

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTADOS ELECTRONICOS DE SUPERFICIE E
INTERFASE EN CRISTALES UNIDIMENSIONALES**

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

ESTELA URIBE INIESTA



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.

**A mis padres y a todos los que
comparten conmigo la alegría de
esta jornada.**

**Al Dr. Rubén Barrera y a los
Profesores del Laboratorio
de Física Atómica y Molecular
de la Facultad de Ciencias.**

Deseo expresar mi especial reconocimiento al Dr. Rubén G. Barrera y al Mat. Juan Morales Rodríguez por las orientaciones que me han proporcionado durante mis estudios, así como al Fís. Lucio Andrade, al Dr. Sergio Aburto y al M. en C. Raúl W. Gómez por su desinteresada cooperación en la elaboración del presente trabajo.

**LA CLARIDAD Y LA SENCILLEZ
SON LOS ULTIMOS ESFUERZOS
DE LA SABIDURIA.**

Tácito

INDICE

	Pág.
Síntesis	i
Introducción	iii
Capítulo I	
Las funciones de onda y el espectro de energía de los electrones dentro de los cristales	1
Capítulo II.	
El método de la matriz de dispersión	9
El método de la matriz S para el cristal infinito.	10
El método de la matriz S para una o más impurezas.	20
Capítulo III	
Estados de superficie	28
Superficie limpia	29
Cristal semi-infinito con una impureza adsorbida.	40
Capítulo IV	
Estados de interfase	47
Superficie limpia.	48
Interfase entre cristales con una impureza adsorbida	53
Análisis de las ecuaciones de eigenvalores.	56
Conclusiones.	61
Apéndice	62
Bibliografía	65

SINTESIS

La presente tesis es un análisis de los estados electrónicos localizados en la vecindad de una o más impurezas en el seno de un cristal monoatómico e infinito y en la vecindad de la superficie de un cristal, formado también por un solo tipo de átomos y semi-infinito, que puede estar aislado o formando parte de una junta.

El modelo de potencial cristalino que se ha utilizado es el de Kronig-Penney y el método, el de la matriz de dispersión de Saxon y Hutner. Un pozo delta de intensidad diferente de los correspondientes a átomos de la red representa la impureza. La superficie se simuló mediante un escalón de potencial en el caso del cristal aislado y la interfase, por una barrera.

Modificando el potencial correspondiente al último átomo del cristal, se analizó la influencia de una impureza adsorbida en los estados de superficie y de interfase.

Estos estados localizados se presentan bajo ciertas condiciones, y existe uno en cada brecha de energía prohibida del cristal infinito.

La presencia de otro cristal en una junta modifica, en ocasiones en forma notable, la energía de los estados de superficie del cristal aislado. El mismo efecto produce la presencia de impurezas adsorbidas en los estados de superficie y de interfase.

INTRODUCCION

Un sólido es un sistema físico muy complejo, ya que está compuesto por un número de partículas cargadas (núcleos y electrones) del orden de 10^{23} , que interactúan entre sí.

La energía E de este sistema está determinada por las soluciones de la ecuación de Schroedinger $H\Psi = E\Psi$, donde $\Psi(\lambda, R)$ es una función de las coordenadas de todos los núcleos, que representamos por R , y de todos los electrones (λ), y el hamiltoniano es el siguiente:

$$H = T^1 + T^2 + V^1 + V^2 + V^3$$

donde T^1 representa la suma de energías cinéticas de los electrones, T^2 la correspondiente a los núcleos, V^1 el potencial de interacción electrón-electrón, V^2 el inter-nuclear y V^3 el potencial de interacción entre núcleos y electrones.

Puede buscarse una solución exacta de esta ecuación de eigenvalores numéricamente, o bien, proponerse una función de onda con parámetros libres que se ajustan de tal modo que el valor de la energía sea el mínimo compatible con la función de onda propuesta.

Dentro de este enfoque, es usual proponer una función de onda de la forma:

$$\Psi(\lambda, R) = \sum_i \phi^i(R) \psi^i(\lambda, R) \quad (1)$$

donde $\psi(\lambda, R)$ es una solución de la llamada "parte electrónica" de la ecuación de Schroedinger, que es la siguiente:

$$\begin{aligned} \{T^1 + V^1 + V^3\} \psi(\lambda, R) &= \{E^i - V^2(R)\} \psi^i(\lambda, R) \\ &= \epsilon^i(R) \psi^i(\lambda, R) \end{aligned}$$

Esta ecuación corresponde al caso en que los núcleos se encuentran situados en posiciones fijas dentro del sólido. Las coordenadas nucleares entran en $\psi(\lambda, R)$ sólo en forma paramétrica.

No es trivial que una función de onda del tipo sea eigensolución de la ecuación de Schroedinger. En efecto, al substituir (1) en dicha ecuación y multiplicar por $\psi^j(\lambda, R)$ se obtiene, después de una integración respecto a todas las variables electrónicas, que:

$$\{T^1 + \epsilon^i(R)\} \phi^i(R) = E \phi^i(R) - \sum_j A^{ij} \phi^j(R)$$

donde A^{ij} está dado por la expresión:

$$- \hbar^2 \sum_j \int d\lambda \psi^{j*}(\lambda, R) \nabla_{R_1} \phi^j(R) \cdot \nabla_{R_1} \psi^j(\lambda, R) + \phi^j(R) \nabla_{R_1}^2 \psi^j(\lambda, R)$$

Ocurre que, a temperatura ambiente, el último sumando, que es una medida de las transiciones electrónicas de estado originadas por el movimiento nuclear, es del orden de $\sqrt{M/m}$, donde M es una masa nuclear y m , la masa electrónica. Por lo tanto, este término puede desprejarse y la función de onda propuesta es adecuada. La energía electrónica total ϵ^i juega el papel de una energía potencial efectiva para los núcleos; los electrones mantienen unidos a los núcleos como si fueran una pasta a la que quedarán adheridos y la fuerza con que se mantienen unidos depende de las características de la pasta, esto es, de la función electrónica total.

Esta última función de onda tiene información cuántica sobre todas las posiciones de los electrones en el sólido. Investigar la dinámica de uno de estos electrones tampoco es sencillo. Nuevamente, pueden seguirse

diferentes caminos para buscar la solución de este problema. Uno de ellos consiste en suponer que cada electrón de valencia se mueve en el campo potencial estático de las corazas iónicas y en el campo promedio (constante) de los otros electrones. Siguiendo este modelo de partícula independiente, la ecuación de Schroedinger de muchos cuerpos se reduce a la correspondiente a uno sólo, y la función de onda total es un producto de las soluciones de esta ecuación para una partícula.

El criterio que se sigue en este tipo de soluciones, al igual que en las autoconsistentes o Hartree-Fock, es que el potencial en el que se mueve cada partícula es producido solamente por las demás, sin tomar en cuenta que las posiciones de las demás partículas dependen a su vez del estado cuántico de la partícula en cuestión. El error inherente a este tratamiento se denomina energía de correlación.

Para investigar las propiedades electrónicas de las superficies cristalinas, resolveremos la ecuación de Schroedinger para un electrón, junto con las condiciones de contorno que describen el sistema.

Los cristales se caracterizan por consistir de la repetición en el espacio de un patrón, denominado celda unitaria. Son, por lo tanto, los sólidos que más facilidad presentan para su estudio. En este sentido, se han empleado fundamentalmente tres tipos de métodos, que son los siguientes:

1.- Método de potenciales cristalinos. Este método consiste en proponer un modelo de potencial periódico para el cristal. La superficie generalmente se representa por un escalón de potencial. Conocida la forma del potencial pueden, en principio, obtenerse las funciones de onda y el espectro de energía.

2.- Método de orbitales cristalinos. En este método se propone como función de onda una combinación lineal de funciones atómicas centradas en cada uno de los átomos de la red. Imponiendo la condición de que la energía debe ser mínima, se obtiene un sistema de ecuaciones para los coeficientes de dicha combinación lineal, en tér-

minos de dos tipos de integrales que involucran a las funciones atómicas. Se hace la aproximación de que estas integrales van a ser diferentes de cero sólo en casos especiales (aproximación de amarre fuerte) y con ello se desacopla el sistema de ecuaciones obtenido y se reduce a una forma algebraica similar a la obtenida en el caso de una cadena de osciladores armónicos, con las condiciones de contorno adecuadas. La forma de los coeficientes de la función de onda total es conocida, y el espectro de energías resultante es similar el de la cadena de osciladores análoga.

3.- En tres dimensiones, las ecuaciones resultantes, aun con las simplificaciones anteriores, pueden ser inmanejables. Por lo tanto, se introducen analogías clásicas, que en ocasiones pueden parecer burdas, pero que han resultado de utilidad.

El enfoque que hemos seleccionado es el de potenciales cristalinos. Las funciones periódicas que más se han empleado son exponenciales, o simplemente cosenoidales, y cadenas de funciones delta. David S. Saxon y R. A. Hutner mostraron que con este último modelo se obtiene la solución en forma cómoda empleando el método de la matriz de dispersión, tanto en el caso de un cristal perfecto, como contaminado por impurezas.

Históricamente, las bases que permitieron el desarrollo teórico necesario para atacar en esta forma los estados de superficie se sientan en 1927, año en que J.M. O. Strutt señala por primera vez, en forma cualitativa, la existencia de bandas de energía permitidas y prohibidas para los electrones en un cristal infinito. En 1928, Bloch demuestra que las funciones de onda en este caso tienen una amplitud de probabilidad periódica, con la periodicidad de la red. Para 1930, L. Brillouin hace una extensión del esquema de bandas.

Una manera completamente analítica de deducir tanto la existencia de las bandas como la forma de las funciones de onda en un potencial periódico infinito formado por una sucesión de pozos delta, fue presentada por Kronig y Penney en 1931. El modelo, debido a su accesibilidad, es ampliamente utilizado en la actualidad.

Solamente un año después, I. Tamm publica un trabajo en el que considera que el potencial de Kronig y Penney termina en un punto dado, y simula la superficie libre mediante un escalón de potencial. Encuentra Tamm que, bajo ciertas condiciones, existen estados de energía en las bandas prohibidas, siendo a lo más, uno por banda. En 1934 y 1939, A. Maue repite el trabajo de Tamm, considerando un potencial periódico expresado en términos de series de Fourier y simulando la superficie en la misma forma que anteriormente, y E. T. Goodwin muestra que por cada estado de superficie que aparece, desaparece uno de las bandas permitidas.

H. A. Kramers, en 1935, hace una demostración para cualquier potencial periódico, de que los eigenvalores de la ecuación de Schroedinger exhiben estructura de bandas. El desarrollo de esta demostración permite mostrar que las únicas funciones de onda son las ondas de Bloch para el cristal infinito y además de ellas, ondas amortiguadas hacia el interior en cada región en que termina la periodicidad del potencial, con estados de energía correspondientes a las regiones prohibidas.

Después de 1950, se empezaron a aplicar nuevas técnicas para las investigaciones de superficie y en 1960 se formuló la denominada técnica del electrón resolvente, en el formalismo de orbitales cristalinos, que permite construir una teoría general de los estados de superficie. Sus autores son J. Koutecky y M. Tomasek.

También para 1960, P. Pharizeau y E. Aerts, en Bélgica, aplicaron la técnica de la matriz de dispersión de Saxon y Hutner al estudio de las superficies cristalinas. En 1949, Saxon y Hutner mostraron cómo se simplifica el trabajo de acoplar las funciones de onda en los puntos de discontinuidad del potencial, empleando un lenguaje matricial. E. Aerts hace un análisis de la dependencia de los estados de superficie en los parámetros del cristal, incluyendo el caso de una superficie contaminada por una impureza adsorbida.

Fue el mismo Aerts quien modificó la mitad de un cristal infinito para simular la junta entre dos cristales y demostrar la existencia de estados localizados en la región de transición. Posteriormente, S. K. Ghosh y A. K.

Lasker introdujeron una impureza entre ambos cristales, en 1963.

En 1975, L. Andrade, M. Alvarez y E. Uribe reportaron que en el caso de cristales separados por una barrera de potencial, existen también estados de interfase y estimaron el orden de la corrección respecto a las energías de superficie en cristales aislados.

J. Bardeen, en 1947, fue el primero en sospechar la existencia de electrones localizados en la superficie de los materiales. Con esta suposición justificaba anomalías que Meyerhof, en ese mismo año, encontró en las propiedades rectificadoras de las juntas semi-conductor-metal.

W. Shockley y G. L. Pearson demostraron experimentalmente la existencia de los estados de superficie construyendo un capacitor con una placa de germanio y otra metálica. Al hacer la placa metálica negativa respecto a la delgada capa de germanio, debía observarse un aumento en la conductividad de esta última, cosa que no ocurrió.

Actualmente, se emplean diferentes técnicas experimentales para estudiar la estructura física y energética de las superficies. Metales, aislantes y semiconductores, en principio, pueden tener estados de superficie, pero en los dos primeros casos es difícil detectarlos.

En los aislantes, hay un gran número de trampas electrónicas, de modo que no es fácil distinguir los estados de superficie; además, predomina la conducción iónica sobre la electrónica.

En los metales, las brechas prohibidas son tan angostas que es difícil distinguir los electrones de superficie de los de volumen por bombardeos. No obstante, las superficies metálicas tienen otras propiedades características que pueden ser medidas, como son los plasmones de superficie, propiedades paramagnéticas, de dispersión, se estudia la distribución de la función de onda mediante métodos Auger, su participación en la adsorción química, etc.

Los semiconductores son los materiales más adecuados para la observación de los estados de superficie, porque no tienen bandas ni muy anchas ni muy angostas, de modo que los estados de superficie presentes son fácilmente detectables. Además, la tecnología ha llegado al grado de poder hacer crecer cristales semiconductores con poquísimas trampas y defectos, por lo que la influencia de campos, luz, medio ambiente, etc., es fácilmente observable.

S. G. Davison y J. D. Levine, en 1970, en un artículo de revisión sobre los estados de superficie, hicieron la comparación entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales, y encontraron buenas concordancias.

En el presente trabajo resolvemos la ecuación de Schroedinger para un electrón dentro de un cristal monoatómico, infinito y perfecto o con impurezas; semi-infinito y con la superficie limpia o contaminada por una impureza; aislado o formando parte de una junta.

En el primer capítulo se muestra que en un potencial periódico, las únicas funciones de onda electrónicas son las ondas de Bloch, que se extienden por todo el cristal, y las de Tamm, que se localizan preferentemente en los extremos.

En el segundo capítulo se muestra la aplicación del método de la matriz S o de dispersión al caso de un cristal infinito para obtener el espectro de energías tanto del cristal perfecto, como de estados localizados en impurezas.

El tercer capítulo es un cálculo de los eigenvalores de la energía de los estados de superficie de un cristal semi-infinito aislado, limpio y con una impureza adsorbida. El capítulo cuarto resuelve el mismo problema cuando el cristal se encuentra en contacto cercano con otro semejante.

CAPITULO I

LAS FUNCIONES DE ONDA Y EL ESPECTRO DE ENERGIA DE LOS ELECTRONES DENTRO DE LOS CRISTALES

Antes de resolver los problemas de superficie e interfase, vamos a estudiar las funciones de onda y el espectro de energía de un electrón dentro de un cristal, basándonos en los trabajos de F. Bloch (1928), I. Tamm (1932) y H.A. Kramers (1935).

Las funciones de onda de un electrón en un potencial periódico son de dos tipos: ondas de Bloch, que se caracterizan por tener una amplitud de probabilidad periódica, y funciones de onda de Tamm, que se amortiguan hacia el interior del cristal que dicho potencial representa.

En el caso de un cristal infinito, las ondas de Bloch son las únicas físicamente admisibles. Si el cristal no es infinito, las otras funciones de onda adquieren sentido físico. Dichas funciones se asocian a electrones que se localizan preferentemente en la vecindad de la superficie del cristal, o en cada superficie, cuando el cristal es finito.

El espectro de energía que corresponde a las on-

das de Bloch en el cristal infinito se puede representar por una sucesión de intervalos permitidos y prohibidos alternados, llamados bandas de energía.

Si se trata de un cristal que no es infinito, las energías asociadas a las funciones de onda de Tamm quedan localizadas dentro de las bandas prohibidas del cristal infinito.

A continuación vamos a demostrar que la solución de la ecuación de Schroedinger del electrón en el potencial periódico tiene la siguiente propiedad:

$$\Psi(x+a) = \lambda \Psi(x) \quad (1)$$

donde λ es una constante real, o compleja de módulo unitario.

Si λ es real, la solución será una función de onda de Tamm y si es compleja, corresponderá a una onda de Bloch, es decir, una función de la forma:

$$\Psi(x) = e^{\pm ikx} u(x)$$

donde $u(x)$ es una función periódica, con la periodicidad de la red.

Considérese una partícula que se mueve en una línea recta, a lo largo del eje de las x , sometida a un potencial unidimensional que tiene la propiedad de ser periódico. Esta propiedad se puede expresar de la siguiente forma:

$$V(x+a) = V(x) \quad (2)$$

Como se está tratando el problema de un electrón dentro de una red cristalina y se va a substituir la interacción de este electrón con todos los electrones de la red y los núcleos atómicos por la interacción de una partícula con un potencial, la periodicidad de este potencial estará representando la periodicidad del cristal, y el período, el parámetro de la red.

La ecuación de Schroedinger en el presente problema es:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(x)\} \Psi(x) = 0 \quad (3)$$

Esta ecuación es de segundo orden y tiene únicamente dos soluciones linealmente independientes. Sean éstas $\psi^1(x)$ y $\psi^2(x)$.

Debido a que el potencial tiene la propiedad (2), $\psi^1(x+a)$ y $\psi^2(x+a)$ son también soluciones de (3), según se verificará a continuación, substituyendo en dicha ecuación a $\Psi(x)$ por $\psi^1(x+a)$. Así, se obtiene, en efecto, que:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi^1(x+a) + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(x)\} \psi^1(x+a) = 0$$

En la ecuación anterior se ha hecho uso de la propiedad (2) y del hecho de que:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi^1(x+a) + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(x+a)\} \psi^1(x+a) = 0$$

Análogamente puede verificarse que $\psi^2(x+a)$ satisface la ecuación (3).

Como $\psi^1(x)$ y $\psi^2(x)$ son linealmente independientes y $\psi^1(x+a)$, $\psi^2(x+a)$ también son soluciones de la ecuación (3), éstas últimas pueden expresarse como combinación lineal de las primeras, en la forma:

$$\begin{aligned} \psi^1(x+a) &= a^{11} \psi^1(x) + a^{12} \psi^2(x) \\ \psi^2(x+a) &= a^{21} \psi^1(x) + a^{22} \psi^2(x) \end{aligned} \quad (4)$$

Se probará ahora que cuando $V(x)$ cumple la condición (2), toda solución de la ecuación de Schroedinger (3), tiene la propiedad (1).

Se sabe que $\Psi(x)$ debe ser una combinación lineal de $\psi^1(x)$ y $\psi^2(x)$. Por lo tanto, puede escribirse como:

$$\Psi(x) = b\psi^1(x) + c\psi^2(x) \quad (5)$$

donde b y c son constantes.

