



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00021

PROPIEDADES VIBRACIONALES DE  
SOLIDOS CON ESTRUCTURA DE  
DIAMANTE Y ZINCBLENDA

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 12 del mes de diciembre del año 2006 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

DR. SERGIO J. JIMENEZ SANDOVAL

DR. GERARDO CONTRERAS PUENTE

DR. EMMANUEL HARO PONTATOWSKI

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

DE: JOSE LUIS ESCAMILLA REYES



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

De acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

JOSE LUIS ESCAMILLA REYES  
FIRMA DEL ALUMNO

APROBAR

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERÓNICA MEDINA BANUELOS

PRESIDENTE

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN  
ESPINOSA

VOCAL

DR. SERGIO J. JIMENEZ SANDOVAL

VOCAL

DR. GERARDO CONTRERAS PUENTE

SECRETARIO

DR. EMMANUEL HARO PONTATOWSKI

Título de la tesis

**Propiedades vibracionales de  
sólidos con estructura de diamante  
y zincblenda**

Por: José Luis Escamilla R.

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Por: M. en F. José Luis Escamilla Reyes

Asesor: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Diciembre de 2006



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**  
UNIDAD IZTAPALAPA

**PROPIEDADES VIBRACIONALES DE  
SÓLIDOS  
CON ESTRUCTURA DE DIAMANTE Y  
ZINCBLENDA**

Por

José Luis Escamilla R.

Disertación doctoral sometida al Departamento de Física de la  
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa para  
obtener el grado de  
Doctor en Ciencias  
Diciembre de 2006

Jurado:

Dr. Emmanuel Haro P. (Director de tesis), Departamento de Física, Universidad  
Autónoma Metropolitana Iztapalapa

Dr. Salvador Cruz J., Departamento de Física, Universidad Autónoma  
Metropolitana Iztapalapa

Dr. Marcelo Galván, Departamento de Química, Universidad Autónoma  
Metropolitana Iztapalapa

Dr. Gerardo Contreras, Departamento de Física, Escuela Superior de Física y  
Matemáticas (IPN)

Dr. Sergio Jimenez, Departamento de Física, CINVESTAV, Unidad Querétaro  
(IPN)

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en primer lugar al Dr. Emmanuel Haro P. por su invaluable guía y tenaz empeño para que este trabajo de investigación llegara a buen término. Es claro que el desarrollo armónico de un proyecto doctoral depende de la suma de voluntades del estudiante y del Director de tesis así que me es grato reconocer el compromiso, disposición, rigor y exigencia mostrados por el Dr. Haro a lo largo de estos años en los que hubo encuentros y desencuentros pero que, al final de este proyecto conjunto, puedo afirmar con plena convicción que ha valido la pena.

A mis sinodales por su revisión crítica y paciente de los manuscritos originales de la tesis hasta su conclusión con este documento final, mi total gratitud. Sus sugerencias acerca del contenido, orden lógico en la presentación de ideas así como acerca de la calidad y estética del documento escrito fueron de considerable ayuda para corregir diversos errores, omisiones e inexactitudes que aparecían en las primeras versiones de esta tesis.

Al Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por el apoyo para utilizar la infraestructura computacional necesaria para llevar a cabo los cálculos numéricos cuyos resultados aparecen en la tesis.

A la gente del Laboratorio de Óptica Cuántica (LOC) por su amistad, camaradería y los incontables buenos momentos vividos en su compañía.

Al CONACYT por su apoyo durante una parte del programa doctoral mediante la otorgación de una beca.

Al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Ciudad de México por el soporte técnico y la cesión de tiempo para poder concluir el programa doctoral.

Mención aparte merecen mis padres Ana María Reyes C. y Cecilio Escamilla G. (q.e.p.d.), mis hermanos y, por supuesto, mi esposa Rosa María Chávez y mi pequeña hija Alejandra ("pelotita"), sin cuyo aliento, paciencia y amor nada de esto hubiera sido posible.

# RESUMEN

En esta tesis, se discute el comportamiento vibracional en sólidos con estructura de diamante por medio de un modelo de interacciones centrales de vecinos cercanos, interacciones angulares y dipolares con el fin de obtener las curvas de dispersión, las densidades de fonones, el calor específico y el ancho de línea. Al mismo tiempo, se identifican los canales de decaimiento más relevantes del fonón óptico de centro de zona y su contribución relativa al ancho de línea del fonón Raman. Debido a la gran similitud en las curvas de dispersión, se propone una transformación lineal para estudiar el escalamiento en estos semiconductores con estructura de diamante. Finalmente, extendemos este escalamiento a los semiconductores con estructura zincblenda y analizamos las consecuencias de este proceso, en particular la determinación teórica de las curvas de dispersión de fonones para semiconductores novedosos como *GaN* y *AlN* en su fase cúbica. La concordancia con los datos experimentales es notable si se toma en cuenta la sencillez del proceso de escalamiento involucrado para obtener estos resultados.

# ARTÍCULOS PUBLICADOS

[1]: Anharmonic Coefficients in High Symmetry Directions for the Diamond Structure, J. L. Escamilla Reyes and E. Haro-Poniatowski, , *Rev. Mex. Fís.* **51**, 5, 452 (2005)

[2]: Scaling of the optical phonon frequency in diamond-like elements and III-V group semiconductor compounds, J.L. Escamilla Reyes and E. Haro Poniatowski *Rev. Mex. Fís* **50**, 6, 629 (2004)

[3]: Optical phonon frequencies and specific heat in III-V semiconductor compounds and zinblende nitrides: scaling approach , J. L. Escamilla Reyes, por someterse a revisión en el European Journal of Physics (diciembre de 2006)

[4]: Anharmonic calculations of the optical-phonon lifetime for crystals with the diamond structure, E. Haro-Poniatowski, J. L. Escamilla-Reyes and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B*, **53**, 12121 (1996)

# Índice General

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1	Introducción general . . . . .	2
1.2	Estructura de la tesis . . . . .	5
<b>2</b>	<b>ESTRUCTURAS DE DIAMANTE Y ZINCBLENDA: VECTORES</b>	
	<b>BASE Y PROPIEDADES DE SIMETRÍA</b>	<b>8</b>
2.1	La estructura cristalina . . . . .	10
2.1.1	Estructura zincblenda . . . . .	10
2.1.2	Estructura de diamante . . . . .	12
2.2	Redes directa y recíproca . . . . .	13
2.2.1	Red recíproca . . . . .	17
2.3	Simetrías de grupos puntuales y espaciales . . . . .	20
2.4	Simetría de la Primera Zona de Brillouin . . . . .	23
<b>3</b>	<b>DINÁMICA DE LA RED EN LA APROXIMACIÓN ARMÓNICA</b>	<b>28</b>
3.1	Dinámica de la red en el caso unidimensional . . . . .	30
3.1.1	Cadena lineal monoatómica . . . . .	31

3.1.2	Cadena lineal diatómica . . . . .	35
3.2	Dinámica de la red cristalina tridimensional . . . . .	40
3.3	Ecuaciones de movimiento y vibraciones de la red tridimensional: Aproximación Armónica . . . . .	43
3.4	Constantes atómicas de fuerza e interacciones de campo central . . . .	46
3.5	La formulación de funciones de Green y el ancho de línea . . . . .	50
<b>4</b>	<b>MODELO DE WANSER-WALLIS</b>	<b>57</b>
4.1	Modelos de interacciones atómicas . . . . .	59
4.1.1	Modelos fenomenológicos . . . . .	59
4.2	Modelo armónico de Wanser y Wallis . . . . .	63
4.2.1	Interacciones centrales . . . . .	63
4.2.2	Interacciones angulares . . . . .	65
4.2.3	Interacciones de largo alcance . . . . .	67
4.3	Contribuciones anarmónicas . . . . .	69
4.4	Modelo de cuatro parámetros . . . . .	71
<b>5</b>	<b>PROPIEDADES DE SIMETRÍA DE LOS COEFICIENTES AN-</b> <b>ARMÓNICOS CÚBICOS</b>	<b>77</b>
5.1	Anarmonicidad en cristales unidimensionales . . . . .	79
5.2	Anarmonicidad en cristales con estructura de diamante y aproxi- mación de Peierls . . . . .	83
5.3	Coefficientes anarmónicos: Cálculo analítico . . . . .	87
5.3.1	Dirección [100]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones <i>LA</i>	88

5.3.2	Dirección [100]: Decaimiento del fonón óptico en fonones $LA-TA$ . . . . .	89
5.3.3	Dirección [111]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $LA$ . . . . .	91
5.3.4	Dirección [111]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $LA-TA$ . . . . .	92
5.3.5	Dirección [110]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $TA_z$ . . . . .	94
5.4	Discusión de los resultados . . . . .	96
5.4.1	Dirección [100]: 2 fonones $LA$ . . . . .	96
5.4.2	Dirección [100]: Fonones $LA-TA$ . . . . .	97
5.4.3	Dirección [111]: 2 fonones $LA$ . . . . .	97
5.4.4	Dirección [111]: fonones $LA-TA$ . . . . .	98
5.4.5	Dirección [110]: fonones $TA_z$ . . . . .	98
5.5	Propiedades de simetría de los coeficientes anarmónicos cúbicos . . . . .	99
5.6	Transformaciones de simetría de un punto ubicado a lo largo de la dirección [100] . . . . .	100
5.7	Transformaciones de simetría de un punto ubicado a lo largo de la dirección [111] . . . . .	105
5.8	Transformaciones de simetría de un punto ubicado a lo largo de la dirección [110] . . . . .	106
<b>6</b>	<b>APLICACIONES DEL MODELO DE WANSER-WALLIS</b> . . . . .	<b>109</b>
6.1	Dispersión de neutrones ( <i>Neutron scattering</i> ) . . . . .	110
6.2	Espectroscopía Raman . . . . .	111

6.3	Curvas de dispersión en elementos con estructura de diamante . . . . .	115
6.4	Calor específico en función de la temperatura . . . . .	117
6.4.1	Contribuciones acústicas al calor específico en silicio y germanio	124
6.5	Ancho de línea del fonón Raman en función de la temperatura . . . . .	125
6.5.1	Ancho de línea del fonón Raman en silicio . . . . .	126
6.5.2	Ancho de línea del fonón Raman en germanio . . . . .	127
6.5.3	Ancho de línea del fonón Raman en diamante . . . . .	128
6.5.4	Ancho de línea del fonón Raman en $\alpha$ -estaño . . . . .	129
6.6	Comparación con otros modelos teóricos . . . . .	131
6.6.1	Modelo de Klemens . . . . .	131
6.6.2	Modelo de Cowley . . . . .	133
6.6.3	Cálculo <i>ab-initio</i> de Debernardi . . . . .	134
6.7	Canales de decaimiento más importantes en el cálculo del ancho de línea del fonón Raman . . . . .	135
6.8	Ancho de línea del fonón Raman y canales de decaimiento más rele- vantes . . . . .	143

**7 FRECUENCIA REDUCIDA Y ESCALAMIENTO 146**

7.1	Frecuencia reducida y escalamiento: Formalismo de Tolpygo . . . . .	148
7.2	Escalamiento entre elementos tipo diamante . . . . .	150
7.3	Frecuencias del fonón óptico en compuestos $AB$ a partir de elementos tipo diamante . . . . .	153
7.4	Escalamiento en las curvas de dispersión de los compuestos tipo $AB$ .	157

7.5	Curvas de dispersión de compuestos tipo $AB$ en base a $GaAs$ . . . . .	159
7.6	La transformación generalizada: Desdoblamiento de los modos ópticos en el centro de zona . . . . .	161
7.7	Calor específico y escalamiento . . . . .	163
7.8	Contribución de las ramas acústicas al cálculo del calor específico y el ancho de línea en los semiconductores $AB$ . . . . .	168
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>172</b>
8.1	Sobre el modelo de Wanser–Wallis . . . . .	173
8.2	Sobre el escalamiento en las propiedades vibracionales . . . . .	175
8.3	Perspectivas . . . . .	176

## Capítulo 1

# INTRODUCCIÓN

Dentro de los elementos y compuestos semiconductores, los que poseen estructuras tipo diamante y zincblenda son los más importantes debido a sus variadas aplicaciones tanto en la Física del Estado Sólido como en la electrónica. El conocimiento de la dinámica de redes cristalinas de estos semiconductores es fundamental para desarrollar posteriores aplicaciones. De hecho, un buen entendimiento de los procesos vibracionales y electrónicos en estos elementos y compuestos ha permitido la invención de diversos dispositivos semiconductores tales como el transistor, los transistores de efecto campo (*FET's*) y los *láseres* de Estado Sólido. A este tema de investigación está dedicada la presente tesis.

## 1.1 Introducción general

Actualmente, las propiedades armónicas de los semiconductores covalentes son bien comprendidas debido a la gran cantidad de trabajo tanto teórico como experimental dedicado a este fin. Podemos mencionar entre estos esfuerzos teóricos a los modelos de interacciones con parámetros ajustables, los cálculos basados en dinámicas moleculares y los trabajos donde se aplica la teoría de funcionales de la densidad (*Density functional theory, DFT*). Entre las aplicaciones principales de estas descripciones armónicas, se pueden mencionar la obtención de curvas de dispersión de fonones a lo largo de direcciones de alta simetría y las curvas de calor específico como función de la temperatura. En ambos casos se han logrado resultados que concuerdan muy bien con los datos experimentales.

Sin embargo, en muchas circunstancias esta aproximación no es adecuada, especialmente si estamos interesados en estudiar la dependencia con la temperatura de efectos netamente anarmónicos como lo son los tiempos de vida y los corrimientos en frecuencia de los modos fonónicos. Como es bien sabido, estas cantidades son de suma importancia en la tecnología moderna y su estudio es fundamental para comprender de manera más profunda la interrelación entre las propiedades dinámicas y electrónicas del sistema.

Como ejemplos de estas propiedades anarmónicas, podemos mencionar a la expansión térmica, la dependencia con la temperatura de las constantes elásticas y el comportamiento del calor específico arriba de la temperatura de Debye  $\Theta_D$ . De hecho, si los cristales fueran perfectamente armónicos, su conductividad térmica

sería infinitamente grande. Desafortunadamente, no es sencilla la descripción física de los fenómenos anarmónicos. Las soluciones exactas que se obtienen en el caso armónico se deben al desacoplamiento de los modos de oscilación al introducir las soluciones del tipo de ondas planas, algo que no puede llevarse a cabo en el caso anarmónico. En cambio, en este último caso los fonones no están desacoplados, sino que existe una interacción entre ellos y la red por lo que se presenta el fenómeno del decaimiento fonónico con la consecuente aparición del ensanchamiento de la señal y el tiempo de vida asociado con estos decaimientos.

Un fonón puede decaer en dos o más fonones y se sabe de la Mecánica Cuántica que tanto el proceso de decaimiento de un fonón en dos fonones diferentes como el proceso inverso, aparecen como consecuencia de la inclusión del término de tercer orden en el Hamiltoniano. Del mismo modo, los procesos que involucran cuatro fonones están relacionados con el siguiente término del desarrollo y así sucesivamente, aunque cabe señalar que estos procesos son mucho menos probables que el correspondiente a tres fonones.

Estos procesos anarmónicos han sido estudiados exhaustivamente en los sólidos con estructura de diamante por medio de técnicas experimentales como el esparcimiento inelástico de luz (*inelastic light scattering*) y la dispersión de neutrones (*neutron scattering*); en particular, la espectroscopía Raman se ha realizado en un amplio rango de temperaturas en el silicio y el germanio, lo cual ha permitido concluir que al aumentar la temperatura, el corrimiento en frecuencia disminuye en tanto que el tiempo de vida (el inverso del ancho de línea) aumenta.

Teóricamente, dentro de los modelos fenomenológicos de interacciones podemos mencionar los trabajos pioneros de Born y Von Karman, Cowley, Klemens, pasando por los modelos de capas (*shell model*), de carga ligada (*Bond charge model*), adiabático de carga ligada (*Adiabatic bond charge model*) y otros modelos como por ejemplo el de Wanser–Wallis. Por otro lado, también debemos mencionar otros enfoques como los modelos basados en dinámicas moleculares, los cálculos autoconsistentes o de primeros principios basados en técnicas de funcionales de la densidad como los propuestos por Cardona, Baroni y Debernardi.

Con el advenimiento de sistemas tales como las heteroestructuras semiconductoras, las capas delgadas semiconductoras, los semiconductores III-N, los MEMS (*Micro-electromechanical systems*), NEMS (*Nano-electromechanical systems*), los nanotubos y nanopartículas en matrices metálicas, cobra mayor relevancia el buen entendimiento de los procesos anarmónicos en semiconductores simples o compuestos como los de los grupos III-V y II-VI. Finalmente, el estudio de los semiconductores covalentes es de gran importancia puesto que muchas aplicaciones en electrónica básica y aplicada, optoelectrónica y Física del Estado Sólido se han logrado debido al profundo conocimiento que se tiene de estos compuestos.

