

En el diagrama de la Figura 1.9 [7] se presentan distintas cadenas unidimensionales de átomos que pueden constituir un sólido.

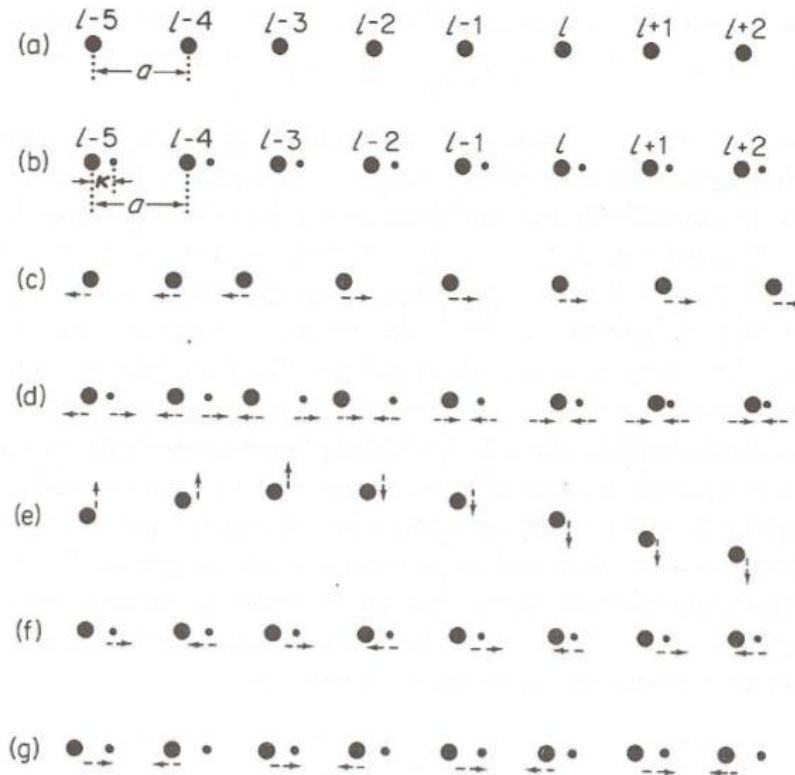


Figura 1. 9. Red unidimensional: (a) un átomo por celda unitaria, átomos en sus posiciones de equilibrio; (b) dos átomos por celda unitaria, átomos en sus posiciones de equilibrio; (c) un átomo por celda unitaria, átomos desplazados viajando en su propia onda –los desplazamientos están relativamente exagerados con respecto al espaciado atómico para notar fácilmente la diferencia de fase, δ es la diferencia de fase entre los átomos vecinos, en este caso casi $\frac{\pi}{5}$ radianes; (d) dos átomos por celda unitaria, vibraciones internas de la celda unitaria con $\delta \approx \pi/5$; (e) un átomo por celda unitaria, vibraciones transversales con $\delta \approx \pi/5$; (f) dos átomos por celda unitaria, modo óptico con $\delta \approx \pi$; (g) dos átomos por celda unitaria, modo acústico con $\delta \approx \pi$. Ref. [7].

El modelo más simple es un conjunto de átomos igualmente espaciados como se muestra en la Figura 1.9 (a) en este caso se considera un solo átomo por celda unitaria. El segundo caso muestra dos átomos por celda unitaria y la pareja de átomos está junta pero separada de la siguiente pareja como se muestra en la Figura 1.9 (b). En principio podemos tener tres, cuatro o más átomos por celda unitaria y está determinada por los tipos de átomos presentes en el cristal.

La solución para la onda en la cadena de la Figura 1.9 (a) deberá estar formada por los desplazamiento con diferencia de fase δ , la cual es la misma para todos los átomos adyacentes como se representa en la Figura 1.9 (c). Para un átomo por celda unitaria se

tiene sólo un grado de libertad si se asume que los átomos sólo pueden moverse en una dimensión, sin embargo, si la cadena se mueve en tres dimensiones se podrían considerar los tres grados de libertad.

Considerando las cadenas del tipo de la Figura 1.9 (b) donde hay parejas de átomos en la celda unitaria moviéndose con respecto a los puntos de equilibrio de la red, el par de átomos puede vibrar, para ondas largas, de tal manera que el centro de masa de la celda unitaria no se desplaza. Esas vibraciones internas de la celda unitaria también tienen relaciones de fases con sus celdas vecinas como se muestra en la Figura 1.9 (d), y una onda puede propagarse por este modo normal de vibración. La red con un solo átomo con el mismo espaciado entre átomos por celda unitaria no tiene este grado de libertad. La distinción entre estos dos modos normales de vibración es más clara para valores pequeños de q . Los modos que involucran un desplazamiento del centro de masa de la celda unitaria se llaman acústicos; los modos que involucran sólo un grado interno de libertad se llaman ópticos. Si hay dos o más átomos en la celda unitaria o si hay dos o más constantes de fuerza en una celda unitaria habrá distintos modos internos vibracionales y entonces habrá más modos ópticos pero sólo un modo acústico. Si los dos átomos tienen la misma cantidad pero carga opuesta, el modo óptico produce un conjunto de osciladores de dipolos eléctricos la cual se puede acoplar a una onda electromagnética.

Si nos acercamos a las longitudes de onda más cortas los modos normales se muestran en las Figuras 1.9 (f) y (g). Las masas más pesadas representadas en la Figura 1.9 (f) estarían prácticamente estacionarias si los espaciados de equilibrio fueran todos iguales, mientras que las masas más ligeras oscilan 180° fuera de fase con los vecinos de los otros átomos ligeros, formando un modo óptico. Las masas más pesadas representadas en la Figura 1.7 (g) oscilan mientras las más ligeras permanecen casi estacionarias esto forma un modo acústico, cuando los desplazamientos son iguales de acuerdo con L. Brillouin[8].

En nuestro modelo se considera una cadena unidimensional con átomos de un solo tipo de germanio, distribuidos en parejas de la misma manera que la Figura 1.9 (b), representando la dirección (1,1,1) del cristal con estructura de diamante.

En la Figura 1.9 (e) se muestra un modo transversal como los que trataremos en nuestro estudio por ser el modo que interactúa con campos electromagnéticos en el caso en que se añada una impureza.

CAPÍTULO 2



RELACIÓN DE DISPERSIÓN DEL GERMANIO

*Algunos están dispuestos a
cualquier cosa, menos a vivir aquí
y ahora.*

John Lennon

2.1 Germanio

El germanio es un elemento peculiar desde sus orígenes, fue predicho por J. A. R. Newlands [9] en 1864 y Mendeleev en 1871 especificó las propiedades que debería tener este elemento al cual llamo “ekasilicio”, por tener ciertas semejanzas al silicio, sin embargo, fue hasta 1886 que recibió el nombre de germanio gracias a la nacionalidad alemana de su descubridor, C. A. Winkler.

Entre sus especificaciones básicas se define como un metaloide que forma cristales quebradizos de color gris claro y tiene la estructura cristalina del diamante. El germanio es un elemento no tóxico y si bien no es uno de los elementos más abundantes del planeta tampoco es un elemento raro. La resistividad eléctrica del germanio es similar a la del silicio a temperaturas ambientes pero su banda prohibida es ligeramente más pequeña, tiene un intervalo aproximadamente de 0.7eV.

Una de sus principales características [10] es que es un semiconductor por la que su conductibilidad eléctrica no es tan alta como la de los metales; sin embargo, tiene algunas características eléctricas únicas que lo hacen especialmente útil, por ejemplo, es extremadamente sensible a la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas, se le conoce como un semiconductor extrínseco debido a que sus propiedades eléctricas están determinadas por átomos de impurezas, a diferencia de un conductor intrínseco en el cual su comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro.

El germanio es uno de los semiconductores elementales, se encuentra en el grupo IV A de la tabla periódica y tiene un enlace covalente.

En la actualidad [11] este elemento es de primordial importancia en la elaboración de dispositivos opto-electrónicos, principalmente utilizados en la fabricación de detectores de radiación gamma y de sustratos para bases III-V, también se ocupa para elaborar cámaras de visión térmica, en la fabricación de lentes y ventanas para infrarrojo (IR). Es un material utilizado en la elaboración de productos electrónicos como computadoras y teléfonos celulares.

El germanio presenta ciertas ventajas y similitudes en la industria ante elementos como el arsenuro de galio y el silicio entre las que destacan las siguientes:

- El germanio y el arsenuro de galio muestran una ligera diferencia en la red, es por ello que el germanio cumple con uno de los principales criterios para ser considerado como un sustrato del crecimiento epitaxial III-V tal como lo es el arsenuro de galio.

- Los sustratos de germanio ofrecen ciertas ventajas sobre los sustratos de arsenuro de galio, entre las cuales destacan su alta perfección cristalográfica, una alta resistencia mecánica y que el germanio es reciclable. Estos factores han permitido un amplio uso del germanio en forma de laminillas delgadas conocidas como wafers, en sustratos para celdas solares GaAs/Ge y para satélites de telecomunicaciones. Estas cualidades hacen del germanio un competidor promisorio para sustituir al arsenuro de galio en diferentes dispositivos de celdas solares. La sustitución del arsenuro de galio por germanio se ve reflejada en la fabricación de distintos dispositivos tales como sensores magnetorresistivos, transistores con alta movilidad electrónica, LEDs (light-emitting diodes) y diodos láser.
- La alta movilidad de cargas en germanio (dos veces mayor a la del silicio para electrones y cuatro veces mayor para huecos) hacen de este material un sustituto ideal como material canal para la formación de circuitos de alta velocidad que pueden proveer ventajas eléctricas.
- El alto coeficiente de absorción comparado con el silicio en el rango espectral de 800 – 1550 *nm*, combinado con su alta movilidad de portadores de carga hacen al material un sustituto viable en la integración de detectores ópticos y moduladores en circuitos CMOS (Complementary-metal-oxide-semiconductor) para interconexiones ópticas. También para esta aplicación el germanio puede cubrir la integración de los dispositivos ópticos III-V basados electrónicamente en silicio debido a la alta calidad epitaxial del arsenuro de galio que puede crecer directamente sobre el germanio.

Las notables ventajas ópticas y electrónicas del germanio ante elementos como el silicio y el arsenuro de galio motivan el estudio de su estructura microscópica debida a los enlaces químicos que dan forma a su red cristalina. Es por ello que en este trabajo se presentará el cambio de las propiedades fonónicas y ópticas de la red de germanio dopado con hidrógeno intersticial.

La técnica espectroscópica de dispersión de neutrones lentos permite desarrollar el análisis riguroso de las características fonónicas de la red limpia.

2.2 La estructura de diamante y los Índices de Miller

El estudio del arreglo cristalino de los átomos en los semiconductores permite entender las propiedades térmicas, ópticas y electrónicas de distintos materiales. La inserción de impurezas en cristales limpios permite cambiar las propiedades macroscópicas de dichos materiales, como es el caso conocido del silicio dopado con fósforo sustitucional para aumentar el número de electrones libres y formar un semiconductor tipo n.

El germanio es un elemento que tiene una estructura cristalina de diamante, es una red que se forma a partir de una celda cúbica centrada en las caras colocada en el origen y otra desplazada hacia el punto $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Cada átomo tiene cuatro primeros vecinos, hay ocho átomos en una celda unitaria, su enlace es covalente y el parámetros de red es de 5.65 Å.

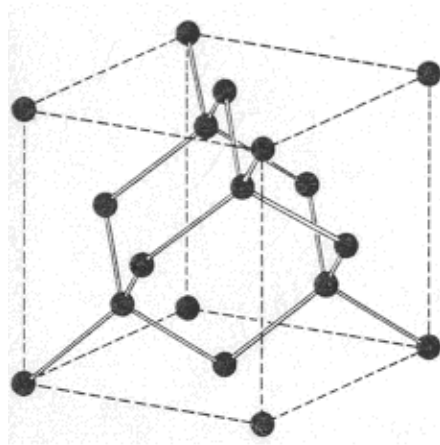


Figura 2. 1. Estructura de diamante.

Al elegir una dirección preferencial en un cristal tridimensional es posible determinar un sistema más simple que consta de una cadena lineal de átomos, para definir esta dirección se suelen utilizar los índices de Miller [12] que siguen esta notación:

- Los índices (hkl) pueden denotar un solo plano o un conjunto de planos paralelos.
- Los índices de dirección en un cristal son expresados como el conjunto de enteros mínimos los cuales están en proporción con los componentes de un vector en la dirección deseada referida a los ejes. Los enteros son escritos entre paréntesis cuadrados $[hkl]$.
- El conjunto completo de direcciones cristalográficamente equivalentes de las cuales $[hkl]$ es un elemento, se expresa cerrando los índices de dirección en la siguiente forma: $\langle hkl \rangle$.

2.3 Fonón

Los átomos que forman la red unidimensional están vibrando respecto a un punto de equilibrio lo que origina la cuantización de las vibraciones de la red o un fonón [12]. El fonón es la cuantización de la energía producida por la vibración de la red o de la onda elástica asociada al movimiento colectivo de los átomos.

El fonón cumple con la mayoría de propiedades del fotón, incluida la dualidad onda-partícula. Las ondas sonoras en cristales están formadas de fonones. Las vibraciones térmicas en los cristales son fonones excitados térmicamente de manera análoga a los fotones en una cavidad de radiación electromagnética de cuerpo negro.

La principal evidencia experimental de la cuantización de la energía de una onda elástica se encuentra en la observación de que la contribución de la red a la capacidad calorífica de sólidos siempre se aproxima a cero cuando la temperatura se aproxima a cero, esto sólo se explica si las vibraciones de la red están cuantizadas.

Los rayos X y los neutrones son dispersados inelásticamente por cristales con cambios de energía y momento correspondientes a la creación o absorción de uno o más fonones enteros. Por las medidas del retraso de la dispersión de rayos X o neutrones se determinan las propiedades de los fonones individuales, que conducen a la relación de dispersión de la frecuencia como función del vector de onda.