De $\Psi(x)$ se construye $\Psi(x+a)$, que se expresa como:

$$\Psi(x+a) = b\psi^1(x+a) + c\psi^2(x+a) \quad (6)$$

Ahora, se substituyen las expresiones de $\psi^1(x+a)$ y $\psi^2(x+a)$ de las ecuaciones (4) en la ecuación (6) y se obtiene:

$$\Psi(x+a) = (ba^{11} + ca^{21})\psi^1(x) + (ba^{12} + ca^{22})\psi^2(x) \quad (7)$$

$\psi^1(x)$ y $\psi^2(x)$ son linealmente independientes, de manera que los coeficientes de cada una de ellas en ambos lados de la Ec.(7) deben ser idénticos, de donde:

$$\lambda b = ba^{11} + ca^{21}$$

$$\lambda c = ba^{12} + ca^{22}$$

lo que equivale a pedir que:

$$\begin{aligned} b(a^{11} - \lambda) + ca^{21} &= 0 \\ ba^{12} + c(a^{22} - \lambda) &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Las ecuaciones (8) forman un sistema homogéneo de ecuaciones lineales en las variables b y c . Como $\Psi(x)$ es una solución de (3) arbitraria, se tiene, de (5), que debe haber solución de (8) distinta de la trivial; por lo tanto, el determinante del sistema debe ser igual a cero. Esto puede escribirse de la siguiente forma:

$$\lambda^2 - (a^{11} + a^{22})\lambda + (a^{11}a^{22} - a^{12}a^{21}) = 0 \quad (9)$$

Como la ecuación (9) es de segundo grado en λ , pueden existir hasta dos formas de satisfacer la ecuación (1).

Para continuar con la demostración, se probará que el término $a^{11}a^{22} - a^{12}a^{21}$ vale uno. Para ello, se van

a emplear las expresiones de $\psi^1(x+a)$ y $\psi^2(x+a)$ de las ecuaciones (4) y mostrar que se cumple la siguiente igualdad:

$$\begin{vmatrix} \psi^1(x+a) & \psi^2(x+a) \\ \psi^{1'}(x+a) & \psi^{2'}(x+a) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi^1(x) & \psi^2(x) \\ \psi^{1'}(x) & \psi^{2'}(x) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^{11} & a^{12} \\ a^{21} & a^{22} \end{vmatrix} \quad (10)$$

donde el símbolo ' denota derivada respecto a x.

Por otra parte, de la ecuación (3) se obtiene:

$$\psi^{1''}\psi^2 - \psi^{2''}\psi^1 = \frac{d}{dx} (\psi^{1'}\psi^2 - \psi^{2'}\psi^1) = 0$$

La igualdad anterior significa que el Wronskiano de ψ^1 y ψ^2 es constante. Debido a esto, se tiene que:

$$\begin{vmatrix} \psi^1(x+a) & \psi^2(x+a) \\ \psi^{1'}(x+a) & \psi^{2'}(x+a) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi^1(x) & \psi^2(x) \\ \psi^{1'}(x) & \psi^{2'}(x) \end{vmatrix} \quad (11)$$

Por ser $\psi^1(x)$ y $\psi^2(x)$ linealmente independientes, este Wronskiano es diferente de cero y entonces, de (10) y (11) se tiene que:

$$\begin{vmatrix} a^{11} & a^{12} \\ a^{21} & a^{22} \end{vmatrix} = 1 \quad (12)$$

Para probar que cualquier solución de (3) cumple la condición (1), ahora se introduce el valor del determinante de la ecuación (12) en la ecuación (9) y se obtiene:

$$\lambda^2 - (a^{11} + a^{22})\lambda + 1 = 0 \quad (13)$$

Las raíces de la ecuación (13) son:

$$\lambda = \frac{a^{11} + a^{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{(a^{11} + a^{22})^2 - 4}}{2} \quad (14)$$

En la última expresión puede observarse que las raíces de (13) son reales o complejas, dependiendo del valor absoluto de $a^{11} + a^{22}$, que denotaremos por μ . Analizaremos

mos dichas raíces por casos:

i) Si $|\mu|=2$, λ puede valer 1 o -1 y la ecuación (1) tiene dos modalidades; a saber:

$$\Psi(x+a) = \Psi(x) \quad \text{y} \quad \Psi(x+a) = -\Psi(x)$$

ii) Si $|\mu|<2$, las raíces son complejas conjugadas y de módulo unitario. En este caso, (1) se expresa como:

$$\Psi(x+a) = e^{ik}\Psi(x) \quad \text{y} \quad \Psi(x+a) = e^{-ik}\Psi(x)$$

donde k es real.

iii) Por último, cuando $|\mu|>2$, las raíces son números reales diferentes de 1 y recíprocos, ya que el término independiente de (13) es igual al producto de las raíces. Entonces, $\Psi(x)$ puede tener cualquiera de las dos propiedades siguientes:

$$\Psi(x+a) = \ell\Psi(x) \quad \text{y} \quad \Psi(x+a) = \frac{1}{\ell}\Psi(x) \quad (15)$$

donde ℓ es, como ya se ha dicho, un número real diferente de la unidad.

El caso (i) y el caso (ii) corresponden a funciones de onda cuya amplitud de probabilidad tiene un comportamiento periódico, o sea, su forma general es:

$$\Psi(x) = e^{\pm ikx} u(x)$$

donde $u(x)$ es una función periódica, de período a . Estas son las llamadas ondas de Bloch.

La amplitud de probabilidad de las funciones del inciso (iii), que son las funciones de onda de Tamm, es creciente hacia la derecha si el valor absoluto de λ es mayor que 1, ya que, de las ecuaciones (15):

$$|\Psi(x+na)|^2 = \lambda^{2n} |\Psi(x)|^2 \quad (16)$$

Análogamente, si $|\lambda|<1$, $|\Psi(x)|^2$ crece hacia la izquierda, pues:

$$|\Psi(x-na)|^2 = \frac{1}{\lambda^{2n}} |\Psi(x)|^2 \quad (17)$$

En el caso de las ondas de Bloch, basta con que $\Psi(x)$ no diverja en una celda unitaria arbitraria, para que no lo haga en ningún punto del espacio.

En cambio, las funciones de onda de Tamm divergen cuando x tiende a infinito en el caso de la ecuación (16), y cuando x tiende a menos infinito en el caso de la ecuación (17). Por lo tanto, estas últimas funciones de onda son inadmisibles para un cristal infinito y adquieren realidad física cuando se acota la extensión del cristal. En un cristal semi-infinito, por ejemplo, además de existir electrones esparcidos a todo lo largo de la red cristalina, cuyas funciones de onda son de la forma de ondas de Bloch, existen otras principalmente localizadas en la vecindad de la única superficie.

El espectro de energía de los electrones en un cristal ha sido analizado detalladamente por Kramers y los resultados que obtuvo serán mostrados esquemáticamente a continuación. El pudo expresar a μ , $d\mu/dE$, y $d^2\mu/dE^2$ en términos de integrales que involucran a $\psi^1(x)$ y $\psi^2(x)$ y deducir que la curva μ vs E es de la siguiente forma:

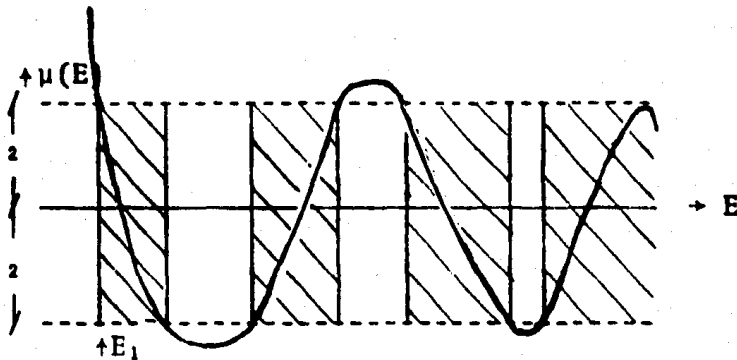


Figura 1

Dicha curva tiende a $2 \cos(k\sqrt{E})$ cuando E tiende a infinito y a $\exp(k\sqrt{-E})$ cuando E tiende a menos infinito, oscilando entre valores mayores que 2 y menores que -2 en la región intermedia. Ya se ha visto que cuando μ es mayor que 2, las funciones de onda asociadas a esas ener-

gías no son aceptables en el caso del cristal infinito. Entonces, cuando E es muy negativa, como $\mu(E)$ es demasiado grande, desde $-\infty$ hasta un cierto punto E_1 , se tienen valores que la energía de un electrón en la red cristalina no puede tomar. En cambio, sí puede tomar valores mayores, aunque no cualquiera, ya que las oscilaciones de $\mu(E)$ son demasiado amplias, habiendo trechos saltados en que su valor absoluto sobrepasa a 2. De aquí que se tengan bandas de energía permitidas y bandas prohibidas alternadas en esta región. Finalmente, las oscilaciones se van amortiguando conforme E aumenta, y como $2 \cos(k\sqrt{E})$ es menor o igual que 2, se tiene una última región permitida que se extiende hasta infinito. Esta región corresponde al electrón libre.

Si se considera que todos los cristales pueden representarse mediante un potencial periódico, las características de las funciones de onda y el espectro de energía de un electrón en su interior que se han obtenido en el presente capítulo son inherentes a cualquier cristal.

Un cálculo detallado de las funciones de onda y el espectro de energía requiere un potencial específico. En el siguiente capítulo, emplearemos el de Kronig y Penney para avanzar en nuestros resultados.

CAPITULO II METODO DE LA MATRIZ DE DISPERSION

El método de la matriz de dispersión de Saxon y Hutner es una herramienta muy útil para investigar el comportamiento de los electrones en los cristales. En el presente capítulo vamos a mostrar cómo se aplica primero, en el caso de un pozo delta aislado y después, en el de un cristal infinito, ya sea perfecto o con una o más impurezas sustitucionales, que pueden estar acopladas. Es en este último caso donde se encuentran las condiciones que determinan la existencia de funciones de onda localizadas.

En la resolución de estos problemas, el modelo específico de potencial cristalino que usaremos es el de Kronig y Penney, constituido por una cadena de pozos delta. Con él obtenemos expresiones analíticas para las funciones de onda y el espectro de energía. Cuando se trata del cristal infinito sin imperfecciones, se obtienen las funciones de onda de Bloch del capítulo anterior, y las bandas alternadas, determinadas por la relación de Kronig y Penney. La presencia de impurezas introduce estados de energía adicionales, que se asientan sobre las brechas prohibidas del cristal perfecto.

1.- El método de la matriz S para el cristal infinito.

Este método consiste en considerar la interacción de una partícula con un potencial como un proceso de dispersión, que puede ser descrito por medio de una matriz que conecta la amplitud y fase de las ondas dispersadas con las de las ondas incidentes. Si consideramos que un cristal está compuesto por un arreglo regular de tales centros dispersores y queremos analizar el paso de un electrón a través del cristal, este paso se puede pensar como la dispersión coherente de la onda electrónica por los centros atómicos. Las ondas dispersadas pueden interferir en tal forma que como resultado se obtenga una onda progresiva, que ahora no tendrá el momento $\hbar k$ del electrón libre, sino un momento efectivo $\hbar \mu$. Es evidente que este momento efectivo será el de la onda de Bloch del capítulo anterior. Sin embargo, esta recombinación será constructiva únicamente para ciertos valores adecuados de k , que corresponden precisamente a las bandas de energía permitidas. Inversamente, habrá valores de k para los que el proceso de interferencia será destructivo y las energías asociadas a estos casos quedarán en las brechas prohibidas.

Comenzaremos por examinar la interacción de los electrones con un centro de potencial dispersor aislado. Considérese que sobre el potencial delta inciden desde la derecha y la izquierda, funciones de onda de la forma que se ilustra en la figura 2. A dichas funciones de onda corresponden los coeficientes α . Las ondas dispersadas las denotaremos empleando los coeficientes β . Dichos coeficientes son las amplitudes de las ondas correspondientes.

$$\begin{array}{l} \alpha^1 e^{ikx} \rightarrow \\ \beta^1 e^{-ikx} \leftarrow \end{array} \left| \begin{array}{l} + \alpha^2 e^{-ikx} \\ \rightarrow \beta^2 e^{ikx} \end{array} \right.$$

Figura 2

La energía del electrón representado por estas

funciones de onda es igual a $\hbar k^2 / 2m$, donde h es la constante de Planck, y m es la masa del electrón.

Si expresamos el potencial de la figura 2 por:

$$V(x) = \frac{2m}{\hbar^2} aU\delta(x) \quad (1)$$

la solución de la ecuación (I.3), con este potencial es, a la izquierda del pozo delta:

$$\psi^1(x) = \alpha^1 e^{ikx} + \beta^1 e^{-ikx} \quad (2)$$

y a la derecha:

$$\psi^2(x) = \beta^2 e^{ikx} + \alpha^2 e^{-ikx} \quad (3)$$

De la continuidad de la función de onda se tiene la condición:

$$\alpha^1 + \beta^1 = \alpha^2 + \beta^2 \quad (4)$$

Además, integrando la ecuación (I.3) se obtiene otra condición, ahora sobre la derivada de la función:

$$\psi^{2'}(0) - \psi^{1'}(0) = aU\psi(0) \quad (5)$$

que se traduce, después de substituir (2) y (3) en (5), en:

$$aU(\alpha^1 + \beta^1) = ik(\beta^1 + \beta^2 - \alpha^1 - \alpha^2) \quad (6)$$

De las ecuaciones (4) y (6) obtenemos las relaciones para los coeficientes β^1 y β^2 en términos de α^1 y α^2 :

$$\beta^1 = \frac{aU}{2ik - aU} + \frac{2ik}{2ik - aU}$$

$$\beta^2 = \frac{2ik}{2ik - aU} + \frac{aU}{2ik - aU}$$

Por lo tanto, existe una matriz, que definimos como matriz de dispersión o matriz S , mediante la expresión:

$$\begin{bmatrix} \beta^1 \\ \beta^2 \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

donde

$$S = \begin{bmatrix} S^{11} & S^{12} \\ S^{21} & S^{22} \end{bmatrix}$$

Análogamente, podemos expresar a β^2 y α^2 en términos de α^1 y β^1 y determinar en esta forma una matriz R , también de dos por dos:

$$\begin{bmatrix} \beta^2 \\ \alpha^2 \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Tanto la matriz S como la matriz R juegan un papel central en teoría de colisiones. La primera expresa los coeficientes de las ondas salientes a partir de los correspondientes a las entrantes. La segunda relaciona, los coeficientes a cada lado del potencial localizado. Cualquiera de ellas contiene toda la información dinámica del problema.

El empleo de este lenguaje matricial simplifica la tarea de acoplar la amplitud y fase de la función de onda a cada lado del potencial y determinar el espectro de energía, como se ilustra en los párrafos siguientes, en los que después de analizar las propiedades de las matrices S y R , se determina la relación de dispersión (1) en el caso de un solo pozo delta y el espectro de un cristal infinito formado por centros dispersores de este tipo.

Es evidente que ambas matrices deben estar relacionadas; en efecto, de su definición se tiene que los elementos de S son de la forma que se muestra a continuación:

$$S = \frac{1}{R^{22}} \begin{bmatrix} -R^{21} & 1 \\ R^{11}R^{22} - R^{21}R^{12} & R^{12} \end{bmatrix} \quad (9)$$

Aunque la matriz R es más adecuada para tratar problemas unidimensionales, es la matriz S la que mejor muestra las propiedades de simetría del problema, y esto es lo que mostraremos enseguida.

En el caso de un estado estacionario y en una dimensión, el flujo de la densidad de probabilidad es independiente de x . Esto significa que se debe satisfacer la igualdad siguiente:

$$|\alpha^1|^2 + |\alpha^2|^2 = |\beta^2|^2 + |\beta^1|^2 \quad (10)$$

Empleando la notación matricial y las expresiones (7) y (10), tenemos que:

$$\begin{bmatrix} \beta^{1*} & \beta^{2*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta^1 \\ \beta^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha^{2*} & \alpha^{1*} \end{bmatrix} \hat{S}^* S \begin{bmatrix} \alpha^2 \\ \alpha^1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha^{2*} & \alpha^{1*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^2 \\ \alpha^1 \end{bmatrix}$$

donde \hat{S}^* denota la matriz transpuesta conjugada de S .

Se sigue de lo anterior que $\hat{S}^* S$ es igual a la matriz identidad, de 2×2 . Esto es, la matriz inversa de S es su conjugada hermitiana y S es, por definición, unitaria.

Por otra parte, como el potencial es real, la ecuación de Schroedinger $H\psi = i\hbar \partial \psi(x)/\partial t$ admite como solución a $\psi^*(x, -t)$. Esta última implica una inversión en el tiempo respecto a la situación anterior, de modo que ahora las amplitudes de las ondas entrantes son β^{1*} y β^{2*} y las de las salientes, α^{1*} y α^{2*} , y simultáneamente con la ecuación (1) debe satisfacerse la siguiente:

$$\begin{bmatrix} \alpha^{1*} \\ \alpha^{2*} \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} \beta^{1*} \\ \beta^{2*} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Por lo tanto, conjugando la ecuación (7) y substituyendo (11) en ella, se tiene que:

$$S^* S = \mathbb{1}$$

o sea,

$$S^* = \hat{S}^* \quad (12)$$

Del hecho de que S^* debe ser igual a su transpuesta se deriva que debe ser simétrica, y de ahí que S también lo sea.

Obsérvese que los argumentos que aquí se han empleado son completamente generales y en una dimensión, la matriz de dispersión correspondiente a cualquier centro dispersor localizado debe ser simétrica y unitaria.

Los elementos de la matriz S , de (12), deben satisfacer las siguientes relaciones:

$$|S^{11}| = |S^{22}| \quad |S^{12}| = |S^{21}|$$

$$|S^{11}|^2 + |S^{12}|^2 = 1$$

$$S^{11}S^{12*} + S^{21}S^{22*} = 0$$

y bastan tres cantidades para determinarlos, un módulo r , que hace el papel de coeficiente de reflexión, y dos fases, ϕ^1 y ϕ^2 . S es de la forma general:

$$S = \begin{bmatrix} r e^{i\phi^1} & -i\sqrt{1-r^2} e^{i\phi} \\ -i\sqrt{1-r^2} e^{i\phi} & r e^{i\phi^2} \end{bmatrix}$$

donde

$$\phi = \frac{1}{2}(\phi^1 + \phi^2)$$

Si además el potencial es simétrico, $\phi^1 = \phi^2$ y S es de la forma:

$$S = \begin{bmatrix} i e^{i\theta} \operatorname{sen} \theta & e^{i\theta} \operatorname{cos} \theta \\ e^{i\theta} \operatorname{cos} \theta & i e^{i\theta} \operatorname{sen} \theta \end{bmatrix} \quad (13)$$

Si se aplican simultáneamente las condiciones de conservación de probabilidad, invariancia ante inversión en el tiempo e invariancia ante inversión en el espacio, se tiene que los elementos de la matriz R presentan las siguientes características:

$$R^{11} = R^{22*}$$

$$\det R = 1$$

$$R^{12} = -R^{12*} = -R^{21} = R^{21*}$$

La expresión general de la matriz R para un potencial dispersor localizado y simétrico es:

$$R = \begin{bmatrix} 1 + i \tan \theta & i \tan \theta \\ -i \tan \theta & 1 - i \tan \theta \end{bmatrix} \quad (14)$$

La matriz de dispersión correspondiente al problema del pozo delta aislado es la expresión (13), donde:

$$\theta = \text{ang tan } -\frac{au}{2k}$$

Ahora consideremos un cristal infinito, compuesto por pozos como el anterior, situados a una distancia regular entre sí, que llamaremos a . En el espacio entre cada pareja de centros dispersores, donde el potencial se anula, la solución de la ecuación (I.3) debe ser una combinación lineal de ondas planas y la forma de conectarla con la solución de la siguiente celda es a través de las relaciones de dispersión (7), repitiéndose esta situación a todo lo largo del cristal. Esta condición es la única que se debe satisfacer para construir una solución arbitraria dentro del cristal.