Es en este contexto que se justifica plenamente el realizar un proyecto doctoral en donde se estudien las propiedades anarmónicas de sólidos con estructuras tipo diamante y zincblenda. Esta tesis está organizada como sigue: los capítulos 2 al 4 presentan la revisión de los fundamentos teóricos de la dinámica de redes cristalinas tanto en el caso unidimensional como en el tridimensional. Los resultados principales

de esta tesis se agrupan en los capítulos 5 al 7, en tanto que el capítulo 8 está dedicado a discutir las conclusiones más relevantes de este trabajo y a analizar las perspectivas a futuro de esta investigación. En los siguientes párrafos, presentamos un panorama general del contenido de esta tesis

## 1.2 Estructura de la tesis

En el capítulo 2, se presenta una breve revisión de los conceptos fundamentales del Estado Sólido como lo son el de celda unitaria, base, celda recíproca y primera zona de Brillouin. Las propiedades de simetría de las estructuras cristalinas de diamante y zincblenda son revisadas debido a que estas propiedades determinan en gran medida el comportamiento vibracional de estas redes cristalinas.

En el tercer capítulo estudiaremos la aproximación armónica y las ecuaciones de movimiento de los átomos que forman la red tanto en el caso unidimensional como en el tridimensional. Este estudio nos permitirá discutir la validez de la llamada aproximación de Peierls y sus consecuencias en el cálculo de los coeficientes anarmónicos cúbicos. Asimismo, considerando interacciones centrales de primeros vecinos, obtenemos una expresión que nos permitirá calcular más adelante los coeficientes anarmónicos cúbicos a lo largo de direcciones de alta simetría.

En el capítulo 4, además de un panorama histórico de los modelos de interacciones más trascendentes que han aparecido en la literatura científica en los últimos 60 años, presentamos una breve y concisa revisión de las características principales

del modelo de Wanser y Wallis. Aplicaremos este modelo para ajustar las curvas de dispersión de los elementos con estructura de diamante así como sus correspondientes anchos de línea del fonón Raman.

En el quinto capítulo, se calculan los coeficientes anarmónicos en direcciones de alta simetría (  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  ), considerando interacciones de primeros, terceros y quintos vecinos; además, se muestra que existen relaciones entre los coeficientes anarmónicos correspondientes a órdenes impares. Por último, aplicando las operaciones de simetría del grupo puntual al que pertenece el diamante, se demuestra que los coeficientes anarmónicos cúbicos obedecen un conjunto de reglas de transformación que son congruentes con las operaciones de simetría mencionadas anteriormente. Como se verá en el capítulo 6, esto disminuye en gran medida el esfuerzo computacional para diagonalizar la matriz dinámica del sistema y nos permite obtener las eigenfrecuencias y eigenvectores dentro de la aproximación armónica de una manera más simple (Anharmonic Coefficients in High Symmetry Directions for the Diamond Structure, J. L. Escamilla Reyes and E. Haro-Poniatowski, *Rev. Mex. Fís.* **51**, 5, 452 (2005)).

En el capítulo 6, se presentan diversas aplicaciones del modelo de Wanser (cap. 4): cálculo de las curvas de dispersión del silicio, germanio,  $\alpha$ -estaño y diamante ajustadas con el modelo de cuatro parámetros; también, utilizando dicho modelo, se obtiene con cálculos numéricos el ancho de línea del fonón Raman, el calor específico y se hace un estudio de los canales de decaimiento más relevantes para estos cálculos. De hecho, se demuestra que los canales acústicos son los más importantes

en estos procesos (Anharmonic calculations of the optical-phonon lifetime for crystals with the diamond structure, E. Haro-Poniatowski, J. L. Escamilla-Reyes and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B*, **53**, 12121 (1996)).

En el capítulo 7, se discute el problema del escalamiento en diversas propiedades vibracionales y sus aplicaciones como una descripción unificada en primera aproximación de las curvas de dispersión de fonones y el calor específico a volumen constante para elementos con estructura de diamante y zincblenda. Finalmente, se muestra que este escalamiento puede emplearse para calcular algunas propiedades características de semiconductores novedosos o cuya medición sea complicada desde el punto de vista experimental partiendo de las propiedades vibracionales de algún semiconductor ampliamente estudiado y del mismo tipo como por ejemplo, el arsenuro de galio (Scaling of the optical phonon frequency in diamond-like elements and III-V group semiconductor compounds, J.L. Escamilla Reyes and E. Haro Poniatowski *Rev. Mex. Fís* **50**, 6, 629 (2004) y Optical phonon frequencies and specific heat in III-V semiconductor compounds and zincblende nitrides: scaling approach, por someterse al *European Journal of Physics*).

Finalmente, en el capítulo 8 se establecen las conclusiones principales de esta tesis al igual que futuras orientaciones del trabajo de investigación presentado en este documento.

## Capítulo 2

# **ESTRUCTURAS DE DIAMANTE Y ZINCBLENDA: VECTORES BASE Y PROPIEDADES DE SIMETRÍA**

Dentro de los elementos y compuestos semiconductores, los que poseen estructuras tipo diamante y zincblenda son los más importantes debido a sus variadas aplicaciones tanto en la Física del Estado Sólido como en la electrónica. Estas dos redes cristalinas presentan muchas similitudes estructurales que se traducen en propiedades físicas similares. La intención de este capítulo es desarrollar una descripción unificada para estas estructuras en función de los vectores primitivos

de la celda unitaria. Estos vectores primitivos ubican a los átomos que forman la base dentro de la celda. Definimos también la red recíproca y la primera zona de Brillouin, así como los puntos y direcciones de simetría característicos de estas estructuras cristalinas.

## 2.1 La estructura cristalina

Las estructuras cristalinas más simples como la cúbica simple (*SC*), centrada en el cuerpo (*BCC*) y centrada en las caras (*FCC*) son en muchas ocasiones la base para construir estructuras más complicadas. Un sólido cristalino es un arreglo tridimensional de átomos regularmente ordenados. Para describir este arreglo, se introduce el concepto de *retícula* (lattice). Con este fin, asociamos a una retícula con un cristal, y asignamos un átomo o un grupo de ellos a cada punto de la red<sup>1</sup>. A este conjunto de átomos se le denomina la *base*. Por lo tanto, esquemáticamente

$$\text{estructura cristalina} = \text{retícula} + \text{base}$$

esto significa que además de indicar la celda unitaria, debemos especificar la distribución de los átomos dentro de dicha celda. Para nuestro estudio, nos basta conocer las estructuras cristalinas que poseen una retícula del tipo *FCC*: las estructuras de diamante y zincblenda.

### 2.1.1 Estructura zincblenda

La base de esta estructura cristalina consiste de dos átomos, uno de ellos ubicado en el origen y el otro en el punto  $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , localizado sobre la diagonal principal de la celda (fig. (2.1)). Como una característica especial de esta estructura cristalina, debemos resaltar que a lo largo de direcciones de alta simetría ( $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ ) encontramos en cada plano átomos de una sola especie. Ejemplos típicos de esta

estructura cristalina son los compuestos semiconductores formados por elementos de los grupos III-V así como de los grupos II-VI de la tabla periódica. Genéricamente, a los semiconductores III-V y II-VI les llamaremos compuestos semiconductores  $AB$  en este trabajo.

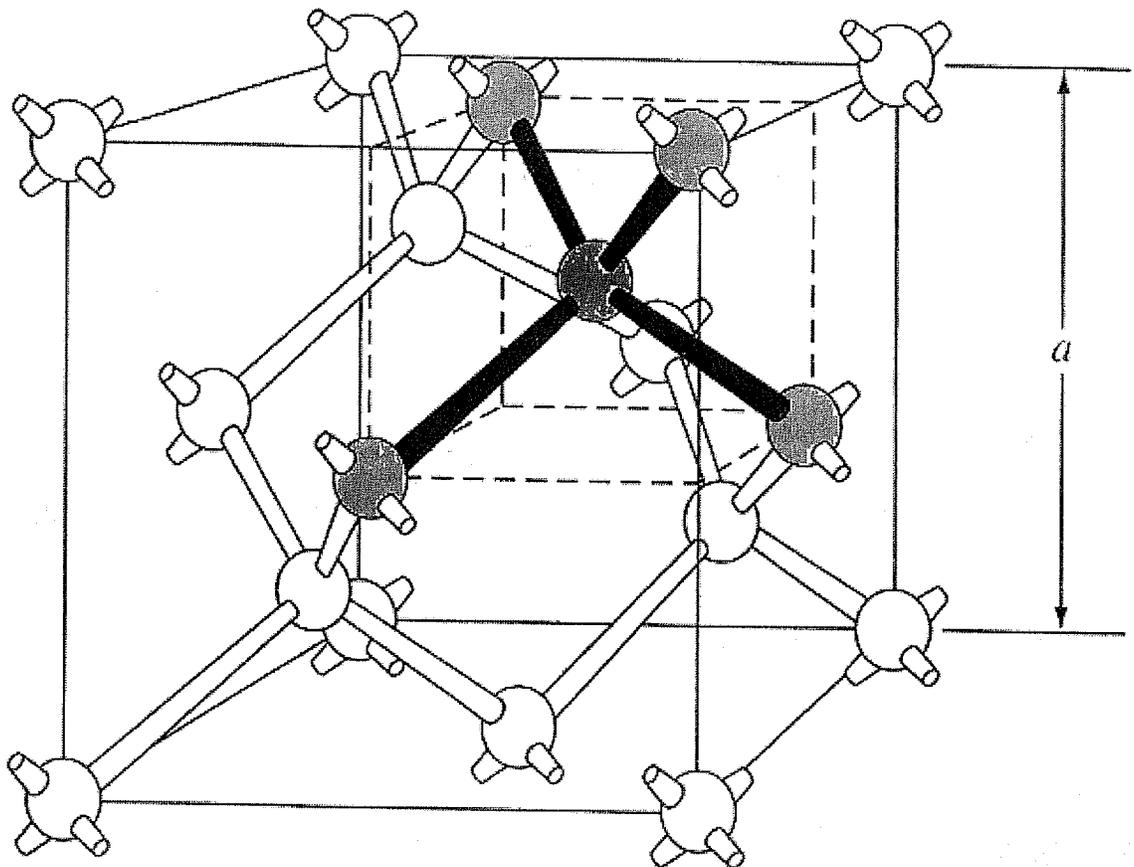


Figura 2.1: Estructura zincblenda del GaAs mostrando los enlaces covalentes entre los vecinos cercanos. Los átomos en azul corresponden al arsénio, en tanto que el verde indica el átomo de galio.

### 2.1.2 Estructura de diamante

La estructura zincblenda se convierte en la estructura de diamante si los dos átomos que se encuentran en la celda unitaria son del mismo tipo (fig. (2.2)). Por lo tanto, la estructura de diamante está caracterizada por un centro de inversión en el punto medio de los átomos que conforman la base (ubicados en las mismas posiciones que en la zincblenda). Los elementos del grupo IV de la tabla periódica (*C*, *Si*, *Ge* y  $\alpha$ -*Sn*) cristalizan en esta estructura.

Estas similitudes estructurales, además de una amplia gama de propiedades de simetría y electrónicas muy parecidas, nos permiten conjeturar acerca de la posibilidad de describir, tanto cualitativa como cuantitativamente, el comportamiento vibracional de los compuestos que cristalizan en la estructura zincblenda a partir de las propiedades de elementos que posean estructura de diamante. Este tópico se explorará en detalle en el capítulo 7 de esta tesis.

Debido a la distribución espacial de los átomos en estas estructuras, la estabilidad de las mismas se logra por medio de enlaces químicos muy fuertes, tetraédricamente ordenados y de carácter altamente direccional<sup>2</sup>. En general, estas dos estructuras no son de empaquetamiento fuerte (su número de coordinación es 4), por lo que existen muchas zonas vacías en su volumen unitario. Es por esto que, en muchos casos, si la estabilización proporcionada por los enlaces tetraédricamente coordinados no es lo suficientemente fuerte, las estructuras de diamante o zincblenda relajarán en

alguna otra, tal como la estructura hexagonal. La estabilidad direccional y rigidez del enlace se deben al carácter covalente del mismo.

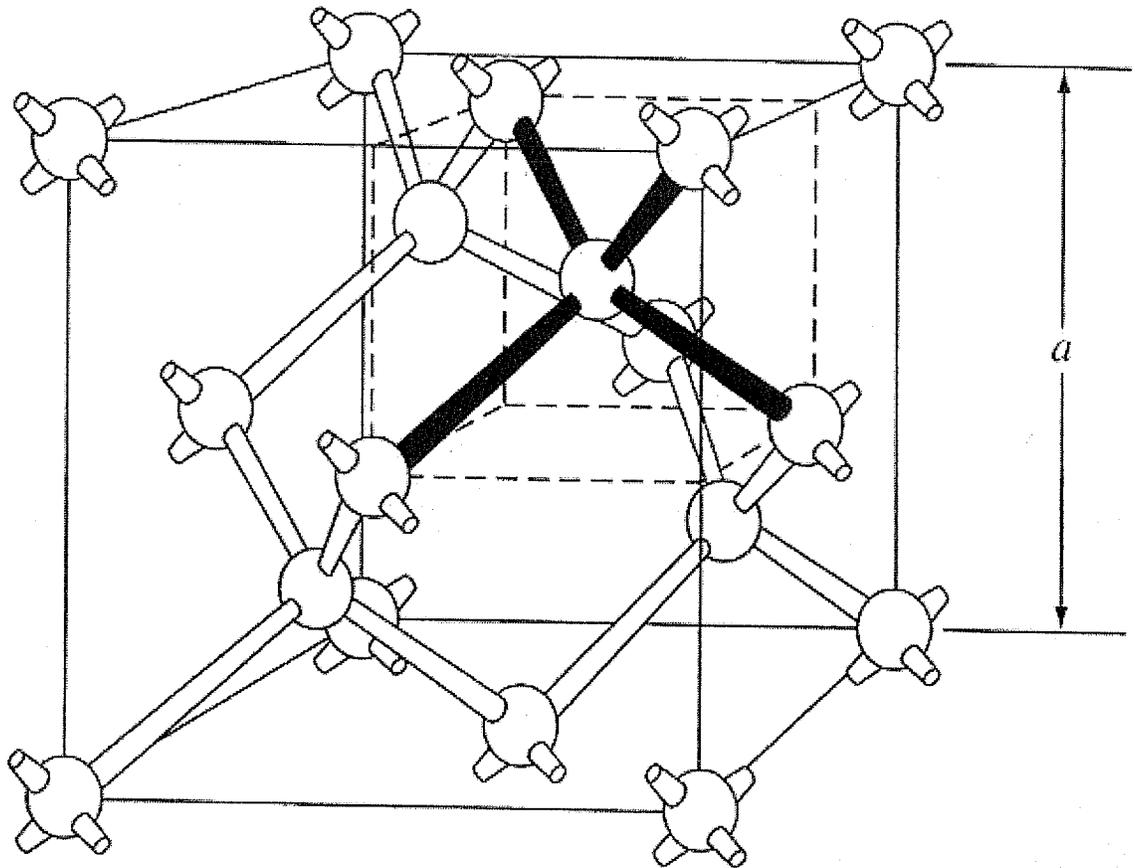


Figura 2.2: *Estructura de diamante mostrando los enlaces covalentes entre vecinos cercanos.*

## 2.2 Redes directa y recíproca

Como se mencionó anteriormente, la descripción de la estructura cristalina (diamante o zincblenda) se realiza en función de una celda unitaria y una base que en

nuestro caso está compuesta de dos átomos por cada celda. Los vectores de la red que ubican a los átomos en sus posiciones de equilibrio deberán reflejar las simetrías que posea la celda unitaria. Con esto en mente, proponemos un conjunto de vectores que cumpla con estas condiciones

$$\mathbf{R}(l\kappa) = \mathbf{R}(l) + \mathbf{R}(\kappa) \quad (2.1)$$

que es el de los vectores de la red de Bravais, siendo

$$\mathbf{R}(l) = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3 \quad (2.2)$$

el índice  $l$  identifica a la  $l$ -ésima celda y  $l_1, l_2, l_3$  son enteros totalmente arbitrarios; además, los vectores

$$\mathbf{R}(\kappa) = \frac{\kappa(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)}{4} \quad (2.3)$$

son los vectores base, donde  $\kappa$  etiqueta al átomo dentro de cada celda (dado que ésta posee dos átomos,  $\kappa$  puede tomar los valores 0 y 1). Por otro lado, los vectores primitivos  $\mathbf{a}_i$  pueden expresarse en términos de los vectores unitarios cartesianos  $\hat{\mathbf{e}}_i$ , por tanto

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2)}{2} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a(\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)}{2} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_3)}{2} \quad (2.6)$$

donde  $a$  es la constante de red. El paralelepípedo formado por los vectores primitivos  $\mathbf{a}_i$  se denomina celda unitaria<sup>1</sup>. Como todos los puntos del cristal poseen vecinos idénticos, se puede generar todo el cristal aplicando traslaciones apropiadas a esta celda unitaria, por lo que las características esenciales de una red se pueden extraer a partir de las propiedades de la celda unitaria. Esto significa que, a partir de cualquier punto de la red, el vector de posición de un punto arbitrario de la misma se puede expresar como un vector de traslación  $\mathbf{T}$  tal que

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.7)$$

siendo  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  enteros arbitrarios, lo cual coincide con lo expresado en la ecuación

(2.2). Combinando estas ecuaciones, podemos expresar los vectores de la red de Bravais en función de los vectores unitarios cartesianos

$$\mathbf{R}(l\kappa) = \frac{a[(l_1 + l_3 + \kappa/2)\hat{\mathbf{e}}_1 + (l_1 + l_2 + \kappa/2)\hat{\mathbf{e}}_2 + (l_2 + l_3 + \kappa/2)\hat{\mathbf{e}}_3]}{2} \quad (2.8)$$

Esta celda primitiva tiene un volumen y una densidad que se pueden calcular a partir de los vectores primitivos, resultando

$$\Omega_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (2.9)$$

$$\rho = \frac{8M}{a^3} \quad (2.10)$$

siendo  $M$  la masa del átomo. A la celda de volumen mínimo en el espacio directo se le conoce como la celda de Wigner-Seitz (*CWS*). Esta celda se construye de la manera siguiente: se elige un punto arbitrario en la red y se trazan líneas que unan a este punto con sus vecinos cercanos. A continuación, se construyen planos perpendiculares y que pasen por el punto medio de esas líneas. El volumen mínimo delimitado por estos planos es la *CWS*. Esta construcción geométrica se muestra en la figura (2.3).