2.4 Dispersión inelástica de neutrones por fonones

El hecho de que las partículas tengan propiedades de onda significa que podemos usar haces de partículas para estudiar el comportamiento microscópico de la materia. Uno de los ejemplos más comunes es el caso de difracción de neutrones lentos pero también podemos dispersar haces de neutrones [12].

Cuando un neutrón llega a la red cristalina interactúa principalmente con los núcleos de los átomos y la cinemática de la dispersión del haz de neutrones por la red cristalina está descrita por la relación de conservación general de vector de onda:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}' + \mathbf{G} \pm \mathbf{Q} \tag{2.1}$$

y por los requerimientos de la conservación de la energía, donde \mathbf{Q} es el vector de onda del fonón creado (+) o absorbido (−) en el proceso y \mathbf{G} es cualquier vector de la red recíproca.

La energía cinética del neutrón incidentes es $\frac{p^2}{2M}$ donde M es la masa del neutrón. El momento \mathbf{p} está dado por $\hbar\mathbf{q}$ donde \mathbf{q} es el vector de onda del neutrón. Entonces $\frac{\hbar^2q^2}{2M}$ es la energía cinética del neutrón incidente. Si \mathbf{q}' es el vector de onda del neutrón dispersado, la energía del neutrón dispersado es $\frac{\hbar^2q'^2}{2M}$. El principio de conservación de la energía nos dice que

$$\frac{\hbar^2q^2}{2M} = \frac{\hbar^2q'^2}{2M} \pm \hbar\omega_K \quad (2.2)$$

Donde $\hbar\omega_K$ es la energía del fonón creado (+) o absorbido (−) en el proceso.

Para determinar la relación de dispersión usando las ecuaciones 2.1 y 2.2 es necesario en el experimento encontrar la energía ganada o perdida de la dispersión de neutrones como función de la dirección de dispersión $\mathbf{q} - \mathbf{q}'$.

Bajo condiciones favorables la dispersión de neutrones es un método ideal para la determinación de espectro de fonones. El método no es aplicable cuando la absorción de la energía de los neutrones por los núcleos del cristal es alta.

Los neutrones [13] tienen características privilegiadas para ser dispersados:

1. La masa del neutrón ($1.675 \times 10^{-27}kg$) es del mismo orden que la masa de los núcleos por lo que los neutrones pueden ser dispersados elásticamente (sin cambios de energía) o inelásticamente (con cambios de energía) del núcleo.
2. La longitud de onda de un haz de neutrones es típicamente del rango de 1-5 Å. Esto significa que el haz de neutrones tiene una buena resolución del vector de onda para estudiar efectos a los niveles de escala de la celda unitaria comparables con la longitud de onda de rayos X (en el rango de 1-2 Å).
3. Los neutrones térmicos deberán tener energías de hasta los 100 meV las que son similares a energías fonónicas. Por ejemplo, un haz de neutrones de energía de 20.68 meV tendrá una longitud de onda de 2 Å y una frecuencia fonónica correspondiente de 5 THz. Esta energía corresponde a la temperatura de 240 K. El hecho de que la longitud de onda y la energía del neutrón sean tan cercanas a los valores típicos para los fonones son consecuencia del tamaño de su masa.

4. La carga electrostática del neutrón es cero, lo que significa que el neutrón no interactúa con los electrones del material por fuerzas electrostáticas. Entonces para materiales que no tengan ningún orden magnético los neutrones no son dispersados coherentemente por los electrones.
5. Los neutrones interactúan con el núcleo atómico por medio de la fuerza nuclear fuerte. Esto es una interacción de corto alcance con una longitud del orden de $10^{-15}m$. La distancia es mucho menor que las distancias interatómicas típicas y la longitud de onda de los neutrones térmicos, por lo que los núcleos efectivamente se comportan como partículas puntuales para la dispersión de estos neutrones. Esto significa que no hay variación de la amplitud dispersada con respecto al ángulo de dispersión.
6. El neutrón tiene un momento magnético que sólo depende de la estructura del cuark del neutrón. Entonces el neutrón es capaz de interactuar con los momentos magnéticos de los átomos dentro de un cristal (que provienen de la estructura electrónica).
7. Debido a que las interacciones son sólo con el núcleo para la mayoría de los materiales hay una muy baja absorción del haz de neutrones. Esto es, que es fácil controlar los alrededores de la muestra (presión o temperatura) dado que los neutrones pueden pasar a través de las paredes de la cámara muestra. Esto también significa que los neutrones serán dispersados del bulto del material a diferencia del caso de los rayos X que son fuertemente absorbidos por la mayoría de los materiales y para cristales mayores de 1 mm^3 son dispersados principalmente de la superficie.

Estas propiedades hacen de los neutrones una prueba ideal para describir las vibraciones de red, de hecho la dispersión de neutrones es la única técnica capaz de medir las curvas de dispersión de fonones a través de la zona completa de Brillouin.

2.5 Relación de dispersión. Cálculo heurístico.

La relación de dispersión da la frecuencia de vibración colectiva de átomos en función del número de onda, q . Se determina a partir de las ecuaciones de movimiento de los átomos y ahora se presentará su obtención en forma analítica proponiendo una solución heurística.

La ecuación de movimiento para cada átomo de un semiconductor cuya base tenga estructura del diamante se obtiene a partir del análisis de fuerzas entre sus primeros vecinos en la red como se muestra en la Figura 2.2. En dicho cristal tenemos dos constantes de fuerzas distintas entre dos átomos adyacentes cuando tomamos la dirección preferencial [111].

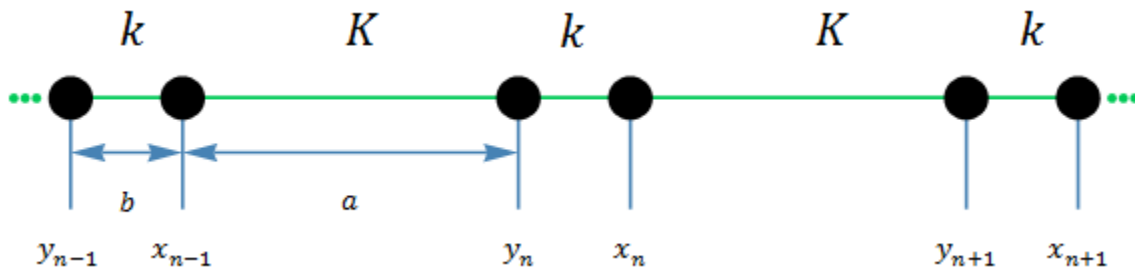


Figura 2. 2. Modelo de red unidimensional monoatómica. Posición de átomos en un cristal limpio de germanio en la dirección [111].

Las posiciones de los átomos o coordenadas están denotadas de la siguiente manera:

$$x_{n-1} = n(a + b) - a$$

$$y_n = n(a + b)$$

$$x_n = n(a + b) + b$$

$$y_{n+1} = (n + 1)(a + b)$$

(2.3)

donde a denota el parámetro de red entre átomos lejanos cuya constante de fuerza es K y b el parámetro de red entre átomos cercanos cuya constante de resorte es k .

Analizando las interacciones de cada átomo con sus vecinos más próximos y utilizando la aproximación armónica alrededor del punto de equilibrio en la aproximación de Born

Openheimer (en este caso se consideran los electrones fijos a los núcleos y vibran junto con los núcleos alrededor de sus puntos de equilibrio), es posible determinar las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 Y_n}{dt^2} &= k(\chi_n - Y_n) - K(Y_n - \chi_{n-1}) \\
 m \frac{d^2 \chi_n}{dt^2} &= K(Y_{n+1} - \chi_n) - k(\chi_n - Y_n)
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

donde es importante notar que las fuerzas en ambas ecuaciones son proporcionales a los desplazamientos de los átomos vecinos, los símbolos Y_n y χ_n representan los cambios de elongación entre los átomos y son las soluciones de las ecuaciones diferenciales de movimiento, mientras que los símbolos y_n y x_n representan las coordenadas en los puntos de equilibrio de la oscilación de cada átomo.

Se proponen dos soluciones heurísticas que en forma general son:

$$\begin{aligned}
 Y_j &= A e^{i(\omega t - q y_j)} \\
 \chi_j &= B e^{i(\omega t - q x_j)}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

y aplicándolas a nuestra red se escriben como:

$$\begin{aligned}
 Y_n &= A e^{i\{\omega t - q[n(a+b)]\}} \\
 Y_{n+1} &= A e^{i\{\omega t - q[(n+1)(a+b)]\}} = Y_n e^{-iq(a+b)} \\
 \chi_n &= B e^{i\{\omega t - q[n(a+b)+b]\}} \\
 \chi_{n-1} &= B e^{i\{\omega t - q[n(a+b)-a]\}} = \chi_n e^{iq(a+b)}
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

Es posible obtener un sistema algebraico de dos incógnitas al introducir las soluciones heurísticas en las ecuaciones de movimiento:

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

dividiendo las ecuaciones anteriores obtenemos

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

o bien

$$(k + K - m\omega^2)^2 = [k^2 + K^2 + kK(e^{-iq(a+b)} + e^{iq(a+b)})]$$

Desarrollando el término elevado al cuadrado, cancelando algunos términos comunes y despejando el lado derecho de la ecuación obtenemos:

$$m^2\omega^4 - 2m\omega^2(k + K) - kK(e^{-iq(a+b)} + e^{iq(a+b)}) + 2kK = 0$$

Utilizando la definición de coseno según la fórmula de Euler, la expresión anterior se reduce de la siguiente manera:

$$m^2\omega^4 - 2m\omega^2(k + K) + 2kK[1 - \cos q(a + b)] = 0$$

Para resolver esta ecuación en términos de la frecuencia es necesario dividir entre la masa al cuadrado y para simplificar aún más la expresión utilizamos la relación entre el seno del ángulo medio y el coseno:

$$\omega^4 - \frac{2\omega^2}{m} (k + K) + \frac{4kK}{m^2} \text{sen}^2 \left[\frac{q(a + b)}{2} \right] = 0$$

(2.7)

Las raíces de esta ecuación conducen a la relación de dispersión:

$$\omega_{(q)}^2 = \frac{(k + K)}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(k + K)^2 - 4kK \text{sen}^2 \left[\frac{q(a + b)}{2} \right]}$$

(2.8)

La relación de dispersión da las frecuencias en dos ramas: el signo positivo origina la rama óptica y el signo negativo la rama acústica. En ella se muestra una periodicidad de la frecuencia angular como función del número de onda o de $(a + b)$ y cuando se grafica a través de varias zonas se llama esquema de zona extendida. Existe la posibilidad de reducir los valores de q o de $(a + b)$ dentro de un intervalo fundamental, lo cual nos conduce a una zona reducida llamada primera zona de Brillouin como se muestra en la Figura 2.3.

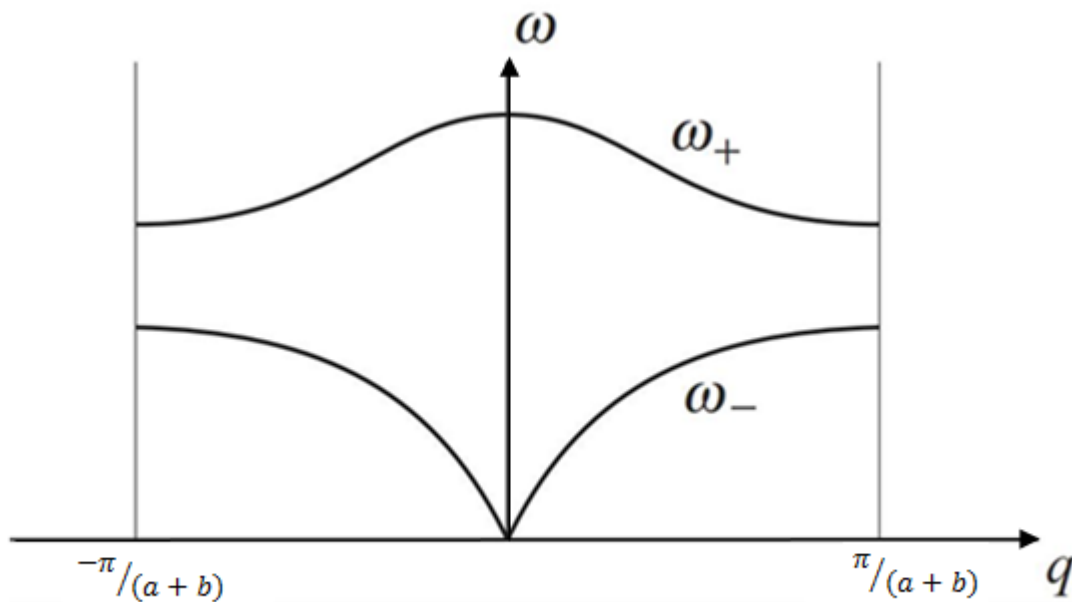


Figura 2. 3. Relación de dispersión de una red monoatómica con dos constantes de interacción en la primera zona de Brillouin.

2.6 Modos transversales y longitudinales

El vector de onda del fonón \mathbf{q} pertenece [14] a la primera zona de Brillouin. Cada modo tiene su propio conjunto de vectores de polarización que determinan la dirección en la cual los átomos se mueven. En muchas ocasiones estos vectores pueden ser paralelos a \mathbf{q} , en cuyo caso se trata de un modo longitudinal y en otras ocasiones ellos son perpendiculares a \mathbf{q} y se denominan modos transversales. Entonces se puede hablar sobre fonones LA (longitudinales-acústicos), TA (transversales-acústicos), LO (longitudinales-ópticos) y TO (transversales-ópticos) en diferentes direcciones. En general

las ondas en la red son puramente transversales o longitudinales sólo en ciertas direcciones de alta simetría, por ejemplo, en cristales cúbicos tal como el diamante en direcciones [100], [110] y [111].

2.7 Obtención experimental de la Relación de dispersión

Así como se mencionó en la Sección 2.4 el estudio de las vibraciones en el germanio cristalino puro se hace por medio de dispersión inelástica de neutrones puesto que es una técnica en que los neutrones son usados para obtener la frecuencia de los movimientos oscilatorios de los átomos y moléculas en sólidos.