Para nuestro análisis, escogemos una pareja de pozos, que se ilustra en la figura 3.

$$\left. \begin{array}{l} + \alpha^1 e^{-ikx} \\ + \beta^1 e^{ikx} \end{array} \right|_{x=0} \quad \begin{array}{l} \alpha^1 e^{-ik(x+a)} \\ \beta^1 e^{ik(x+a)} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} + \alpha^2 e^{-ikx} \\ + \beta^2 e^{ikx} \end{array} \right|$$

Figura 3

Entre ambos pozos, la función de onda es de la forma:

$$\alpha^1 e^{ikx} + \beta^1 e^{-ikx}$$

y a la derecha del segundo:

$$\alpha^2 e^{-ikx} + \beta^2 e^{ikx}$$

Como el potencial es periódico en todo el espacio, sabemos que la función de onda satisface la condición:

$$\psi(x+a) = e^{\pm i\mu a} \psi(x)$$

donde μ es un número real. Derivando la igualdad anterior obtenemos que:

$$\frac{d\psi(x+a)}{dx} = e^{\pm i\mu a} \frac{d\psi(x)}{dx}$$

Estas dos ecuaciones permiten expresar los coeficientes de la función de onda de la celda unitaria de la derecha, en términos de los de la primera celda y el exponente μ que aparece en la condición de Bloch. Dicha expresión es la siguiente:

$$\begin{bmatrix} \beta^2 \\ \alpha^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha^1 e^{ika} \\ \beta^1 e^{-ika} \end{bmatrix} e^{\pm i\mu a}$$

Por otra parte, en $x=0$ debe satisfacerse la relación de dispersión que obtuvimos anteriormente; esto es, la (8), donde R está expresada por la ecuación (14). De este modo, se tiene que:

$$\begin{bmatrix} \alpha^1 e^{ika} \\ \beta^1 e^{-ika} \end{bmatrix} = e^{\pm i\mu a} R \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix}$$

Este sistema de ecuaciones es homogéneo en α^1

y β^1 y tiene solución diferente de la trivial si y sólo si:

$$\{1 - e^{-i(k \pm \mu)a}\} \{1 - e^{i(k \pm \mu)a} - \frac{a\mu}{ik}\} - \{1 - e^{i(k \pm \mu)a}\} \{e^{-i(k \pm \mu)a} - 1 - \frac{a\mu}{ik}\} = 0$$

La última igualdad se transforma en la siguiente:

$$\cos \mu a = \cos ka + \frac{a\mu}{ik} \operatorname{sen} ka \quad (17)$$

Esta ecuación es la conocida relación de Kronig y Penney, que determina la existencia de las bandas de energía. Cuando el miembro derecho de (17) se hace mayor que 1 o menor que -1, no existe μ real que satisfaga la igualdad, y por lo tanto, estos valores de k corresponden a valores prohibidos de la energía.

Es fácil ver en la relación (17) que cuando E se vuelve muy grande, $\cos \mu a = \cos \sqrt{E}a$, concordando con el estudio realizado por Kramers.

La función de onda del electrón en la red se obtiene de las ecuaciones (16), de las que se ve que el cociente β^1/α^1 tiene el valor:

$$\frac{\beta^1}{\alpha^1} = \frac{1 - e^{i(k \pm \mu)a}}{1 - e^{-i(k \pm \mu)a}}$$

De esta relación se deduce que la forma de la función de onda en el cristal infinito es la siguiente:

$$\psi(x) = \frac{\psi(0)}{\operatorname{sen} ka} \{e^{\pm i\mu a} \operatorname{sen} kx' - \operatorname{sen} k(x'-a)\} e^{\pm i\mu(x-x')} \quad (18)$$

donde x' denota a $x - a[x/a]$ y $[x/a]$ es la parte entera de x/a . Cuando el signo + precede a μ , (18) es una onda de Bloch que representa a un electrón que viaja hacia la derecha; con el signo contrario, se invierte dicha dirección. En adelante, denotaremos a la onda de Bloch del primer caso por $\psi(x)$, y a la del segundo, por $\tilde{\psi}(x)$.

Es oportuno determinar en esta parte el valor de los cocientes $\Psi'(x)/\Psi(x)$ y $\tilde{\Psi}'(x)/\tilde{\Psi}(x)$, que nos serán de utilidad posteriormente. Estas expresiones son:

$$\frac{\Psi(x)}{\tilde{\Psi}(x)} = k \frac{e^{\pm i\mu a} \cos kx' - \cos k(x'-a)}{\operatorname{sen} kx' - \operatorname{sen} k(x'-a)} \quad (19)$$

donde el signo + en la exponencial corresponde al primer caso y el signo - al segundo.

Para ilustrar gráficamente la situación de las primeras bandas permitidas, se introducirán las variables y y v , definidas por las expresiones:

$$2\pi y = a^2 U \quad ka = \pi v \quad (20)$$

La primera es una medida de la intensidad de los pozos de potencial y el cuadrado del parámetro de la red; la segunda es proporcional a la energía del electrón.

Con estas definiciones, la ecuación (17) se reescribe como:

$$\cos \mu a = \cos \pi v + \frac{y}{v} \operatorname{sen} \pi v \quad (21)$$

El espectro de energías permitidas se obtiene graficando $\cos \pi v + (y/v) \operatorname{sen} \pi v$ como función de v^2 para un valor dado de y . En la figura 4 se presenta la gráfica para $y = -1/2$. Las regiones achuradas representan las bandas permitidas y se observa que se ensanchan conforme la energía aumenta, y las brechas prohibidas se hacen más angostas. La figura 5 presenta la curva v^2 vs μa para el mismo caso.

Se muestran también esquemáticamente las amplitudes de probabilidad $|\psi|^2$ para algunas energías permitidas. Se observa que conforme la energía aumenta, el número de nodos de la función de onda aumenta y el electrón pasa de un amarre fuerte alrededor del átomo, en la base de la primera banda, a estados menos localizados como los son los de la base y la parte superior de la segunda banda.

En la figura 8 se puede analizar el comportamiento de la posición de las bandas cuando se hace variar a ; mientras más negativa es ésta, correspondiendo a un smarrre más fuerte, más angostas son las bandas, siendo la más baja la más sensible a esta variación.

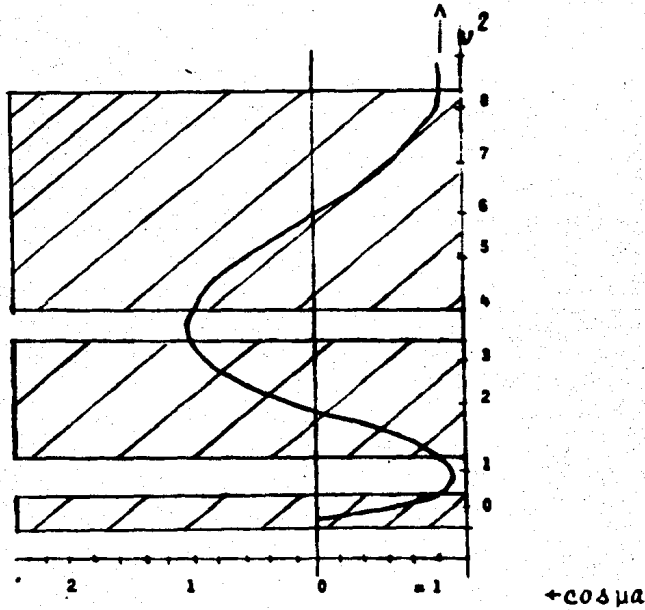


Figura 4

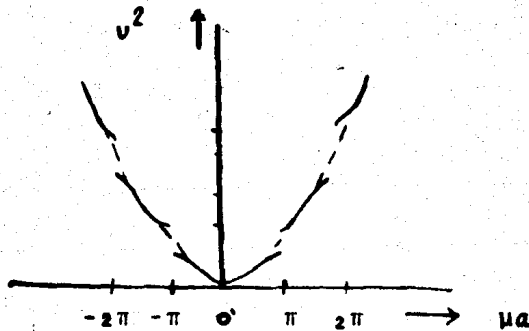


Figura 5

2.- El método de la matriz S para una o más impurezas.

La presencia de una sola impureza en un cristal infinito es considerada al emplear el método de la matriz de dispersión, en una forma completamente análoga al problema de un pozo delta en el vacío.

Supongamos que se acerca a la impureza un electrón representado por una onda de Bloch que se propaga libremente por el cristal. Cuando llega a la impureza, parte de la onda se transmite y parte se refleja. Los coeficientes de las ondas dispersadas van a estar relacionados con los de las ondas incidentes por medio de la matriz de dispersión.

Vamos a tratar el caso de una impureza sustitucional; es decir, cuando uno de los átomos de la red ha sido reemplazado por otro distinto, que se representa mediante un pozo delta de diferente intensidad, localizado en un punto de abscisa $ka=x^i$, donde k es un número entero. El potencial de la impureza es de la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}a(U+U^1)\delta(x-x^i)$$

donde U^1 es la diferencia de potenciales entre los átomos del cristal y el átomo extraño. La gráfica de la función potencial se ilustra en la figura 6, en la que las líneas cortadas representan los potenciales localizados correspondientes al cristal puro, y la línea continua, la intensidad del potencial de la impureza.

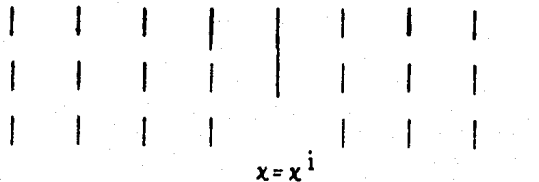


Figura 6

La ecuación de Schroedinger correspondiente a

este caso es:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \kappa^2 - \frac{2mV(x)}{\hbar^2} \right\} \Psi(x) = aU^1 \delta(x-x^i) \Psi(x)$$

donde:

$$V(x) = \frac{aU}{\epsilon_0} \delta(x-na)$$

es, a cada lado de la impureza, una combinación lineal de ondas de Bloch que viajan hacia la derecha y hacia la izquierda, cuya forma explícita es la de la ecuación (18), según se muestra en el apéndice. Esto es, para $x < x^i$, dicha solución es:

$$\Psi^1(x) = \alpha^1 \frac{\psi^1(x)}{\psi^1(x^i)} + \beta^1 \frac{\tilde{\psi}^1(x)}{\tilde{\psi}^1(x^i)} \quad (22)$$

$$\text{y para } x > x^i: \quad \Psi^2(x) = \beta^2 \frac{\psi^2(x)}{\psi^2(x^i)} + \tilde{\beta}^2 \frac{\tilde{\psi}^2(x)}{\tilde{\psi}^2(x^i)} \quad (23)$$

En estas expresiones, $\psi^i(x^i)$ y $\tilde{\psi}^i(x^i)$ son constantes que se han introducido por comodidad.

Como la función de onda debe ser continua en x^i , se cumple nuevamente la condición (4), e integrando la ecuación de Schroedinger se tiene:

$$\Psi^{2'}(x^i) - \Psi^{1'}(x^i) = a(U^1 + U_{\delta x^i, na}) \Psi(x^i) \quad (24)$$

Con ayuda de la relación (5) y su equivalente para $\tilde{\Psi}(x)$:

$$\tilde{\Psi}^{2'}(x^i) - \tilde{\Psi}^{1'}(x^i) = a(U^1 + U_{\delta x^i, na}) \tilde{\Psi}(x^i)$$

se obtiene que la condición (24), que es análoga a la (5), se transforma en una condición sobre las derivadas de $\Psi(x)$ y $\tilde{\Psi}(x)$ en un sólo lado de la impureza; a saber:

$$(\beta^2 - \alpha^1) \frac{\Psi'(x^i)}{\Psi(x^i)} + (\alpha^2 - \beta^1) \frac{\tilde{\Psi}'(x^i)}{\tilde{\Psi}(x^i)} = aU^1(\alpha^1 + \beta^1) \quad (25)$$

donde es igual que se seleccione el índice ¹ o ² y por ello se han omitido.

De las ecuaciones (4) y (25) obtenemos las relaciones para los coeficientes α y β y, de acuerdo con la ecuación (7), y por ser simétrico el potencial, obtenemos que S es de la forma de la ecuación (13), donde:

$$\theta = \arg \tan \frac{22}{2k} \frac{au^1 \operatorname{sen} ka}{\operatorname{sen} \mu a}$$

Tomando en cuenta la nueva definición de esta variable, la expresión de la matriz R en este caso está dada también por la ecuación (14).

Hemos mencionado que la matriz S determina los coeficientes de las ondas dispersadas en términos de las ondas incidentes. Ahora vamos a analizar el caso en que esta matriz es singular. Esto significa que incidiendo ondas de una cierta amplitud, saldrían de la impureza ondas de amplitud infinitamente mayor, o bien, que aunque no incidan ondas sobre la impureza, se tienen ondas salientes de amplitud finita. Una impureza no actúa como una fuente de partículas, de manera que para aceptar esta especie de resonancia es necesario imponer la condición de que μ sea un número complejo, y su parte imaginaria positiva. Entonces, las funciones de onda correspondientes resultan localizadas alrededor de la impureza y representan a un electrón cuya amplitud de probabilidad es considerable solamente en las cercanías de la impureza, con estados de energía que se encuentran en las bandas prohibidas del cristal infinito.

Para encontrar estos estados de energía, la singularidad de S la expresamos mediante la condición $(R)^{22} = 0$ (ecuación 9) y consideramos una μ de la forma (ecuación 21):

$$\mu = \frac{m\pi}{a} + i\eta^1, \quad \eta^1 > 0 \quad (26)$$

y después de substituir la expresión anterior en $(R)^{22}$ e igualarlo a cero, se obtiene la ecuación que determina los niveles de energía de los electrones localizados en la impureza. Dicha ecuación es la siguiente:

$$\cot ka = \frac{\kappa}{au} \left\{ 1 + \frac{(au^1)^2 - (au)^2}{(2\kappa)^2} \right\} \quad (27)$$

Para presentar gráficamente las raíces de esta ecuación definimos, además de las variables y y v , una variable y^1 , que va a ser una medida de la diferencia entre el potencial de los pozos del cristal y el de la impureza:

$$y^1 = \frac{a^2 u^1}{2\pi}$$

Así, la ecuación (27) se transforma en:

$$y^{12} = 2yv \cot \pi v + y^2 - v^2$$

y, para una y dada, podemos graficar la energía como función del potencial de la impureza ($y+y^1$), como se ve en la figura 7, en la que la línea cortada representa los niveles de energía asociados a la impureza. En esta figura, el valor de y es de $-1/2$. Para el caso $y^1 = -y$, en la figura 8 se presenta la gráfica de los estados de impureza correspondientes a diferentes intensidades de los pozos de la red, desde -2 hasta 2 .

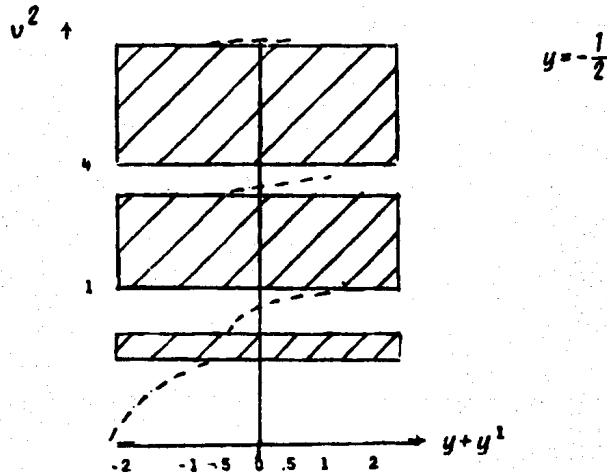


Figura 7

Cuando se tienen varios átomos extraños en la red cristalina, si éstos están muy separados, de modo que sus funciones de onda no se trnslapan, los estados de energía asociados a ellas son los mismos que se tendrían considerándolas aisladas. Pero si hay traslape de las funciones de onda, el nivel de impureza se corre. Por ejemplo, si se tuvieran n impurezas idénticas substitucionales, su espectro tendría una degeneración de orden n . Pero si hay interacción entre las impurezas, dicho espectro puede desdoblarse en una forma que depende de la interacción.

$$(\pi v)^2 = -\beta^0{}^2 \left[1 + 2 \left\{ \left(1 + \frac{y^1}{y} \right) e^{\beta^0} \cosh \beta^0 + \frac{y^1}{y} \beta^0 \coth \beta^0 \right\} \right]$$

donde β^0 , cuyo valor es $-\pi(y+y^1)$, es, al cuadrado, la energía del único estado ligado de la impureza en el vacío y el pequeño término de corrección se debe a la interacción con los pozos vecinos del cristal.

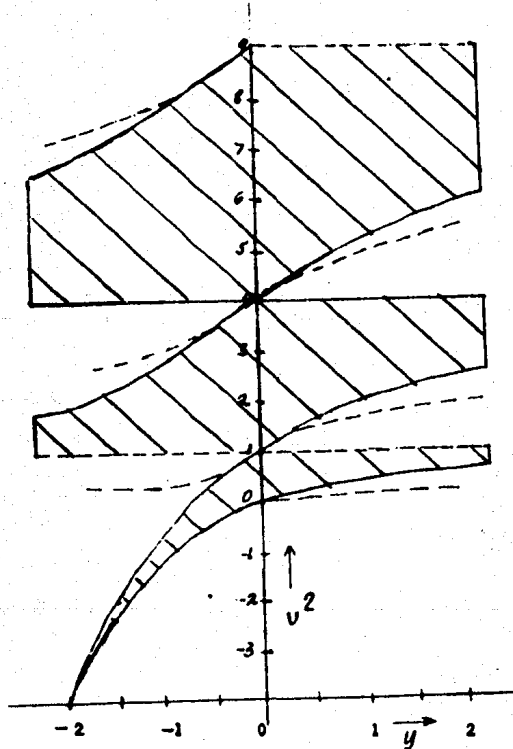


Figura 8

Si el potencial de la impureza es más intenso que el de los pozos de la red, se obtiene solamente un nuevo estado, por abajo de la primera banda permitida. De otra forma, se obtiene un nuevo estado por banda prohibida, observándose que mientras mayor es la energía, más se acercan los nuevos estados a la banda inferior. Los electrones están menos localizados, y cuando E aumenta mucho, dichos estados son prácticamente indistinguibles de los del cristal puro.