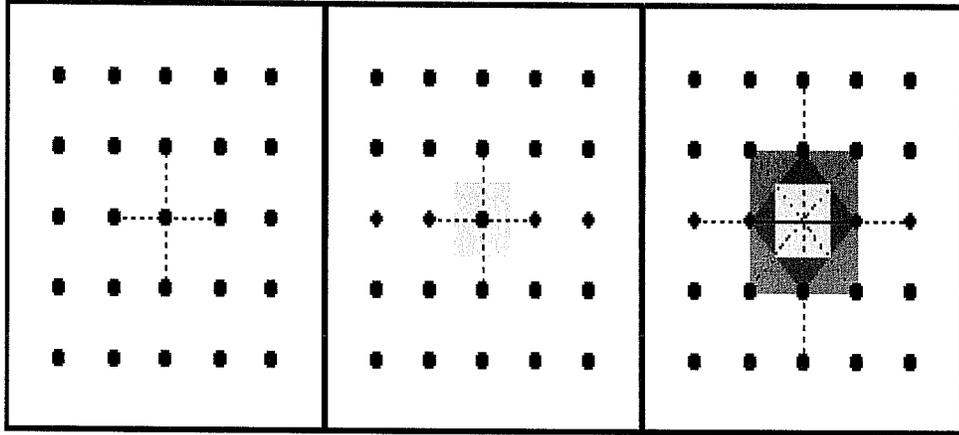


Figura 2.3: *Celdas de Wigner–Seitz en 2D.*

### 2.2.1 Red recíproca

El procedimiento matemático llevado a cabo para obtener una red tridimensional en el espacio directo puede extenderse para obtener algo similar en el espacio recíproco. Dicha construcción geométrica se denomina la red recíproca. El punto de partida consiste en expresar a los nuevos vectores de traslación  $\mathbf{G}$  en el espacio recíproco en función de los vectores de traslación  $\mathbf{T}$  de la red directa, lo cual se logra por medio de la expresión

$$\exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}] = 1 \quad (2.11)$$

Los puntos generados por los vectores  $\mathbf{G}$  definen a la red recíproca que es un concepto esencial para el estudio de los sólidos cristalinos y sus propiedades de difracción. El espacio generado por todos los puntos de la red recíproca se denomina

espacio recíproco, de Fourier o de momentos. Esta red puede construirse de la manera siguiente: considere una red como un conjunto de planos que se intersectan. Elija un punto de la red como el origen y trace las normales a todos los planos en la red directa. Si  $d$  es la distancia de un plano al origen, entonces represente este plano como un punto a una distancia  $1/d$  sobre su respectiva normal. Así, el conjunto de todos estos puntos genera a la red recíproca. En la figura (2.4) se muestran diversos ejemplos de las redes recíprocas que son de interés para este trabajo.

Desde una perspectiva matemática, esta red se define en términos de un conjunto de vectores  $\mathbf{G}$  dados por

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.12)$$

siendo los números  $m_i$  enteros arbitrarios y donde los vectores  $\mathbf{b}_i$  de la red recíproca pueden construirse a partir de los vectores de la red directa como se indica a continuación

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\Omega_0} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\Omega_0} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\Omega_0} \quad (2.15)$$

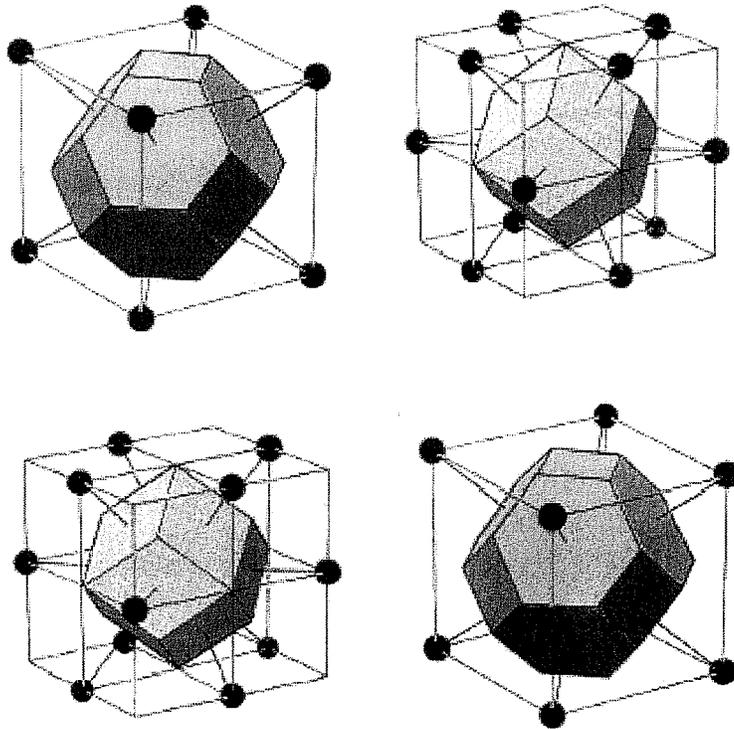


Figura 2.4: *Redes recíprocas de las celdas cúbicas*

Es fácil ver que  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi N$ , siendo  $N$  un entero arbitrario, por lo que se satisface  $\exp[\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}] = 1$ . Usando las ecuaciones (2.5) y (2.8), podemos expresar a los vectores  $\mathbf{b}_i$  como función de los vectores unitarios  $\mathbf{e}_i$ ; así, sustituyendo todo lo anterior, los vectores primitivos de la red recíproca están dados por

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3)}{a} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)}{a} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)}{a} \quad (2.18)$$

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi[(m_1 - m_2 + m_3)\hat{\mathbf{e}}_1 + (m_1 + m_2 - m_3)\hat{\mathbf{e}}_2 + (-m_1 + m_2 + m_3)\hat{\mathbf{e}}_3]}{a} \quad (2.19)$$

finalmente, el volumen de la celda primitiva de dicha red es

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \quad (2.20)$$

A esta celda de volumen mínimo se le conoce como Primera Zona de Brillouin ( $BZ_1$ ); esta zona es la *CWS* en el espacio recíproco. En la figura (2.5), se presenta la primera zona de Brillouin de la estructura *FCC*, mostrando varios puntos y direcciones de simetría etiquetados empleando la notación usual de los grupos puntuales.

## 2.3 Simetrías de grupos puntuales y espaciales

Además de la simetría traslacional ya mencionada, un cristal presenta otros dos tipos de simetría: de grupo puntual y espacial. Una operación realizada alrededor de un eje que pasa por un punto arbitrario del cristal y que deja la estructura

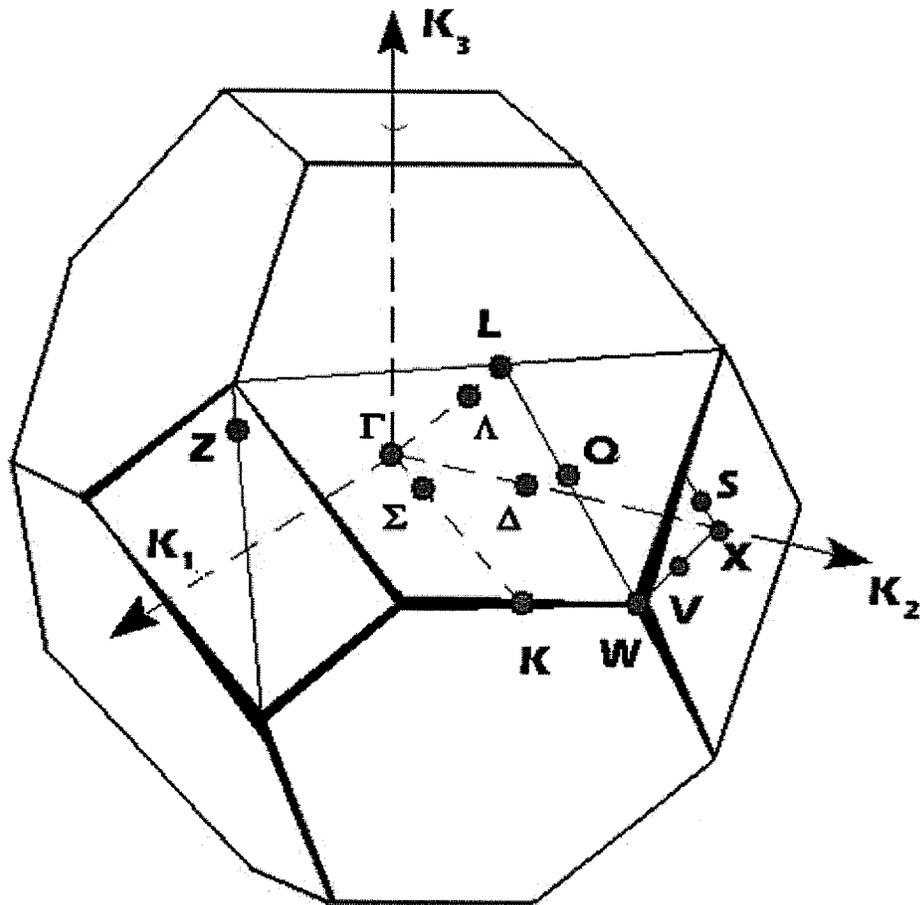


Figura 2.5: Primera zona de Brillouin de la FCC mostrando puntos y direcciones de alta simetría.

crystalina sin cambios y sin mover la ubicación del punto original se denomina *operación de simetría puntual*. El conjunto de todas las operaciones de simetría con estas características forma un grupo que se llama el *grupo de simetría puntual* o, más concretamente, el *grupo puntual*.

En cambio, una operación realizada alrededor de un eje que pasa por un punto arbitrario del cristal y que deja invariante la estructura cristalina pero que puede cambiar la ubicación del punto dentro de la celda unitaria se llama *operación de simetría espacial*. La colección de todas las operaciones de simetría que poseen las características anteriores forman un grupo denominado *grupo de simetría espacial* o *grupo espacial*<sup>3</sup>.

Las operaciones de simetría puntual válidas son las siguientes:

*i) rotación con respecto a un eje*: son rotaciones a través de un ángulo de  $(2\pi/n)$ , siendo  $n = 2, 3, 4, 6$  los únicos valores posibles

*ii) reflexión*: reflexiones especulares

*iii) inversión*: esta operación significa mandar cualquier punto arbitrario  $\vec{r}$  a  $-\vec{r}$

*iv) rotación-reflexión*: rotación a través de un ángulo de  $(2\pi/n)$  seguida por una reflexión con respecto a un plano perpendicular al eje de rotación

*v) rotación-inversión*: rotación a través de un ángulo de  $(2\pi/n)$  seguida por una inversión con respecto a un punto sobre el eje de rotación

Una operación del tipo *i)* se conoce como rotación propia, en tanto que las operaciones *ii)-v)* son rotaciones impropias.

El grupo puntual de la estructura de diamante es el grupo octaédrico completo  $O_h$  que consta de 48 operaciones de simetría, en tanto que para la zincblenda es el

grupo tetraédrico  $T_d$  el cual únicamente consta de 24 operaciones, dado que esta estructura no posee un centro de inversión como es el caso en la estructura de diamante. Por otro lado, el grupo espacial de la estructura de diamante es el grupo no simórfico  $O_h^7$  que consiste de 48 operaciones de simetría, en tanto que para la zincblenda es el grupo simórfico  $T_d^2$  el cual consta de 24 operaciones de simetría.

## 2.4 Simetría de la Primera Zona de Brillouin

Por propiedades de los grupos, si  $\mathcal{R}$  pertenece al grupo puntual de una red, entonces  $\mathcal{R}^{-1}$  también pertenece al grupo<sup>4</sup>. Asimismo, si  $\mathbf{T}$  es una transformación de traslación, entonces  $\mathcal{R}^{-1}\mathbf{T}$  definitivamente será una transformación del mismo tipo, por lo que se debe cumplir

$$\mathcal{R}^{-1}\mathbf{T} \cdot \mathbf{G} = 2\pi N \quad (2.21)$$

siendo  $N$  un entero arbitrario. Por otro lado, dado que  $\mathcal{R}$  representa una transformación ortogonal,  $\mathcal{R}^T = \mathcal{R}^{-1}$ . Esta propiedad nos permite describir de manera adecuada lo siguiente:

$$\mathbf{T} \cdot \mathcal{R}\mathbf{G} = \sum_{ij} T_i \mathcal{R}_{ij} G_j = \sum_{ij} T_i \mathcal{R}_{ji}^{-1} G_j = \mathcal{R}^{-1}\mathbf{T} \cdot \mathbf{G} = 2\pi N \quad (2.22)$$

de este modo,  $\mathcal{R}\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca suponiendo que  $\mathbf{G}$  lo sea. Por lo tanto, de acuerdo con lo anterior, el grupo puntual de la red directa es el mismo que el de la red recíproca. Como resultado de esto, la zona de Brillouin posee la misma simetría puntual de las redes directa y recíproca. Esto significa que, salvo por un vector de traslación  $\mathbf{G}$  tal que  $f(\mathbf{q}+\mathbf{G}) = f(\mathbf{q})$ , una función o propiedad en el espacio recíproco obedecerá a la misma simetría de grupo puntual que en el espacio directo siempre y cuando el punto  $\mathbf{q}$  esté ubicado dentro de la Primera Zona de Brillouin  $BZ_1$ . Así, si el número de elementos del grupo puntual es  $N$ , los únicos puntos  $\mathbf{q}$  que generan valores permitidos de  $f(\mathbf{q})$  son aquellos ubicados en el sector cuyo volumen sea  $\frac{1}{N}$  de la  $BZ_1$ . Tal región de la zona de Brillouin se denomina el *sector irreducible*. Como hemos visto anteriormente, para las estructuras de diamante y zincblenda, la red de Bravais asociada es la  $FCC$  y el grupo puntual el  $O_h$  que posee 48 elementos. Por tanto, el sector irreducible correspondiente tiene un volumen igual a  $\frac{\Omega_{BZ}}{48}$ , siendo  $\Omega_{BZ}$  el volumen de la  $BZ_1$ . En el espacio recíproco, este sector está delimitado por

$$0 \leq q_x \leq q_y \leq q_z \leq \frac{2\pi}{a} \quad q_x + q_y + q_z \leq \frac{3}{2} \left( \frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.23)$$

estas desigualdades definen al pentaedro cuyos 6 vértices  $\Gamma XULKW$  se encuentran ubicados en

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0) \quad X = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$$

$$U = \frac{2\pi}{a} \left( 1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \quad L = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$K = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right) \quad W = \frac{2\pi}{a} \left( 1, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

En la figura (2.6) se presenta este sector irreducible, así como los puntos de alta simetría  $\Gamma XULKW$  mencionados previamente.

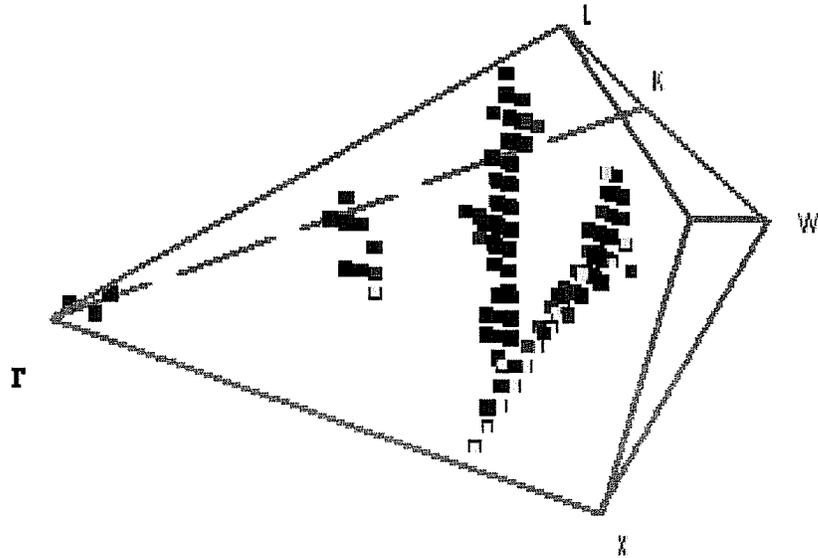


Figura 2.6: *Sector irreducible de la Primera zona de Brillouin de la estructura FCC mostrando puntos y direcciones de alta simetría*

El sector irreducible de la primera zona de Brillouin es fundamental puesto que es suficiente evaluar numéricamente las integrales que aparecen en los cálculos de

ancho de línea del fonón Raman y el calor específico en ese sector y no en la  $BZ_1$  completa. Este hecho simplifica enormemente el esfuerzo computacional necesario para llevar a cabo estos cálculos, como posteriormente se mostrará.

## REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 2

- [1]: N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston (1976)
- [2]: C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed., Wiley (1971)
- [3]: M. Lax, *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, Wiley (1973)
- [4]: G. B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press (1970)
- [5]: E. Haro, *Étude expérimentale et théorique de l'anharmonicité dans le silicium*, Tesis de Doctorado de Estado, Université Pierre et Marie Curie (1986)
- [6]: W. Jones and N. H. March, *Theoretical Solid State Physics, Vol. 1 : Perfect lattices in equilibrium*, Dover edition (1985)
- [7]: D. K. Ferry, *Semiconductors*, MacMillan Publishing Company (1991)
- [8]: P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer (2005)
- [9]: G. Grosso and G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press (2000)

## Capítulo 2

### Anexo de figuras a color

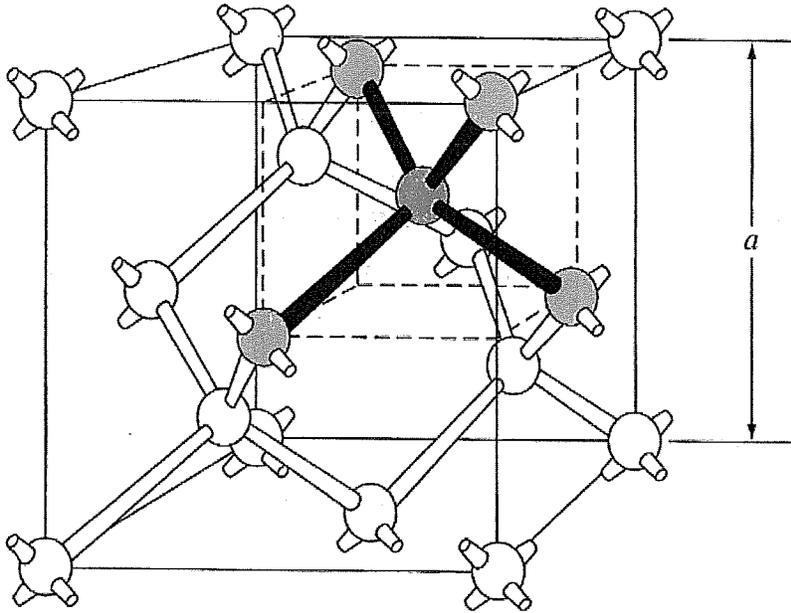


Figura 2.1: Estructura zincblenda

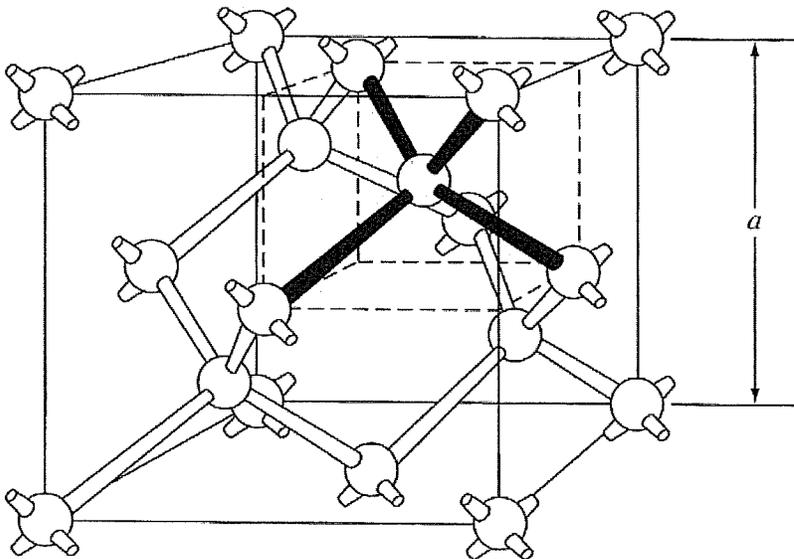


Figura 2.2: Estructura de diamante

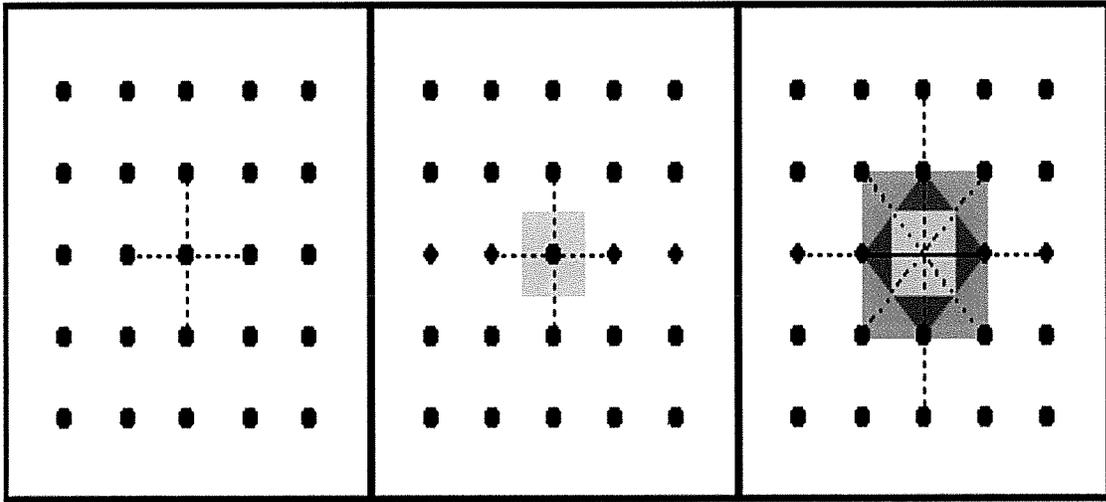


Figura 2.3: Celda de Wigner-Seitz en 2D

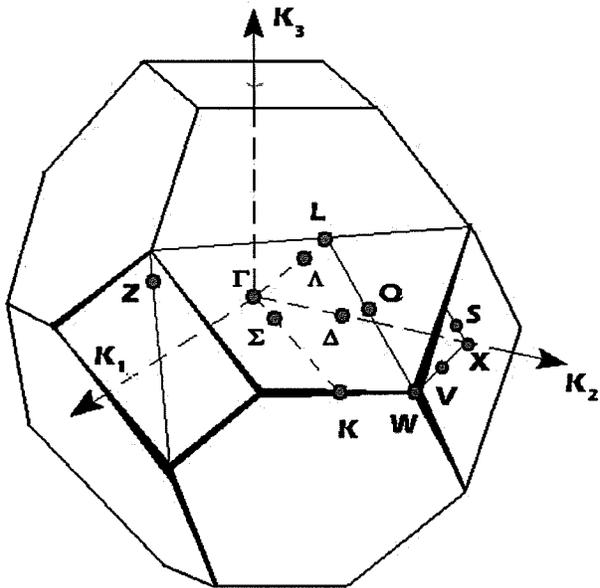


Figura 2.5: Primera Zona de Brillouin de la FCC mostrando puntos y direcciones de alta simetría

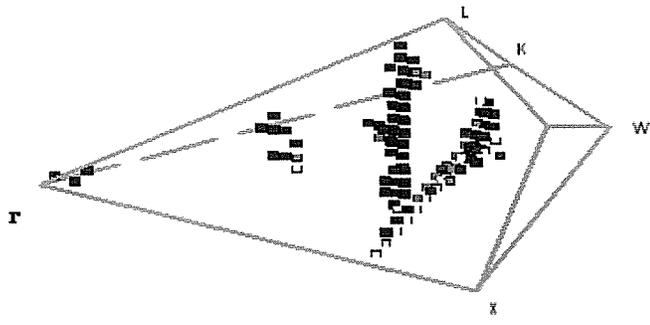


Figura 2.6: Sector irreducible de la Primera Zona de Brillouin de la estructura de diamante

## Capítulo 3

# DINÁMICA DE LA RED EN LA APROXIMACIÓN ARMÓNICA

En este capítulo, se presenta la dinámica de la red cristalina en la aproximación armónica con el objetivo de entender el comportamiento vibracional de los sólidos cristalinos. En primer lugar, se estudia el caso unidimensional con cadenas monoatómicas y diatómicas para posteriormente generalizar estos resultados al caso tridimensional. De particular importancia, el uso de modelos de interacciones centrales para describir la dinámica de la red, será abordado al exponer un panorama de los modelos usualmente empleados. Finalmente, estudiamos el ancho de línea del fonón Raman y el corrimiento en frecuencia y su relación con la dinámica de la red, en particular con los llamados coeficientes anarmónicos cúbicos

que aparecen al considerar las contribuciones anarmónicas en el Hamiltoniano del sistema.

### 3.1 Dinámica de la red en el caso unidimensional

En la representación clásica dentro de la aproximación armónica, se considera que los  $N$  átomos de un cristal están unidos por medio de resortes armónicos, así que la dinámica cristalina se analiza en términos de una combinación lineal de  $3N$  *modos normales de vibración*. Cada uno de estos modos se representa por medio de una onda viajera de la forma  $A \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ , donde  $\mathbf{q}$  define la dirección de propagación de la onda,  $\omega$  la frecuencia angular y  $A$  la amplitud de oscilación. Si se cuantizan las energías de los modos normales de vibración, el cuanto de energía vibracional asociado se conoce como *fonón*. Como es claro, en la aproximación armónica los fonones no interactúan entre sí. Además, dado que el concepto de fonón tiene su origen a partir del movimiento relativo de los átomos, más que del movimiento del centro de masa del sistema, los fonones en un cristal no transportan momento. Sin embargo, por razones prácticas, a cada fonón en un modo arbitrario  $\mathbf{q}$  le asociamos un momento  $\hbar\mathbf{q}$ . Por este motivo, al fonón se le considera una cuasi-partícula.

Antes de estudiar la dinámica de una red tridimensional en la aproximación armónica, discutiremos primero el caso unidimensional para presentar un panorama general así como las características esenciales del problema debido a que esto nos permitirá entender e interpretar más fácilmente el caso tridimensional.

### 3.1.1 Cadena lineal monoatómica

Consideremos una cadena lineal monoatómica con un número  $N$  muy grande de átomos igualmente espaciados por una distancia  $a$  (la constante de red) como se muestra en la figura (3.1). Puesto que todos los átomos son equivalentes, supongamos que la cadena se cierra sobre sí misma de tal manera que el átomo  $(N + 1)$  corresponde al átomo 1. Esta condición periódica a la frontera que nos permite evitar problemas si estudiáramos una cadena lineal infinitamente larga se conoce como *condición de frontera de Born-von Kármán*<sup>1</sup>.

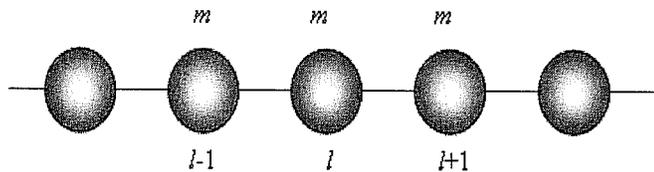


Figura 3.1: Cadena lineal monoatómica

Supongamos, además, que sólo son significativas las interacciones a primeros vecinos. Si en un instante particular el  $l$ -ésimo átomo de la cadena sufre un desplazamiento  $u_l$  a partir de su posición de equilibrio, la fuerza neta que sufre dicho átomo está dada por

$$F_l = \Lambda \left[ [u_{l+1} - u_l] + [u_{l-1} - u_l] \right] \quad (3.1)$$

por lo tanto, de la segunda ley de Newton

$$\Rightarrow m \frac{d^2 u_l}{dt^2} = \Lambda [u_{l+1} + u_{l-1} - 2u_l] \quad (3.2)$$

siendo  $m$  la masa del átomo y  $\Lambda$  la constante de fuerza para primeros vecinos. Sea  $u_l(qat) = Ae^{i[qla-\omega t]}$  una solución para la anterior ecuación diferencial donde  $A$  es la amplitud de oscilación del  $l$ -ésimo átomo. Nótese que en este caso únicamente hay un modo de vibración permitido, ya sea longitudinal si los átomos vibran a lo largo de la dirección de propagación de la onda (la cadena lineal), o transversal en cuyo caso los átomos vibran perpendicularmente a la propagación ondulatoria. Por esta razón, no es necesario representar vectorialmente a la solución de la ecuación diferencial. Sustituyendo, resulta

$$\Rightarrow -m\omega^2 Ae^{i[qla-\omega t]} = \Lambda A [e^{iq(l+1)a} + e^{iq(l-1)a} - 2e^{iqla}] e^{-i\omega t}$$

Por lo tanto

$$-m\omega^2 A = \Lambda A [e^{iqa} + e^{-iqa} - 2]$$

pero

$$\Rightarrow e^{iqa} + e^{-iqa} = 2 \cos qa$$

entonces, se obtiene la ecuación de eigenvalores

$$\omega^2 A = \left(\frac{2\Lambda}{m}\right)[1 - \cos qa]A = \mathcal{D}A \quad (3.3)$$

Donde  $\mathcal{D}$  es la *matriz dinámica* del sistema (en este caso unidimensional, una matriz  $(1 \times 1)$ ). La pendiente de  $\omega^2$  en función de  $q$  es cero en el límite de la zona como lo muestra:

$$\frac{d\omega^2}{dq} = \frac{2\Lambda a}{m} \sin qa = 0$$

de acuerdo con esto,

$$\Rightarrow \sin qa \Rightarrow \pm n\pi = qa \Rightarrow q = \pm \frac{n\pi}{a}$$

Si  $n = 1$ , entonces la primera zona de Brillouin está delimitada por  $q = \pm \frac{\pi}{a}$ , como se muestra en la figura (3.2). Además, dado que  $\sin^2 \varphi = \frac{1 - \cos 2\varphi}{2}$

$$\Rightarrow \omega^2 = \left(\frac{4\Lambda}{m}\right) \sin^2 \frac{qa}{2}$$

Resolviendo para  $\omega$ , se obtiene

$$\Rightarrow \omega = 2\left(\frac{\Lambda}{m}\right)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

esta función se grafica en la figura (3.2). Cuando se representa  $\omega = \omega(q)$ , las curvas resultantes se llaman curvas de dispersión.

Es evidente que las curvas de dispersión presentan simetría ante traslaciones y reflexiones: como puede verse,  $\omega(q + G_n) = \omega(q)$ , con  $G_n = \pm 2n\pi/a$ ; por otro lado,

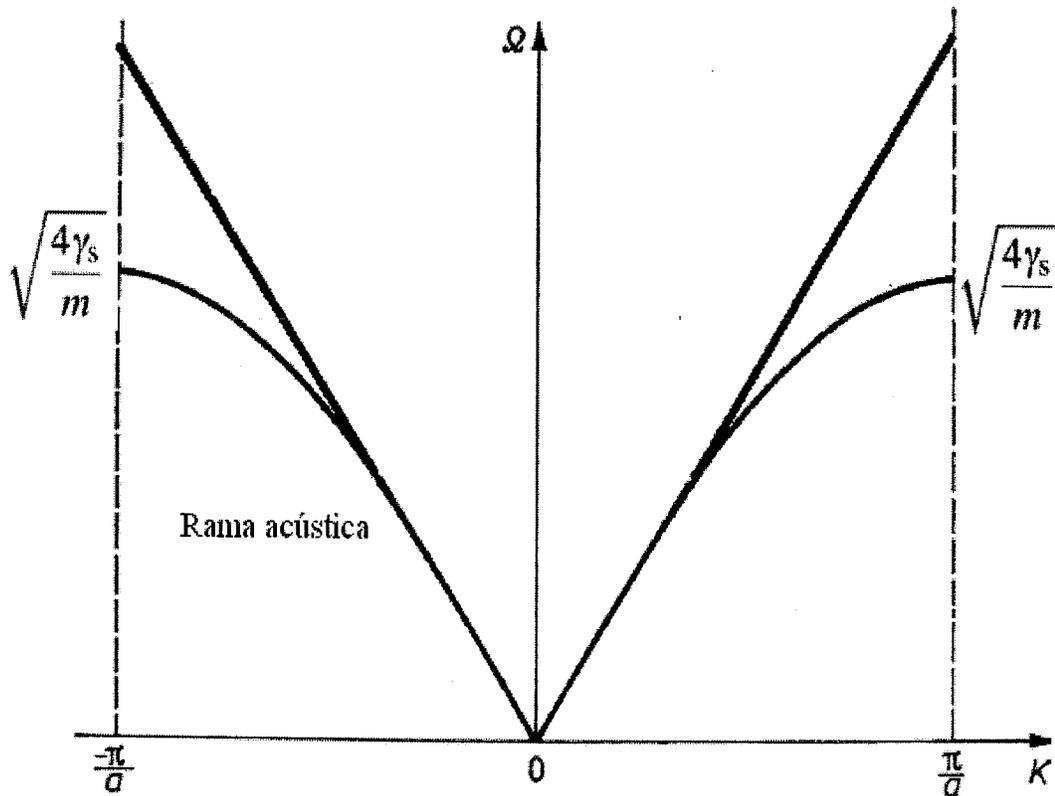


Figura 3.2: *Curvas de dispersión (cadena lineal monoatómica) mostrando la dependencia lineal con  $q$  de la frecuencia en el límite de grandes longitudes de onda*

$\omega(q)$  es invariante ante el intercambio  $q \rightarrow -q$ . Esto quiere decir que si podemos describir las curvas de dispersión en un sector determinado, mediante operaciones sencillas como traslaciones o reflexiones del vector  $q$  es posible describir las curvas de dispersión para cualquier valor de  $q$ .