Usando espectroscopia de dispersión de neutrones lentos se hallaron las frecuencias de las relaciones de dispersión en germanio puro para diferentes direcciones de simetría en la primera zona de Brillouin y fueron reportadas por primera vez por B. N. Brockhouse y K. Iyengar [15], después por G. Nilsson y G. Nelin [16] y posteriormente estudiados por P. Molinas Mata y M. Cardona [17].

En el trabajo de B.N. Brockhouse y K. Iyengar [15] se obtuvieron las frecuencias como función del número de onda de las vibraciones de la red en germanio en varias direcciones de simetría por medio de las distribuciones de energía de los neutrones dispersados. En estudios posteriores realizados por G. Nilsson y G. Nelin [16] las relaciones de dispersión de los fonones en germanio fueron medidas a 80 K para todas las direcciones principales de simetría en la frontera de la primera zona de Brillouin, las medidas fueron realizadas por dispersión inelástica de neutrones usando un espectrómetro de cristal triaxial.

Las relaciones de dispersión pueden obtenerse de dos formas: experimental y teóricamente. Distintas técnicas han sido desarrolladas como la dispersión de neutrones lentos o espectroscopía Raman mientras que teóricamente se han calculado las energías en la estructura de bandas por muy variados métodos.

Uno de los cálculos teóricos de la obtención de la relación de dispersión en germanio más reciente fue realizado por P. Molinàs Mata y M. Cardona [17] en 1991, quienes graficaron dichas relaciones en germanio y silicio a través de la dirección [100] y [111] utilizando el modelo de las fuerzas constantes planar, dicho modelo se desarrolla tomando en cuenta las interacciones electrónicas y los grados de libertad iónicos. Dicho modelo describe exitosamente las relaciones de dispersión de cristales limpios como el germanio, silicio y arsenuro de galio, también es útil para describir diferentes tipos de superredes siguiendo las direcciones de alta simetría en el espacio del número de onda, q .

El trabajo de P. Molinàs Mata *et. al.* [17] incluye los grados de libertad electrónicos para graficar las relaciones de dispersión fonónicas basados en los modelos de capa y apantallamiento de carga electrónica en el átomo. Incluir en el modelo los grados de libertad electrónicos como la interacción de las constantes de fuerza entre electrón-electrón y electrón-ión mejora notablemente la gráfica de la relación de dispersión.

Las relaciones de dispersión se muestran en la Figura 2.4 donde se observan las dos maneras de oscilar de los átomos, las líneas punteadas corresponden a las ondas transversales y las líneas continuas a las ondas longitudinales. Sin embargo, recordemos que la luz es una onda transversal y por este motivo en nuestro trabajo sólo utilizaremos tres frecuencias de las orillas de las bandas en la dirección [111]: la frecuencia transversal acústica en el punto L (L_3), la frecuencia transversal óptica en el punto L (L_3') y la frecuencia transversal óptica en el punto Γ . Los puntos L y Γ delimitan la primera zona de Brillouin y se obtienen cuando el valor del número de onda, q , es nulo para el punto Γ y cuando es $\frac{\pi}{a+b}$ para el punto L.

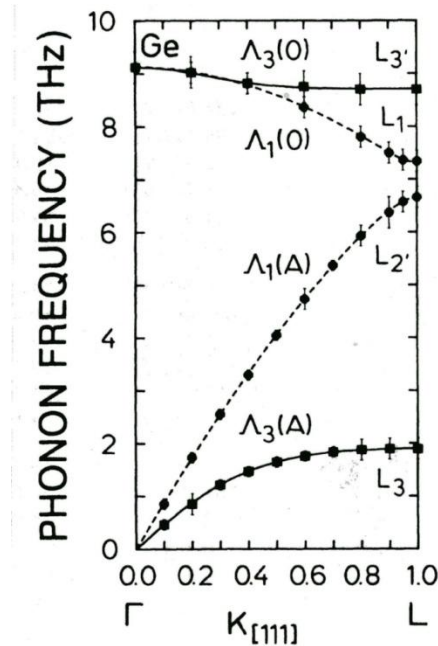


Figura 2. 4. Relaciones de dispersión de los fonones del germanio, $\nu(q)$, para los modos longitudinales y transversales a lo largo de la dirección [111] determinados para los ajustes de datos experimentales casi idénticos al modelo de constante de fuerza iónico planar. Las líneas punteadas corresponden a los modos longitudinales y las sólidas a los transversales. Referencia [17] P. Molinàs Mata *et. al.*

2.8 Ajuste experimental de frecuencias en la red de germanio limpio

La relación de dispersión para una cadena lineal monoatómica con dos constantes de fuerzas distintas expresa a la frecuencia como función del número de onda, es decir, $\omega(q)$, ecuación (2.8). Al graficar esta función en la primera zona de Brillouin resultan dos ramas, la acústica y la óptica cuyos valores experimentales en las orillas permiten determinar el valor de dichas constantes de fuerza entre los átomos del germanio.

En la ecuación (2.8) el punto Γ representa la máxima frecuencia de la rama óptica, mientras que en el punto L se representa la máxima frecuencia de la rama acústica y la mínima frecuencia de la rama óptica. Utilizando los valores experimentales en esos puntos reportados por G. Nilsson y G. Nelin [16], P. Molinàs Mata y M. Cardona [17], obtenemos los valores de las dos constantes de fuerzas de la red de germanio limpio.

Asignando un valor nulo al número de onda en la ecuación (2.8) encontramos la expresión de la frecuencia transversal óptica en el punto Γ , la cual corresponde al máximo de frecuencias en la Figura 2.3.

$$\omega_{TO\Gamma} = \sqrt{\frac{2(k+K)}{m}} \quad (2.9)$$

Cuando el vector de onda toma un valor de $\pi/(a+b)$ la frecuencia de la ecuación (2.8) adquiere dos valores, la raíz positiva corresponde a la mínima frecuencia de la rama óptica en el punto L;

$$\omega_{TOL} = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad (2.10)$$

y la negativa corresponde a la máxima frecuencia de la rama acústica en el punto L;

$$\omega_{TAL} = \sqrt{\frac{2k}{m}} \quad (2.11)$$

Se sustituyen los valores de las frecuencias de las expresiones anteriores con los reportados por G. Nilsson y G. Nelin, a cuyos datos se transformaron de THz a cm^{-1} utilizando la siguiente regla de proporción $0.003THz = 1cm^{-1}$:

$$\begin{aligned}\omega_{TO\Gamma} &= 304.67cm^{-1} \\ \omega_{TOL} &= 290cm^{-1} \\ \omega_{TAL} &= 61.67cm^{-1}\end{aligned}\tag{2.12}$$

Para nuestro trabajo definimos el cociente entre las constantes de fuerza para el cristal limpio como el parámetro ρ ,

$$\rho = \frac{k}{K}\tag{2.13}$$

Es importante notar que el problema se encuentra sobredeterminado dado que tenemos tres frecuencias experimentales de las orillas de las bandas y sólo dos constantes de fuerza que representan nuestras variables, por lo que hay tres posibilidades de ajuste. Este procedimiento nos da una idea cualitativa muy sencilla, en comparación con otros modelos utilizados por otros autores, del comportamiento de las curvas de dispersión.

En la Tabla 2.1 se muestran las frecuencias ajustadas con los datos reportados en las referencias anteriores:

	Sistema de ecuaciones	Frecuencia calculada [cm^{-1}]	K [$\frac{uma}{cm^{-2}}$]	k [$\frac{uma}{cm^{-2}}$]	Valor de ρ
Primer ajuste	$k + K = \frac{m \omega_{TO\Gamma}^2}{2}$ $K = \frac{m \omega_{TOL}^2}{2}$	$\omega_{TAL} = 93.4$	3109367	322539	0.1037
Segundo ajuste	$k + K = \frac{m \omega_{TO\Gamma}^2}{2}$ $k = \frac{m \omega_{TAL}^2}{2}$	$\omega_{TOL} = 298.4$	3291293	140612.5	0.04272
Tercer ajuste	$K = \frac{m \omega_{TOL}^2}{2}$ $k = \frac{m \omega_{TAL}^2}{2}$	$\omega_{TO\Gamma} = 296.5$	3109367	140612.5	0.04522

Tabla 2. 1.Muestra los posibles ajustes de dos frecuencias del germanio, el cálculo de la frecuencia restante, los valores de las constantes de fuerza y su cociente ρ , donde $m=73.94451$ corresponde a la masa del germanio.

En la Figura 2.5 se muestran las siguientes gráficas: (a) Relación de dispersión obtenida fijando los valores de las frecuencias en el punto Γ y el punto L para la rama óptica, se calculó el valor de la orilla de la rama acústica en el punto L. (b) Relación de dispersión fijando los valores de las frecuencias en el punto Γ para la rama óptica y el punto L para la rama acústica, se calculó la orilla de la rama óptica en el punto L. (c) Relación de dispersión fijando los valores de las frecuencias en el punto L de la rama acústica y de la óptica, y se calculó la orilla de la rama óptica en el punto Γ .

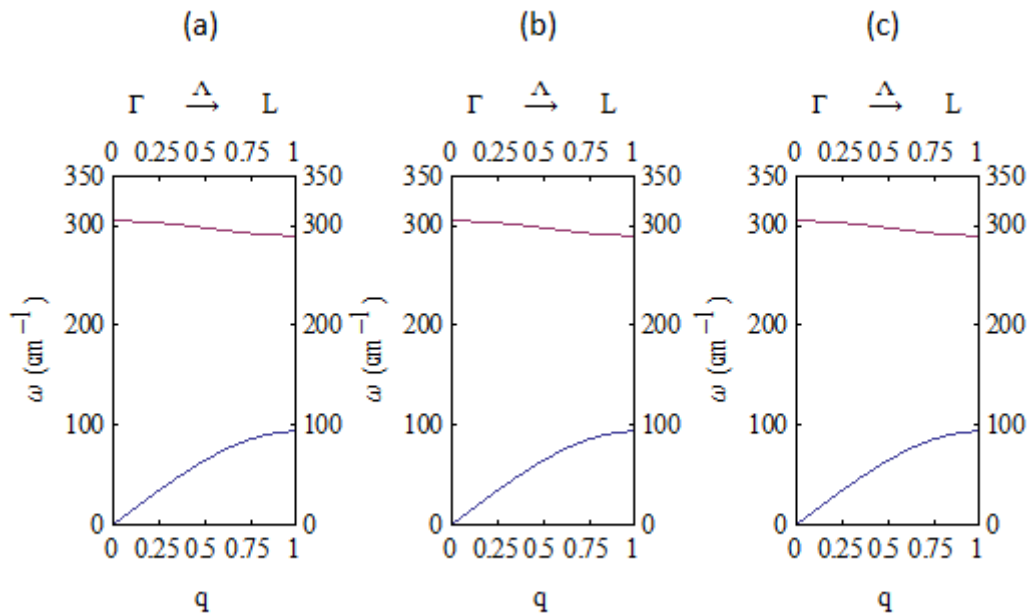


Figura 2. 5. Gráfica de los diferentes posibles ajustes de la ecuación (2.8) a los valores experimentales en las orillas de la primera zona de Brillouin.

2.9 Conclusiones

En este capítulo se encontró el valor de nuestro primer parámetro propio conocido como ρ , el cual determina el valor entre las constantes de fuerza e intuitivamente determina cuan fuerte están unidos los átomos de germanio entre sí en una cadena limpia.

Utilizando valores experimentales se realizaron tres ajustes en la relación de dispersión y al sustituir los valores experimentales en las tres frecuencias de las orillas de las bandas se encontraron tres posibles valores para ρ .

Los últimos dos valores de ρ son parecidos y en especial hemos encontrado que el segundo es el más apropiado para explicar nuestro modelo.

CAPÍTULO 3



MODELO TEÓRICO INFINITO

*No existe la libertad, sino la
búsqueda de la libertad, y esa
búsqueda es la que nos hace
libres.*

Carlos Fuentes

3.1 Dirección de alta simetría [111]

En la Figura 3.1 se muestra la estructura del germanio cristalino [18] y las direcciones de alta simetría sobre los ejes [111] en una celda unitaria.

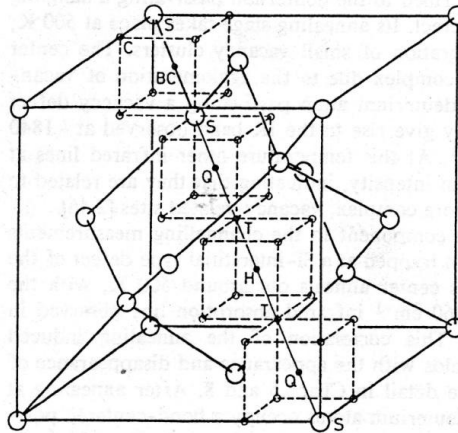


Figura 3. 1. La celda unitaria del cristal de germanio mostrando los sitios marcados como (S) sustitucional, (BC) bond-centered o centrado en el enlace, (Q=AB) antibonding, (T) tetraedral Intersticial y (H) hexagonal intersticial así como los puntos C. Referencia [18]

A partir de la estructura del diamante a la largo del eje de simetría [111] mostramos la red monoatómica del germanio en la Figura 3.2. Las posiciones de los átomos se denotan con la letra S por sustitucional, que significa que si otro elemento es colocado en esa posición se trataría de una impureza que reemplaza a un átomo original, la posición BC denota que la impureza estaría centrada en el enlace, mientras que la posición AB indica que la impureza se ubicaría en la posición opuesta y a la misma distancia que el enlace anterior; la posición tetraedral T se designa así porque se forma una pirámide tetraedral con los tres átomos cercanos, por último la posición hexagonal es representada por H.

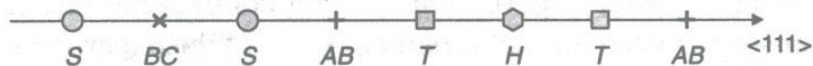


Figura 3. 2. Sitios de alta simetría sobre ejes $\langle 111 \rangle$ en la celda unitaria cúbica simple de la red de germanio. Referencia [19].