Quando el potencial de la impureza es muy fuerte ($y/y^1 \ll 1$), o cuando el parámetro de red crece mucho, la energía del único estado de impureza está dada aproximadamente por:

En cada impureza substitutional la matriz de dispersión está dada por la expresión (13) y la matriz R , por la (14), donde θ tiene el último valor dado.

Si ahora tenemos dos impurezas substitutionales separadas una distancia $a\ell$, donde ℓ es un entero, se tendrá, de la figura 9, que:

$$\begin{bmatrix} \beta^2 \\ \alpha^2 \end{bmatrix} = R^1 \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix}$$

y

$$\begin{bmatrix} \beta^3 \\ \alpha^3 \end{bmatrix} = R^2 \begin{bmatrix} \beta^2 e^{i\mu\ell a} \\ \alpha^2 e^{-i\mu\ell a} \end{bmatrix}$$



Figura 9

Podemos pensar en este proceso como dado a partir de una matriz Q de translación para las ondas de Bloch:

$$Q = \begin{bmatrix} e^{i\mu\ell a} & 0 \\ 0 & e^{-i\mu\ell a} \end{bmatrix}$$

Empleándola, se tienen las relaciones siguientes:

$$\begin{bmatrix} \beta^3 \\ \alpha^3 \end{bmatrix} = R^2 Q \begin{bmatrix} \beta^2 \\ \alpha^2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \beta^3 \\ \alpha^3 \end{bmatrix} = R^2 Q R^1 \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix}$$

Si el tipo de matriz $R^2 Q R^1$ se denota por M , se

puede reescribir la ecuación anterior como:

$$\begin{bmatrix} \beta^3 \\ \alpha^3 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix} \quad (28)$$

y la condición que permite determinar ahora los niveles de impureza es:

$$(M)^{22} = 0$$

En general, para m impurezas acopladas, se tendrá que:

$$\begin{bmatrix} \beta^{m-1} \\ \alpha^{m-1} \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix} = R^m Q^m R^{m-1} Q^{m-1} \dots Q^1 R^1 \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix}$$

Para el caso de dos impurezas idénticas, por ejemplo, hacemos $R^1 = R^2$ para determinar $(M)^{22}$ y obtenemos:

$$(M)^{22} = \cot^2 \theta - 2i \cot \theta - (1 - e^{2i\eta a}) = 0$$

que es cuadrática en $\cot \theta$ y se reduce, empleando la expresión correspondiente para θ , a:

$$\cos ka = (-1)^m \left[\cosh \eta^1 a + \frac{u \sinh \eta^1 a}{u^1 \{1 \pm (-1)^m e^{-2\eta^1 a}\}} \right]$$

En esta ecuación se ha substituido la (26). Se observa que el nivel único de impureza se ha desdoblado, como se esperaba, debido a la interacción.

Para dos impurezas tales que anulan dos de los potenciales delta del cristal, se han obtenido los estados de energía considerando diferentes distancias de separación. Los resultados se muestran gráficamente en la figura 10. Se muestran también las funciones de amplitud de probabilidad correspondientes a este tipo de impurezas en el caso en que la distancia entre ellas es de un parámetro de red o de dos.

En dicha figura, \times representa un átomo de la red y \circ una impureza.

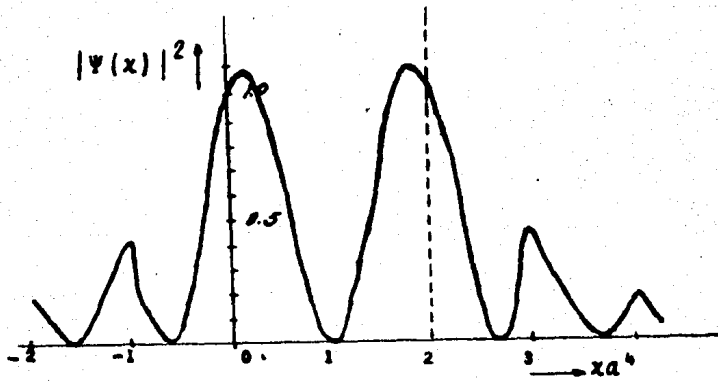
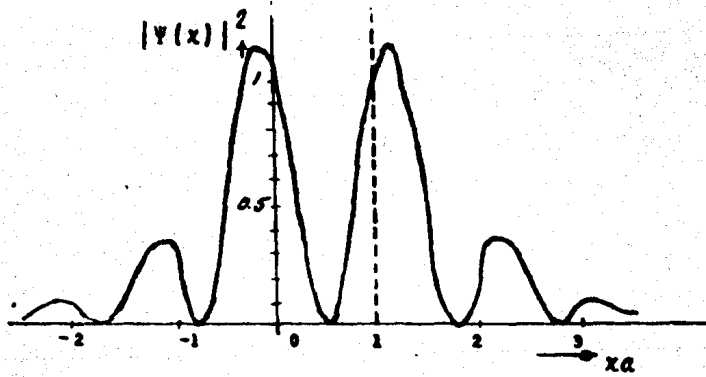
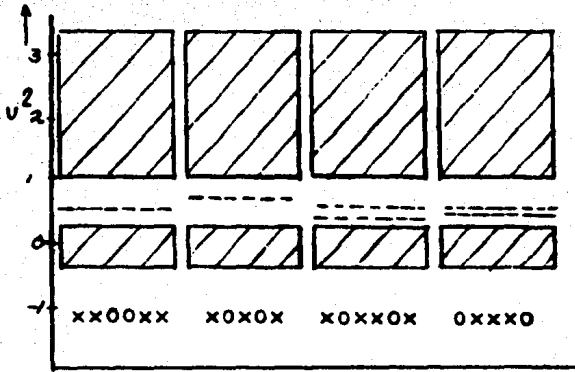


Figura 10

CAPITULO III ESTADOS DE SUPERFICIE

Saxon y Hutner determinaron el espectro de energía y la forma de las funciones de onda de un sólido infinito en diferentes circunstancias, como se mostró en el capítulo anterior. Su método es igualmente adecuado para estudiar cristales no necesariamente infinitos. En particular, para analizar los estados de superficie, consideramos en el presente capítulo un cristal semi-infinito con una superficie aislada.

En este caso, y si consideramos que la cercanía de la superficie no modifica la periodicidad del potencial, la recombinación de las ondas dispersadas por los centros atómicos en el interior del cristal va a dar como resultado funciones de onda que se extienden a todo lo largo del material y que son las ondas de Bloch. Al incluir la dispersión debida a la presencia de la superficie, y bajo ciertas condiciones, la interferencia puede ser tal que se origina un nuevo tipo de función de onda, oscilatoria y amortiguada exponencialmente hacia adentro del cristal.

Estas son las funciones de onda que Tamm obtuvo en 1932 conectando cuidadosamente la amplitud y fase

de las ondas del interior del cristal con las del vacío, y nosotros las obtendremos nuevamente por medio de la matriz S . Analizaremos además lo que ocurre cuando existe una impureza adsorbida. Esta modificación del potencial corre los niveles de energía de superficie sin sacarlos de las bandas prohibidas y la ecuación de eigenvalores asociada a ellos incluye nuevos términos que dependen expresamente de las características de la impureza.

1.- Superficie limpia.

Para analizar los estados de energía de Tamm, pensaremos en un cristal semi-infinito, que se extiende desde menos infinito hasta un punto de abscisa $-\gamma^1$. La superficie del cristal la representamos por un escalón de potencial constante y de una altura $-eV^0$.

La forma del potencial se ilustra en la figura 11 y se expresa como:

$$V(x) = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} bU \sum_{n=-\infty}^{-\gamma^1/b} \delta(x-nb) & x < -\gamma^1 \\ -eV^0 & x > -\gamma^1 \end{cases}$$

donde U^2 es la intensidad de los pozos del cristal y b su parámetro de red.

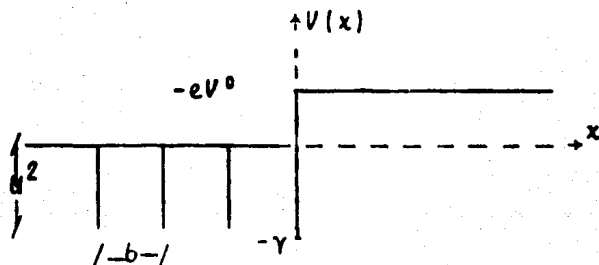


Figura 11

Estudiaremos los estados de energía correspondientes a valores menores que $-eV^0$. Obsérvese que V^0 se ha definido como un número real negativo.

En el caso de una impureza dentro de un cristal infinito, para obtener los estados localizados consideramos que la matriz S asociada a la dispersión de la función de onda en la impureza se hacía singular, y para aceptar esta resonancia imponíamos una μ compleja, que incluíamos en la condición de singularidad, obteniendo así la ecuación de eigenvalores del estado localizado. En el caso de la superficie, vamos a hacer el mismo planteamiento.

La solución general de la ecuación de Schroedinger dentro del cristal es una combinación lineal de ondas de Bloch de la forma II. (ver capítulo I y apéndice). Fuera de él, se trata de una función de onda del tipo:

$$\alpha^2 e^{-i\lambda x} + \beta^2 e^{i\lambda x}$$

donde

$$\lambda^2 = k^2 + 2meV^0/h^2$$

Si escogemos a λ como la raíz positiva, el segundo término representa una función exponencialmente creciente hacia la derecha, y el primero, otra que se atenúa exponencialmente en dicha dirección. La primera parte implica una divergencia de la función de onda y, por lo tanto, α^2 tendrá que anularse. Considerando que μ dentro del cristal, por tener su parte imaginaria positiva, va a introducir la posibilidad de una atenuación de dicha función de onda hacia la izquierda, se observa que la singularidad de la matriz de dispersión está asociada, en efecto, a un estado de energía localizado en la superficie del cristal.

La función de onda dentro del cristal la escribimos como:

$$\Psi^1(x) = \frac{\Psi^1(x)}{\Psi^1(\gamma^1)} \alpha^1 + \frac{\Psi^1(x)}{\Psi^1(\gamma^1)} \beta^1 \quad (1)$$

y para el vacío, en la forma:

$$\Psi^2(x) = \beta^2 e^{-i\lambda x} \quad (2)$$

La continuidad de la función de onda en $-\gamma^1$ implica que debe satisfacerse la igualdad siguiente:

$$\alpha^1 + \beta^1 = \beta^2 e^{-i\lambda\gamma^1} \quad (3)$$

Y siguiendo alrededor de $-\gamma^1$ una integración similar a la que condujo a la ecuación (II.), obtenemos que:

$$\psi^{2'}(-\gamma^1) - \psi^{1'}(-\gamma^1) = bU^2(\alpha^1 + \beta^1)$$

Esta ecuación se traduce en la siguiente:

$$i\lambda\beta^2 e^{-i\lambda\gamma^1} - \alpha^1 \frac{\psi^{1'}(-\gamma^1)}{\psi^1(-\gamma^1)} - \beta^1 \frac{\psi^{2'}(-\gamma^1)}{\psi^1(-\gamma^1)} = bU^2(\alpha^1 + \beta^1) \quad (4)$$

La ecuación (4) expresa a β^2 en términos de α^1 y β^1 , y substituyendo en ella la (3), se obtiene el sistema que define a la matriz :

$$\begin{bmatrix} \beta^2 \\ 0 \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix}$$

El elemento $(R)^{22}$ de esta matriz, igualado a 0, conduce a la igualdad:

$$i\lambda - \frac{\psi^{1'}(\gamma^1)}{\psi^1(\gamma^1)} - bU_2 = 0 \quad (5)$$

En la ecuación (II.19) se muestra que el cociente en la ecuación (5) tiene el valor:

$$\frac{\psi^{1'}(-\gamma^1)}{\psi^1(-\gamma^1)} = k \frac{e^{-i\mu^2 b} - \cos kb}{\sin kb}$$

Esta expresión se simplifica empleando la rela-

ción de Kronig-Penney (II.17). quedando:

$$\frac{\psi^{1'}(-\gamma^1)}{\psi^1(-\gamma^1)} = -ik \frac{\text{sen } \mu^2 b}{\text{sen } kb} - \frac{bU^2}{2} \quad (6)$$

Substituyendo la ecuación (II.26) en la (6), se tiene que:

$$\frac{\psi^{1'}(-\gamma^1)}{\psi^1(-\gamma^1)} = (-1)^{n_k} \frac{\text{sen } \eta^2 b}{\text{sen } kb} - \frac{bU^2}{2}$$

y dicho cociente finalmente adquiere la siguiente forma:

$$\frac{\psi^{1'}(-\gamma^1)}{\psi^1(-\gamma^1)} = (-1)^{n_k} \sqrt{\left[\frac{bU^2}{2k}\right]^2 + \frac{bU^2}{k} \cot kb} - 1 - \frac{bU^2}{2} \quad (7)$$

Substituímos esta expresión en la ecuación (5), y haciendo uso del hecho de que $\lambda = i\xi$, obtenemos la ecuación de eigenvalores para los estados de superficie; a saber:

$$\xi + \frac{bU^2}{2} + (-1)^{n_k} \sqrt{\left[\frac{bU^2}{2k}\right]^2 + \frac{bU^2}{k} - 1} = 0 \quad (8)$$

Por lo tanto, un electrón que incide desde fuera sobre la superficie tiene cierta probabilidad de atravesar el cristal si el valor de su energía cae dentro de las bandas permitidas correspondientes a las ondas de Bloch o de quedar atrapado en la superficie si su energía satisface la condición (8). Cuando no es éste el caso, con toda seguridad será reflejado.

Nótese la analogía tan cercana que hay entre el problema que aquí se considera y el paso de una onda electromagnética a través del mismo cristal. Esta última también es dispersada coherentemente por las partículas cargadas que forman el cristal y como resultado se tiene nuevamente una onda plana cuya velocidad difiere de aquella con que se transmite en el vacío. También existen longitudes asociadas con ondas que no pueden propagarse y se manifiestan en la reflexión de Bragg, en el rango de los Rayos X.

Para hacer una descripción del comportamiento de las soluciones de (8), introducimos el parámetro z , que es una medida de la altura del escalón de potencial:

$$z = \frac{2meV^0}{\pi^2 \hbar^2} b^2 \quad (9)$$

En términos de z , de v y de y^1 , que definimos a continuación:

$$v = kb/\pi \quad y^1 = b^2 u / 2\pi \quad (10)$$

la ecuación (8) se traduce en:

$$\sqrt{z-v^2} + y^1 \pm \sqrt{y^{12} + 2y^1 v \cot \pi v - v^2} = 0$$

que llevamos finalmente a la forma de la conocida ecuación de Tamm:

$$v \cot \pi v = \frac{z}{2y^1} + \sqrt{z-v^2} \quad (11)$$

Los valores de la energía para los cuales van a existir electrones de superficie, están determinados, para un cristal de características dadas (Z y y), por los valores de v^2 que satisfagan (11). Analizaremos primero el caso en que dichos valores son positivos. La ecuación de Tamm es par respecto a v , de manera que basta con estudiar el caso en que v es mayor que 0 para determinar todos los valores de la energía de superficie.

En la figura 12 se muestran algunas soluciones gráficas de (11). Ahí se ha trazado, por una parte, la curva correspondiente al miembro izquierdo, que es independiente de las características del cristal, y por otra, el miembro derecho para algunas parejas de valores de z y y^1 ; esto es, para cristales de diferentes características. Cada punto en el que una de estas curvas corta a la primera representa un estado de superficie.

La gráfica de $v \cot \pi v$ se presenta por ramas; la primera parte de .319 aproximadamente y es monótonamente decreciente, tendiendo a un valor infinitamente negativo

en $v=1$; la segunda parte de infinito en ese mismo punto y decrece en forma continua hasta menos infinito en $v=2$; el comportamiento de las demás ramas es similar al de la segunda, como puede apreciarse en la figura 12.

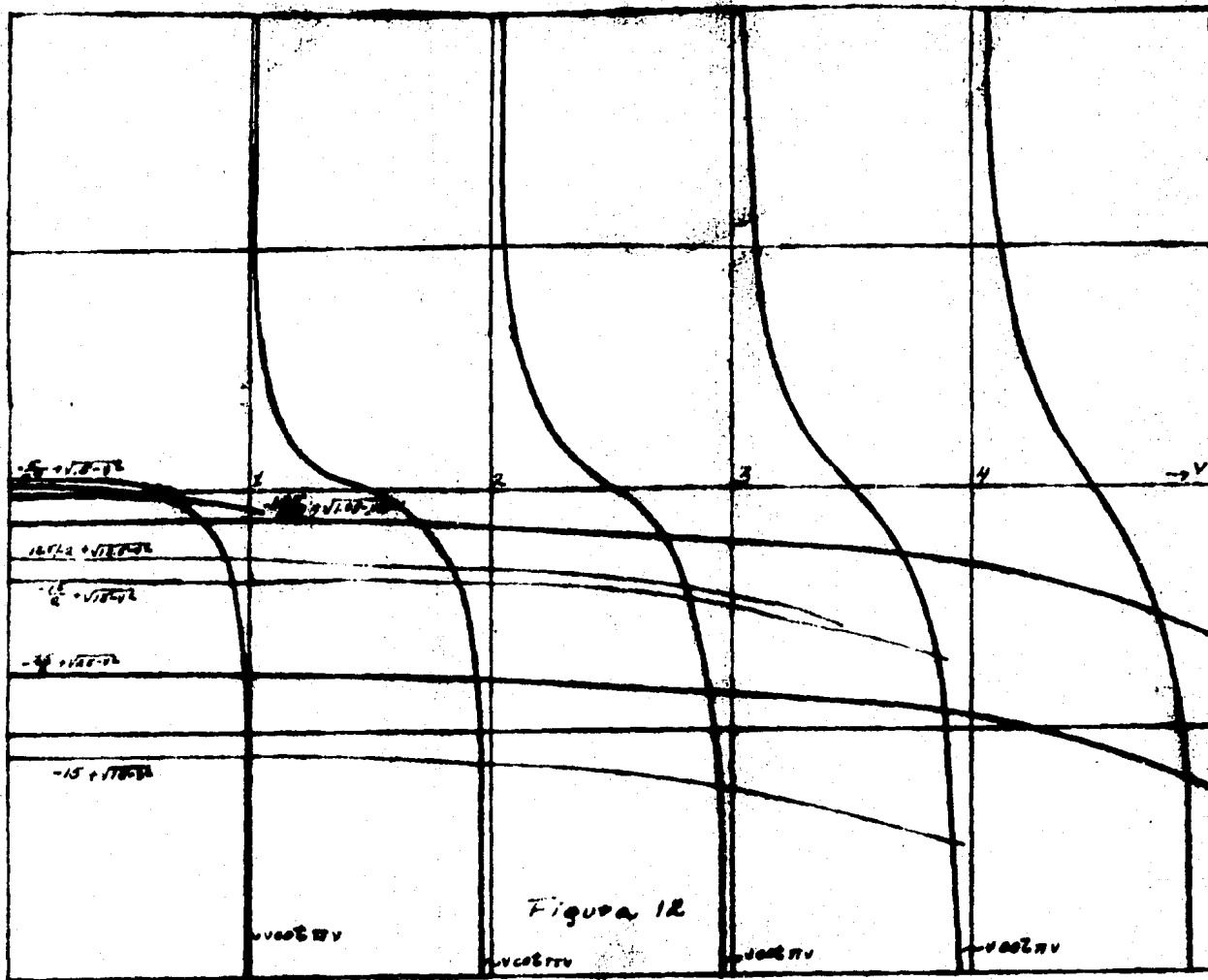
Consideremos ahora la gráfica del otro miembro de (11). Observamos, en primer lugar, que puede trazarse sólo hasta el punto en que $v^2=z$, como corresponde a electrones de energía menor que $-eV^0$. En cada intervalo de longitud unidad que esta gráfica abarca debe haber un corte, excepto posiblemente el primero y el último.