### Casos límite

Cuando  $qa \ll 1$ , entonces  $\sin \frac{1}{2}qa \approx \frac{1}{2}qa$ , por lo que

$$\Rightarrow \omega^2 \approx \left(\frac{4\Lambda}{M}\right)\left(\frac{qa}{2}\right)^2 \Rightarrow \omega^2 \approx \left(\frac{\Lambda}{M}\right)q^2 a^2$$

en esta condición se obtiene el límite de grandes longitudes de onda

$$\omega \approx \left(\sqrt{\frac{\Lambda}{M}a}\right)q$$

como puede notarse en la expresión anterior,  $\lim_{q \rightarrow 0} \omega = 0$ , pero este comportamiento es característico de las ondas sonoras, por lo que a las ramas correspondientes en las curvas de dispersión se les conocen como *modos acústicos*<sup>1</sup>.

### 3.1.2 Cadena lineal diatómica

La cadena lineal monoatómica nos proporcionó valiosos elementos acerca de los modos normales de un cristal monoatómico. Para comprender las características vibracionales de sistemas más complicados que contengan dos o más átomos diferentes, estudiaremos la cadena lineal diatómica que puede visualizarse como una cadena lineal con una base de dos átomos distintos (figura (3.3)).

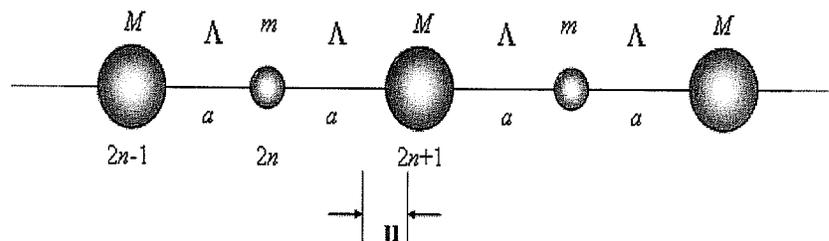


Figura 3.3: Cadena Lineal Diatómica

Consideremos una cadena lineal de longitud infinita consistente de  $2N$  átomos de masas  $M$  y  $m$  ( $M > m$ ), con  $N$  celdas unitarias cada una de longitud  $2a$  como se muestra en la figura (3.3). Como en el caso monoatómico, aplicaremos la condición de frontera de Born-von Kármán. Las interacciones relevantes son a primeros vecinos y la constante de fuerza ( $\Lambda$ ) entre los distintos átomos de la red es la misma. Así, las ecuaciones de movimiento para los dos tipos de átomos presentes en la red son

$$m \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \Lambda [u'_{2n+1} + u'_{2n-1} - 2u_{2n}] \quad (3.4)$$

$$M \frac{d^2 u'_{2n+1}}{dt^2} = \Lambda [u_{2n+2} + u_{2n} - 2u'_{2n+1}] \quad (3.5)$$

Las soluciones propuestas son

$$u_{2n} = A_1 u_{2n}(qa) e^{-i\omega t} \quad u'_{2n+1} = A_2 u'_{2n+1}(qa) e^{-i\omega t} \quad (3.6)$$

sustituyendo estas soluciones en el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, se obtiene

$$-m\omega^2 A_1 = \Lambda [A_2 e^{iqa} + A_2 e^{-iqa} - 2A_1]$$

$$-M\omega^2 A_2 = \Lambda [A_1 e^{-iqa} + A_1 e^{iqa} - 2A_2]$$

Este par de ecuaciones algebraicas pueden describirse de una manera conveniente

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^2 \mathcal{D}_{ij} A_j \quad i = 1, 2 \quad (3.7)$$

donde  $\mathcal{D}$  es la matriz dinámica (2x2) dada por

$$\begin{pmatrix} 2\Lambda/m & -(2\Lambda/m) \cos qa \\ -(2\Lambda/M) \cos qa & 2\Lambda/M \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Este sistema tiene solución diferente de la trivial si:

$$|\mathcal{D}_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}| = 0 \quad (3.9)$$

siendo  $\delta_{ij}$  la delta de Kronecker. Al desarrollar este determinante, obtenemos

$$mM\omega^4 - 2\Lambda\omega^2(m + M) + 4\Lambda^2 - \Lambda^2[2 + 2 \cos qa] = 0$$

$$mM\omega^4 - 2\Lambda\omega^2(m + M) + 2\Lambda^2[1 - \cos qa] = 0$$

Sea  $\omega^2 = \varphi$ . Sustituyendo lo anterior, resulta

$$mM\varphi^2 - 2\Lambda\varphi(m + M) + 2\Lambda^2[1 - \cos qa] = 0$$

$$\Rightarrow \varphi = \frac{2\Lambda(m + M) \pm \sqrt{4\Lambda^2(m + M)^2 - 8\Lambda^2 m M [1 - \cos qa]}}{2mM}$$

$$\Rightarrow \varphi = \frac{\Lambda(m+M)}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2mM}{(m+M)^2} [1 - \cos qa]} \right]$$

Además, definiendo la masa reducida como

$$\mu = \frac{mM}{(m+M)}$$

se obtiene

$$\omega^2 = \frac{\Lambda}{\mu} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\mu}{(m+M)} [1 - \cos qa]} \right] \quad (3.10)$$

Asimismo, como consecuencia de estas ecuaciones

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{2\Lambda \cos qa}{2\Lambda - m\omega^2} = \frac{2\Lambda - M\omega^2}{2\Lambda \cos qa} \quad (3.11)$$

De la ecuación (3.10) y de acuerdo con los signos  $\pm$ , hay dos ramas en la curva de dispersión de fonones para la cadena lineal diatómica, como se muestra en la figura (3.4)

Analicemos las dos soluciones en la región de grandes longitudes de onda ( $qa \ll 1$ ) observando la figura (2.4). En la rama superior,  $A_1$  y  $A_2$  tienen signos distintos, por lo que los dos átomos de la celda unitaria se mueven en direcciones opuestas (completamente fuera de fase). Si los dos átomos tuvieran cargas opuestas, el modo de vibración asociado se podría establecer aplicando un campo eléctrico con la frecuencia apropiada. En los cristales iónicos esta excitación corresponde a un

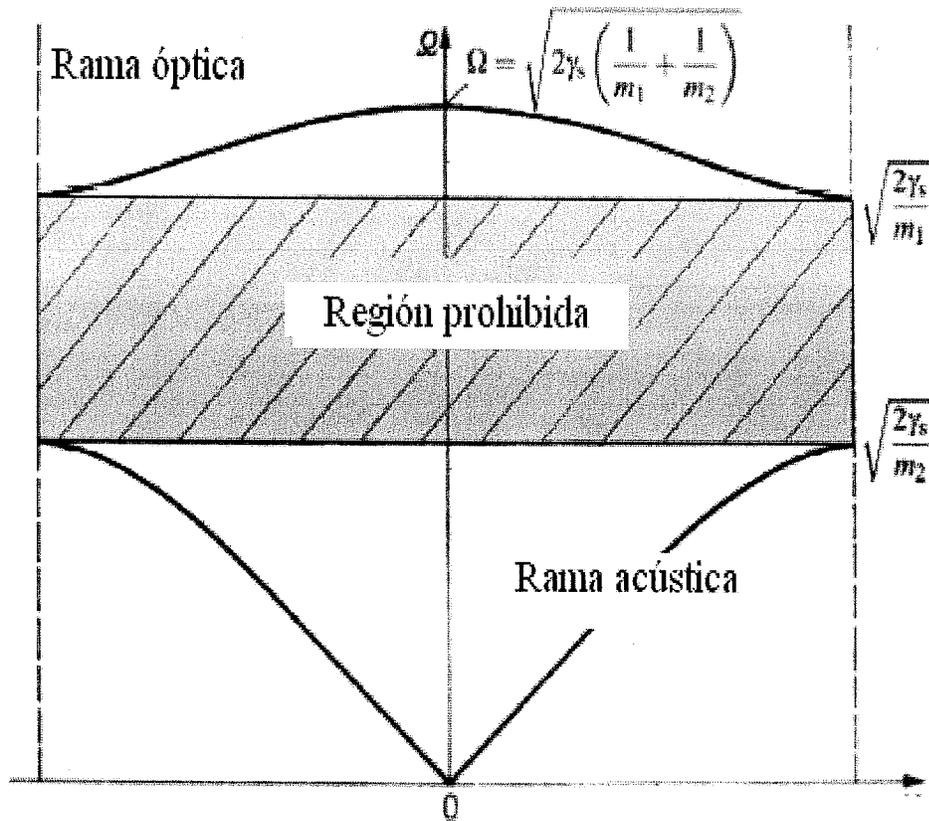


Figura 3.4: *Curvas de dispersión para la cadena lineal diatómica*

campo eléctrico vibrando con una frecuencia del orden del *IR* en el espectro electromagnético. Por este motivo, a la rama superior de las curvas de dispersión se le conoce como la rama *óptica*. Por otro lado, para la rama inferior,  $A_1/A_2 = 1$ , lo cual significa que ambos átomos en la celda unitaria se mueven en la misma dirección (completamente en fase), una característica de las vibraciones acústicas. De este modo, a la rama inferior se le denomina la rama *acústica*.

Cuando  $q = 0$  (centro de zona), se alcanza el máximo de la rama óptica, dado

por  $\omega_3 = \omega_{max} = [2\Lambda/\mu]^{1/2}$ , en tanto que, como es usual, las ramas acústicas se anulan en el centro de zona. Para valores finitos de  $q$ , no es tan simple la distinción entre ramas ópticas y acústicas. Finalmente, en la frontera de zona ( $q = \pi/2a$ ), se puede demostrar que  $\omega_2 = \omega_{opt} = [2\Lambda/m]^{1/2}$  así como  $\omega_1 = \omega_{ac} = [2\Lambda/M]^{1/2}$ . Cabe hacer notar que el *frequency gap* ( $\omega_2 - \omega_1$ ) (banda de frecuencias prohibidas en el espectro) se debe a las diferentes masas atómicas presentes en la celda unitaria. La existencia de este *gap* implica que no hay modos permitidos en esta región.

En el caso límite  $m \rightarrow M$ , el espectro de dispersión de la cadena diatómica tiende al de la cadena monoatómica. En este caso, el *gap* en  $q = \pi/2a$  desaparece y la rama superior se desdobla para cubrir las regiones desde  $\pi/2a$  hasta  $\pi/a$ , así como  $-\pi/2a$  hasta  $-\pi/a$ , con lo que se recuperan las curvas de dispersión de la cadena monoatómica, tal y como se demuestra en los textos de Física del Estado Sólido.

## 3.2 Dinámica de la red cristalina tridimensional

El enfoque de constantes de fuerza entre átomos que hemos ensayado para el caso unidimensional puede generalizarse para calcular los modos normales de vibración de una red cristalina tridimensional con átomos de la misma especie. Nos interesa describir esta red cuando los átomos que la forman realizan pequeños desplazamientos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Dentro de esa aproximación (denominada aproximación armónica), estudiaremos las curvas de dispersión para la propagación de modos normales en el cristal, e introduciremos el concepto de fonón como la

cuantización de un modo normal de vibración. Debido a la complejidad inherente a una estructura tridimensional es más conveniente estudiar el problema aplicando una descripción Hamiltoniana. En estas condiciones, el Hamiltoniano vibracional del cristal puede escribirse como<sup>2,3</sup>

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{l\kappa\alpha} \frac{P_\alpha^2(l\kappa)}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') \\
& + \frac{1}{6} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \sum_{l''\kappa''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'') u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') u_\gamma(l''\kappa'') \\
& + \frac{1}{24} \sum_{l\kappa\alpha} \cdots \sum_{l'''\kappa'''\delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa''|l'''\kappa''') u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') u_\gamma(l''\kappa'') u_\delta(l'''\kappa''')
\end{aligned} \tag{3.12}$$

donde, el primer término corresponde a la energía cinética del cristal, siendo  $P_\alpha$  la componente del momento del átomo ( $l\kappa$ ) en la dirección  $\alpha$ ; el segundo término es la energía potencial de interacción entre átomos, siendo  $u_\alpha$  la componente  $\alpha$  del desplazamiento del átomo ( $l\kappa$ ) con respecto a la posición de equilibrio. También,

$$\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(l\kappa) \partial u_\beta(l'\kappa')} \right|_0 \tag{3.13}$$

el subíndice cero indica que las derivadas deben evaluarse con los átomos colocados en su posición de equilibrio. Las constantes  $\Phi_{\alpha\beta}$ ,  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  en (3.13) se conocen como constantes de fuerza de segundo, tercero y cuarto orden, respectivamente. Los dos primeros términos de (3.13) corresponden al Hamiltoniano armónico  $H_0$ ,

mientras que los términos restantes conforman al Hamiltoniano anarmónico  $H_A$ .  
 Introduzcamos la transformaciones a coordenadas normales<sup>2,3</sup>

$$\mathbf{u}(l\kappa) = \left( \frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{\mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}j)}{(\omega_{\mathbf{q}j})^{1/2}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)} A_{\mathbf{q}j} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{P}(l\kappa) = -i \left( \frac{\hbar M}{2N} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}j} (\omega_{\mathbf{q}j})^{1/2} \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}j) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)} B_{\mathbf{q}j} \quad (3.15)$$

donde  $\omega_{\mathbf{q}j}$  es la frecuencia del modo normal con vector de onda  $\mathbf{q}$  e índice de rama  $j$ ,  $N$  es el número de celdas unitarias en el cristal,  $M$  es la masa del átomo y  $\mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}j)$  es el vector de polarización del modo normal. Los operadores  $A_{\mathbf{q}j}$  y  $B_{\mathbf{q}j}$  son combinaciones lineales de los operadores de creación y aniquilación de fonones

$$A_{\mathbf{q}j} = b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^\dagger \quad B_{\mathbf{q}j} = b_{\mathbf{q}j} - b_{-\mathbf{q}j}^\dagger$$

Al aplicar esta transformación, diagonalizamos al Hamiltoniano armónico  $H_0$  y expresamos a los términos cúbico y cuártico del Hamiltoniano anarmónico en función de coeficientes anarmónicos de esos órdenes, como usualmente se demuestra<sup>4</sup>

$$H_0 = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega_{\mathbf{q}j} (b_{\mathbf{q}j}^\dagger b_{\mathbf{q}j} + 1/2) \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} H_A = & \sum_{\mathbf{q}j, \mathbf{q}'j', \mathbf{q}''j''} V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j'') A_{\mathbf{q}j} A_{\mathbf{q}'j'} A_{\mathbf{q}''j''} \\ & + \sum_{\mathbf{q}j, \dots, \mathbf{q}'''j'''} V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j''|\mathbf{q}'''j''') A_{\mathbf{q}j} A_{\mathbf{q}'j'} A_{\mathbf{q}''j''} A_{\mathbf{q}'''j'''} \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde, los coeficientes anarmónicos cúbicos y cuárticos son

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j'') &= \frac{N}{6} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''})^{-1/2} \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \\
&\times \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \sum_{l''\kappa''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'') e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}j) e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}'j') \\
&\times e_{\gamma}(\kappa|\mathbf{q}''j'') e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)+\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}(l')+\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}(l'')]}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j''|\mathbf{q}'''j''') &= \frac{N}{24M^2} \left( \frac{\hbar}{2N} \right)^{3/2} (\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''}\omega_{\mathbf{q}'''j'''})^{-1/2} \\
&\times \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' + \mathbf{q}''') \sum_{l\kappa\alpha} \cdots \sum_{l'''\kappa'''\delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(0\kappa|l'\kappa'|l''\kappa''|l'''\kappa''') e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}j) e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}'j') \\
&\times e_{\gamma}(\kappa|\mathbf{q}''j'') e_{\delta}(\kappa|\mathbf{q}'''j''') e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)+\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}(l')+\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}(l'')+\mathbf{q}'''\cdot\mathbf{R}(l''')]}
\end{aligned}$$

un aspecto interesante consiste en estudiar las propiedades de simetría de estos coeficientes anarmónicos para establecer hasta qué punto la simetría del cristal influye en las características de estos coeficientes. Este asunto se abordará en el capítulo 4 del presente trabajo.