3.2 Fonón localizado y otros modos vibracionales debidos a impurezas

El espectro fonónico en un cristal es modificado por un defecto de un átomo impureza, al contaminar el germanio con hidrógeno la red monocristalina se deforma y el movimiento de los átomos en la dirección de alta simetría [111] se altera, la amplitud de la deformación debe disminuir rápidamente con respecto a la distancia del átomo impureza. Este fenómeno genera un fonón localizado.

Diversas técnicas [12] se utilizan para detectar los fonones localizados, una de las más antiguas es la absorción del infrarrojo por un ion negativo de hidrógeno en un cristal de cloruro de potasio desarrollado por Schaefer en 1960 tal cual describe Charles Kittel en cuyo caso se estudia una impureza sustitucional de hidrógeno en la posición del cloro conocida como U-centered el cual está asociado a un modo local de alta frecuencia.

Existen modos de vibración que se presentan en redes diatómicas o con dos distintas constantes de interacción entre los átomos. Un modo local es creado cuando un átomo ligero reemplaza a un átomo más pesado como el del hidrógeno sustitucional en el caso de cloruro de potasio expuesto anteriormente. La frecuencia de un modo local está por arriba de la banda óptica de la relación de dispersión para el cristal limpio. En un modo brecha la frecuencia del fonón localizado se encuentra entre las orillas de las ramas acústica y óptica porque suele ser generado por un átomo impureza no tan ligero como el ion negativo del yodo sustituyendo un átomo de cloro en el cloruro de potasio. Mientras que las impurezas más masivas generan un modo resonante cuasilocalizado cuya frecuencia se encuentra entre el rango de las frecuencias fónicas permitidas del cristal limpio, generado por ejemplo por la impureza de un ion positivo de plata cuando sustituye al potasio.

3.3 Energía potencial en el germanio

El enlace covalente tiene propiedades direccionales fuertes [12], pues como se ha mencionado anteriormente, el germanio con su estructura de diamante mantiene unidos a sus primeros cuatro vecinos por ángulos tetraedrales y aunque este arreglo no da lugar a espacios vacíos es posible hallar impurezas entre los enlaces sin alterar el acomodo de átomos de la red.

El enlace covalente está formado por dos electrones, correspondientes a cada átomo que interviene en el enlace. Los electrones que forman el enlace tienden a estar parcialmente localizados en la región entre los dos átomos unidos por el enlace. Los espines de los dos electrones en el enlace son antiparalelos.

El principio de exclusión de Pauli origina una interacción repulsiva entre los átomos con capa llena. Si las capas no están llenas la superposición de electrones puede acomodarse sin excitación de los electrones a niveles energéticos altos.

Los elementos carbono, silicio y germanio les faltan cuatro electrones para cerrar su capa y por ello estos elementos pueden tener una interacción atractiva asociada con su superposición de carga o carga apantallada.

La energía que mantiene unidos a los átomos en el cristal es puramente energía potencial, los átomos en un cristal se encuentran vibrando alrededor de un punto de equilibrio donde la energía potencial se minimiza o en los fondos de los pozos de potencial distribuidos de manera periódica, en un cristal limpio según el teorema de Bloch. El teorema de Bloch [20] toma un potencial cíclico para explicar el problema de muchos cuerpos, en este caso los átomos que pertenecen al cristal, de esta manera encuentra una función de onda solución de la ecuación de Schrödinger cuyo potencial incluye el efecto de las capas iónicas así como los electrones del sólido. Cuando la impureza es incrustada en el cristal esta periodicidad del potencial también se afecta, incluso para que el átomo impureza se localice en cierta posición el potencial se debe minimizar en el sitio del átomo impureza. Cuando el átomo impureza es colocado adquiere la energía cinética de los demás átomos de la red, de tal manera que los átomos más lejanos están vibrando con amplitudes más pequeñas que los átomos cercanos a la imperfección, y el átomo imperfección es el que se mueve con mayor amplitud en la red.

3.4 Impureza de hidrógeno en germanio

El hidrógeno es una de las cuatro impurezas neutras dominantes en germanio ultrapuro [18], entre las que se encuentran el silicio, oxígeno y carbono. El hidrógeno es incorporado generalmente del crecimiento ambiental del cristal, se ha logrado la producción de hidrógeno ultrapuro sólo a cierta atmósfera adecuada (la concentración de la impureza es de una en cada $4 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ átomos huésped). Cuando el cristal es enfriado hay una supersaturación de hidrógeno lo que origina hoyos suaves superficiales en la muestra bajo un ataque preferencial. Estos hoyos son debidos a precipitaciones del hidrógeno (microburbujas) las que son estimadas para contener hasta 10^8cm^{-3} átomos de hidrógeno.

Se han hecho varios reportes acerca de los estados del hidrógeno en germanio intrínseco y su interacción con otras impurezas. Un estudio teórico de las formas estables del hidrógeno en germanio usando un método CNDO (Complete Neglect of Diatomic Overlap)

concluyó que H_2 es más estable que el átomo de hidrógeno o el ion. Un cluster de 70 átomos fue usado en los cálculos CNDO y su energía total que contiene al hidrógeno fue obtenida como función de la posición del hidrógeno atómico o molecular, así como dentro del cúmulo como se muestra en la Figura 3.3. Para el hidrógeno neutro, el mínimo de energía global ocurre en un sitio antibonding, 1.67\AA para el germanio a través de la dirección $[111]$. Los sitios intersticiales tetraedrales y hexagonales fueron encontrados como mínimos locales. El límite de difusión a través de la dirección $[111]$ fue calculado aproximadamente en 0.17 eV .

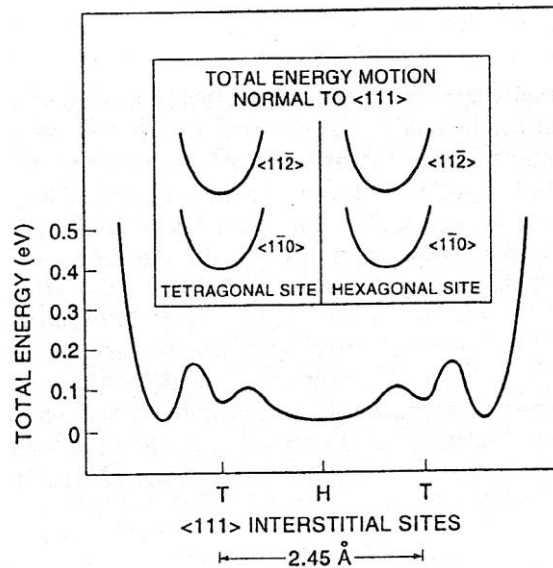


Figura 3. 3. Perfil de energía para el átomo de hidrógeno a lo largo del eje $\langle 111 \rangle$ en germanio. Los recuadros muestran la variación de la energía cuando el átomo es movido fuera del eje en otras direcciones. Referencia [18].

Se encontró que el hidrógeno molecular es más estable que ambos, el neutro $H^{(0)}$ y el ion positivo $H^{(+)}$, por alrededor de 2.5 eV/átomo y 6 eV/átomo , respectivamente. El mínimo de energía fue en el sitio tetraedral con una barrera de migración a 0.73 eV .

Estudios recientes [20] sugieren que el hidrógeno positivo en germanio es difícilmente estable y por ello la pasivación de aceptores es poco probable que ocurra. LVM (Localized Vibrational Modes) de hidrógeno en germanio han sido encontrados y reportados por M. Budde *et. al.*[19], un modo en 1794 cm^{-1} es atribuido a un ion positivo en el sitio bond-centered y un segundo modo en 745 cm^{-1} atribuido a un ion negativo en el sitio antibonding sugiriendo que el hidrógeno es un centro U negativo como sucede en el caso del silicio.

3.5 Fonón local en Germanio por un átomo de hidrógeno intersticial (T)

La primera observación experimental del hidrógeno aislado en germanio fue reportada por M. Budde [19] y otros, quienes usando espectroscopia de absorción infrarroja *In situ* (IRAS) sobre germanio implantado con protones a temperaturas criogénicas, hallaron dos líneas de absorción muy intensas en 745 y 1794 cm^{-1} originadas por modos locales de vibración relacionados con distintos defectos de hidrógeno atómico. También las medidas de esfuerzos uniaxiales que realizaron les revelaron que en ambos casos se trata de una simetría trigonal, lo que implica que los átomos de hidrógeno están situados sobre un eje $\langle 111 \rangle$.

Sus resultados experimentales sugirieron que la línea de 745 cm^{-1} se originó de un hidrógeno aislado que probablemente esté cargado negativamente y localizado cerca del sitio tetraedral. La mayor parte del conocimiento del hidrógeno aislado en semiconductores se ha realizado en silicio y pocos estudios se han llevado a cabo en germanio. De acuerdo a la teoría, el hidrógeno aislado en silicio puede estar en tres distintos estados de carga: positivo $H^{(+)}$, neutro $H^{(0)}$ y negativo $H^{(-)}$. En los estados de carga positiva el hidrógeno suele localizarse en el sitio bond centered y para el sitio de carga negativa en el sitio tetraedral. El estado de mínima energía para la carga neutra se localiza en ambos sitios.

Una manera de evitar la movilidad y reactividad debidas a las imperfecciones de la red consiste en incorporar al hidrógeno por implantación de iones a temperaturas criogénicas y desarrollar las medidas *in situ*, es decir, sin calentar la muestra entre implantación y experimento. Los experimentos reportados por M. Budde *et. al.* [19] se llevaron a cabo con muestras cortadas de cristales de germanio ultrapuro de alta resistividad que fueron implantadas con protones y deuterones a múltiples energías manteniendo un perfil de hidrógeno uniforme.

La Figura 3.4 (a) muestra el espectro de absorción infrarroja del germanio implantado con protones a 20 K aproximadamente. La implantación de protones da lugar a dos líneas de absorción a 745 y 1794 cm^{-1} junto con dos sobretonos a 1480 y 1488 cm^{-1} . De estos resultados se observa una marcada diferencia comparándose con el silicio donde se presenta una sola línea en 1998 cm^{-1} bajo las mismas condiciones de preparación.

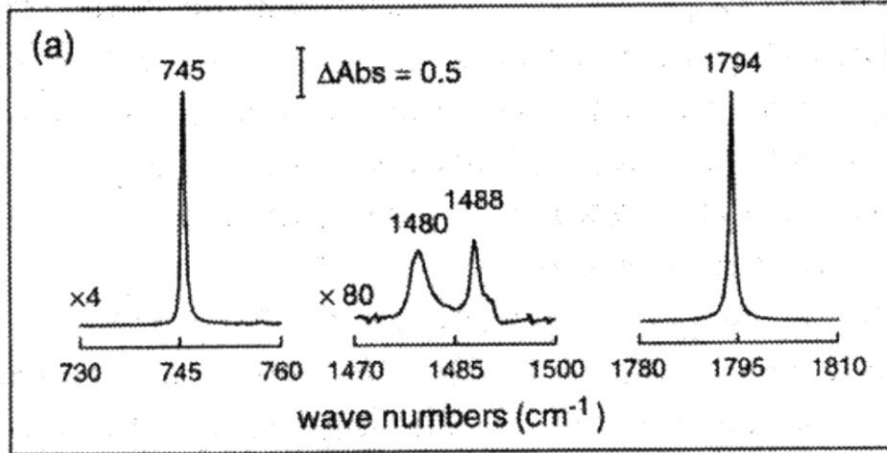


Figura 3. 4 (a). Espectro de absorción de germanio implantado con 2×10^{16} protones/ cm^2 a 20 K aproximadamente. Referencia [19].

Cuando los deuterones son implantados en lugar de protones, las dos líneas descienden en frecuencia a una razón de raíz de dos aproximadamente, es decir a 535 y 1293 cm^{-1} , lo que muestra que se originan de modos localizados relacionados con hidrógeno.

Las líneas 745 y 1794 cm^{-1} son mucho más intensas que otras líneas relacionadas con hidrógeno observadas en la implantación de protones en germanio a altas temperaturas. Por ejemplo las intensidades de las dos líneas mostradas en la Figura 3.4a son $I_{745} = 0.65$ y $I_{1794} = 2.9$ cm^{-1} mientras la suma de las intensidades de todas las líneas de absorción observadas en la región entre 1750 – 2100 cm^{-1} en la misma muestra después del templado a 230 K, es solamente de 0.19 cm^{-1} .

El modo de 1794 cm^{-1} corresponde a la vibración del hidrógeno paralelo al eje $\langle 111 \rangle$, mientras que el modo 745 cm^{-1} corresponde a la vibración perpendicular a éste.

La línea 1794 cm^{-1} en germanio tiene una línea similar en silicio en 1998 cm^{-1} correspondiente a un $H_{BC}^{(+)}$. En contraste, la línea de 745 cm^{-1} no tiene su contraparte en silicio, su gran intensidad sugiere además que el defecto está situado en un estado de carga negativa, de manera consistente con otros cálculos realizados.

En resumen, en el trabajo de M. Budde *et. al.* [19] se concluye que los modos locales de vibración corresponden a dos distintos defectos aislados de hidrógeno observados en germanio a bajas temperaturas usando espectroscopia infrarroja *in situ*. Un defecto da lugar al modo 1794 cm^{-1} que es identificado con una imperfección $H_{BC}^{(+)}$. El otro defecto provoca una línea intensa de absorción en 745 cm^{-1} y dos sobretonos, en 1480 y 1488 cm^{-1} , atribuida a una imperfección aislada $H^{(-)}$ localizada sobre el eje $\langle 111 \rangle$ cerca del sitio tetraedral.

En este capítulo nos enfocaremos a explicar la línea en 745 cm^{-1} que se desplaza a 535 cm^{-1} con el cambio del átomo de hidrógeno por un átomo de deuterio, proponiendo un modelo de red e imperfección cuyas vibraciones se den en la dirección $[111]$ en el cristal de germanio y tomaremos la propuesta hecha en el artículo mencionado sobre la estructura microscópica de la imperfección colocando al hidrógeno en una posición tetraedral.