En la relación de Kronig-Penney (II.21) puede verse que los valores enteros de v corresponden a orillas de banda, ya que $|\cos \pi v| = 1$. Cada intervalo de longitud unidad comprende una banda permitida con su correspondiente brecha prohibida. Ambas gráficas son monótonamente decrecientes (sus derivadas son negativas) y a lo más hay un corte en cada intervalo unitario; esto es, hay un estado de superficie en cada brecha prohibida del cristal infinito, excepto posiblemente en la primera y la última.

El número máximo y el número mínimo de estos estados está determinado por z . Si la coordenada al origen del miembro derecho de (11) es menor que .319, estos números son $[z]+1$ y $[z]$, respectivamente; si $z/2y+\sqrt{z} < .319$, el número máximo de estados es $[z]$ y el mínimo $[z]-1$. Cuando $z=0$, hay 1 o 0 estados de superficie. Lo que esto quiere decir es que el número de brechas con energías menores que la altura del escalón de potencial, depende precisamente de dicha altura.

En el caso de pozos de potencial atractivos, y es negativo y los puntos de abscisa entera representan los extremos inferiores de las bandas (figura 8). Los niveles de superficie están por arriba de las bandas permitidas y conforme y se hace menos negativo, los niveles se pegan a la base de la siguiente banda; los cristales formados por centros de potencial menos intensos tienen niveles de superficie más energéticos y, por lo tanto, menos localizados.

Con potenciales repulsivos, los niveles de su-



perficie están por abajo de las bandas permitidas y se acercan al tope de la banda inferior más próxima al disminuir el valor de y . Los cristales compuestos por potenciales delta más intensos poseen electrones de superficie más energéticos y menos localizados.

Cuando z aumenta, además de aumentar el número de niveles de superficie, disminuye la energía de cada estado para pozos repulsivos y aumenta para atractivos. Este efecto es más notable en el caso de potenciales poco atractivos o poco repulsivos. Un incremento en z puede originar, además, un nuevo estado de superficie, el de la última brecha prohibida y, en el caso de potenciales repulsivos, puede hacer que se pierda el primer nivel localizado. En la figura 12 se ilustran estos casos con las curvas correspondientes a $y=-2$, $z=25$, 12.5 y 0.5 . Como es de esperarse, los electrones de superficie son más localizados cuando el escalón de potencial que representa la superficie es de una altura mayor para pozos repulsivos y menor, para atractivos.

Representando mediante el mismo escalón de potencial la superficie de dos cristales monoatómicos compuestos por pozos de diferentes intensidades, se observa que el número de estados de superficie de cada uno puede diferir, ya que pueden o no existir el primero y el último estados, como lo ilustra las curvas con $z=15$ y $y=-0.5$, -1 .

Al hacer variar a y o a z en forma independiente, hemos supuesto que dichas variaciones se debían solamente a cambios en la intensidad del potencial y de la altura del escalón, respectivamente. Ambos parámetros son proporcionales al cuadrado del parámetro de la red, de modo que para analizar la forma en que éste influye en los niveles localizados, es necesario modificar los valores de z y de y simultáneamente. Si el parámetro de red es afectado por un factor t , y y z cambiarán a un factor t^2 . Esta modificación no trasciende en el término $z/2y$. Cuando z aumenta, aparecen más estados de superficie, al mismo tiempo que la energía de cada estado aumenta, como se ve en las curvas correspondientes a $y=-2$, $z=25$ y $y=-1$, $z=15$, que corresponden a un aumento de b en 2 , y en la figura 13.

En la figura 14 se presenta una gráfica de la energía de superficie contra la altura del escalón de potencial para un cristal con $y=-2$, para valores de z desde 0 hasta $.3$. Se observa en esta figura que, en efecto, al aumentar la altura de la barrera de potencial, si los potenciales de los po-

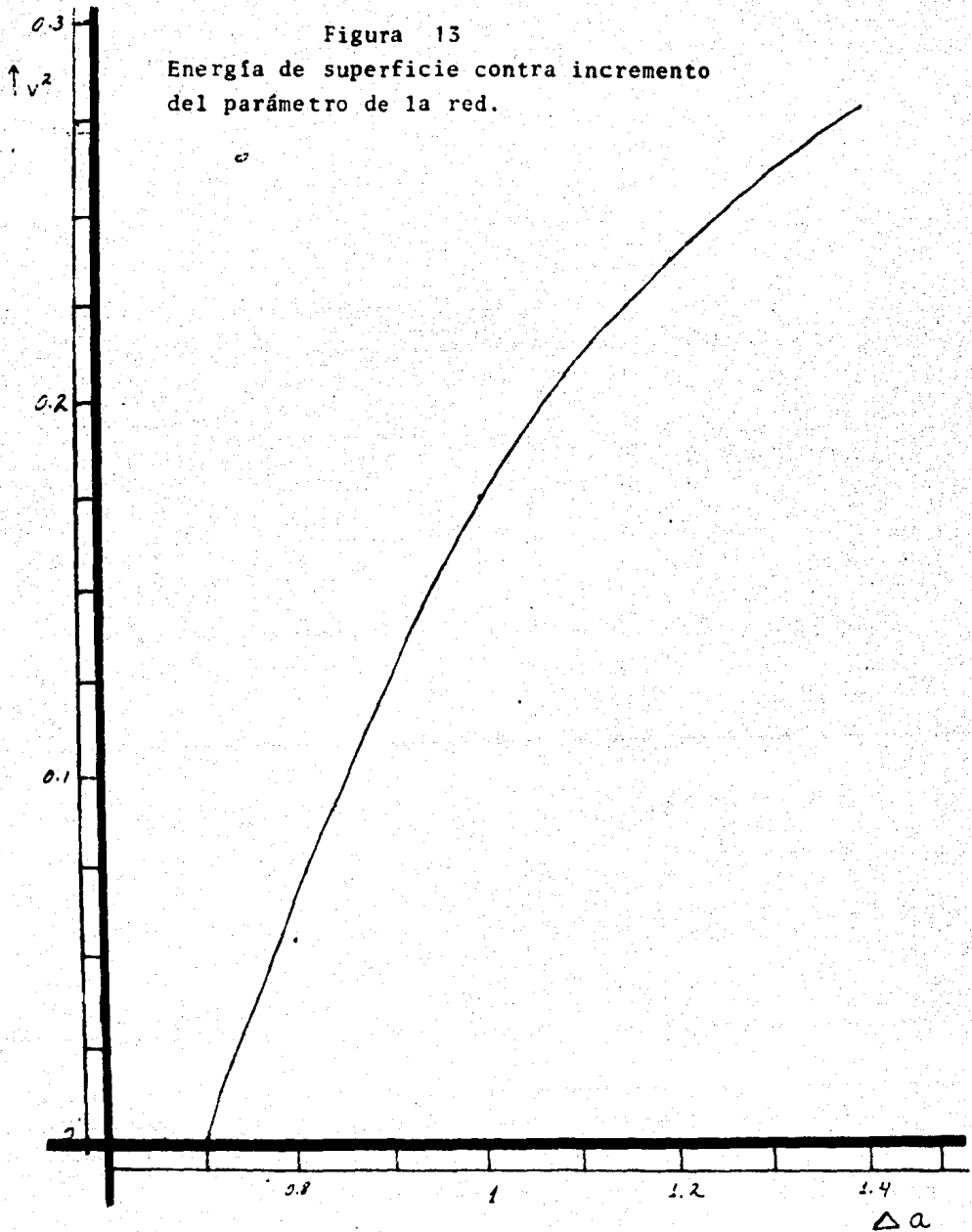


Figura 13
Energía de superficie contra incremento
del parámetro de la red.

Δa

V^2

Figura 14

Energía de superficie contra
altura del escalón de poten-
cial

$$\gamma = -2.$$

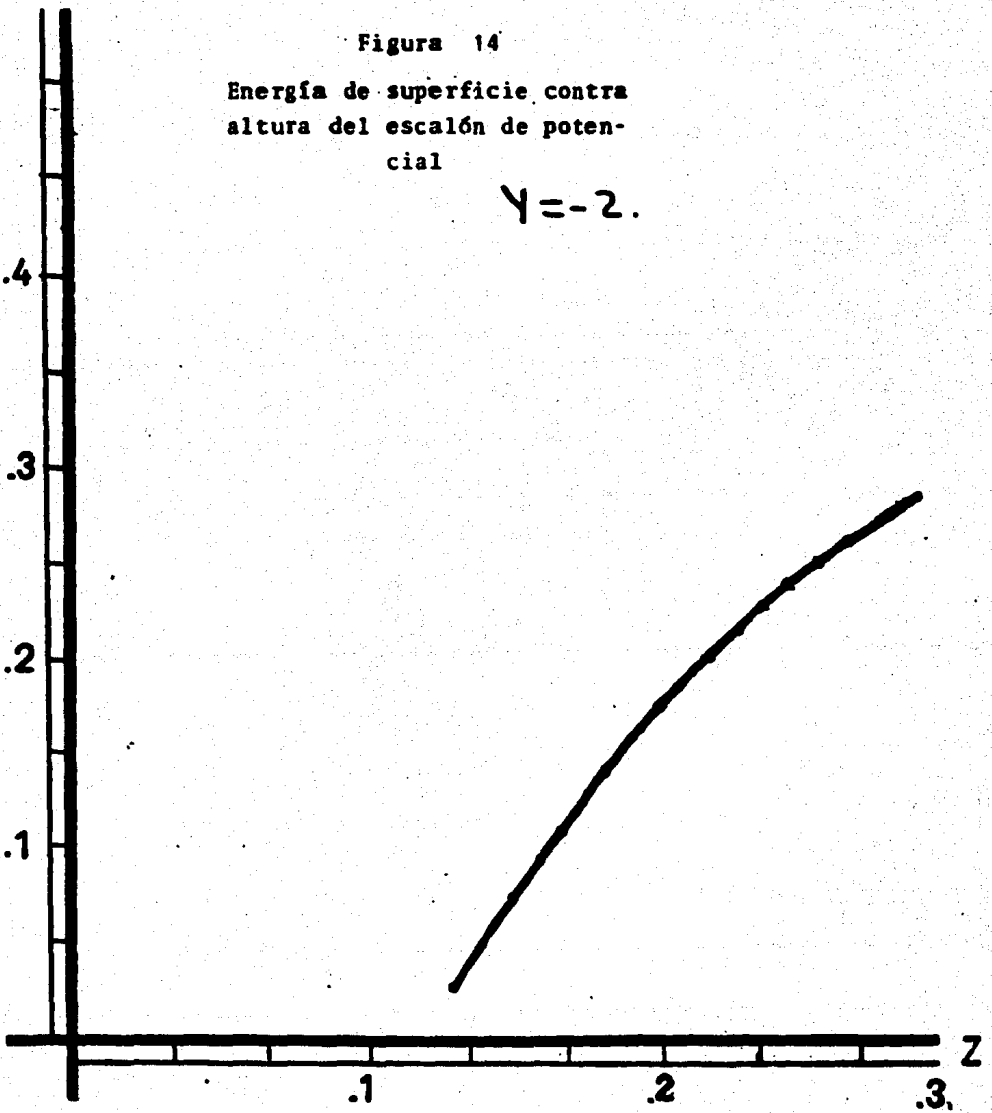
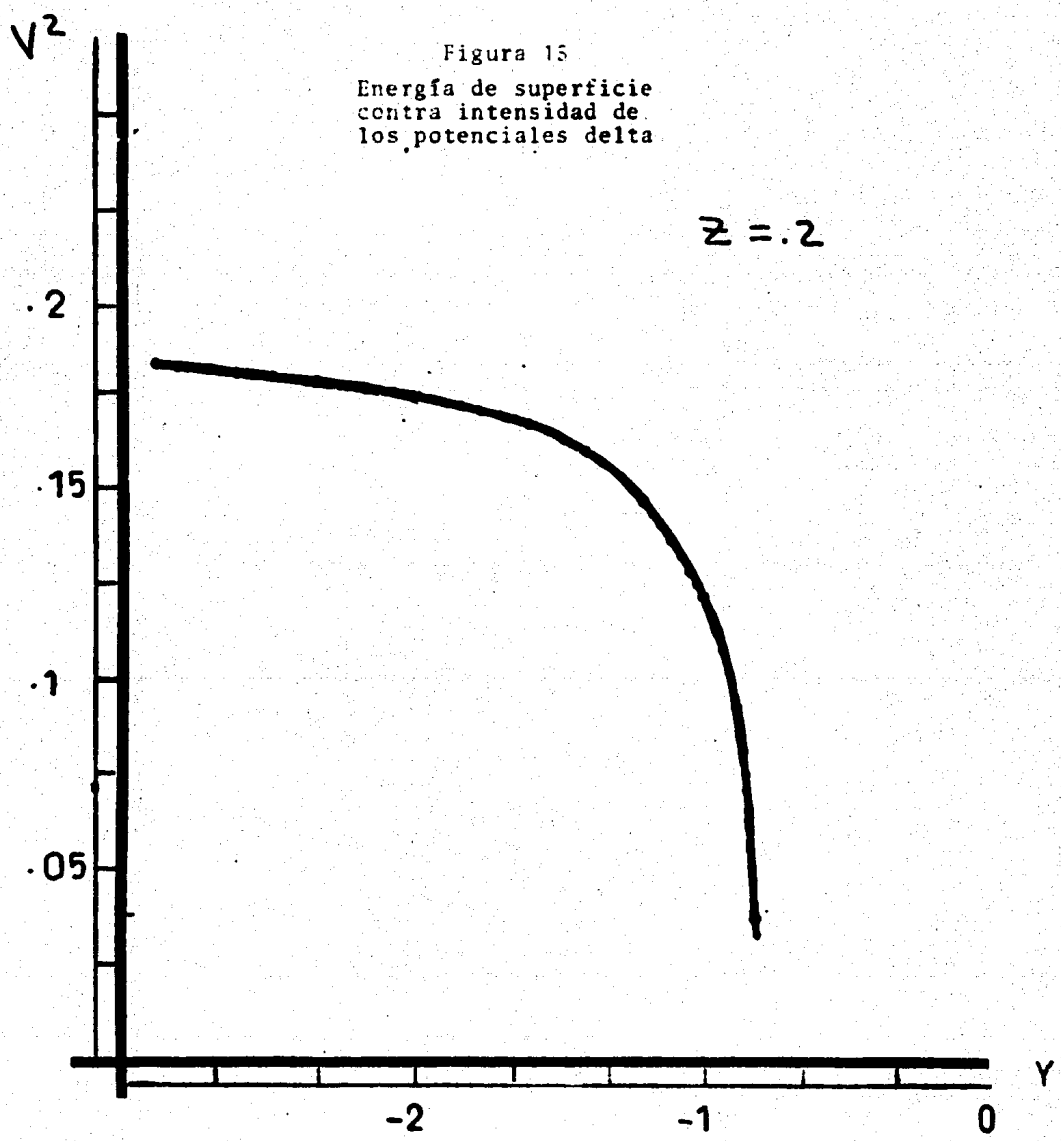


Figura 15
Energía de superficie
contra intensidad de
los potenciales delta

$z = .2$



zos son atractivos, la energía de superficie aumenta y el electrón es menos localizado. En el límite en que se puede observar en la figura 12 que hay un número infinito de soluciones de (8), correspondiendo a valores enteros de v , por lo tanto, el espectro discreto es proporcional a n^2 , donde n es un entero. Estos estados corresponden a orillas de banda, y del capítulo I, sabemos que las funciones de onda en estos casos son periódicas y se extienden por todo el cristal.

La dependencia del nivel localizado respecto a y se ilustra más explícitamente en la figura 15. Ahí se muestra que mientras más intensos son los potenciales delta, menor es la energía de superficie. En el caso en que $y \rightarrow 0$, se tiene un espectro de energía con un número finito de estados espaciados una distancia n^2 , también sobre orillas de banda. Cuando $y \rightarrow \infty$, se tiene un número de estados finito, correspondiendo a valores semienteros de v ; nuevamente, se trata de orillas de banda.

Los estados con energías negativas corresponden a niveles bajo la primera banda; para obtenerlos se transforma la ecuación (8) en la siguiente:

$$v \coth v = z/2y + \sqrt{z+v^2}$$

donde E es proporcional a $-v^2$. No resolveremos esta ecuación en el presente trabajo.

2.- Cristal semi-infinito con una impureza adsorbida.

El desarrollo experimental encaminado al estudio de las superficies fue tardío debido a la poca posibilidad de producir vacíos adecuados. En estas circunstancias, una monocapa de gas residual se asienta sobre la superficie limpia en aproximadamente 1 seg. Actualmente, es posible crear vacíos ultra-altos, que permiten trabajar con una superficie razonablemente limpia por espacio de 1 hora.

En efecto, en condiciones normales, ocurre que al acercarse un átomo extraño al cristal, su interacción con los átomos de la superficie puede ser tal que la configuración cristal-impureza adsorbida sea estable.

A continuación, reconstruimos el cálculo de los estados de superficie en el caso de un cristal cuya única imperfección consiste en haber adsorbido un átomo y obtenemos la ecuación de eigenvalores en términos de los parámetros empleados por Saxon y Hutner.

Representamos al cristal y su superficie en la misma forma que anteriormente, e introducimos la impureza en el lugar de un átomo de la red: el de la frontera. La forma en que vamos a simular esta situación es modificando el potencial del pozo delta que se ubica en el punto de abscisa $-\gamma^1$, asignándole ahora una intensidad $U^3 b$, en lugar de bU^1 . La gráfica de este potencial la presentamos en la figura 16 y su expresión es la siguiente:

$$V(x) = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} bU^2 \left\{ \sum_{-\infty}^{-\gamma^1/b-1} \delta(x-nb) + bU^3 \delta(x+\gamma^1) \right\} & x < -\gamma^1 \\ -eV_0 & x > \gamma^1 \end{cases}$$

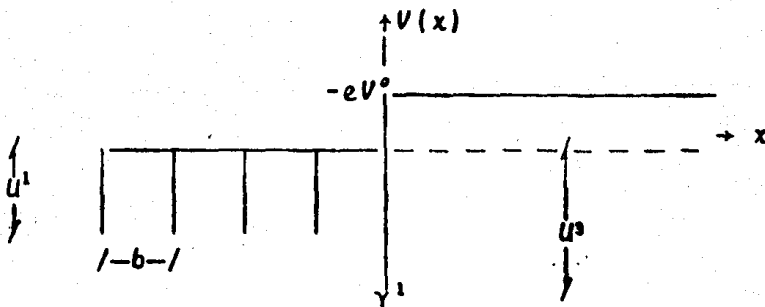


Figura 16

En la región $x < -\gamma^1$, se ha respetado la forma del potencial; entonces, las soluciones a cada lado de la frontera están dadas nuevamente por las expresiones (1) y (2), donde nuevamente $\lambda = i\xi$, con ξ positivo.