### 3.3 Ecuaciones de movimiento y vibraciones de la red tridimensional: Aproximación Armónica

Aplicando un tratamiento indistintamente clásico o cuántico, se obtienen las ecuaciones de movimiento de los átomos pertenecientes a la red a partir del Hamiltoniano armónico<sup>4</sup>

$$M\ddot{u}_\alpha(l\kappa) = - \sum_{l'\kappa'} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') u_\beta(l'\kappa') \quad (3.18)$$

esta es la generalización tridimensional de las ecuaciones (3.2) obtenidas para la cadena unidimensional monoatómica. Como es usual, proponemos la siguiente solución de modo normal

$$u_\alpha(l\kappa) = \frac{W_\alpha(\kappa) e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l) - \omega t]}}{\sqrt{M}}$$

al sustituir esta solución en (3.18), obtenemos

$$-\omega^2 W_\alpha(\kappa) = \sum_{\beta\kappa'} \left( \frac{1}{M} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') e^{-i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(l')]} \right) W_\beta(\kappa')$$

definiendo la *primera forma de la matriz dinámica* como

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(l')]} \quad (3.19)$$

obtenemos la relación siguiente

$$\omega^2 W_\alpha(\kappa) = \sum_{\beta\kappa'} D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) W_\beta(\kappa') \quad (3.20)$$

por tanto, de nueva cuenta, hemos reducido el problema de resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas (2.17) al problema de obtener la solución del

sistema de  $3r$  ecuaciones lineales algebraicas en  $3r$  incógnitas (los vectores propios  $W_\alpha(\kappa)$ ), donde  $r$  es el número de átomos por celda unitaria. Para que este conjunto de ecuaciones tenga una solución diferente de la trivial, se debe cumplir

$$\det \left( D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \right) = 0 \quad (3.21)$$

Por esta condición,  $\omega^2$  debe satisfacer una ecuación de grado  $3r$ ; las  $3r$  soluciones de tal ecuación dependen de  $\mathbf{q}$ , el vector de onda, y el índice de rama  $j$ . Debido al número de grados de libertad en el sistema y pese a que sólo tenemos un tipo de átomo en la celda unitaria, en este caso aparecen tanto las ramas acústicas como las ópticas en las curvas de dispersión. Como es usual, los índices  $j = 1, 2, 3$  corresponden a las ramas acústicas, en tanto que  $j = 4, 5, 6$  identifican a las ramas ópticas. En resumen, el conjunto  $\omega^2(\mathbf{q}, j)$ ,  $j = 1, 2, \dots, 3r$  contiene a los eigenvalores de la matriz dinámica  $D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q})$ , mientras que  $W_\alpha(\kappa)$  son los eigenvectores de esta matriz. La relación expresada como

$$\omega = \omega(\mathbf{q}, j)$$

se conoce como **relación de dispersión**. En general, no es posible obtener expresiones cerradas para  $\omega(\mathbf{q}, j)$ , por lo que, en base a experimentos, se determinan las curvas de dispersión en direcciones de alta simetría usando técnicas experimentales tales como esparcimiento de neutrones (*neutron scattering*)<sup>1</sup>. Este tema será

---

<sup>1</sup>Para evitar confusiones posteriores, se debe distinguir entre los fenómenos físicos de *dispersión* (relación entre vector de onda y frecuencia) y *esparcimiento* (scattering)

tratado con mayor amplitud en el capítulo 6.

### 3.4 Constantes atómicas de fuerza e interacciones de campo central

Ahora, consideremos la aplicación a un caso concreto: las interacciones de campo central. En este caso, suponemos que los átomos interactúan por pares a través de una función potencial que depende únicamente de la magnitud de la separación entre dichos átomos. Si denotamos con  $\varphi_{\kappa\kappa'}(r)$  a la función potencial de interacción de un átomo de tipo  $\kappa$  con un átomo de tipo  $\kappa'$  separados por una distancia  $r$ , entonces la energía potencial del cristal puede escribirse como

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa} \sum'_{l'\kappa'} \varphi_{\kappa\kappa'}(|r(l\kappa|l'\kappa')|) \quad (3.22)$$

aquí,  $r(l\kappa|l'\kappa')$  es la distancia instantánea entre los átomos  $(l\kappa)$  y  $(l'\kappa')$ ; la prima sobre la suma indica que los términos con  $(l\kappa) = (l'\kappa')$  deben suprimirse. El factor  $\frac{1}{2}$  corrige el hecho de que cada interacción se cuenta dos veces. Si cada átomo del cristal sufre un desplazamiento  $\mathbf{u}(l\kappa)$  a partir de su posición en reposo, entonces  $r(l\kappa|l'\kappa')$  se puede expresar como

$$r(l\kappa|l'\kappa') = [x^2(l\kappa|l'\kappa') + 2\mathbf{x}(l\kappa) \cdot \mathbf{u}(l\kappa|l'\kappa') + u^2(l\kappa|l'\kappa')]^{1/2} \quad (3.23)$$

siendo

$$\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa') = \mathbf{x}(l\kappa) - \mathbf{x}(l'\kappa')$$

$$\mathbf{u}(l\kappa|l'\kappa') = \mathbf{u}(l\kappa) - \mathbf{u}(l'\kappa')$$

ahora, expandiendo la energía potencial en serie de potencias de las componentes  $u_\alpha(l\kappa|l'\kappa')$ , obtenemos

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{2} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \varphi_{\kappa\kappa'}(|\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa')|) + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\beta}(l\kappa|l'\kappa') \\ &+ \frac{1}{12} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \sum_{\alpha\beta\gamma} \varphi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\beta}(l\kappa|l'\kappa') u_{\gamma}(l\kappa|l'\kappa') \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde, los coeficientes de expansión son

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') &= \left. \frac{\partial \varphi_{\kappa\kappa'}(r)}{\partial x_{\alpha}} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa')} \\ &= \left. \frac{x_{\alpha} \varphi'_{\kappa\kappa'}(r)}{r} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa')} \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') &= \left. \frac{\partial^2 \varphi_{\kappa\kappa'}(r)}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa')} \\ &= \left[ \frac{x_{\alpha} x_{\beta}}{r^2} \left( \varphi''_{\kappa\kappa'}(r) - \frac{\varphi'_{\kappa\kappa'}(r)}{r} \right) + \frac{\delta_{\alpha\beta} \varphi'_{\kappa\kappa'}(r)}{r} \right] \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa')} \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa|l'\kappa') &= \left[ \frac{x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma}}{r^3} \left( \varphi'''_{\kappa\kappa'}(r) - \frac{3\varphi''_{\kappa\kappa'}(r)}{r} + \frac{3\varphi'_{\kappa\kappa'}(r)}{r^2} \right) \right. \\ &\left. + \frac{(x_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + x_{\beta} \delta_{\alpha\gamma} + x_{\gamma} \delta_{\alpha\beta})}{r^2} \left( \varphi''_{\kappa\kappa'}(r) - \frac{\varphi'_{\kappa\kappa'}(r)}{r} \right) \right] \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{x}(l\kappa|l'\kappa')} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Para encontrar la relación entre las constantes de fuerza y las derivadas del potencial, tomemos la parte de primer orden en los desplazamientos en **(3.23)**

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa')$$

que puede ser escrita como

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'} [\varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) - \varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l'\kappa')]$$

intercambiando los índices mudos  $(l\kappa)$  y  $(l'\kappa')$  en el segundo término del corchete, entonces

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'} [\varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') - \varphi_{\alpha}(l'\kappa'|l\kappa)] u_{\alpha}(l\kappa)$$

pero, por definición

$$\varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') = -\varphi_{\alpha}(l'\kappa'|l\kappa)$$

así que

$$\Phi_1 = \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'} \varphi_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) \tag{3.28}$$

Ahora, tomemos la contribución a segundo orden en los desplazamientos de **(3.23)**

$$\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\beta}(l\kappa|l'\kappa')$$

rescribiendo lo anterior como

$$\begin{aligned}\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') [u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l\kappa) - u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa') \\ - u_\alpha(l'\kappa')u_\beta(l\kappa) + u_\alpha(l'\kappa')u_\beta(l'\kappa')]\end{aligned}$$

e intercambiando índices mudos, obtenemos

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') [u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l\kappa) - u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa')]$$

pero, por otro lado

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l\kappa\alpha} \Phi_\alpha(l\kappa)u_\alpha(l\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa')u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l\kappa)$$

comparando, obtenemos las relaciones deseadas

$$\Phi_\alpha(l\kappa) = \sum_{l'\kappa'} \varphi_\alpha(l\kappa|l'\kappa') \quad (3.29)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') = -\varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') \quad \text{para} \quad (l\kappa) \neq (l'\kappa') \quad (3.30)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa|l\kappa) = \sum_{l'\kappa'} \varphi_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') \quad (3.31)$$

Finalmente, sustituyendo la contribución de tercer orden de (3.23) en (3.16), encontramos la expresión que nos permitirá calcular los coeficientes anarmónicos cúbicos tanto numéricamente como en forma simbólica a lo largo de direcciones de alta simetría para la estructura de diamante (ver capítulo 4).

$$V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j'') = \frac{N}{12} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''})^{-1/2} \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$$

$$\sum_{l\kappa l' \alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa|l'\kappa') [e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}j)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)} - e_\alpha(\kappa'|\mathbf{q}j)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l')}]$$

$$\begin{aligned}
& [e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}'j')e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}(l)} - e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}'j')e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}(l')}] \\
& [e_{\gamma}(\kappa|\mathbf{q}''j'')e^{i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}(l)} - e_{\gamma}(\kappa'|\mathbf{q}''j'')e^{i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}(l')}]
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Es importante señalar que, por lo complicado de esta expresión, usualmente se realizan aproximaciones drásticas para calcular estos coeficientes como por ejemplo la aproximación de Peierls<sup>6</sup>, cuya validez se discutirá en el capítulo 5.

### 3.5 La formulación de funciones de Green y el ancho de línea

El cálculo de los coeficientes anarmónicos cúbicos es muy importante puesto que propiedades como el ancho de línea y el corrimiento en frecuencia dependen explícitamente del valor de estos coeficientes. Para establecer esta dependencia, en esta sección se presentará la formulación de funciones de Green y su relación con las propiedades vibracionales previamente mencionadas.

Con el objeto de entender como se introducen las funciones de Green en este contexto y cuál es su significado físico, estudiemos la descripción de un sistema por medio de la Mecánica Cuántica. Como nos interesa describir fenómenos no estacionarios, la ecuación de movimiento apropiada es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo<sup>5</sup>

$$i\hbar\dot{\Psi}(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t) \tag{3.33}$$

la solución formal de esta ecuación es

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j C_j(t) \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_j t/\hbar} \quad (3.34)$$

siendo  $\psi_j(\mathbf{r})$  son las eigenfunciones de la ecuación independiente del tiempo y los coeficientes  $C_j(t)$  son independientes del tiempo si el Hamiltoniano no depende explícitamente de éste último. Usando Teoría de Perturbaciones, encontramos que estos coeficientes están dados por

$$C_j(t) = \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) e^{i\varepsilon_j t/\hbar} d\mathbf{r}' \quad (3.35)$$

sustituyendo (3.35) en (3.34), obtenemos

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int g(\mathbf{r}'t'; \mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \quad (3.36)$$

donde

$$g(\mathbf{r}', t'; \mathbf{r}, t) = \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_j(t-t')/\hbar}$$

desde el punto de vista físico, esta es la correlación entre una perturbación aplicada al sistema en el estado  $\psi(\mathbf{r}')$  al tiempo  $t'$  que provoca que este evolucione al estado  $\psi(\mathbf{r})$  al tiempo  $t$  (donde  $t > t'$ ). Por esta razón, se dice que las funciones  $g(\mathbf{r}', t'; \mathbf{r}, t)$  trazan la evolución en el tiempo del estado de un sistema y, por tanto, describen la respuesta a la perturbación. A estas funciones se les conoce como *propagadores* o *funciones de Green*.

Aunque pueden definirse funciones de Green como correlaciones entre operadores de aniquilación y creación, en la práctica se prefiere definir las en términos de los operadores de campo que aparecen en la transformación a coordenadas normales. De acuerdo con Maradudin, definimos la función de Green de un fonón como<sup>7</sup>

$$G(\mathbf{q}j t; \mathbf{q}'j' t') = i \langle T \{ A_{\mathbf{q}j}(t) A_{\mathbf{q}'j'}^*(t') \} \rangle \quad (3.37)$$

en donde  $T$  es el operador de ordenamiento en el tiempo dado por

$$T \{ A_{t_1} B_{t_2} C_{t_3} \} = C_{t_3} A_{t_1} B_{t_2} \quad t_3 > t_1 > t_2$$

además, el símbolo  $\langle \rangle$  indica promedio termodinámico definido como

$$\langle A_t B_{t'} \rangle = \text{Tr} \{ A_t B_{t'} \rho \}$$

donde  $\rho$  es la matriz de densidad. Una propiedad muy conocida de estos promedios es que dependen *únicamente* de la diferencia de tiempos  $t - t'$ . Por eso, transformando  $t - t' \rightarrow t$ , obtenemos

$$G_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}(t) = i \langle T \{ A_{\mathbf{q}}(t) A_{\mathbf{q}'}^*(0) \} \rangle$$

por simplicidad, suprimimos los subíndices  $j$  y  $j'$ . Como es bien sabido, esta función  $G$  posee propiedades periódicas, por lo que puede realizarse un desarrollo en serie de Fourier de esta función. Sustituyendo los operadores de campo por los operadores de aniquilación y creación, la función de Green se expresa como

$$G_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}(u) = \langle T \{ [a_{\mathbf{q}}^\dagger(u) + a_{\mathbf{q}}(u)] [a_{-\mathbf{q}'}(0) + a_{\mathbf{q}'}^\dagger(0)] \} \rangle$$

que es diferente de cero si  $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$ . De estos cuatro promedios, solo dos son distintos de cero:

$$G_{\mathbf{q}}^0(u) = \langle T \{ [a_{-\mathbf{q}}^\dagger(u) a_{-\mathbf{q}}(0) + a_{\mathbf{q}}(u) a_{\mathbf{q}}^\dagger(0)] \} \rangle$$

Realizando el promedio termodinámico y usando la periodicidad de las funciones de Green

$$G_{\mathbf{q}}(\omega_p) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta G_{\mathbf{q}}(u) e^{-i\hbar\omega_p u} du$$

se obtiene

$$G_{\mathbf{q}}^0(\omega_p) = \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{\beta\hbar(\omega_{\mathbf{q}}^2 + \omega_p^2)} \quad (3.38)$$

que es el propagador de fonones armónico el cual, por definición es una función real.

Como es usual, la contribución de segundo orden a la energía propia (*self energy*) se escribe

$$S_p^{(2)}(qj j') = 18\beta^2 \sum_{\mathbf{q}_1 j_1, \mathbf{q}_2 j_2} \sum_{p_1 p_2} |V(\mathbf{q}j | \mathbf{q}_1 j_1 | \mathbf{q}_2 j_2)|^2 G_{\mathbf{q}_1 j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{\mathbf{q}_2 j_2}^0(\omega_{p_2}) \delta(p - p_1 - p_2) \quad (3.39)$$

Sustituyendo los propagadores armónicos (3.33), obtenemos

$$\sum_{p_1 p_2} G_{\mathbf{q}_1 j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{\mathbf{q}_2 j_2}^0(\omega_{p_2}) \delta(p - p_1 - p_2) = \frac{4\omega_1 \omega_2}{\beta^2 \hbar^2} \sum_{p_1=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\omega_{p_1}^2 + \omega_1^2)[(\omega_p - \omega_{p_1})^2 + \omega^2]}$$

Después de un poco de álgebra, se obtiene

$$\sum_{p_1 p_2} G_{\mathbf{q}_1 j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{\mathbf{q}_2 j_2}^0(\omega_{p_2}) \delta(p - p_1 - p_2) = \frac{1}{\beta\hbar} \left[ \frac{n_1 + n_2 + 1}{D_1} + \frac{n_1 - n_2}{D_2} + \frac{n_1 + n_2 + 1}{D_3} + \frac{n_2 - n_1}{D_4} \right] \quad (3.40)$$

en donde

$$D_1 = \omega_1 + \omega_2 - i\omega_p$$

$$D_2 = \omega_1 - \omega_2 + i\omega_p$$

$$D_3 = \omega_1 + \omega_2 + i\omega_p$$

$$D_4 = \omega_1 - \omega_2 - i\omega_p$$

y el factor de ocupación  $n_i$  se define como

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

siendo

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Como de costumbre<sup>3</sup>, para separar a la función de energía propia en sus partes reales e imaginarias, tomamos la representación

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{1}{(x)_P} \mp i\pi\delta(x) \quad (3.41)$$

donde  $P$  indica parte principal de la función. Así, sustituyendo en la energía propia, la parte real es el corrimiento en frecuencia  $\Delta_{\mathbf{q}j}$

$$\Delta_{\mathbf{q}j} = 18\beta\hbar^2 |V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}_1j_1|\mathbf{q}_2j_2)|^2 \left[ \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega)} + \frac{n_1 - n_2}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)} + \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 + \omega)} + \frac{n_2 - n_1}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega)} \right]_P \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}) \quad (3.42)$$

Del mismo modo, tomando la parte imaginaria de (3.41), aplicando (3.40) y (3.42), encontramos que el ancho de línea está dado por

$$\Gamma_{\mathbf{q}j} = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}_1j_1} \sum_{\mathbf{q}_2j_2} |V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}_1j_1|\mathbf{q}_2j_2)|^2 \left[ (n_1 + n_2 + 1)[\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2)] + (n_1 - n_2)[\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2)] \right] \quad (3.43)$$

Como es fácil notar, la contribución cúbica de  $\Gamma$  está determinada por la doble densidad de estados. Si  $\Gamma$  es pequeña comparada con  $\Delta$ , el modelo de una colección de fonones independientes con frecuencias renormalizadas y con tiempos de vida propios es una buena representación del cristal. Por otro lado,  $\Delta$  y  $\Gamma$  dependen de la temperatura a través de la densidad de fonones  $n_i$  (ver, por ejemplo Haro<sup>8</sup> y Cardona<sup>9</sup>). Por tanto, será necesario obtener las frecuencias de los modos vibracionales para poder calcular el ancho de línea como función de la temperatura en sólidos con estructura de diamante. El paso siguiente consistirá en establecer un modelo para calcular las constantes de fuerza y, a través de ellas, diagonalizar la matriz dinámica con el fin de obtener las frecuencias previamente mencionadas.

### REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 3

- [1]: N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston (1976)
- [2]: A. A. Maradudin and A. E. Fein, *Phys. Rev.* **128**, 2589 (1962)
- [3]: A. A. Maradudin and G. K. Horton, *Dynamical Properties of solids*, Vol. 1, North Holland (1973)
- [4]: G. B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press (1970)
- [5]: Dirac, P. A. M., *Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1954)
- [6]: R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford (1965)
- [7]: J. A. Reissland, *The Physics of phonons*, Wiley (1973)
- [8]: E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wallis and K. H. Wanser, *Phys. Rev.* **B34**, 5358 (1986)
- [9]: J. Menéndez and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B29**, 2051 (1984)
- [10]: D. K. Ferry, *Semiconductors*, MacMillan Publishing Company (1991)
- [11]: P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer (2005)

## Capítulo 4

# MODELO DE WANSER–WALLIS

Existen varios modelos de interacción, tanto fenomenológicos como de primeros principios, para describir el comportamiento vibracional de los sólidos cristalinos, por lo que aquí se presentará un breve panorama de los más emblemáticos. Uno de estos modelos es el de Wanser y Wallis. En este capítulo, haremos una breve revisión de este modelo en el que se consideran interacciones centrales de primeros, terceros y quintos vecinos, interacciones angulares e interacciones dipolares no locales en la parte armónica del modelo. La parte anarmónica incluye términos cúbicos que pueden calcularse por medio del ajuste de datos experimentales provenientes de las constantes elásticas de tercer orden, todo esto con el fin de construir las curvas de dispersión de fonones así como para calcular el ancho de línea del fonón óptico de centro de zona en elementos

con estructura de diamante.

## 4.1 Modelos de interacciones atómicas

### 4.1.1 Modelos fenomenológicos

Algunos de los modelos fenomenológicos de interacción que han sido empleados para estudiar las estructuras de diamante y zincblenda son los modelos de Born, Born-von Kármán, de ión rígido y los modelos con interacciones dipolares (*shell model* y *bond charge model*). En seguida describiremos sus características generales:

#### A) Modelo de Born

En 1914, Born<sup>1</sup> propuso un modelo para estudiar el potencial de interacción entre los átomos de un cristal con estructura de diamante, que consideraba interacciones centrales y no centrales de primeros vecinos caracterizadas por las constantes de fuerza  $\alpha_B$  y  $\beta_B$ , respectivamente. De acuerdo con esto, la energía potencial  $\mathcal{U}_i$  para un átomo arbitrario  $i$  está dada por

$$\mathcal{U}_i = \frac{1}{4} \sum_j (\alpha_B - \beta_B) |(\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}|^2 + \frac{1}{4} \sum_j \beta_B |\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)|^2 \quad (4.1)$$

donde  $j$  etiqueta a los primeros vecinos del átomo  $i$ ,  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  es un vector unitario a lo largo de la línea que une a los átomos  $i$  y  $j$ ,  $\mathbf{u}(i)$  es el desplazamiento del  $i$ -ésimo átomo respecto de su posición de equilibrio y las sumas son sobre todos los átomos vecinos del sitio  $i$ . Debido a que en este modelo no se incluyen interacciones de largo alcance, la descripción de las curvas de dispersión de fonones, en particular de las ramas  $TA$  cerca del punto  $X$  de la  $BZ_1$ , es muy pobre.

## B) Modelo de Born–von Kármán

En este modelo, la energía potencial efectiva del cristal se puede escribir como<sup>2</sup>

$$U_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(i, j) u_{\alpha}(i) u_{\beta}(j) \quad (4.2)$$

siendo  $\Phi_{\alpha\beta}(i, j)$  las constantes de fuerza entre los átomos  $i, j$ . Como puede suponerse, existe un número determinado de constantes a ajustar en este modelo, sin embargo, dicho número puede reducirse notablemente si se consideran las simetrías de la estructura cristalina como lo son la invarianza ante traslaciones y rotaciones, así como las correspondientes al grupo puntual del diamante (ver capítulo 2). Pese a que con este modelo se logra una mejor descripción de las frecuencias fonónicas, persiste la problemática en las fronteras de zona (punto  $X$ ) mencionada en el modelo de Born.

## C) Modelo del ión rígido

Este modelo, desarrollado originalmente para estudiar la dinámica de redes cristalinas en cristales iónicos del tipo de los haluros alcalinos, incluye interacciones centrales entre parejas de iones que se consideran cargas puntuales<sup>3</sup>. En estudios posteriores, se aplicó este modelo a la descripción de los modos vibracionales en semiconductores  $AB$  considerando interacciones centrales y no centrales de primeros vecinos (como en el modelo de Born–von Kármán) e interacciones coulombianas de largo alcance. Desafortunadamente, para lograr una buena concordancia con las curvas de dispersión experimentales, se requiere de al menos 11 parámetros ajustables.

#### D) Modelo de capas (*shell model*)

El modelo de capas en cristales covalentes fue desarrollado por Cochran<sup>4</sup> en 1959. En esencia, un átomo se representa por medio de un ión no polarizable de carga  $X$  (el *core*, formado por el núcleo y los electrones fuertemente ligados) y una capa de electrones de valencia con carga  $Y$ . Cualquier desplazamiento relativo entre la capa y el *core* genera un dipolo eléctrico. Por otro lado, para modelar la interacción coulombiana entre grupos de *core*-capa correspondientes a átomos distintos, cada par *core*-capa se considera como una partícula puntual. En resumen, las interacciones que se deben modelar son: *core-core*, *core-cap*a y *capa-cap*a. En el caso más sencillo con interacciones a vecinos cercanos, el número de parámetros necesarios es de 5. Sin embargo, para describir adecuadamente las curvas de dispersión de fonones en cristales con estructura de diamante o zincblenda, se requiere hasta de 14 parámetros ajustables.

#### E) Modelo de carga ligada (*bond charge model*)

Los semiconductores con estructura de diamante o zincblenda se caracterizan por los enlaces covalentes entre los átomos vecinos que forman el cristal. Como consecuencia, se alcanza el máximo de la densidad de carga electrónica en el punto medio entre los dos átomos que forman el enlace. En el caso de la zincblenda, este máximo se desplaza ligeramente hacia el catión presente en el enlace. De estas consideraciones surge el concepto de carga ligada (*bond charge*). El modelo de carga ligada, propuesto en primera instancia por Phillips<sup>5</sup> e independientemente por Martin<sup>6</sup>, puede considerarse como una extensión del modelo de capas anteriormente citado.

En 1976, Weber<sup>7</sup> desarrolla un modelo en el que la carga ligada no está fija en el punto medio de la línea que une a los dos átomos que forman el enlace, sino que puede moverse adiabáticamente con respecto a este punto. Pero, si este fuera el caso, las cargas ligadas serían inestables y responderían ante cualquier perturbación, de tal modo que eventualmente se acercarían a uno y otro ión. Para estabilizar estas cargas, Weber introduce dos interacciones adicionales: fuerzas repulsivas de corto alcance entre las cargas y los iones, además de interacciones angulares como en el modelo de Keating. En resumen, las interacciones que determinan las frecuencias fonónicas son:

i) Interacciones coulombianas entre iones y cargas ligadas

ii) Interacciones centrales entre iones primeros vecinos

iii) Interacción central entre ión-carga ligada

iv) Interacciones de doblamiento angular (*bond bending*) entre cargas ligadas

de acuerdo con su naturaleza, las interacciones ii)-iv) son de corto alcance, mientras que i) es de largo alcance. Este es el modelo adiabático de carga ligada (*adiabatic bond charge model, ABCM*) que ha sido aplicado con éxito en la descripción de las curvas de dispersión de fonones en particular el aplanamiento de las ramas *TA* cerca de la frontera de zona, tanto en elementos con estructura de diamante como compuestos semiconductores *AB*. Como dato curioso cabe señalar que, al presentar el modelo *ABCM*, Weber discute tangencialmente el escalamiento en las curvas de dispersión en silicio y germanio, pero sin darle mayor relevancia a este fenómeno.

El escalamiento en las curvas de dispersión es un problema central en esta tesis y será discutido en el capítulo 7.

## 4.2 Modelo armónico de Wanser y Wallis

Teniendo como antecedentes los modelos fenomenológicos anteriormente citados y con el objeto de dar una descripción más precisa de las curvas de dispersión de fonones así como de los canales de decaimiento más importantes del fonón Raman, se presenta el modelo de Wanser–Wallis<sup>8</sup>. La parte armónica de este modelo incluye interacciones de corto y largo alcance. Las interacciones de corto alcance consideradas son : centrales de primeros a quintos vecinos y no centrales (angulares) entre primeros vecinos; como interacciones de largo alcance, incluiremos a las producidas entre dipolos no locales. A continuación vamos a dar una breve descripción de cada una de ellas.

### 4.2.1 Interacciones centrales

Como es usual, la contribución armónica a la energía potencial del cristal es

$$\Phi_{2c}^{(i)} = \frac{1}{4} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \Phi_{\alpha\beta}^{(i)}(l\kappa|l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa') u_{\beta}(l\kappa|l'\kappa') \quad (4.3)$$

donde

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(i)}(l\kappa|l'\kappa') = \left[ \frac{x_{\alpha}x_{\beta}}{r_i^2} (\Phi_i'(r)) - \frac{1}{r_i} \Phi_i(r) \right]$$

$$+\frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_i}\Phi_i(r)\Big]_{\mathbf{r}=\mathbf{R}(l\kappa|l'\kappa')} \quad (4.4)$$

Las contribuciones a la matriz dinámica debidas a interacciones de primeros a quin-  
tos vecinos están dadas por<sup>9</sup>

$$D_{\alpha\beta}^{1^0}(0, 0|\mathbf{q}) = \frac{4\alpha}{M} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$D_{\alpha\beta}^{1^0}(0, 1|\mathbf{q}) = -\frac{1}{M} \sum_{i=1}^4 \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\delta_i, 1) e^{i\mathbf{q}\cdot\delta_i} \quad (4.6)$$

$$D_{\alpha\beta}^{2^0}(0, 1|\mathbf{q}) = 0 \quad (4.7)$$

$$D_{\alpha\beta}^{2^0}(0, 0|\mathbf{q}) = \frac{2}{M} \sum_{i=1}^6 \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\mu_i, 0) [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mu_i)] \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}^{3^0}(0, 0|\mathbf{q}) &= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{12} \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\tau_i, 1) \\ &= \frac{(8\mu' + 4\lambda')}{M} \mathcal{I} \end{aligned} \quad (4.9)$$

siendo  $\mathcal{I}$  la matriz identidad de orden  $(3 \times 3)$ .

$$D_{\alpha\beta}^{3^0}(0, 1|\mathbf{q}) = -\frac{1}{M} \sum_{i=1}^{12} \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\tau_i, 1) e^{i\mathbf{q}\cdot\tau_i} \quad (4.10)$$

$$D_{\alpha\beta}^{4^0}(0, 1|\mathbf{q}) = 0 \quad (4.11)$$

$$D_{\alpha\beta}^{40}(0, 0|\mathbf{q}) = \frac{2}{M} \sum_{i=1}^3 \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\lambda_i, 0)[1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \lambda_i)] \quad (4.12)$$

$$D_{\alpha\beta}^{50}(0, 0|\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{12} \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\rho_i, 1) \quad (4.13)$$

$$D_{\alpha\beta}^{50}(0, 1|\mathbf{q}) = -\frac{1}{M} \sum_{i=1}^{12} \phi_{\alpha\beta}(0, 0|\rho_i, 1)e^{i\mathbf{q} \cdot \rho_i} \quad (4.14)$$

finalmente, realizando la suma sobre todas las matrices de las constantes de fuerza, la contribución de los quintos vecinos a la matriz dinámica es

$$D_{\alpha\beta}^{50}(0, 0|\mathbf{q}) = \frac{(8\mu''' + 4\lambda''')}{M} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

donde

$$\mu''' = \frac{9}{19}\phi_5''(r_5) + \frac{10}{9r_5}\phi_5'(r_5) \quad (4.16)$$

y

$$\lambda''' = \frac{1}{19}\phi_5''(r_5) + \frac{18}{9r_5}\phi_5'(r_5) \quad (4.17)$$

## 4.2.2 Interacciones angulares

Este tipo de interacción aparece cuando la distribución angular de un grupo de tres átomos en la red se modifica, ocasionando que el ángulo formado por ellos en la

configuración de equilibrio cambie. La contribución de las interacciones angulares a la energía potencial puede escribirse como

$$\Phi^a = \frac{1}{2} \sigma r_0^2 \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \sum_{l''\kappa''} \Delta\theta^2(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'') \quad (4.18)$$

en donde  $\Delta\theta(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'')$  es el cambio angular entre los átomos  $(l\kappa)$ ,  $(l'\kappa')$ , y  $(l''\kappa'')$ , siendo  $(l\kappa)$  el átomo en el vértice y  $(l'\kappa')$ ,  $(l''\kappa'')$  los átomos primeros vecinos. Como es evidente, esta interacción involucra tres cuerpos y está caracterizada por una constante de fuerza angular  $\sigma$ . De este modo, el cambio angular se define como

$$\Delta\theta(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'') = \theta(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'') - \theta^{(0)}(l\kappa|l'\kappa'|l''\kappa'')$$

siendo  $\theta^{(0)}$  el ángulo que forman los tres átomos en la configuración de equilibrio, cuyo valor numérico está dado por (fig. (4.1))

$$\cos\theta^{(0)} = -\frac{1}{3} \Rightarrow \theta^{(0)} = 109.5^\circ$$

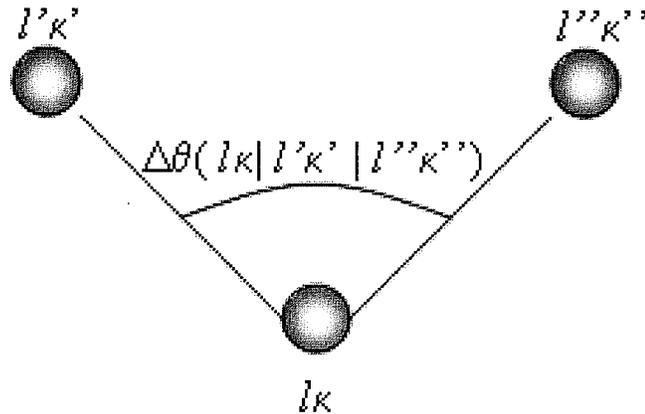


Figura 4.1: *Interacciones angulares y configuración de equilibrio*

### 4.2.3 Interacciones de largo alcance

Debido a que la red sufre desplazamientos, se distorsionan las densidades de carga en la vecindad del ión desplazado. Esta carga inducida interactúa electrostáticamente con alguna distorsión en la densidad de carga producida por otro átomo desplazado. Esto da lugar a las interacciones de largo alcance. De acuerdo con Haro et al<sup>10</sup>, la componente del momento dipolar del átomo ( $l\kappa$ ), considerando términos lineales en los desplazamientos, está dado por

$$p_{\alpha}(l\kappa) = \sum_{l'\kappa'\beta} p_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') (u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\beta}(l\kappa)) \quad (4.19)$$

donde  $p_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa')$  es el tensor de momento dipolar no local. Por tanto, la energía de interacción de un par de dipolos se calcula de acuerdo con

$$W(l\kappa|l'\kappa') = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta} \Omega_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') p_{\alpha}(l\kappa) p_{\beta}(l'\kappa') \quad (4.20)$$

aquí,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica y

$$\Omega_{\alpha\beta}(l\kappa|l'\kappa') = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{R}(l\kappa|l'\kappa')|^3} - \frac{3R_{\alpha}(l\kappa|l'\kappa')R_{\beta}(l\kappa|l'\kappa')}{|\mathbf{R}(l\kappa|l'\kappa')|^5} \quad (4.21)$$

de acuerdo con esto, la energía total de interacción entre dipolos es la suma sobre todos los dipolos tomados por pares. Así

$$\Phi^{dd} = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} W(l\kappa|l'\kappa') \quad (4.22)$$

Seguendo a Wanser, las constantes elásticas y la frecuencia Raman se relacionan con las constantes de fuerza a través de las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned}
 aC_{11} &= \alpha + 4\sigma + 8\mu + 2\nu + 9\lambda' + 8\lambda'' \\
 aC_{12} &= 2\beta - \alpha - 2\sigma + 8\nu - 4\mu - 4\lambda - 10\mu' \\
 &\quad + 2\nu' - \lambda' + 12\delta' - 8\mu'' \\
 aC_{44} &= \alpha + \frac{2}{3}\sigma + 4\mu + 4\lambda + \lambda' + 10\mu' + 8\mu'' \\
 &\quad - \frac{(4\sigma/3 - \beta + 2\delta' + 3\nu')^2}{\alpha + 8\sigma/3 + 2\mu' + \lambda'} \\
 \omega_{RA}^2 &= \frac{1}{M}(8\alpha + 64\sigma/3 + 16\mu' + 8\lambda')
 \end{aligned}$$

este sistema de ecuaciones se resuelve usando los datos experimentales de las constantes elásticas y de las frecuencias  $\omega_{RA}$  y  $\omega_{TAX}$ ; después de un poco de álgebra, se obtienen los valores de los diez parámetros necesarios para ajustar las curvas de dispersión de fonones en el modelo completo de Wanser–Wallis:

$$\alpha = 4.7008 \times 10^4 \text{ dina/cm}$$

$$\beta = 3.0364 \times 10^4 \text{ dina/cm}$$

$$\mu = 5.4455 \times 10^3 \text{ dina/cm}$$

$$\nu = 4.7303 \times 10^3 \text{ dina/cm}$$

$$\sigma = 4.3265 \times 10^3 \text{ dina/cm}$$

$$\mu' = -2.2679 \times 10^3 \text{ dina/cm}$$

$$\nu' = -80.545 \text{ dina/cm}$$

$$\lambda'' = 99.978 \text{ dina/cm}$$

$$z_1 = 0.804905$$

$$z_2 = -0.201226$$

como mostraremos un poco más adelante (capítulo 5), la contribución de los dipolos no locales es esencial para obtener el abatimiento característico de las ramas *TA* en las diferentes direcciones de alta simetría.