3.6 Modelo teórico propuesto. Método de Diferencia Finita

En la Figura 3.5 se muestra la celda convencional del germanio donde hemos colocado un átomo de hidrogeno en la posición tetraedral a lo largo del eje de alta simetría $\langle 111 \rangle$.

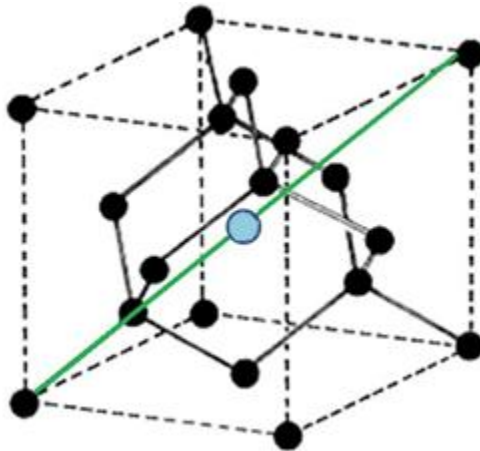


Figura 3. 5. Celda convencional del germanio con un átomo de hidrógeno en la posición tetraedral vibrando en la dirección $[111]$.

Tomando la red generada en la dirección [111] se asignan las posiciones de los átomos y de la impureza del hidrógeno como se muestra en la Figura 3.6, la región de imperfección alrededor del átomo de hidrógeno genera dos constantes de interacción debido a que se encuentran a distintas distancias de los átomos de germanio al átomo de hidrógeno y son denotadas por k' y k'' mientras que las constantes de interacción entre los átomos de germanio sin impureza son k y K .

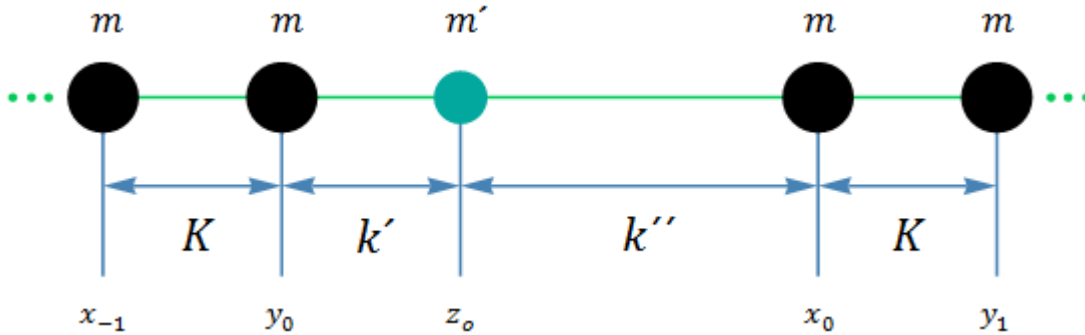


Figura 3. 6. Modelo de imperfección mostrando las posiciones de los átomos en una red de germanio en la dirección [111] con un átomo de hidrógeno, donde las x_i, y_i son las coordenadas correspondientes. Notemos que la posición del átomo imperfección está en z_0 .

Considerando interacciones a primeros vecinos L. Andrade [21] resolvió la dinámica de esta red limpia utilizando técnicas matemáticas que involucraron la solución de ecuaciones en diferencia. La solución general de esta red fue obtenida analíticamente por el método de operadores sin proponer soluciones heurísticas, lo cual dio la base matemática para problemas de valores propios.

Usando el Método de Diferencia Finita [22] se propuso la solución de este problema como uno de valores propios y se obtuvo las frecuencias de los fonones localizados como función de los parámetros del cristal perfecto y de la imperfección.

Las ecuaciones de movimiento de los átomos en la región de la imperfección, de acuerdo a la aproximación armónica son las siguientes:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 Y_0 &= k' (Z_0 - Y_0) + K(\chi_{-1} - Y_0) \\ -m'\omega^2 Z_0 &= k''(\chi_0 - Z_0) + k' (Y_0 - Z_0) \\ -m\omega^2 \chi_0 &= K(Y_1 - \chi_0) + k'' (Z_0 - \chi_0) \end{aligned}$$

(3.1)

en dichas ecuaciones m y m' son las masas del germanio y del hidrógeno respectivamente. Las χ_i , Y_i , Z_0 son los máximos desplazamientos de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio.

Se definen los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned} X &= \frac{m\omega^2}{K} \\ \rho_1 &= \frac{k'}{K} \\ \rho_2 &= \frac{k''}{K} \\ \epsilon_m &= \frac{m'}{m} \end{aligned} \tag{3.2}$$

Se reescriben las ecuaciones de movimiento en la región de imperfección con estos nuevos parámetros y obtienen la forma:

$$\begin{aligned} -XY_0 &= \rho_1(Z_0 - Y_0) + (\chi_{-1} - Y_0) \\ -\epsilon_m XZ_0 &= \rho_2(\chi_0 - Z_0) + \rho_1(Y_0 - Z_0) \\ -X\chi_0 &= (Y_1 - \chi_0) + \rho_2(Z_0 - \chi_0) \end{aligned} \tag{3.3}$$

En este trabajo se propondrán las soluciones obtenidas por el método matemático de diferencia finita mencionado anteriormente [21], cuyas soluciones se adecuaron al problema particular y están dadas por sucesiones de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} Y_n &= C_2 E_1^{-n}, & n \leq 0 \\ \chi_n &= C_2 \left(\frac{1 + \rho E_1}{1 + \rho - X} \right) E_1^{-(n+1)}, & n \leq -1 \\ Z_0 &= C_0 \\ Y_n &= C_1 E_1^n, & n \geq 1 \end{aligned}$$

$$\chi_n = C_1 \left(\frac{E_1 + \rho}{1 + \rho - X} \right) E_1^n, \quad n \geq 0 \quad (3.4)$$

E_1 es la raíz de la ecuación característica asociada con la ecuación en diferencia y representa la velocidad de amortiguamiento de la amplitud de vibración en cada átomo

$$E_1 = \frac{\Omega_1 + \sqrt{\Omega_1^2 - 4}}{2} \quad (3.5)$$

donde

$$\Omega_1 = \frac{X^2 - 2(1 + \rho)X + 2\rho}{\rho} \quad (3.6)$$

Una vez propuestas las soluciones las introducimos en las ecuaciones de movimiento y obtenemos un sistema algebraico cuyas variables a determinar son las C_0, C_1, C_2 :

$$\begin{aligned} [1 + \rho E_1 + (X - \rho_1 - 1)(1 + \rho - X)]C_2 + \rho_1(1 + \rho - X)C_0 &= 0 \\ \rho_1(1 + \rho - X)C_2 + (\epsilon_m X - \rho_2 - \rho_1)(1 + \rho - X)C_0 + \rho_2(E_1 + \rho)C_1 &= 0 \\ \rho_2(1 + \rho - X)C_0 + [(X - \rho_2 - 1)(E_1 + \rho) + E_1(1 + \rho - X)]C_1 &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

El sistema tendrá una solución no trivial si el determinante de las constantes es cero.

$$\begin{vmatrix} 1 + \rho E_1 + (1 + \rho - X)(X - \rho_1 - 1) & \rho_1 & 0 \\ (1 + \rho - X)\rho_1 & X\epsilon_m - \rho_1 - \rho_2 & (\rho + E_1)\rho_2 \\ 0 & \rho_2 & E_1(\rho - \rho_2) + \rho(X - \rho_2 - 1) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

Al desarrollar este determinante se obtiene una ecuación de segundo grado al agrupar con respecto a E_1 cuyos coeficientes son a para el término cuadrático, b el término lineal y c el independiente. Esta es llamada la ecuación de E_1 y es función de los parámetros del cristal perfecto y de la imperfección.

$$\begin{aligned}
 & \rho^2 X \epsilon_m - 2 \rho X^2 \epsilon_m - 2 \rho^2 X^2 \epsilon_m + 3 \rho X^3 \epsilon_m + \rho^2 X^3 \epsilon_m - \rho X^4 \epsilon_m - \rho^2 \rho_1 + \\
 & 2 \rho X \rho_1 + 2 \rho^2 X \rho_1 - 3 \rho X^2 \rho_1 - \rho^2 X^2 \rho_1 + \rho X^3 \rho_1 + \rho X \epsilon_m \rho_1 + \\
 & \rho^2 X \epsilon_m \rho_1 - 2 \rho X^2 \epsilon_m \rho_1 - \rho^2 X^2 \epsilon_m \rho_1 + \rho X^3 \epsilon_m \rho_1 - \rho^2 \rho_2 + \\
 & 2 \rho X \rho_2 + 2 \rho^2 X \rho_2 - 3 \rho X^2 \rho_2 - \rho^2 X^2 \rho_2 + \rho X^3 \rho_2 + \rho^2 X \epsilon_m \rho_2 - \\
 & 2 \rho X^2 \epsilon_m \rho_2 - \rho^2 X^2 \epsilon_m \rho_2 + \rho X^3 \epsilon_m \rho_2 - \rho \rho_1 \rho_2 - 2 \rho^2 \rho_1 \rho_2 + \\
 & 4 \rho X \rho_1 \rho_2 + 2 \rho^2 X \rho_1 \rho_2 - 2 \rho X^2 \rho_1 \rho_2 + \rho X \epsilon_m \rho_1 \rho_2 + \rho^2 X \epsilon_m \rho_1 \rho_2 - \\
 & \rho X^2 \epsilon_m \rho_1 \rho_2 + E_1^2 (\rho^2 X \epsilon_m - \rho^2 \rho_1 - \rho^2 \rho_2 - \rho X \epsilon_m \rho_2 + \rho \rho_1 \rho_2) + \\
 & E_1 (-2 \rho^2 X \epsilon_m + 2 \rho X^2 \epsilon_m + 2 \rho^2 X^2 \epsilon_m - \rho X^3 \epsilon_m + 2 \rho^2 \rho_1 - \\
 & 2 \rho X \rho_1 - 2 \rho^2 X \rho_1 + \rho X^2 \rho_1 - \rho X \epsilon_m \rho_1 - \rho^2 X \epsilon_m \rho_1 + \\
 & \rho X^2 \epsilon_m \rho_1 + 2 \rho^2 \rho_2 - 2 \rho X \rho_2 - 2 \rho^2 X \rho_2 + \rho X^2 \rho_2 + \rho X \epsilon_m \rho_2 - \\
 & \rho^2 X \epsilon_m \rho_2 - 2 X^2 \epsilon_m \rho_2 - \rho X^2 \epsilon_m \rho_2 + X^3 \epsilon_m \rho_2 + 2 \rho^2 \rho_1 \rho_2 + \\
 & 2 X \rho_1 \rho_2 - X^2 \rho_1 \rho_2 + X \epsilon_m \rho_1 \rho_2 + \rho X \epsilon_m \rho_1 \rho_2 - X^2 \epsilon_m \rho_1 \rho_2) \\
 & = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

Para sacar la ecuación de valores propios es necesario eliminar la E_1 , igualando la ecuación 3.5 con la solución de la ecuación de segundo grado 3.9 en que $E_1 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$, así obtenemos que

$$a^2 + b^2 - 2ac + c^2 + ab\Omega_1 + bc\Omega_1 + ac\Omega_1^2 = 0
 \tag{3.10}$$

Al sustituir las expresiones de los coeficientes de la ecuación de E_1 y de Ω_1 en la ecuación 3.10, llegamos a la ecuación de valores propios.

$$\begin{aligned}
 & 8 \rho \rho_1^2 \rho_2^2 + 8 \rho^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + X^5 \left(\rho^2 \epsilon_m^2 - \rho \epsilon_m^2 \rho_1 - \rho \epsilon_m^2 \rho_2 + \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2 \right) + \\
 & X^4 \left(-4 \rho^2 \epsilon_m^2 - 2 \rho^2 \epsilon_m \rho_1 + 4 \rho \epsilon_m^2 \rho_1 + \rho \epsilon_m \rho_1^2 + \right. \\
 & \quad \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 - 2 \rho^2 \epsilon_m \rho_2 + 4 \rho \epsilon_m^2 \rho_2 + 4 \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2 - 4 \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2 - \\
 & \quad \left. \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 - \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2 + \rho \epsilon_m \rho_2^2 + \rho \epsilon_m^2 \rho_2^2 - \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 - \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2^2 \right) + \\
 & X^3 \left(4 \rho^2 \epsilon_m^2 + 8 \rho^2 \epsilon_m \rho_1 - 4 \rho \epsilon_m^2 \rho_1 + \rho^2 \rho_1^2 - 4 \rho \epsilon_m \rho_1^2 - 3 \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 - \right. \\
 & \quad \rho^2 \epsilon_m^2 \rho_1^2 + 8 \rho^2 \epsilon_m \rho_2 - 4 \rho \epsilon_m^2 \rho_2 + 2 \rho^2 \rho_1 \rho_2 - 16 \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2 + 4 \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2 - \\
 & \quad 2 \rho \rho_1^2 \rho_2 + 4 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 - 2 \rho \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 + 3 \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2 + \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2 + \\
 & \quad \rho^2 \rho_2^2 - 4 \rho \epsilon_m \rho_2^2 - 3 \rho \epsilon_m^2 \rho_2^2 - \rho^2 \epsilon_m^2 \rho_2^2 - 2 \rho \rho_1 \rho_2^2 + 4 \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 - \\
 & \quad \left. 2 \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 + 3 \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2^2 + \rho \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2^2 + 2 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2^2 + \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2^2 \right) + \\
 & X^2 \left(-8 \rho^2 \epsilon_m \rho_1 - 4 \rho^2 \rho_1^2 + 4 \rho \epsilon_m \rho_1^2 + 2 \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 + 2 \rho^2 \epsilon_m^2 \rho_1^2 - \right. \\
 & \quad 8 \rho^2 \epsilon_m \rho_2 - 8 \rho^2 \rho_1 \rho_2 + 16 \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2 + 8 \rho \rho_1^2 \rho_2 - 4 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 + \\
 & \quad 6 \rho \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 + 2 \rho^2 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 - 2 \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2 - 2 \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2 - 4 \rho^2 \rho_2^2 + \\
 & \quad 4 \rho \epsilon_m \rho_2^2 + 2 \rho \epsilon_m^2 \rho_2^2 + 2 \rho^2 \epsilon_m^2 \rho_2^2 + 8 \rho \rho_1 \rho_2^2 - 4 \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 + \\
 & \quad 6 \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 + 2 \rho^2 \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 - 2 \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2^2 - 2 \rho \epsilon_m^2 \rho_1 \rho_2^2 + \\
 & \quad \left. 4 \rho \rho_1^2 \rho_2^2 - 6 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2^2 - 2 \rho \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2^2 - 2 \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2^2 - 2 \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2^2 \right) + \\
 & X \left(4 \rho^2 \rho_1^2 + 8 \rho^2 \rho_1 \rho_2 - 8 \rho \rho_1^2 \rho_2 - 4 \rho \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 - 4 \rho^2 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2 + 4 \rho^2 \rho_2^2 - \right. \\
 & \quad 8 \rho \rho_1 \rho_2^2 - 4 \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 - 4 \rho^2 \epsilon_m \rho_1 \rho_2^2 - 12 \rho \rho_1^2 \rho_2^2 - 4 \rho^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \\
 & \quad \left. 4 \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2^2 + 4 \rho \epsilon_m \rho_1^2 \rho_2^2 + \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + 2 \rho \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \rho^2 \epsilon_m^2 \rho_1^2 \rho_2^2 \right) \\
 & = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

Nótese que esta ecuación de valores propios es un polinomio de quinto grado en X y que a su vez está dado en términos de la frecuencia y de todos los parámetros que definen completamente al modelo. Las soluciones de esta ecuación nos dan las frecuencias de los fonones localizados que aparecen debidas a la imperfección del hidrógeno dentro del cristal del germanio.