La condición de continuidad de la función de onda en la superficie es nuevamente la ecuación (3), pero la condición sobre la discontinuidad de su derivada se expresa ahora como:

$$i\lambda\beta^2 e^{-i\gamma^1\lambda} \alpha^1 \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} - \beta^1 \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} = bu^3(\alpha^1 + \beta^1)$$

Esta ecuación es idéntica a la ecuación (4), excepto que en vez de contener explícitamente la intensidad del último pozo de la red, contiene ahora al de la impureza, que es la que está situada en la frontera.

La condición para obtener estados localizados se expresa ahora, por lo tanto, como:

$$i\lambda - \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} - bu^3 = 0$$

Substituyendo la ecuación (7) en la (12), ésta se transforma en:

$$\xi - \frac{bu^2}{2} + bu^3 + (-1)^n k \sqrt{\frac{bu^2}{2k}} + \frac{bu}{k} \cot kb - 1 = 0 \quad (13)$$

Es necesario ahora definir un parámetro adicional, ϵ , proporcional a la diferencia de intensidades entre el potencial de la impureza y el de los átomos del interior del cristal:

$$\epsilon = \frac{u^2 - u^3}{u^2} \quad (14)$$

Empleándolo, obtenemos para (13) una expresión similar a la ecuación de Tamm:

$$v \cot \pi v = (1+2\epsilon)\sqrt{z-v^2} + 2y\epsilon(1+\epsilon) + z/2y \quad (15)$$

Esta es la ecuación que determina la energía y existencia de estados localizados en la superficie de un cristal contaminado por una impureza adsorbida en una posición substitucional. Dichos valores de la energía serán analizados a continuación.

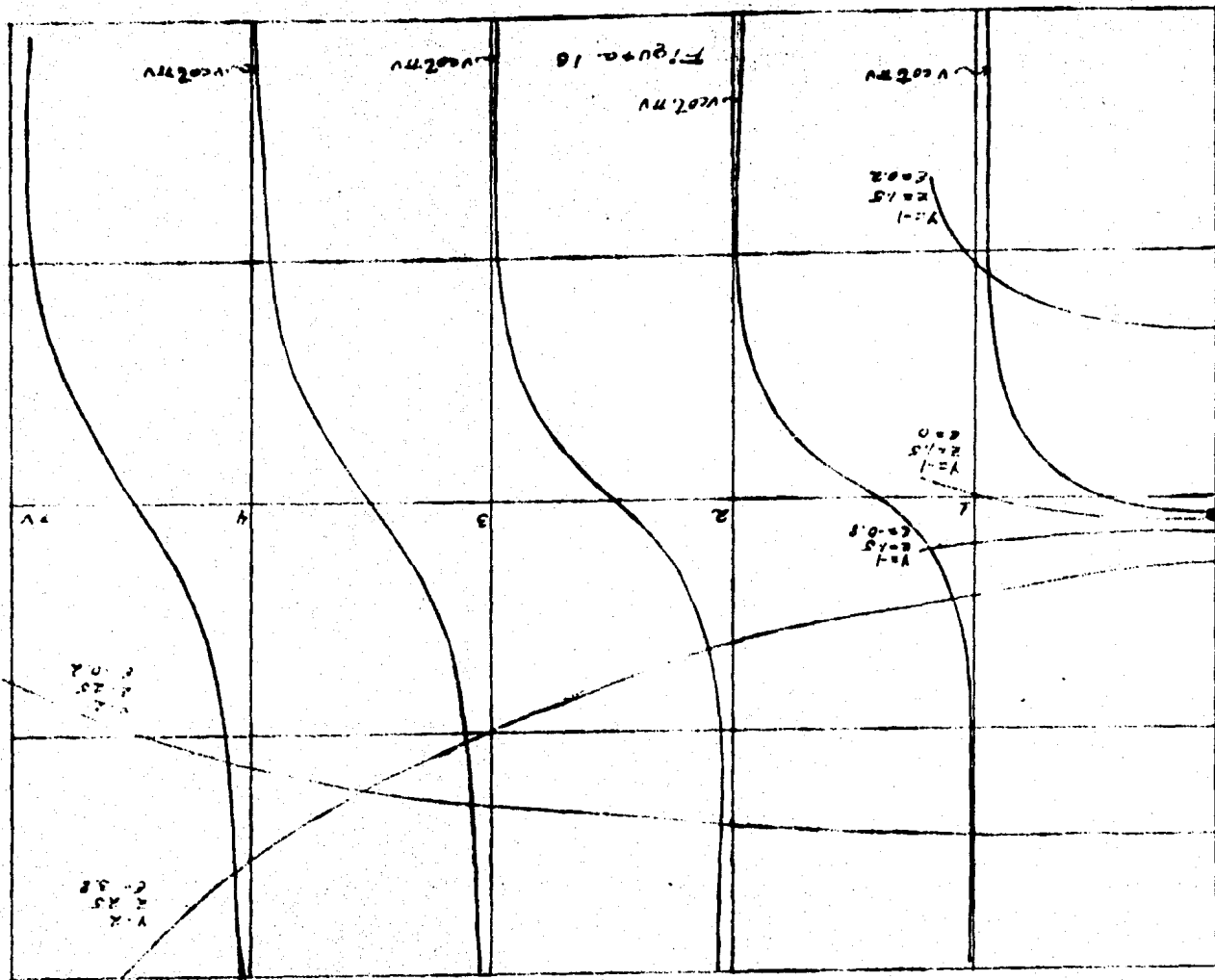
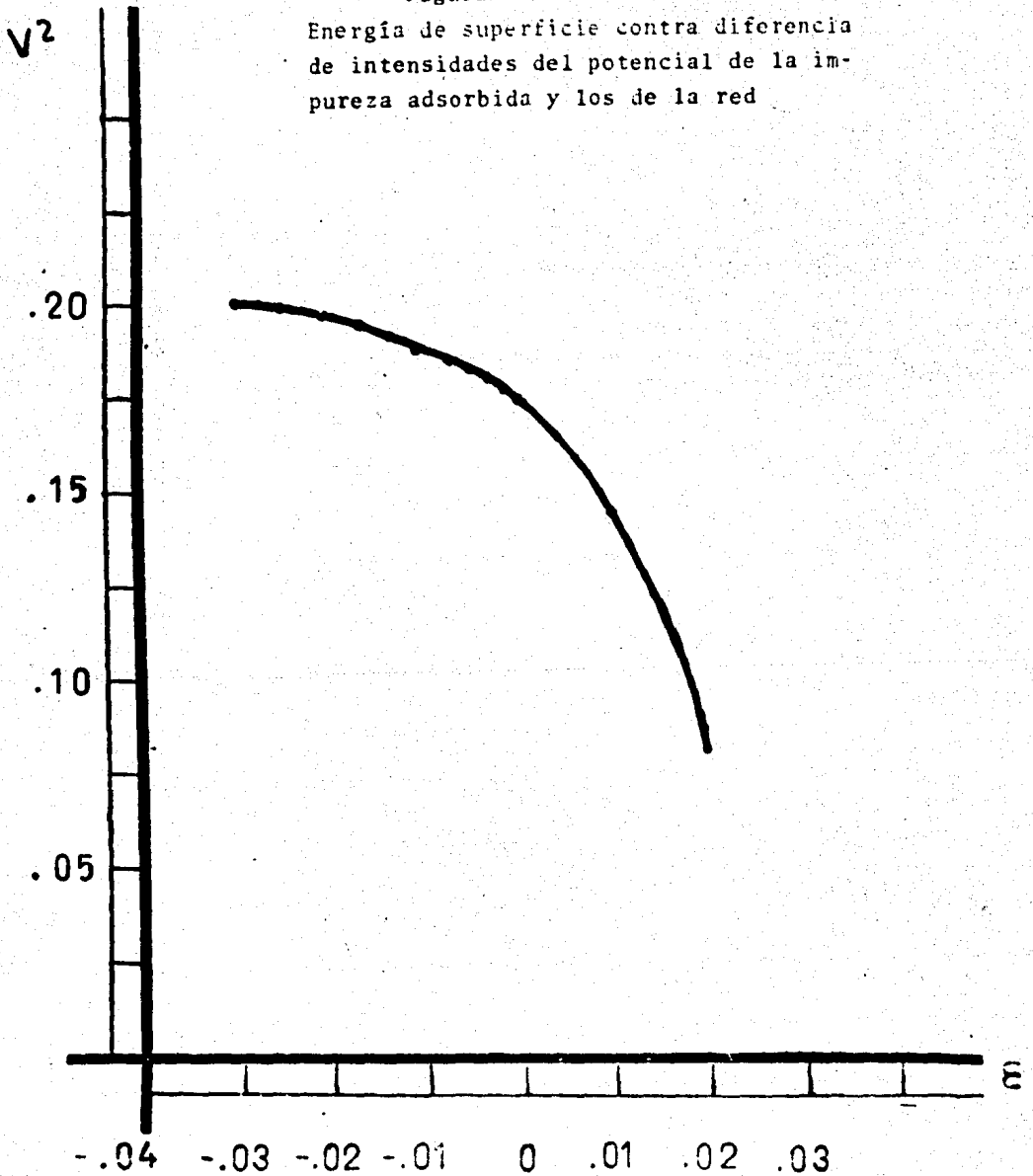


Figura 17

Energía de superficie contra diferencia de intensidades del potencial de la impureza adsorbida y los de la red



La solución gráfica de esta ecuación se muestra en la figura 16. En ella se observa que también en este caso existe un estado de superficie por brecha prohibida y que z determina su número en la misma forma que anteriormente.

La gráfica del miembro derecho de (15) puede diferir notablemente de la correspondiente a la ecuación (8), en que $\epsilon=0$ (curvas con $z=1.5$, $\epsilon=0$, 0.2 y -0.8).

Potenciales atractivos.- Un valor de ϵ positivo corresponde a una curva de Tamm desplazada hacia abajo y con su concavidad acentuada. El resultado de esto es que potenciales de impureza de menos fuerza que los de la red producen un aumento en la energía de superficie, en comparación con las energías de la superficie limpia. Esto es en general, porque, como se muestra en la figura 17, en el caso de valores de v muy pequeños, la curva v *contra* v es ligeramente ascendente y puede darse el caso contrario.

Cuando ϵ toma valores negativos pequeños, conforme este valor aumentam el término $2y\epsilon(1+\epsilon)$ desplaza la curva hacia arriba y el factor $(1+2\epsilon)$ va atenuando su concavidad hasta invertirla. Por consiguiente, los niveles de energía van bajando y este efecto es más notable en los últimos.

Si ϵ es menor que -1 , $2y\epsilon(1+\epsilon)$ cambia de signo y la curva empieza por debajo de la correspondiente a $\epsilon=0$; conforme ϵ se hace más negativo, la curva baja más y se hace más cóncava hacia arriba, con lo que los primeros niveles de energía tienden a subir y los últimos, a descender un poco.

Por lo tanto, impurezas de intensidad menor que la de los pozos de la red tendrán, en general, estados menos localizados e impurezas más intensas, estados más localizados, observándose que aunque se haga más fuerte dicho potencial, el nivel de energía no baja indefinidamente.

La variación de los estados asociados a una serie de potenciales delta positivos es como sigue: para valores de y positivos, la concavidad de la curva se acentúa y la coordenada al origen sube, siendo poco notable el cambio debido a que los efectos de estas dos cosas en la energía se superficie tienden a cancelarse. En general, los primeros niveles descienden y los últimos suben. -

Cuando ϵ varía desde 0 hasta -1, la curva tiende a hacerse cóncava hacia arriba y a correrse hacia abajo; nuevamente se producen dos efectos que son opuestos, en los niveles de superficie, pues los más bajos tienden a subir y los últimos, a lo contrario. Si ϵ disminuye más su valor, la curva se desplaza ahora hacia arriba y sube más rápidamente; todas las energías de superficie son menores correspondiendo a funciones de onda menos localizadas.

CAPITULO IV ESTADOS DE INTERFASE

Quando tenemos dos cristales suficientemente separados, las funciones de onda correspondientes a cada uno son independientes de las del otro, y son las que se han analizado en el capítulo anterior. Así, si se trata de cristales idénticos, el nivel de superficie estará doblemente degenerado; pero si los electrones se acercan, las funciones de onda localizadas en la superficie se translapan, y esta interacción puede modificar el nivel de superficie.

En el caso de la superficie aislada, la función de onda localizada en ella penetraba solamente una cierta distancia en el escalón de potencial.

Quando dichas funciones de onda se translapan, existe la posibilidad de que los electrones de superficie pasen de un cristal al otro, a través de la barrera de potencial y los cristales van a compartir este electrón de interfase, que transmite los efectos de transporte de un lado a otro de la junta.

Nosotros vamos a estudiar la modificación produ-

cida en este caso en los niveles de energía de superficie, y para ello, vamos a utilizar el método del capítulo anterior. Analizaremos los estados de interfase en juntas de cristales iguales o semejantes, limpios o con impurezas adsorbidas.

Consideramos el mismo cristal semi-infinito, cuya superficie está localizada en el punto $-\gamma^1$. Frente a él, se encuentra otro cristal monoatómico, cuya superficie se encuentra en el punto de abscisa γ^2 . Este cristal también es semi-infinito. Una barrera de potencial, de altura $-eV^0$ y longitud $\gamma^1 + \gamma^2$, separa los cristales.

Los parámetros que caracterizan al primer cristal son los del capítulo anterior. Para el otro cristal, se supone un parámetro de red a , y pozos de intensidad u' . La figura siguiente es una gráfica del potencial en este caso.

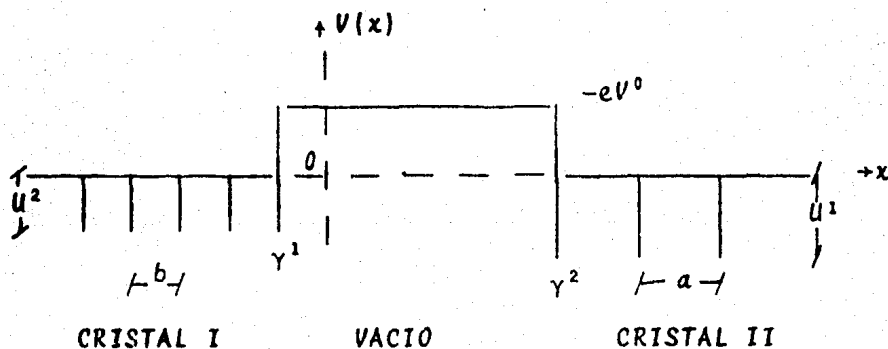


Figura 18

$$V(x) = \begin{cases} bu^2 \sum_{n=-\infty}^{\gamma^1/b} \delta(x-nb) & x < \gamma^1 \\ -eV^0 & \gamma^1 < x < \gamma^2 \\ au' \sum_{n=\gamma^2/a}^{\infty} \delta(x-na) & x > \gamma^2 \end{cases}$$

Obsérvese que el cristal I está a una distancia del origen de coordenadas que es igual a un número entero de veces su parámetro de red, y lo mismo ocurre con el II.

La ecuación de Schroedinger en cada una de estas regiones es como se indica a continuación:

i) Cristal I:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right\} \Psi^1(x) = bU^2 \sum_{n=-\infty}^{-\gamma^1/b} \delta(x-nb) \Psi^1(x)$$

ii) Cristal II:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right\} \Psi^3(x) = aU \sum_{n=\gamma^2/a}^{\infty} \delta(x-na) \Psi^3(x)$$

iii) Vacío:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right\} \Psi^2(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} eV^0 \Psi^2(x)$$

Y las soluciones correspondientes son, dentro de los cristales, combinaciones lineales de ondas de Bloch que se propagan a la derecha y a la izquierda, y en el vacío, una combinación lineal de funciones exponenciales:

$$i) \quad \Psi^1(x) = \alpha^1 \frac{\Psi^1(x)}{\Psi^1(\gamma^1)} + \beta^1 \frac{\tilde{\Psi}^1(x)}{\Psi^1(\gamma^1)}$$

$$ii) \quad \Psi^3(x) = \alpha^3 \frac{\tilde{\Psi}^3(x)}{\Psi^3(\gamma^2)} + \beta^3 \frac{\Psi^3(x)}{\Psi^3(\gamma^2)} \quad (1)$$

$$iii) \quad \Psi^2(x) = \beta^2 e^{i\lambda x} + \alpha^2 e^{-i\lambda x}$$

En primer lugar, vamos a determinar las relaciones de dispersión que deben cumplirse en cada una de las fronteras cristal-vacío. Las correspondientes al cristal de la izquierda se establecieron en el capítulo anterior. La matriz R en esa frontera está dada por la expresión:

$$R^1 = \frac{1}{2i\lambda} \begin{bmatrix} i\lambda + \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} + bU^2 & e^{-i\lambda\gamma^1} & (i\lambda + \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} + bU^2) e^{i\lambda\gamma^1} \\ i\lambda - \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} - bU^2 & e^{-i\lambda\gamma^1} & (i\lambda - \frac{\psi'(-\gamma^1)}{\psi(-\gamma^1)} - bU^2) e^{i\lambda\gamma^1} \end{bmatrix}$$

Para la frontera cristal-vacio de la derecha:

$$\begin{bmatrix} \alpha^3 \\ \beta^3 \end{bmatrix} = R^2 \begin{bmatrix} \beta^2 \\ \alpha^2 \end{bmatrix}$$

Podemos determinar explícitamente a R^2 en la forma acostumbrada. En γ^2 , la condición de continuidad de la función de onda se traduce en:

$$\alpha^3 + \beta^3 = \alpha^2 e^{-i\lambda\gamma^2} + \beta^2 e^{i\lambda\gamma^2} \quad (2)$$

y la de discontinuidad de su derivada en:

$$\alpha^3 \frac{\psi^{3'}(\gamma^2)}{\psi^3(\gamma^2)} + \beta^3 \frac{\psi^{3'}(\gamma^2)}{\psi^3(\gamma^2)} - i\lambda(\beta^2 e^{i\lambda\gamma^2} - \alpha^2 e^{-i\lambda\gamma^2}) = aU^2(\beta^3 + \alpha^3) \quad (3)$$

De ambas, obtenemos que:

$$R^2 = \frac{1}{\frac{\psi^{2'}(\gamma^2)}{\psi^2(\gamma^2)} - \frac{\psi^{3'}(\gamma^2)}{\psi^3(\gamma^2)}} \begin{bmatrix} \left(\frac{\psi^{2'}(\gamma^2)}{\psi^2(\gamma^2)} - i\lambda - aU^2 \right) e^{i\lambda\gamma^2} & \left(\frac{\psi^{2'}(\gamma^2)}{\psi^2(\gamma^2)} + i\lambda - aU^2 \right) e^{i\lambda\gamma^2} \\ \left(\frac{\psi^{2'}(\gamma^2)}{\psi^2(\gamma^2)} + i\lambda + aU^2 \right) e^{i\lambda\gamma^2} & \left(\frac{\psi^{2'}(\gamma^2)}{\psi^2(\gamma^2)} - i\lambda + aU^2 \right) e^{-i\lambda\gamma^2} \end{bmatrix}$$

Observamos que la matriz R^1 relaciona las funciones de onda del primer cristal con la del vacío, y la matriz R^2 , la del vacío con el cristal de la derecha. En este caso no hay un corrimiento de fase en la región entre ambos cristales, de manera que no existe una matriz de translación que exprese los coeficientes de la función de onda en el cristal II en términos de los correspondientes al cristal I. En efecto, se tiene que:

$$\begin{bmatrix} \beta^3 \\ \alpha^3 \end{bmatrix} = R^2 R^1 \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \beta^1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Entonces, lo que hace la función de onda de la interfase es crecer desde el interior de alguno de los cristales en dirección de la superficie; ahí decae exponencialmente a lo largo de la interfase y al llegar a la otra frontera cristal-vacio, penetra oscilando con amplitudes cada vez menores. Un ejemplo de la función de onda

se presenta en la figura 14.

La condición (5) se puede reescribir en términos de una matriz M , que es el producto de las dos matrices R , reduciéndose este caso al de la ecuación (II.28).

El elemento $(M)^{22}$ de la matriz M está dado, a partir de (III.), (4) y (5), por la expresión:

$$\frac{1}{2i\lambda \left(\frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} - \frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} \right)} \left(-\frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} + i\lambda + au^2 \right) \left(\frac{\Psi^1(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + i\lambda + bu^2 \right) + \left(\frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} - i\lambda + au^2 \right) \left(-\frac{\Psi^1(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + i\lambda - bu^2 \right)$$

Para buscar los estados de interfase, se iguala esta expresión a cero. Haciéndolo y eliminando el denominador común obtenemos:

$$\left(\frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} + i\lambda + au \right) \left(\frac{\Psi^1(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + i\lambda + bu^2 \right) e^{i\lambda y} \quad (6)$$

$$+ \left(\frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} - i\lambda + au \right) \left(-\frac{\Psi^1(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + i\lambda - bu^2 \right) e^{-i\lambda y} = 0$$

Esta ecuación se transforma en la siguiente:

$$AB + (A+B)\lambda \cot \lambda y - \lambda^2 = 0 \quad (7)$$

donde: $A = \frac{\Psi^1(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + bu^2$ $B = \frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} + au^2$ (8)

Substituyendo $\lambda = i\xi$ en la ecuación (7) se tiene:

$$AB + (A+B)\xi \coth \xi y + \xi^2 = 0 \quad (9)$$

La expresión análoga a la ecuación (III.8) para el cristal II es, a partir de las ecuaciones (II.19), (II.21) y (II.20):

$$\frac{\Psi^3(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} = -k(-1)^m \sqrt{\left[\frac{au^2}{2k} \right]^2 + \frac{au}{k} \cot ka - 1} + \frac{au}{2} \quad (10)$$

Ahora definimos las variables G y H en la forma siguiente:

$$G = \sqrt{\frac{bu^2}{2k} + \frac{au'}{k} \cotka} - 1 \quad (11)$$

$$H = \sqrt{\frac{bu^2}{2k} + \frac{bu^2}{k} \cotkb} - 1 \quad (12)$$

Con estas definiciones, podemos expresar el producto AB y la suma $A+B$ en la forma que se ilustra a continuación:

$$AB = k^2 (-1)^{m+n} + \frac{3}{2}k \{ (-1)^m H a u^2 + (-1)^n G b u^2 \} + \frac{3}{4} a b u^1 u^2$$

$$A + B = k \{ (-1)^m H + (-1)^n G \} + \frac{1}{2} (a u^2 + b u^2)$$

Por lo tanto, al substituir las ecuaciones (11) y (12) en la (9), Ésta última se transforma en:

$$\begin{aligned} \xi^2 + \{ k [(-1)^m G + (-1)^n H] + \frac{1}{2} (a u^2 + b u^2) \} \xi \coth \xi \lambda + k (-1)^{m+n} G H \\ + \frac{3}{4} a u^2 b u^1 + \frac{3}{2} k \{ (-1)^m H a u^2 + (-1)^n G b u^2 \} = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Para analizar con mayor detalle la ecuación (13), la vamos a escribir en términos de y , v y de las siguientes variables que definiremos:

$$z = -\frac{2m}{h^2} e |V^0| ab \quad y^2 = \frac{a^2 u^4}{2\pi} \quad \rho = \frac{a}{b}$$

Las variables y^2 y y^1 son unamedida de la intensidad de los pozos del cristal II y del I, respectivamente; v continúa siendo proporcional a la raíz cuadrada de la energía y z está relacionada con la altura de la barrera que separa a los cristales.

Con estos parámetros, se verifican las igualdades

que se presentan a continuación:

$$\xi^2 = \frac{\pi^2}{a^2}(z/\rho - v^2) \quad \gamma = na(\rho + 1)$$

$$G = \frac{\sqrt{y^2 + 2y^2v \cot \pi v - \rho^2 v^2}}{v}$$

$$H = \frac{\sqrt{y^2 + 2y^2v \cot v - v^2}}{v}$$

$$\text{Sean: } H = D/\xi v$$

$$G = C/v$$

La ecuación de eigenvalores (13), que determina la existencia de los estados de interfase, se transforma en:

$$(-1)^{n+m} C D + (-1)^m D y^2 + (-1)^n C y^2 + y^2 y^2 + z - \xi v^2 + \{(-1)^n D + (-1)^n C + y^2 + \xi y^2\} \coth(n\pi\sqrt{z/\xi - v^2}) = 0 \quad (14)$$

La ecuación (22), en el caso en que los dos cristales son idénticos, se reduce a:

$$C^2 + (-1)^n 2C y + z - v^2 + 2\{(-1)^n C + y\} \sqrt{z - v^2} \coth(2n\pi\sqrt{z - v^2}) = 0$$

y esta ecuación, después de algo de álgebra, se reduce a una forma similar a la obtenida en el caso de la superficie aislada:

$$v \cot \pi v = \frac{z}{2y} + \sqrt{z - v^2} \coth(2n\pi\sqrt{z - v^2}) + \frac{z - v^2}{2y} \operatorname{csch}^2(2n\pi\sqrt{z - v^2}) \quad (15)$$

La discusión de las ecuaciones (14) y (15) se deja para la última sección de este capítulo.

2.- Interfase entre cristales con una impureza adsorbida.

A continuación vamos a estudiar cómo los estados

de interfase son modificados por la adsorción de una impureza en cada superficie. Para ello, representaremos a la superficie y a los cristales en la misma forma que anteriormente y colocaremos una impureza en el lugar de cada una de las fronteras. Como antes, estas impurezas estarán representadas por pozos delta, de intensidad U^3 el de la frontera izquierda y U^4 el de la derecha. La forma del potencial es la mostrada a continuación, y gráficamente corresponde al de la figura 18, cambiando la intensidad de los pozos que están justamente en las fronteras, como ya se ha indicado.

$$V(x) = \begin{cases} bU^3 \sum_{n=-\infty}^{-\gamma^1/b-1} \delta(x-nb) + bU^4 \delta(x+nb) & x < \gamma^1 \\ -eV^0 & \gamma^1 < x < \gamma^2 \\ aU^4 \sum_{n=\gamma^2/a+1}^{\infty} \delta(x-na) + aU^3 \delta(x-\gamma^2) & x > \gamma^2 \end{cases}$$

Las funciones de onda en ambos cristales están dadas por las expresiones (1), así como la función de onda en el vacío. Por lo tanto, la condición de continuidad de la función de onda expresada en las dos fronteras, están dadas por (III.) y por (2), y la de discontinuidad de su derivada por (III.) y por la siguiente:

$$\Psi^{3'}(\gamma^2) - \Psi^{2'}(\gamma^2) = aU^4(\alpha^3 + \beta^3)$$

que se traduce en:

$$\alpha^3 \frac{\Psi^{3'}(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} + \beta^3 \frac{\Psi^{3'}(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} - i\lambda(\beta^2 e^{i\lambda\gamma^2} - \alpha^2 e^{-i\lambda\gamma^2}) = aU^4(\alpha^3 + \beta^3)$$

Esta ecuación difiere de la correspondiente al caso de los cristales no contaminados en que en lugar de aparecer la intensidad de potencial U' , aparece la de la impureza, que ocupa el lugar de la frontera. Esto se traduce, en la expresión (6), en el hecho de que su correspondiente contiene explícitamente a los potenciales de las impurezas, en lugar de los de un átomo del cristal. Esto es, la condición para que se formen estados localizados en la interfase es:

$$\left(-\frac{\Psi^{3'}(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} + i\lambda + aU^4 \right) \left(\frac{\Psi^{1'}(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + i\lambda + bU^3 \right) e^{i\lambda\gamma} +$$

$$\left(-\frac{\Psi^{3'}(\gamma^2)}{\Psi^3(\gamma^2)} - i\lambda + aU^4 \right) \left(-\frac{\Psi^{1'}(\gamma^1)}{\Psi^1(\gamma^1)} + i\lambda - bU^3 \right) e^{-i\lambda\gamma} = 0$$

Definimos ahora:

$$M' = \frac{\psi_3'(-\gamma^2)}{\psi_3(-\gamma^2)} + bU^3 \quad N' = \frac{-\psi_1'(\gamma^2)}{\psi_1(\gamma^2)} + aU^3$$

y con estos parámetros, la ecuación anterior toma la forma:

$$M'N' + (M'+N')\lambda \coth \gamma \lambda - \lambda^2 = 0$$

Esta ecuación, en términos de H , G y ξ , se traduce en:

$$k^2(-1)^{m+n}GH + k\{(-1)^m H(aU^3 - aU'/2) + (-1)^n G(bU^3 - bU^2/2) + \\ aU^2 bU\} - bU^1 aU^2/2 - aU bU^2/2 + aU^3 + bU^3 \xi^2 + \\ [k\{(-1)^m H + (-1)^n G\} - aU'/2 - bU^2/2 + bU^3 aU^3] \xi \coth \xi \gamma = 0$$

En adición a todas las variables que se han definido en las ecuaciones anteriores, consideramos otra que representa el potencial de la impureza del cristal II, a saber:

$$y^4 = a^2 U / 2\pi$$

Con todas ellas y siguiendo un desarrollo similar al seguido para obtener la ecuación (13), obtenemos ahora:

$$(-1)^{m+n} RQ + (-1)^m R y^2 + (-1)^n Q y^1 + y^1 y^2 + z - v^2 \rho + \\ \{(-1)^m R + (-1)^n Q \rho + y^1 + \rho y^2\} (z/\rho - v^2)^{2/m} \coth n \pi (\rho+1) \sqrt{z/\rho - v^2} = 0$$

En el caso de cristales idénticos con impurezas iguales, esta ecuación se transforma en:

$$Q^2 + (-1)^n 2Qy + z - v^2 + 2\{(-1)^n Q + y^1\} (z - v^2)^{1/2} \coth \sqrt{z - v^2} \pi = 0$$

Reagrupando los términos de la ecuación anterior, se obtiene otra forma, similar a la de la ecuación (15), que es la siguiente:

$$v \coth \pi v = \frac{z}{2y} + 2y\epsilon(1+\epsilon)\sqrt{z-v^2} \coth n\pi\sqrt{z-v^2} + \frac{z-v^2}{2y} \operatorname{csch}^2 n\pi\sqrt{z-v^2} \quad (16)$$

donde nuevamente se ha empleado la definición de ϵ y n es la distancia entre los cristales, en parámetros de red. Esta ecuación nos da las energías de los estados electrónicos en la junta de dos cristales idénticos, con idénticas impurezas adsorbidas.

Análisis de las ecuaciones de eigenvalores.

La ecuación (14) difiere de la (III.8) en el factor $\coth n\pi\sqrt{z-v^2}$ y en el término $(z-v^2) \operatorname{csch}^2 n\pi\sqrt{z-v^2}/2y$. Para valores del argumento de 3 o mayores, la función \coth difiere de 1 en poco menos de 0.0047 y la csch^2 vale poco menos de 0.008. Por lo tanto, en el caso de una separación grande entre los cristales el miembro derecho de ambas ecuaciones es prácticamente igual, y sus gráficas coinciden. A distancias cortas y cuando la intersección con $v \coth \pi v$ está muy cerca del tope de la barrera de potencial, las funciones hiperbólicas difieren considerablemente de 1 y 0 respectivamente, y los estados de energía en la interfase difieren de los de la superficie aislada.

La \coth regula la concavidad de la gráfica del segundo miembro de la ecuación (14), acentuándola un poco; la csch^2 la corre un poco hacia arriba, si $y > 0$ y hacia abajo si $y < 0$; cuando el argumento es muy pequeño, la modificación de la \coth es apreciable y la otra no, debido al factor $z-v^2$; para valores mayores, la csch es pequeña y su contribución, despreciable. Las energías de interfase, en general, son mayores que las de superficie.

En las figuras 19 y 20 se muestran las soluciones de la ecuación (14). En la 19 se muestra parte de la gráfica de la función de Tamm y su correspondiente en la ecuación que determina los estados de interfase, para los valores de $z=0.2$ y $y=-2$; en la 20, para los mismos valores de los pará-

metros z y y , contra diferentes distancias de separación.

La dependencia del valor de las energías de interfase en las características de los cristales, cuando éstos son iguales, es la misma que la de los estados localizados en la superficie aislada.

La ecuación (15) se ha utilizado para estudiar la variación de la energía de interfase respecto a la modificación en los potenciales delta de uno de los cristales. Con $y^1 = -2$ para uno de los cristales, se hizo variar y^2 , obteniéndose un aumento lineal en dicha energía conforme la intensidad de dichos potenciales aumenta. Un cristal con mayor fuerza en sus potenciales tiende a alejar al electrón de la interfase.

La ecuación (16) puede resolverse en la misma forma que las anteriores; como los términos nuevos que aparecen en ella sob los que encontramos en la ecuación correspondiente a la superficie contaminada de un solo cristal, el efecto de las impurezas adsorbidas en la interfase es exactamente el mismo que en la superficie aislada.

La ecuación (15) se utilizó para buscar modificaciones en la energía de interfase de dos cristales cuando la intensidad de sus potenciales delta y se mantenía constante y la altura de la barrera de potencial también, pero el cociente de los parámetros de red se modificaba. No se encontraron modificaciones apreciables trabajando hasta seis cifras decimales.