Nuestro método teórico es fenomenológico porque es necesario tomar del experimento el valor de la frecuencia local para calcular los valores de las interacciones del hidrógeno con los átomos de germanio cercanos. Es por esta razón que ajustando al valor del fonón local de 745 cm^{-1} y sustituyéndolo tanto en la ecuación de E_1 como en la ecuación de valores propios obtenemos un sistema de dos ecuaciones para ρ_1 y ρ_2 en las cuales se asignaron los valores de las masas del germanio e hidrógeno así como el valor de ρ , que se eligió del segundo ajuste de las tres posibilidades propuestas en el capítulo anterior dadas en la Tabla 2.1, que nos dio $\rho = 0.04272$.

Regresando a la ecuación de valores propios se insertan los valores de los parámetros calculados con lo que se obtiene un polinomio de quinto grado con respecto X cuyas raíces determinan sus frecuencias y E_1 correspondientes. Se escogen las E_1 cuya norma sea menor a uno por la condición de localización pues sus frecuencias corresponderán a modos localizados de vibración. En este caso es obvio que un modo se encuentra en 745 cm^{-1} porque fue utilizado para realizar el ajuste.

Para llevar a cabo el corrimiento isotópico se repitió este procedimiento con la masa del deuterio encontrando la frecuencia en 530.49 cm^{-1} , cuyo modo local fue medido y atribuido a una imperfección de deuterio por Budde *et. al.* [19] en 535 cm^{-1} .

Los resultados de este trabajo fueron presentados en el LIV Congreso Nacional de Física en la Ciudad de Mérida en el 2011 [23].

Es importante hacer notar que con ayuda del lenguaje Wolfram Mathematica 8.0 se crearon un conjunto de programas para hacer las gráficas de las relaciones de dispersión; cálculos algebraicos para la obtención de la ecuación de E_1 y de valores propios, cálculos numéricos como el ajuste a la frecuencia local para determinar los valores de ρ_1 y ρ_2 , así como el corrimiento isotópico cuando se cambia el átomo de hidrógeno por deuterio.

3.7 Resultados

En la Tabla 3.1 se recopilan los resultados reportados por Budde *et. al.* [19] para los fonones producidos por hidrógeno o deuterio y los resultados que obtuvimos con la Teoría matemática de diferencia finita [23] para el corrimiento isotópico con deuterio para el mismo modo local.

$\epsilon_m = \frac{m'}{m}$ $\rho = \frac{k}{K} = 0.04272$ $\rho_1 = \frac{k'}{K} = 0.042$ $\rho_2 = \frac{k''}{K} = 3.884$	Impureza m'	Experimento M. Budde <i>et. al.</i>	Modelo teórico propuesto
	H: Ge	$\omega = 745 \text{ cm}^{-1}$	$\omega = 745 \text{ cm}^{-1}$ Ajuste
	D: Ge	$\omega = 535 \text{ cm}^{-1}$	$\omega = 530.49 \text{ cm}^{-1}$ Error (0.84%)

Tabla 3. 1. Valores de los parámetros obtenidos y comparación de los resultados experimentales y nuestros resultados teóricos.

3.8 Conclusiones

Los valores de las constantes de fuerza nos indicaron que la imperfección no debe de estar en el sitio tetraedral, sino que está más cercana a la posición antibonding, tal como lo propusieron Budde *et. al.* quienes están de acuerdo que esta línea se origina de un solo hidrógeno desplazado de la posición tetraedral a lo largo del eje $\langle 111 \rangle$, hacia el sitio antibonding.

Dado que el error porcentual es tan pequeño parece que el modelo y el método teórico son adecuados para explicar el corrimiento isotópico de la frecuencia del fonón local debido a las impurezas de hidrógeno y deuterio en germanio cristalino.

CAPÍTULO 4



MODELO MOLECULAR

Ni una inteligencia sublime, ni una gran imaginación, ni las dos cosas juntas forman el genio; amor, eso es el alma del genio.

Wolfgang Amadeus Mozart

4.1 Germanio molecular limpio

Al resolver un sistema de dos masas unidas con un resorte y libres de sus extremos se encuentran dos frecuencias naturales de vibración si contamos la frecuencia cero, de tres masas unidas con dos resortes se encontrarán tres frecuencias y así sucesivamente; es importante notar que sólo se encuentran un conjunto discreto de frecuencias, a diferencia de la red del cristal infinito donde se encontró un conjunto infinito y continuo de posibles frecuencias determinadas por la relación de dispersión como se mostró en el Capítulo 2.

A finales del segundo capítulo se calcularon diversos valores del cociente entre las fuerzas interatómicas para una red infinita ajustando los valores experimentales a las expresiones de las orillas de las ramas de la relación de dispersión en la primera zona de Brillouin, sin embargo, se pueden utilizar dichas frecuencias para determinar el cociente de las fuerzas en un sistema mucho más simple con un número finito de átomos de germanio, con un inconveniente, pues al ser finito el número de frecuencias es difícil asociarlas adecuadamente con las frecuencias calculadas, esto es importante debido a que un modelo de cuatro átomos no genera una relación de dispersión.

La Figura 4.1 representa un modelo sencillo de una red del germanio limpio que hemos propuesto con el fin de entender el comportamiento de cuatro átomos, calcular dónde se colocan dichas frecuencias y ver cómo son sus formas de vibración. Empezaremos con cuatro átomos de germanio para simular una red limpia y enseguida meteremos un átomo impureza que representará la impureza del hidrógeno. De la misma manera que el caso de la red infinita, las coordenadas de los átomos se denotan por x_{-1} , y_0 , x_0 , y_1 ; mientras que los desplazamientos de cada átomo se denotan con las letras griegas χ_{-1} , Y_0 , χ_0 y Y_1 .

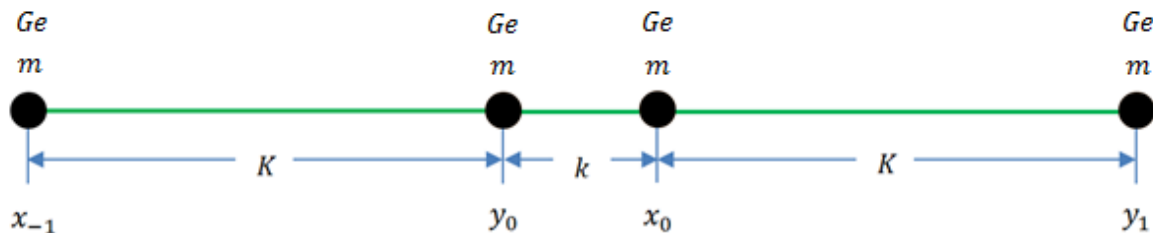


Figura 4. 1. Modelo de red unidimensional que muestra la posición de cuatro átomos de germanio en la dirección [111].

Al analizar las interacciones entre los átomos en este modelo molecular se pueden deducir las ecuaciones de movimiento de cada uno de ellos

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 \chi_{-1}}{dt^2} &= -K(\chi_{-1} - Y_0) \\
 m \frac{d^2 Y_0}{dt^2} &= k(\chi_0 - Y_0) - K(Y_0 - \chi_{-1}) \\
 m \frac{d^2 \chi_0}{dt^2} &= K(Y_1 - \chi_0) - k(\chi_0 - Y_0) \\
 m \frac{d^2 Y_1}{dt^2} &= K(\chi_0 - Y_1)
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

En este caso, se propondrán soluciones heurísticas dadas por las expresiones

$$\begin{aligned}
 \chi_j &= A_j \cos(\omega t) \\
 Y_j &= B_j \cos(\omega t)
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Introduciendo las soluciones heurísticas en las ecuaciones de movimiento y realizando el cambio a parámetros propuestos anteriormente:

$$\rho = \frac{k}{K}
 \tag{2.9}$$

$$X = \frac{m\omega^2}{K}
 \tag{4.3}$$

obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}
 -X\chi_{-1} + \chi_{-1} - Y_0 &= 0 \\
 -XY_0 + \rho(Y_0 - \chi_0) + Y_0 - \chi_{-1} &= 0 \\
 -X\chi_0 + \chi_0 - Y_1 + \rho(\chi_0 - Y_0) &= 0 \\
 -XY_1 + Y_1 - \chi_0 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

Para que el sistema tenga una solución distinta de la trivial, el determinante asociado debe ser cero.

$$\begin{vmatrix}
 (1-X) & -1 & 0 & 0 \\
 -1 & (1-X+\rho) & -\rho & 0 \\
 0 & -\rho & (1-X+\rho) & -1 \\
 0 & 0 & -1 & (1-X)
 \end{vmatrix} = 0
 \tag{4.5}$$

Las raíces del polinomio que resulta al resolver el determinante para X nos permite encontrar cuatro raíces:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 X = 0 \\
 X = 2 \\
 X = 1 + \rho + \sqrt{1 + \rho^2} \\
 X = 1 + \rho - \sqrt{1 + \rho^2}
 \end{array} \right\}
 \tag{4.6}$$

Las soluciones están en términos de la X que a su vez, nos llevan a las cuatro frecuencias por medio de la ecuación 4.3.

De la segunda raíz podemos encontrar la expresión para K , y de las dos últimas la expresión para k

$$K = \frac{m\omega^2}{2}$$

$$k = \frac{2mK\omega^2 - m^2\omega^4}{2K - 2m\omega^2}$$
(4.7)

Realizando varios ajustes de los valores experimentales de las frecuencias a estas ecuaciones y a las raíces del polinomio se encuentran cuatro posibles valores de ρ , debido a la sobredeterminación del sistema. En la Tabla 4.1 se presentan las ecuaciones utilizadas para dichos ajustes, las frecuencias calculadas y los valores obtenidos de ρ .

Frecuencias experimentales reportadas por Molinàs Mata y M. Cardona [cm^{-1}]				
$\omega_{TOΓ} = 304.67$ $\omega_{TOL} = 290.00$ $\omega_{TAL} = 61.67$				
Ecuaciones de los ajustes				
$X = 1 + \rho + \sqrt{1 + \rho^2}$ $X = 2$ $X = 1 + \rho - \sqrt{1 + \rho^2}$				
Posibilidades	Primera	Segunda	Tercera	
Ecuaciones seleccionadas	$X_{TOΓ} = 1 + \rho + \sqrt{1 + \rho^2}$ $X_{TAL} = 2$	$X_{TOL} = 2$ $X_{TAL} = 1 + \rho - \sqrt{1 + \rho^2}$	$X_{TOΓ} = 1 + \rho + \sqrt{1 + \rho^2}$ $X_{TAL} = 1 + \rho - \sqrt{1 + \rho^2}$	
Parámetros calculados	$K = 140\,612.47$ $k = 3.36 \times 10^6$ $\rho = 23.8964$	$K = 3.1094 \times 10^6$ $k = 295\,207.17$ $\rho = 0.0949$	$K = 3.278 \times 10^6$ $k = 294\,419.97$ $\rho = 0.0898$	$K = 294\,419.94$ $k = 3.278 \times 10^6$ $\rho = 11.134$
Frecuencias calculadas (cm^{-1})	43.149	297.121	297.76	89.237

Tabla 4. 1. Se muestran los posibles ajustes a dos frecuencias del modelo de germanio molecular limpio, el cálculo de la frecuencia restante y el cociente entre las constantes de fuerza ρ , donde $m = 73.94451$ corresponde a la masa de germanio.

Por argumentos físicos sólo ocuparemos los valores de ρ mayores a uno pues los átomos más próximos tienen una constante de fuerza mayor, es decir $k > K$, como puede verse en la Tabla 4.1 sólo nos quedan dos posibilidades:

$$\rho = 23.8964$$

$$\rho = 11.134$$

(4.8)

4.2 Desplazamientos de los átomos en el modelo limpio

Los desplazamientos del cristal limpio quedan determinados por las ecuaciones 4.2 dado que calculamos todos los valores de los parámetros podemos normalizar uno de los desplazamientos a la unidad, en este caso se escogió el desplazamiento de Y_0 .

Como tenemos cuatro raíces para el modelo puro encontramos cuatro formas de vibración, los cuales dibujamos en la Figura 4.3 solamente para el valor de $\rho = 23.89$ puesto que cualitativamente son muy semejantes para el otro valor de ρ .

Al calcular los desplazamientos del cristal limpio encontramos que el momento dipolar total de la red limpia es cero debido a que a cada desplazamiento le corresponde uno de signo contrario.