Figura 19
Energía de superficie y de interfase

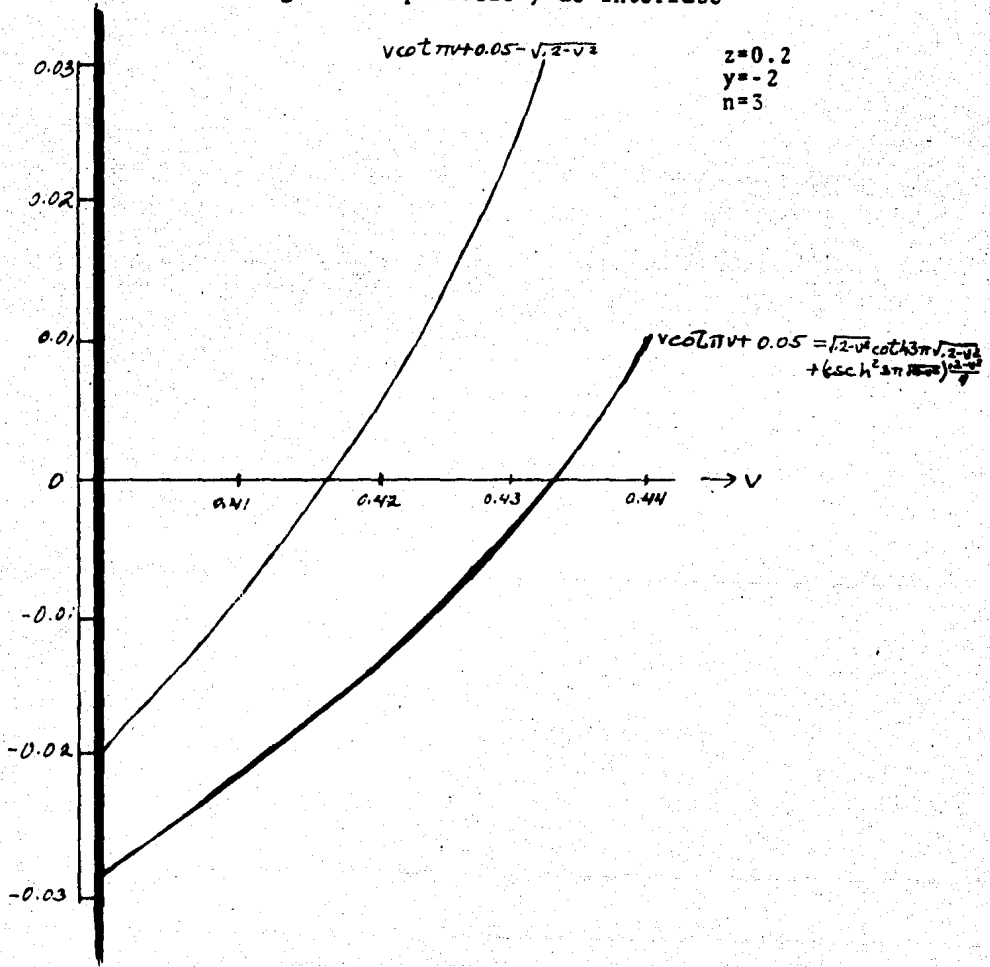


Figura 20
Energías de interfase y de superficie

$$\gamma = -2$$

$$z = .2$$

$$\epsilon = 0$$

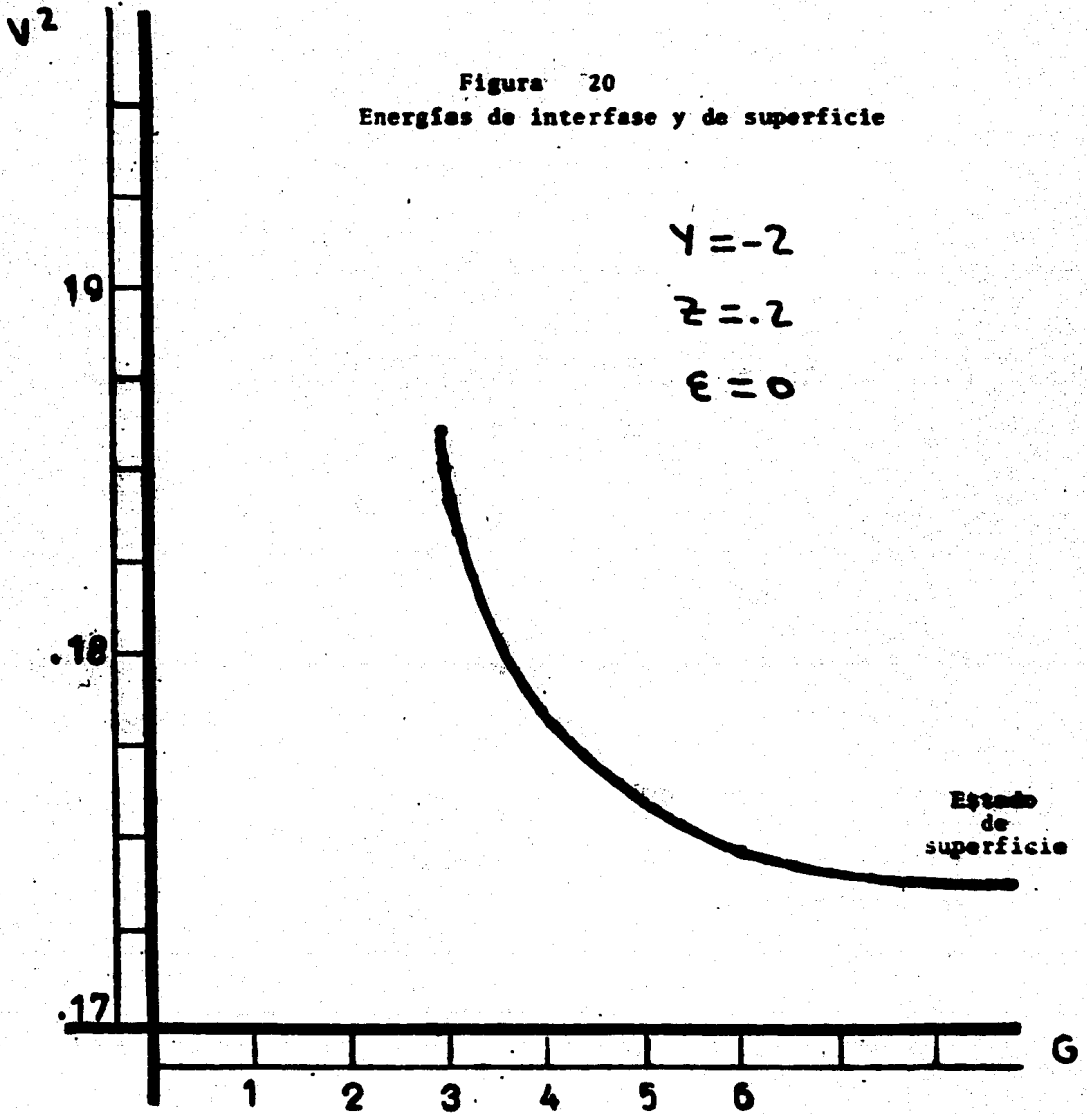


Figura 21

Energías de interfase contra diferencia de
intensidades de los pozos de las impurezas
y de las redes cristalinas

$$\gamma = -2$$

$$z = .2$$

$$n = 4$$

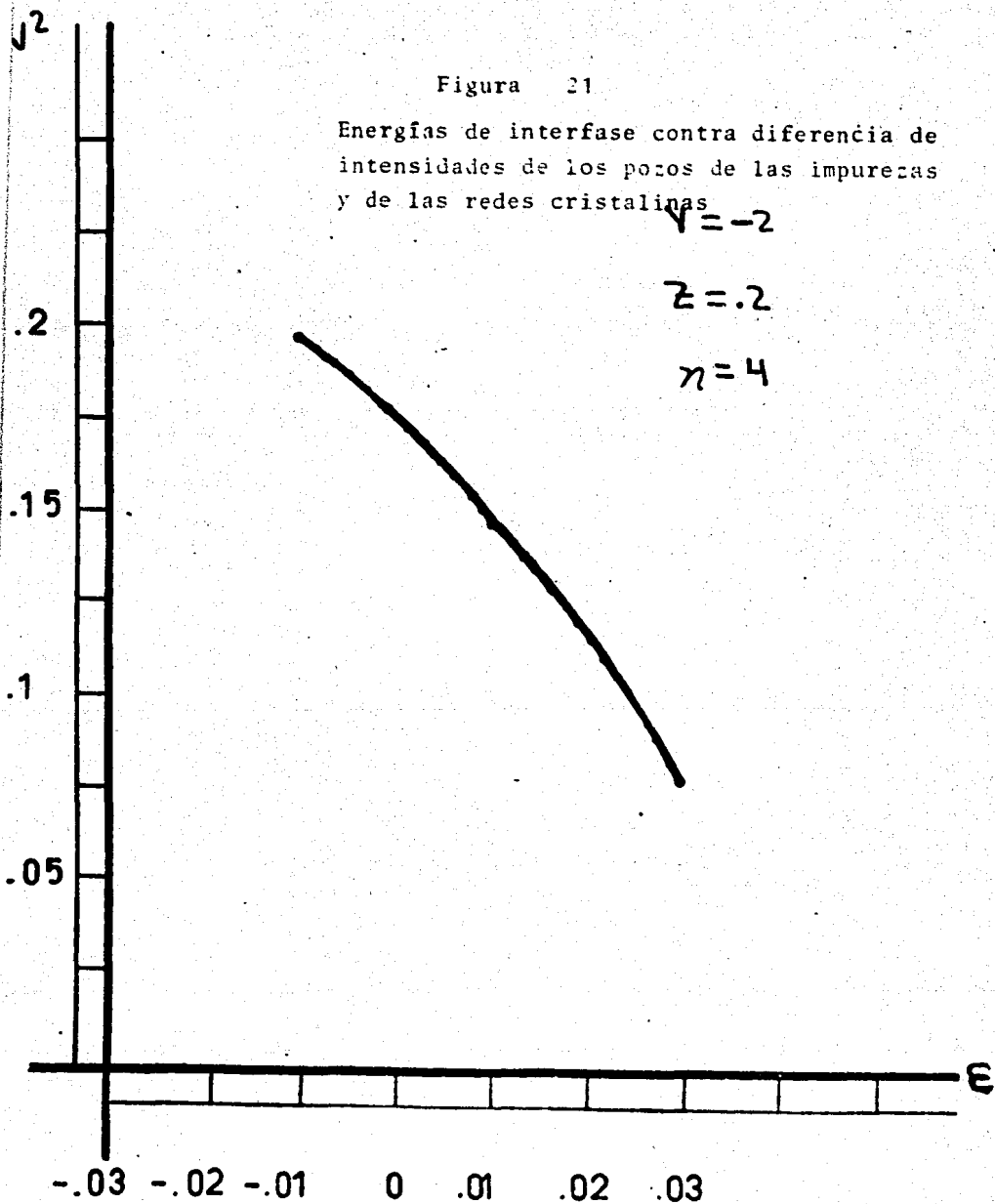
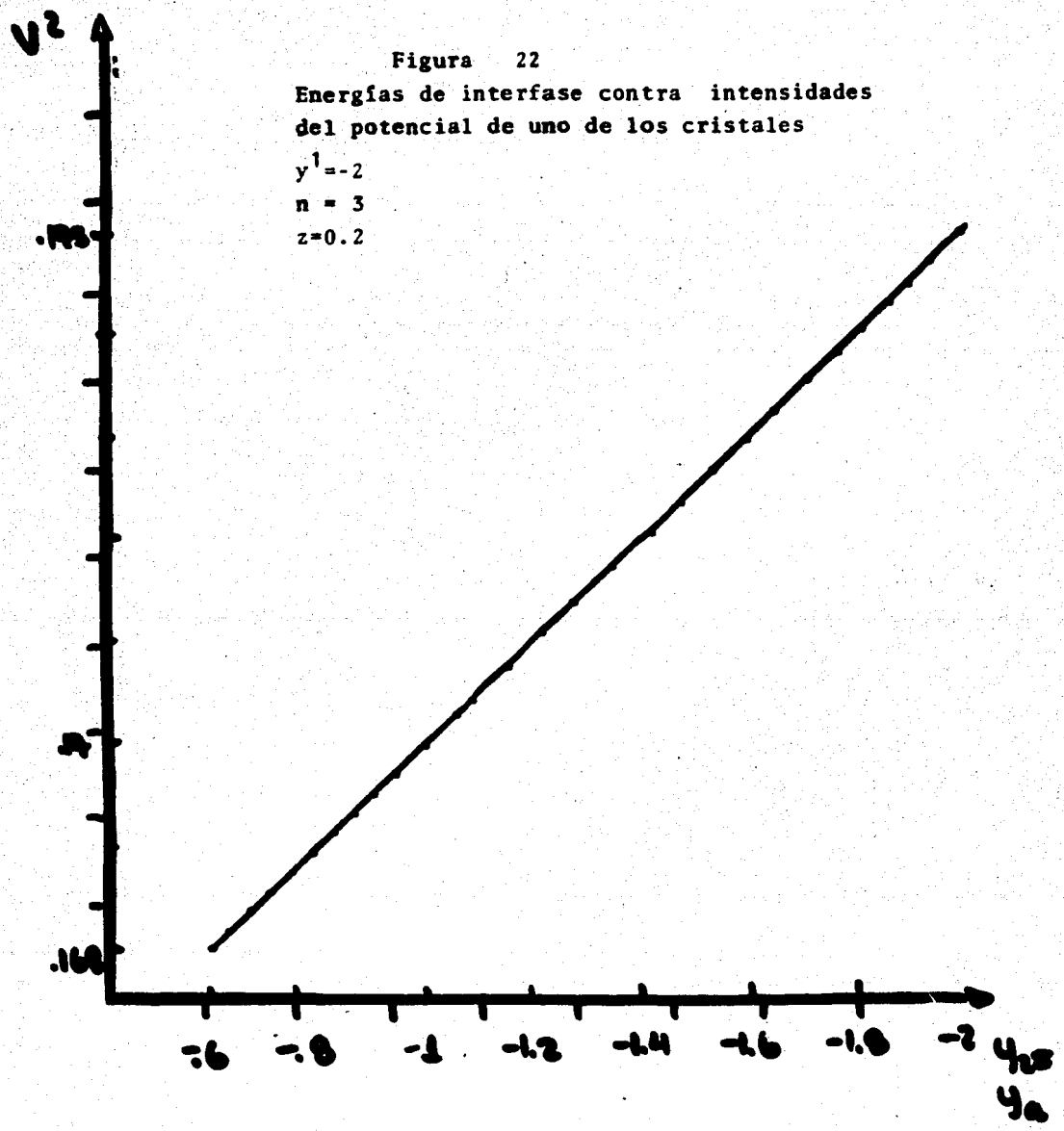


Figura 22
Energías de interfase contra intensidades
del potencial de uno de los cristales

$y^1 = -2$
 $n = 3$
 $z = 0.2$



CONCLUSIONES

De las definiciones de los parámetros y , v y z , se tiene que:

$$v^2 = 0.0268 a^2 E$$

$$y = 0.0422 a^2 eV$$

$$z = 0.02567 v \cdot a b$$

donde los parámetros de red están dados en angstroms, y las energías en electrón volts.

Por lo tanto, con un cristal de características conocidas pueden, en principio, calcularse las energías de los estados de impureza, de superficie o de interfase asociados a dicho cristal. No obstante, debe tenerse en cuenta que en este tipo de enfoque, los resultados, aunque de una validez cualitativa general, pueden no ser adecuados porque el modelo de Kronig-Penney resulte demasiado simplificado en algunos casos.

Si se considera que dicho modelo es el adecuado, se puede afirmar que en los cristales, bajo condiciones que dependen de las características del material y de los alrededores, pueden presentarse electrones localizados fundamentalmente en la vecindad de impurezas, superficies, e interfaces entre dos cristales en contacto cercano. La energía de estos estados difiere de las de los electrones del interior del material, se ubica en las brechas prohibidas para ellos y su distancia de las bandas permitidas depende del mismo cristal, así como de las características de la imperfección en cuestión: intensidad de la impureza, altura de la barrera de potencial que simula la superficie, separación de los cristales en la junta, etc. etc. Es importante hacer notar

Es importante hacer notar que la magnitud de la modificación de las energías de superficie debidas a la cercanía de otro cristal, puede ser considerable. En el ejemplo ilustrado en la figura 20 es de aproximadamente 3 electrón volts.

APENDICE

Sea:
$$V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} a U \delta(x-na)$$

Se busca la solución de la ecuación:

$$\psi''(x) + \kappa^2 \psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} V(x) \psi(x) \quad (1)$$

Como primer paso, se resolverá la ecuación siguiente, que es más sencilla:

$$\begin{aligned} G''(x, \tau) + \kappa^2 G(x, \tau) &= -\delta(x, \tau) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-\tau)} dk \quad (2) \end{aligned}$$

Entonces: Sea $g(k)$ la transformada de Fourier de $G(x, \tau)$.

$$G(x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ik(x-\tau)} dk$$

Substituyendo $G(x, \tau)$ en (2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \{ (k^2 - \kappa^2) g(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \} e^{ik(x-\tau)} dk = 0$$

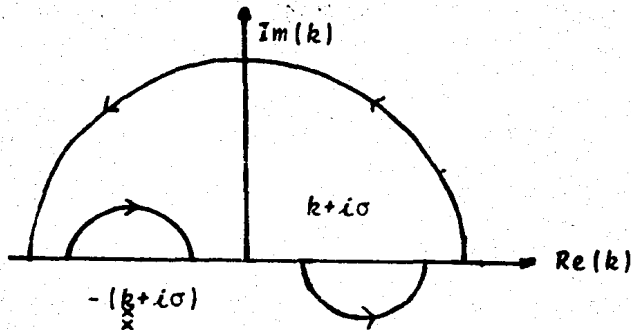
Esta relación debe ser válida para cualquier valor de x y de τ , por lo que el integrando debe anularse. De aquí que:

$$\begin{aligned} g(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}(k^2 - \kappa^2)} \\ \text{y} \quad G(x, \tau) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-\tau)} dk / (k^2 - \kappa^2) \end{aligned}$$

El integrando presenta singularidades en $\pm \kappa$, por lo que lo reescribimos en la forma:

$$G(x, \tau) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ik(x-\tau)} dk}{k^2 - (\kappa + i\sigma)^2} \frac{1}{2\pi}$$

Efectuando ahora la integración por la trayectoria ilustrada, en la que la parte semicircular tiene un r io muy grande, se llega a que:



$$G(x, \tau) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{e^{i(k+i\sigma)(x-\tau)}}{2(k+i\sigma)} = \frac{1}{2k} e^{ik(x-\tau)}$$

Multiplicando (1) por $G(x, \tau)$ y (2) por $\psi(x)$ y restando las expresiones obtenidas, se encuentra que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \{\psi(\tau)G''(\tau) - G(\tau)\psi''(\tau)\} d\tau = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} V(\tau)G(x, \tau)\psi(\tau) d\tau - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau)\delta(x-\tau) d\tau$$

Por el teorema de Green, el miembro izquierdo es cero, de modo que:

$$\psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} V(\tau)G(x, \tau)\psi(\tau) d\tau$$

Esta integral puede reemplazarse por una sumatoria del tipo:

$$\psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{na}^{(n+1)a} V(\tau)G(x, \tau)\psi(\tau) d\tau$$

donde a es el parámetro de la red. De acuerdo con el teorema de Bloch, la función de onda satisface la siguiente

igualdad:
$$\psi(\tau+na) = e^{i\mu na} \psi(\tau)$$

donde μ es un número real.

El potencial tiene la periodicidad de la red, por lo que su valor en τ es el mismo que en $\tau+a$. Puede verificarse también que $G(x, na+\tau)$ satisface la siguiente igualdad:

$$G(x, \tau+na) = \frac{i}{2k} e^{ik|x-\tau-na|}$$

Haciendo estas consideraciones, se obtiene para la expresión:

$$\psi(x) = \frac{im}{k\hbar} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{i\mu na} \int_0^a e^{ik|x-\tau-na|} \psi(\tau) V(\tau) d\tau$$

$$\psi(x) = \frac{im}{k\hbar^2} \int_0^a F(x, \tau) V(\tau) \psi(\tau) d\tau$$

donde:
$$F(x, \tau) = e^{i\mu na + ik|x-\tau-na|} = \sum_{-\infty}^{[s/a]} + \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{[s/a] + 1} e^{i\mu na} e^{ik|s-na|}$$

Aquí $s=x-\tau$ y $[s/a]$ es la parte entera de s/a . Introduciendo la variable: $s' = s - [s/a]$ y sumando la serie geométrica resultante, se tiene que:

$$F(x, \tau) = -ie^{i\mu a[s/a]} \frac{e^{i\mu a} \operatorname{sen}ks' - \operatorname{sen}k(s'-a)}{\coska - \cos\mu a}$$

Ahora bien, tomando el origen de coordenadas sobre uno de los pozos de la red y substituyendo a $V(x)$ en (3), para la primera celda unitaria en que $\tau=0$ y $s'=x'$, se obtiene finalmente que:

$$\psi(x) = \frac{aU}{2k} \psi(0) e^{i\mu(x-x')} \frac{e^{i\mu a} \operatorname{sen}kx' - \operatorname{sen}k(x'-a)}{\cos\mu a - \coska}$$

BIBLIOGRAFIA

L. Andrade, E. Uribe y M. Alvarez.- Boletín del XVIII Congreso de la S.M.F. Noviembre de 1975. Boletín de la Sociedad Americana de Física. Junio de 1976.

E. Aerts.- *Physica*, 26, 1047-1072 (1960).

J. Bardeen.- *Phys. Rev.*, 71, 717 (1947).

F. Bloch.- *Z. Physik*, 52, 555 (1928).

L. Brillouin.- *Compt. Rend.*, 191, 198, 292 (1930).

G. Chiarotti.- III Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido. México, 1973.

S.G. Davison y J.D. Levine.- *Advances in Solid State*. Vol. 25. A.P. 1970.

S.K. Ghosh y A.K. Lasker.- *Ind. J. Phys.*, 37, 534 (1939).

E.T. Goodwin.- *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 35, 205, 221, 232 (1939).

H. A. Kramers.- *Physica*, 2, 483 (1935).

J. Koutecky y M. Tomasek.- *Phys. Rev.*, 120, 1212 (1960).

R. de L. Kronig y W. G. Penney.- *Proc. Roy. Soc.*, 130, 499 (1931).

A. W. Maue.- *Z. Physik*, 94, 717 (1935).

W. E. Meyerhof .- *Phys. Rev* , 71, 727 (1947).

P. Pharizeau.- *Physica* 26, 737, (1960).

David S. Saxon y R. A. Hutner.- *Philips Res. Repts.*, 4, 81 (1949).

Frederick Seitz.- *The Modern Theory of Solids*.
Mac-Graw-Hill. 1954.

W. Shockley y G L. Pearson.- *Phys. Rev.* 74,
232 (1948).

M. J. O. Strutt.- *Ann. Physik*, 84, 485 (1927)
y 85, 129 (1928).

I. Tamm.- *Physik Z. Sowj.*, 1, 733 (1932).