Como justifica C. A. Klein [24] en el caso del diamante perfecto infinito hay sólo un modo ópticamente activo que es el máximo transversal óptico en el punto gamma y representa el modo vibracional de la más alta frecuencia propagándose a través de la red. Puesto que esta radiación no induce ningún cambio en el momento dipolar, las redes de este material son transparentes. En la presencia de defectos, sin embargo, puede ocurrir alguna absorción de radiación debida a impurezas, imperfecciones o desorden, ya que se destruye la simetría traslacional, lo que causa un rompimiento de la conservación del momento y permite que los modos de la red se acoplen con la radiación electromagnética. La espectroscopia óptica del diamante rica en defectos puede proveer información sobre fonones localizados, esto se cumple para cualquier cristal y en particular para el germanio.

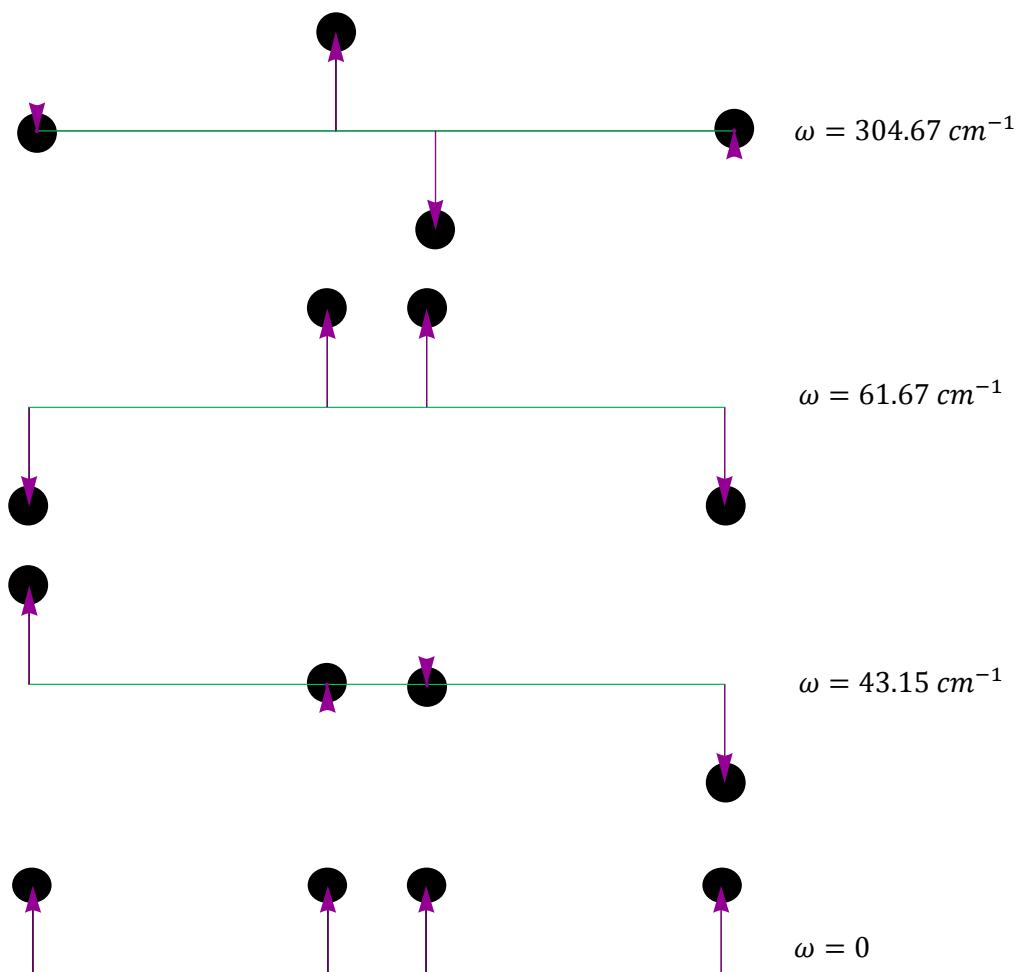


Figura 4. 2. Forma de vibración del modelo molecular de germanio libre de impurezas con $\rho = 23.8964$.

4.3 Modelo molecular con una impureza intersticial de hidrógeno

El modelo molecular con imperfección consta de cuatro átomos de germanio con un átomo de hidrógeno en la dirección [111].

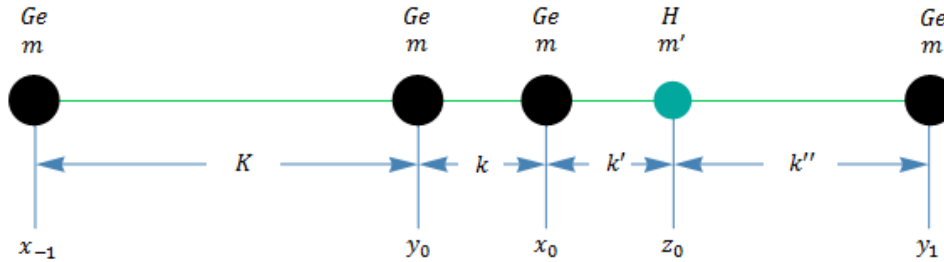


Figura 4. 3. Modelo de red unidimensional impura. Posición de cuatro átomos en un cristal molecular de germanio con la impureza en la dirección [111].

Las ecuaciones de movimiento al analizar la posición de cada átomo y las fuerzas interatómicas entre ellas quedan expresadas ahora de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 \chi_{-1}}{dt^2} &= -K(\chi_{-1} - Y_0) \\
 m \frac{d^2 Y_0}{dt^2} &= k(\chi_0 - Y_0) - K(Y_0 - \chi_{-1}) \\
 m \frac{d^2 \chi_0}{dt^2} &= k'(Z_0 - \chi_0) - k(\chi_0 - Y_0) \\
 m' \frac{d^2 Z_0}{dt^2} &= k''(Y_1 - Z_0) - k'(Z_0 - \chi_0) \\
 m \frac{d^2 Y_1}{dt^2} &= k''(Z_0 - Y_1)
 \end{aligned}$$

(4.9)

Cuyas soluciones heurísticas son:

$$\chi_{-1} = A_{-1} \cos(\omega t)$$

$$Y_0 = B_0 \cos(\omega t)$$

$$\chi_0 = A_0 \cos(\omega t)$$

$$Z_0 = C_0 \cos(\omega t)$$

$$Y_1 = B_1 \cos(\omega t)$$

(4.10)

Introduciendo estas soluciones en las ecuaciones de movimiento y realizando los cambios de parámetros dados anteriormente por las ecuaciones 2.13 y 3.2 encontramos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} -X\chi_{-1} + \chi_{-1} - Y_0 &= 0 \\ -XY_0 + \rho(Y_0 - \chi_0) + Y_0 - \chi_{-1} &= 0 \\ -X\chi_0 + \rho_1(\chi_0 - Z_0) + \rho(\chi_0 - Y_0) &= 0 \\ -\epsilon_m XZ_0 + \rho_2(Z_0 - Y_1) + \rho_1(Z_0 - \chi_0) &= 0 \\ -XY_1 + \rho_2(Y_1 - Z_0) &= 0 \end{aligned}$$

(4.11)

El determinante a resolver es el siguiente:

$$\begin{vmatrix} (1-X) & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & (1-X+\rho) & -\rho & 0 & 0 \\ 0 & -\rho & (\rho_1+\rho-X) & -\rho_1 & 0 \\ 0 & 0 & -\rho_1 & (\rho_1+\rho_2-\epsilon_m X) & -\rho_2 \\ 0 & 0 & 0 & -\rho_2 & (\rho_2-X) \end{vmatrix} = 0$$

(4.12)

el cual da un polinomio de quinto grado con respecto a X . Una de las raíces es cero por eso el polinomio se puede reducir a uno de cuarto grado:

$$\begin{aligned}
 & 3 \rho X^2 \epsilon_m - 2 X^3 \epsilon_m - 2 \rho X^3 \epsilon_m + X^4 \epsilon_m - 3 \rho X \rho_1 + 2 X^2 \rho_1 + 2 \rho X^2 \rho_1 - X^3 \rho_1 - \rho X \epsilon_m \rho_1 + 2 X^2 \epsilon_m \rho_1 + \\
 & \rho X^2 \epsilon_m \rho_1 - X^3 \epsilon_m \rho_1 - 3 \rho X \rho_2 + 2 X^2 \rho_2 + 2 \rho X^2 \rho_2 - X^3 \rho_2 - 3 \rho X \epsilon_m \rho_2 + 2 X^2 \epsilon_m \rho_2 + 2 \rho X^2 \epsilon_m \rho_2 - \\
 & X^3 \epsilon_m \rho_2 + 4 \rho \rho_1 \rho_2 - 4 X \rho_1 \rho_2 - 3 \rho X \rho_1 \rho_2 + 2 X^2 \rho_1 \rho_2 + \rho \epsilon_m \rho_1 \rho_2 - 2 X \epsilon_m \rho_1 \rho_2 - \rho X \epsilon_m \rho_1 \rho_2 + X^2 \epsilon_m \rho_1 \rho_2 \\
 & = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.13}$$

el polinomio asociado al determinante es función de los parámetros ϵ_m , ρ , ρ_1 y ρ_2 .

Los valores del parámetro ρ se encontraron en la Sección 4.1, el valor de ϵ_m , consiste en el cociente entre las masas de dos elementos conocidos, los valores que faltan por determinar son los parámetros ρ_1 y ρ_2 , para ello se realizarán dos simplificaciones que permitan formar un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas.

Al realizar estas dos simplificaciones se determinarán las frecuencias del hidrógeno así como las del deuterio.

4.3.1 Primera Simplificación

La primera simplificación consiste en igualar la constante de fuerza K , entre los átomos de germanio lejanos del cristal limpio con la constante de fuerza k'' , entre el átomo más lejano de la imperfección con uno de germanio, lo que implica que ρ_2 sea igual a uno:

$$\rho_2 = 1
 \tag{4.14}$$

Realizando la simplificación y puesto que nuestro modelo es fenomenológico, ajustamos a la frecuencia hallada por Budde *et. al.* [19] en 745 cm^{-1} se le asigna el valor correspondiente a la X con la masa de la impureza del hidrógeno y resulta una ecuación con ρ_1 como incógnita.

$$\begin{aligned}
 & -3 \rho X + 2 X^2 + 2 \rho X^2 - X^3 - 3 \rho X \epsilon_m + 2 X^2 \epsilon_m + 5 \rho X^2 \epsilon_m - 3 X^3 \epsilon_m - 2 \rho X^3 \epsilon_m + X^4 \epsilon_m + \\
 & (4 \rho - 4 X - 6 \rho X + 4 X^2 + 2 \rho X^2 - X^3 + \rho \epsilon_m - 2 X \epsilon_m - 2 \rho X \epsilon_m + 3 X^2 \epsilon_m + \rho X^2 \epsilon_m - X^3 \epsilon_m) \rho_1 \\
 & = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

Hasta aquí ya tenemos determinados los valores de ρ , ρ_1 y ϵ_m pero además como tenemos dos valores de ρ podemos determinar dos valores de ρ_1 .

4.3.2 Corrimiento isotópico del germanio molecular

Regresando a la ecuación 4.13 del polinomio asociado al determinante respecto a X y sustituyendo los valores de los parámetros ρ , ρ_1 y ϵ_m , se resuelve para X y se encuentran cuatro frecuencias de las cuales una tendrá que ser 745 cm^{-1} porque ajustamos a ella. Los resultados aparecen en la Tabla 4.2.

En la última columna de la Tabla 4.2 ponemos los mismos parámetros ρ y ρ_1 pero como la masa de la impureza está involucrada en el parámetro ϵ_m , cambiamos la masa del hidrógeno por la masa del deuterio, lo cual hace que las correspondientes frecuencias cambien y a esto le denominamos corrimiento isotópico.

Resumiendo los cálculos hechos en la primera simplificación, observamos de la ecuación 4.15 que sólo tenemos un valor de ρ_1 para cada valor de ρ , por ello el corrimiento isotópico se puede observar de la siguiente manera:

Valor de ρ	Valor de ρ_1	Valor de ρ_2	Frecuencias del H (cm^{-1})	Frecuencias del D (cm^{-1})
23.8964	2.9429	1	39.5703	39.5651
			58.1366	58.1055
			303.584	302.596
			745	529.965
11.134	0.8870	1	47.3797	47.3364
			80.0346	80.0263
			302.592	302.22
			745	529.07

Tabla 4. 2. Corrimiento isotópico de las frecuencias del hidrógeno al deuterio con la primera simplificación.

Nótese que el corrimiento isotópico para la frecuencia más alta encontrada en los dos casos 529.965 cm^{-1} y 529.07 cm^{-1} para el deuterio es muy cercana a 535 cm^{-1} que es el valor experimental reportado por M. Budde *et. al.* [19], pero también al calculado por nosotros en el modelo infinito que aparece en la Tabla 3.1, que es 530.49 cm^{-1} .

4.3.3 Segunda simplificación

La segunda simplificación es:

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{\rho} \tag{4.16}$$

Al realizar esta simplificación en el polinomio reducido se halla un polinomio de segundo grado en ρ_1 , dada por:

$$\begin{aligned} & 3 \rho X^2 \epsilon_m - 2 X^3 \epsilon_m - 2 \rho X^3 \epsilon_m + X^4 \epsilon_m + \\ & \left(-3 X - 3 \rho X + 4 X^2 + \frac{2 X^2}{\rho} + 2 \rho X^2 - X^3 - \frac{X^3}{\rho} - 3 X \epsilon_m - \rho X \epsilon_m + 4 X^2 \epsilon_m + \frac{2 X^2 \epsilon_m}{\rho} + \rho X^2 \epsilon_m - X^3 \epsilon_m - \frac{X^3 \epsilon_m}{\rho} \right) \rho_1 + \\ & \left(4 - 3 X - \frac{4 X}{\rho} + \frac{2 X^2}{\rho} + \epsilon_m - X \epsilon_m - \frac{2 X \epsilon_m}{\rho} + \frac{X^2 \epsilon_m}{\rho} \right) \rho_1^2 \\ & = 0 \end{aligned} \tag{4.17}$$

En este caso obtenemos una ecuación cuadrática para ρ_1 , así determinamos dos valores de ρ_1 para cada valor de ρ y sus correspondientes valores de ρ_2 , utilizando el mismo método anterior de ajuste a la frecuencia experimental en 745 cm^{-1} reportada por Budde *et. al* [19].

Regresando a la ecuación 4.13 del polinomio asociado al determinante resolvemos para X obteniendo cuatro frecuencias asociadas por cada conjunto de parámetros y después al cambiar las masas del hidrógeno por las del deuterio sus respectivos corrimientos isotópicos en las frecuencias.

En la Tabla 4.3 se sintetizan los resultados de las diferentes posibilidades utilizando los dos valores para ρ , sus respectivos valores para ρ_1 , ρ_2 y sus corrimientos isotópicos.

Valor de ρ	Valor de ρ_1	Valor de ρ_2	Frecuencias del H (cm^{-1})	Frecuencias del D (cm^{-1})
23.8964	3.7674	0.1576	19.3656 53.6089 302.2164 745	19.3593 53.5457 300.6253 531.4798
	3 486.6755	145.908	49.8231 257.3036 745 22 650	49.7931 257.0961 742.7118 16 121.6311
11.134	1.7220	0.1547	27.1180 77.0811 300.7910 745	27.1128 76.9917 299.3840 531.0876
	811.7735	72.9088	71.2225 257.411 745 16 166.5643	71.1763 257.2085 743.0902 11 501.1726

Tabla 4. 3. Corrimiento isotópico de las frecuencias del hidrógeno al deuterio con la segunda simplificación.

Este conjunto de frecuencias representan los valores posibles que podrían generar un átomo de hidrógeno o deuterio en una modelo de cuatro átomos situados en una posición intersticial.

4.4 Análisis de resultados

Comparando estos resultados con los experimentos reportados por M. Budde *et. al.* [19] podemos seleccionar solamente las frecuencias del modo local que se ajustó en 745 cm^{-1} , los cálculos de sus corrimientos isotópicos correspondientes y los errores porcentuales con el valor experimental de 535 cm^{-1} :

Simplificación	Valor de ρ	Valor de ρ_1	Valor de ρ_2	Frec. del H (cm^{-1})	Frec. del D (cm^{-1})
Primera	23.8964	2.9429	1	745 (Ajuste)	529.965 (Error: 0.94%)
	11.134	0.8870	1	745 (Ajuste)	529.07 (Error: 1.11%)
Segunda	23.8964	3.7674	0.1576	745 (Ajuste)	531.4798 (Error: 0.66%)
	11.134	1.7220	0.1547	745 (Ajuste)	531.0876 (Error: 0.73%)

Tabla 4. 4. Muestras más sobresalientes.

Estos resultados avalan nuestras simplificaciones. Podemos deducir que la segunda simplificación describe mejor el corrimiento isotópico, en el mejor de los casos para $\rho = 23.8964$.

4.5 Desplazamientos

Ahora un fenómeno peculiar ocurre cuando incrustamos la impureza en la red de germanio limpio, todos los átomos de germanio ceden su energía al átomo de impureza provocando que el desplazamiento de este átomo se incremente, mientras los átomos de germanio amortiguan su movimiento conforme estén más alejados del átomo imperfección. Esta forma de vibración corresponde a un modo localizado y su apariencia es cualitativamente similar tanto en el modelo infinito como en el modelo molecular debido a la rápida localización de la vibración en los átomos vecinos a la imperfección.

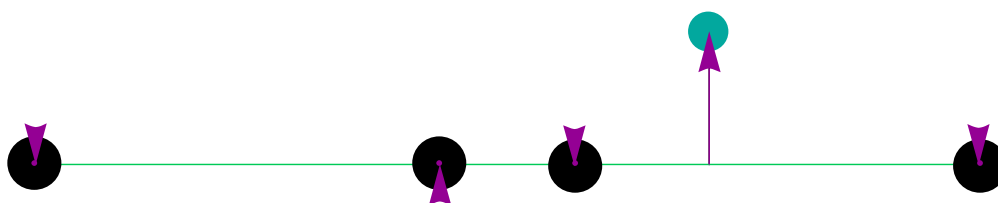


Figura 4. 4. Modo localizado del modelo molecular de germanio impuro con $\rho = 23.8964$ y utilizando la segunda simplificación para la frecuencia de 745 cm^{-1} .

Los resultados fueron expuestos en un trabajo del LVI Congreso Nacional de Física en la Ciudad de San Luis Potosí en el 2013 [25].

4.6 Conclusiones

Los resultados en el modelo molecular vistos en forma general son buenas aproximaciones a la frecuencia del modo que deseamos explicar que es el debido al hidrógeno entre un conjunto finito de átomos de germanio.

Es importante notar que en ambos modelos (molecular e infinito) la constante de fuerza con menor valor (140, 612.5) es muy parecida para el modelo limpio, esto da consistencia a nuestros modelos debido a que en ambos casos denotan la fuerza entre átomos lejanos de germanio en la dirección [111]. Para la constante entre átomos cercanos la diferencia con respecto a la red infinita es muy baja, aproximadamente del 2.09% para la primera y segunda simplificación.

Las interacciones atómicas alrededor de la impureza están dentro del rango de la constante de fuerza de la red limpia entre átomos lejanos, que son diez veces menores a la constante entre átomos cercanos de la red limpia.

Al calcular los desplazamientos de la red limpia en el caso molecular encontramos que el momento dipolar es cero, dado a que cada desplazamiento le corresponde uno de signo opuesto.

El momento dipolar del fonón localizado es distinto de cero al acumularse carga en la impureza, donde se presenta un máximo desplazamiento de la red, de cierta manera todos los átomos de germanio le transfieren su energía a la impureza, lo que permite determinar la frecuencia en el espectro de absorción infrarroja o Raman.

CONCLUSIONES FINALES

En esta tesis se ha estudiado el germanio que es un semiconductor simple, se han listado sus propiedades estructurales y vibracionales en una dirección de alta simetría con y sin impureza.

Con un modelo sencillo y una solución heurística se obtuvo analíticamente la relación de dispersión para el germanio sobre la dirección [111] y se llevaron a cabo los ajustes de las frecuencias obtenidas experimentalmente por Molinàs Mata y M. Cardona [17] para obtener varios valores de las constantes de fuerza entre los átomos del germanio, con lo cual se cumplió con el objetivo del Capítulo 2, que era encontrar el comportamiento de las frecuencias de los fonones del cristal limpio en función del número de onda. Comprobamos que nuestra relación de dispersión explica cualitativamente los resultados experimentales.

En el Capítulo 3 introdujimos una impureza intersticial de hidrógeno en una posición tetraedral y utilizando el método de diferencia finita se dedujeron la ecuación de E_1 y la ecuación de valores propios en la región de imperfección de la red unidimensional infinita. Se eligió la E_1 que cumplió con la condición de localización, es decir, aquella para la que el valor absoluto de E_1 es menor a uno, dado que este valor representa la velocidad con que decae la amplitud del modo vibracional localizado. De la ecuación de valores propios obtuvimos las frecuencias de los modos localizados como función de los parámetros de la red limpia y de la región de imperfección. Como hemos hecho notar nuestro modelo fenomenológico precisó de la frecuencia experimental de 745 cm^{-1} reportada por M. Budde *et. al.* [19] para encontrar los parámetros de fuerza en la región de imperfección, estos valores nos permiten hacer una predicción sobre la estructura microscópica de la imperfección que es la siguiente: *la posición del hidrógeno está más cercana a la posición antibonding que a la tetraedral.* Al cambiar el hidrógeno por deuterio se calculó la frecuencia del corrimiento isotópico con un error menor al uno por ciento, lo cual permite suponer la validez del modelo y del método utilizado.

Para el Capítulo 4 se propuso un modelo molecular el cual reprodujo localmente un átomo de hidrógeno vibrando entre átomos de germanio, con el fin de comprender mejor la dinámica de la imperfección. Por la simplicidad del modelo encontramos primero los modos normales de vibración, sus frecuencias y la forma de vibrar para cuatro átomos de germanio, utilizando nociones del álgebra lineal.

En seguida se introdujo un átomo de hidrógeno entre los átomos de germanio, siguiendo el mismo procedimiento de ajuste de la frecuencia experimental y realizando algunas simplificaciones, se evaluaron las frecuencias posibles de vibración, entre las cuales elegimos para nuestro estudio el valor de la frecuencia del modo local. Por último se cambió el átomo de hidrógeno por deuterio para determinar el corrimiento isotópico y los resultados tuvieron también errores menores al uno por ciento.

La principal similitud entre el modelo infinito y el modelo molecular limpio fue que la constante de fuerza entre átomos cercanos fue muy parecida.

Como la presencia de la impureza genera un cambio en el momento dipolar del fonón, se dibujó el comportamiento oscilatorio de la impureza en la red de cinco átomos, donde podemos apreciar el amplio desplazamiento del átomo de hidrógeno comparado con los átomos de germanio, el mismo comportamiento se presentó cuando la impureza es deuterio.

Aunque el modelo molecular no considera un gran número de átomos es una comparación aceptable con la dinámica de la red infinita, localmente, por su sencillez al análisis y al cálculo de las frecuencias de vibración. Pero no cabe duda que el modelo infinito es más apropiado para el estudio de las vibraciones en un cristal, dado que toma en cuenta a todos los átomos y las constantes de fuerza toman un valor efectivo de toda la red. La dinámica de la red del germanio en la dirección [111] fue resuelta por L. Andrade [21] y [22] por el método de diferencia finita en forma analítica, obteniendo todas las posibles familias paramétricas de soluciones. La resolución analítica que hicimos de la red infinita con una impureza de hidrógeno fue planteada como un problema de valores propios [23] y nos garantiza que se obtienen todas las frecuencias posibles de los modos localizados que se encuentran fuera de las ramas permitidas y utilizando la condición de localización selecciona las frecuencias que corresponden efectivamente a modos localizados. Como tenemos dos ecuaciones una para X y E_1 ajustando a una frecuencia experimental podemos obtener ρ_1 y ρ_2 . Pero en el caso del modelo molecular tenemos que hacer simplificaciones porque no tenemos más que la ecuación para X y tampoco tenemos una forma explícita de acomodar las frecuencias.

Por último, podemos decir que la metodología que seguimos en esta tesis puede ser utilizada para problemas similares en otros semiconductores simples como el silicio y el diamante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BLAKEMORE, J. S. *Solid State Physics*. Segunda edición. Cambridge University Press. Malta, 1993. 1-3, 25 y 26 p.
- [2] CASABÓ, G. J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Reverté, Barcelona, 1999. 258-260 y 268 p.
- [3] Mc KELVEY, J. P. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Limusa, México 1987. 16 y 24 p.
- [4] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Seventh edition. John Wiley & Sons. New York, U.S.A., 1996. 13 y 67 p.
- [5] ANIMALU, A. O. E. *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids*. Prentice-Hall. New Jersey, U.S.A., 1977. 2 y 4 p.
- [6] PÁVLOV, P. V. JOJLOV, A. F. *Física del Estado Sólido*. Editorial Mir. Moscú, U.R.S.S., 1985. 85 y 86 p.
- [7] REISSLAND, J. A. *The Physics of Phonons*. John Wiley & Sons. Bristol, England, 1973. 3-17 p.
- [8] BRILLOUIN, L. *Wave Propagation in Periodic Structures*. Dover Publications, Inc. New York, 1953. 55 p.
- [9] GREENWOOD, N. N. EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. Second edition. China, 2010. 367-369 p.
- [10] CALLISTER, W. D. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Tomo II. Reverté, España, 1996. 623 y 624 p.
- [11] CLAEYS, C. *Germanium Based Technologies from Material to Device*. Elsevier. England, 2007. 11 y 12 p. 202 p.
- [12] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons. Fourth edition. U.S.A., 1967. 133, 139, 156 y 157 p. 124 y 190-193 p.
- [13] DOVE, M. *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press. 1993. 132 y 133 p.

- [14] GUERSTEN, J. I. *The Physics and Chemistry of Materials*. John Wiley & Sons Inc. U.S.A., 2001. 129 p.
- [15] BROCKHOUSE, B. N. IYENGAR, P. K. *Phys. Rev.*, 111, 747 (1958); *Phys. Rev.*, 108, 894 (1957).
- [16] NILSSON, G. NELIN, G. *Phys. Rev.*, B3, 364 (1971); *Phys. Rev.* B5, 3151 (1972).
- [17] MOLINÀS-MATA, P. CARDONA, M. *Phys. Rev.*, B43, 9799 (1991).
- [18] PEARTON, S. J. CORBETT, J. M. STAVOLA, M. *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1992. 13, 25 y 26 p.
- [19] BUDDE, M. BECH, NIELSEN, B. PARKS CHENEY, C. TOLK, N.H. FELDMAN, L.C. *Phys. Rev. Lett.* 85. 2965 (2000).
- [20] GUERSTEN, J. I. *The Physics and Chemistry of Materials*. John Wiley & Sons Inc. U.S.A., 2001. 197 p.
- [21] ANDRADE, L. Reportes internos, FACUNAM Otoño (1980) Verano (1983)
- [22] ANDRADE, L. *Lecture Notes in Physics. Recent Progress in Many-Body Theories* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981) Vol. 142, 309 p.; ANDRADE, Lucio. J. *Phys.: Condens. Matter* 1. 2163 (1989).
- [23] ANDRADE, L. SÁNCHEZ, M. TINOCO, A.A., *Programas del LIV Congreso Nacional de Física*, 46 p. (2011), Mérida, Yucatán, México.
- [24] KLEIN, C. A., HARTNETT, T. M. ROBINSON, C. J., *Phys. Rev.* B45, 12854 (1992).
- [25] ANDRADE, L. SÁNCHEZ, M. TINOCO, A.A., *Programas del LVI Congreso Nacional de Física*, 41 p. (2013), San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.