### 4.3 Contribuciones anarmónicas

En este modelo, se consideran interacciones centrales de corto alcance (de primeros hasta cuartos vecinos), interacciones angulares y de dipolos no locales; por supuesto, las contribuciones anarmónicas consideradas constituyen una extensión al modelo armónico presentado en la sección anterior. En el se incluyen constantes de fuerza anarmónicas cúbicas que pueden ser determinadas por medio del ajuste de las constantes elásticas de tercer orden, de los parámetros de Gruneisen o de otros datos experimentales. Como de costumbre, la precisión en los datos experimentales empleados es un factor crucial para obtener un buen ajuste de estas constantes de fuerza. Restringiendo el cálculo a interacciones centrales de primeros vecinos, sólo tenemos un parámetro a determinar, a saber,  $\phi'''(r_1)$ , siendo  $r_1$  la distancia a la que están ubicados los primeros vecinos. De acuerdo con estudios previos<sup>10</sup>,  $\phi'''(r_1)$  se puede expresar en términos de las constantes elásticas del material:

	$a$ (Å)	$C_{11}$ ( $\frac{Tdyn}{cm^2}$ )	$C_{12}$ ( $\frac{Tdyn}{cm^2}$ )	$C_{111}$ ( $\frac{Tdyn}{cm^2}$ )	$C_{112}$ ( $Tdyn/cm^2$ )	$C_{123}$ ( $Tdyn/cm^2$ )	$\phi'''$ ( $Tdyn/cm^2$ )
C	3.56	10.76	1.25	-62.6	-22.6	1.12	-36.0
Si	5.40	1.66	0.64	-8.25	-4.51	-0.64	-6.41
Ge	5.65	1.29	0.48	-8.1	-5.0	-2.36	-5.55
Sn	6.49	0.69	0.29				

Tabla 4.1: Constantes elásticas y derivadas del potencial en Si, Ge, C y  $\alpha$ -Sn (K. H. Wanser and R. F. Wallis, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **42**, C6-128 (1981)).

$$\phi'''(r_1) = \left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)[C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123} + 3C_{11} + 6C_{12}] \quad (4.23)$$

Las constantes elásticas de tercer orden se han medido experimentalmente en Si, Ge y C; por otro lado, la primera y segunda derivadas del potencial están dadas por  $\phi'(r_1) = 0$  y  $\phi''(r_1) = 3\alpha$ , respectivamente<sup>10</sup>. Para el  $\alpha$ -Sn, sin embargo, estas constantes no se conocen. Aún así, se puede hacer un cálculo aproximado empleando las constantes elásticas del  $\beta$ -Sn para tener una idea del orden de magnitud de  $\phi'''(r_1)$  en  $\alpha$ -Sn. En la tabla 4.1 se presenta la información necesaria para calcular este parámetro para cada uno de los elementos con estructura de diamante.

## 4.4 Modelo de cuatro parámetros

En general, para obtener un ajuste adecuado de las curvas de dispersión, no es necesario emplear el modelo completo de 10 parámetros. Una versión simplificada del modelo anterior considera sólo cuatro parámetros para modelar interacciones centrales de primeros vecinos, angulares y dipolares no locales. A continuación, mostraremos como se obtienen los parámetros de este modelo simplificado y su aplicación al ajuste de las curvas de dispersión de los elementos con estructura de diamante.

En un trabajo previo<sup>11</sup>, Wanser obtiene las ecuaciones que relacionan a los datos experimentales con las constantes de fuerza. En este caso, los parámetros ajustables son  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ , y  $p_1 = z_1 e$  siendo  $e$  la carga del electrón; por otro lado, los datos experimentales son las frecuencias Raman y de frontera de zona,  $\omega_{RA}$ ,  $\omega_{TAX}$  respectivamente así como las constantes elásticas de segundo orden  $C_{11}$  y  $C_{12}$ . El sistema de ecuaciones a resolver es:

$$\begin{aligned}8\alpha + \frac{64}{3}\sigma &= M\omega_{RA}^2 \\8\mu + 12\sigma + 4\pi b p_1^2 &= M\omega_{TAX}^2 \\ \alpha + 4\mu - 2\sigma &= aC_{12} \\ \alpha + 8\mu + 4\sigma &= aC_{11}\end{aligned}\tag{4.24}$$

la solución del sistema de ecuaciones anterior es

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{3M\omega_{RA}^2 + 8a(2C_{12} - C_{11})}{32} \\
\mu &= \frac{8a(2C_{12} + 7C_{11}) - 9M\omega_{RA}^2}{512} \\
\sigma &= \frac{24a(C_{11} - C_{12}) + 3M\omega_{RA}^2}{256} \\
p_1^2 &= \frac{2a(C_{12} - C_{11}) + M\omega_{TAX}^2}{4\pi b}
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Empleando esta solución, podemos calcular los cuatro parámetros ajustables para el silicio. Los datos disponibles son:

$$\begin{aligned}
\omega_{RA} &= 9.8 \times 10^{13} \text{rad/seg} \\
\omega_{TAX} &= 2.8 \times 10^{13} \text{rad/seg} \\
a &= 5.43 \times 10^{-8} \text{cm} \\
M &= 4.66 \times 10^{-23} \text{g}
\end{aligned} \tag{4.26}$$

de acuerdo con esto, los resultados obtenidos son

$$\begin{aligned}
\alpha &= 3.676 \times 10^4 \text{dina/cm} \\
\mu &= 3.077 \times 10^3 \text{dina/cm} \\
\sigma &= 7.179 \times 10^3 \text{dina/cm} \\
p_1^2 &= 3.05 \times 10^3
\end{aligned} \tag{4.27}$$

Del mismo modo los datos disponibles para el germanio son:

$$C_{11} = 1.2897 \times 10^{12} \text{dina/cm}^2$$

$$C_{12} = 0.4834 \times 10^{12} \text{dina/cm}^2$$

$$\omega_{RA} = 5.7365 \times 10^{12} \text{rad/seg}$$

$$\omega_{TAX} = 1.5079 \times 10^{12} \text{rad/seg}$$

Sustituyendo las constantes elásticas y las frecuencias en las ecuaciones (4.25), obtenemos los cuatro parámetros ajustables en el caso del germanio:

$$\alpha = 3.2613177 \times 10^4 \text{dina/cm} \quad (4.28)$$

$$\mu = 1.8638722 \times 10^3 \text{dina/cm} \quad (4.29)$$

$$\sigma = 6.3601555 \times 10^3 \text{dina/cm} \quad (4.30)$$

$$p_1 = 0.472388691 \times 10^{-9} \quad (4.31)$$

$$z_1 = \frac{p_1}{e} = 0.2474205438 \quad (4.32)$$

Con este modelo de cuatro parámetros es posible calcular las frecuencias propias de la matriz dinámica lo cual nos permitirá construir las curvas de dispersión de fonones a lo largo de direcciones de alta simetría. Al mismo tiempo, el conjunto de frecuencias propias son la base para realizar un estudio tanto del ancho de línea

como del calor específico en función de la temperatura. Los resultados de estos cálculos se presentan en el capítulo 6 de este trabajo.

## REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 4

- [1]: M. Born, *Ann.Phys. (Leipzig)*, **44**, 605 (1914)
- [2]: M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon, Oxford Press University (1962)
- [3]: W. Cochran, *Phys. Rev.* **158**, 425 (1962)
- [4]: W. Cochran, *Proc. R. Soc. A* **253**, 260 (1959)
- [5]: J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **168**, 905 (1968)
- [6]: R. M. Martin, *Phys. Rev. B1*, 4005 (1970)
- [7]: W. Weber, *Phys. Rev. B15*, 4789 (1977)
- [8]: K. H. Wanser and R. F. Wallis, *J. Phys. (Paris) Colloq.***42**, C6-128 (1981)
- [9]: J. L. Escamilla Reyes, *Tesis de Maestría : Propiedades anarmónicas de sólidos con estructura de diamante* Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1994
- [10]: E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wallis and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B34*, 5358 (1986)
- [11]: K. H. Wanser, *Ph. D. thesis*, University of California, Irvine, 1982
- [12]: E. Haro-Poniatowski, J. L. Escamilla-Reyes and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B*,**53**, 12121 (1996)

[13]: W. Jones and N. H. March, *Theoretical Solid State Physics, Vol. 1 : Perfect lattices in equilibrium*, Dover edition (1985)

[14]: D. K. Ferry, *Semiconductors*, MacMillan Publishing Company (1991)

[15]: P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer (2005)

## Capítulo 5

# PROPIEDADES DE SIMETRÍA DE LOS COEFICIENTES ANARMÓNICOS CÚBICOS

El cálculo analítico de los CA a lo largo de direcciones de alta simetría en los casos unidimensional y tridimensional se lleva a cabo en este capítulo. De acuerdo con los resultados obtenidos, se pueden establecer algunas relaciones entre los coeficientes asociados con una polarización particular; además, se discute la validez de algunas aproximaciones que son usuales en el cálculo de estos coeficientes como es el caso de la aproximación de Peierls. Finalmente, se estudian las propiedades de simetría de los puntos que pertenecen al sector irreducible de la primera zona de Brillouin y sus efectos sobre

las propiedades de simetría de los coeficientes anarmónicos  
cúbicos.

## 5.1 Anarmonicidad en cristales unidimensionales

En general, es complicado describir la anarmonicidad en estructuras cristalinas tridimensionales, por lo que en ocasiones se prefiere discutir redes cristalinas en una dimensión y extrapolar los resultados obtenidos en este caso para tener una idea al menos cualitativa del comportamiento anarmónico en una estructura unidimensional. Es claro que este esquema, para ser válido, debe llevarse a cabo con extremo cuidado, de lo contrario sus predicciones pueden resultar parcialmente erróneas<sup>1</sup> o, en el mejor de los casos, limitadas<sup>2</sup>.

Con el fin de destacar las características físicas del problema y al mismo tiempo acostumbrarnos a una notación en ocasiones engorrosa y complicada, estudiaremos la anarmonicidad en una cadena atómica lineal en donde se consideran interacciones centrales de vecinos cercanos caracterizadas por diversas constantes de fuerza como es usual.

Las interacciones anarmónicas entre los átomos que forman la red cristalina producen anchos de línea y corrimientos en frecuencia dependientes de la temperatura y que están relacionados con las reglas de selección de los coeficientes anarmónicos. Si la anarmonicidad del potencial no es muy intensa, la interacción entre fonones se puede describir mediante la teoría de perturbaciones estándar basada en las funciones de Green termodinámicas, tomando como base del desarrollo las funciones correspondientes al caso armónico. El punto de partida es, como de costumbre, el Hamiltoniano del cristal

$$\begin{aligned}
H = T + \Phi = T + \Phi_0 + \sum_{l,\kappa,\alpha} \Phi_\alpha(l\kappa) u_\alpha(l\kappa) \\
+ \sum_{l',\kappa',\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') + \dots
\end{aligned} \tag{5.1}$$

que puede desarrollarse en serie de potencias del parámetro de van Hove  $\lambda$  como sigue

$$H = H_0 + \lambda H_3 + \lambda^2 H_4 + \dots \tag{5.2}$$

siendo  $H_0 = T + V$  el Hamiltoniano armónico donde  $T$  es la energía cinética y  $V$  es la parte armónica del potencial. En este desarrollo, los términos perturbativos  $H_n$ , con  $n > 2$  se pueden escribir en función de los operadores fonónicos usuales  $A_{\mathbf{q},j} = a_{-\mathbf{q},j}^\dagger + a_{\mathbf{q},j}$  como a continuación se indica

$$H_n = \sum_{\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n, j_1 \dots j_n} V_n(\mathbf{q}_1 j_1, \dots, \mathbf{q}_n j_n) A_{\mathbf{q}_1, j_1} \dots A_{\mathbf{q}_n, j_n} \tag{5.3}$$

$V_n$  son los coeficientes de expansión y representan las transformadas de Fourier del potencial cristalino. Este desarrollo es idéntico al realizado en el capítulo 2 para obtener la expresión general de los coeficientes anarmónicos cúbicos para una estructura cristalina tridimensional. De manera análoga, consideramos interacciones

centrales de vecinos cercanos y condiciones de frontera periódicas. Así, los coeficientes  $V_n$  resultan

$$V_n(\mathbf{q}_1 j_1, \dots, \mathbf{q}_n, j_n) = \frac{1}{n!} \left( \frac{\hbar}{2N} \right)^{n/2} (\omega_{j_1}(\mathbf{q}_1) \omega_{j_2}(\mathbf{q}_2) \dots \omega_{j_n}(\mathbf{q}_n))^{-1/2} \\ \times \sum_{l_1 \dots l_n, \kappa_1 \dots \kappa_n, \alpha_1 \dots \alpha_n} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \kappa_1, \dots, l_n, \kappa_n) \frac{e_{\alpha_1}(\kappa_1, \mathbf{q}_1 j_1) \times \dots \times e_{\alpha_n}(\kappa_n, \mathbf{q}_n j_n)}{m_{\alpha_1} \dots m_{\alpha_n}}$$

Empleando el conjunto de ecuaciones (3.21)-(3.24) y particularizando al caso de la cadena lineal diatómica, obtenemos

$$V(q_1 j_1, \dots, q_n j_n) = \frac{1}{n!} \left( \frac{\hbar}{2N} \right)^{n/2} N \varphi^{(n)}(\omega_{q_1 j_1} \dots \omega_{q_n j_n})^{-1/2} \Delta(q_1 + \dots + q_n) \\ \times \left[ \left( \frac{e(1, q_1 j_1)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_1 j_1)}{\sqrt{m_2}} e^{-iq_1 r_0} \right) \dots \left( \frac{e(1, q_n j_n)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_n j_n)}{\sqrt{m_2}} e^{-iq_n r_0} \right) \right. \\ \left. \pm \left( \frac{e(1, q_1 j_1)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_1 j_1)}{\sqrt{m_2}} e^{iq_1 r_0} \right) \dots \left( \frac{e(1, q_n j_n)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_n j_n)}{\sqrt{m_2}} e^{iq_n r_0} \right) \right] \quad (5.4)$$

con  $\pm$  para  $n$  par e impar, respectivamente y donde  $r_0 = a/2$  siendo  $a$  la constante de red para esta cadena unidimensional. Como se puede demostrar, los coeficientes de orden par son reales en tanto que los de orden impar son imaginarios, a diferencia de lo afirmado en el artículo de Bhandari y Jindal<sup>1</sup>.

Más aún, en cristales donde exista simetría ante la inversión, el decaimiento del fonón óptico está prohibido si  $j_1 = j_2$  como lo muestra la regla de selección siguiente:

$$V(0j, q_2j_2, -q_2j_2, \dots, q_nj_n, -q_nj_n) = 0 \quad (5.5)$$

Usando la ecuación (4.3), podemos investigar la validez de la aproximación de Peierls<sup>8</sup> mencionada en el capítulo 3. Según Peierls, los coeficientes anarmónicos se expresan como

$$V(\mathbf{q}_1j_1, \dots, \mathbf{q}_n, j_n) = \frac{1}{2n!} \left( \frac{\hbar}{2N} \right)^{n/2} N \Delta(q_1 + \dots + q_n) (\omega_{q_1j_1} \dots \omega_{q_nj_n})^{1/2} C(q_1j_1, \dots, q_nj_n) \quad (5.6)$$

donde el factor  $C(q_1j_1, \dots, q_nj_n)$  se considera constante en dicha aproximación. Por tanto, comparando las ecuaciones (4.3) y (4.5), es evidente que la constante anterior está dada por

$$\begin{aligned} C(q_1j_1, \dots, q_nj_n) &= 2\varphi^{(n)}(r_0) (\omega_{q_1j_1} \dots \omega_{q_nj_n})^{-1} \\ &\times \left[ \left( \frac{e(1, q_1j_1)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_1j_1)}{\sqrt{m_2}} e^{-iq_1r_0} \right) \dots \left( \frac{e(1, q_nj_n)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_nj_n)}{\sqrt{m_2}} e^{-iq_nr_0} \right) \right. \\ &\left. \pm \left( \frac{e(1, q_1j_1)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_1j_1)}{\sqrt{m_2}} e^{iq_1r_0} \right) \dots \left( \frac{e(1, q_nj_n)}{\sqrt{m_1}} - \frac{e(2, q_nj_n)}{\sqrt{m_2}} e^{iq_nr_0} \right) \right] \quad (5.7) \end{aligned}$$

Como se ha establecido anteriormente, para una cadena lineal diatómica la aproximación de Peierls se vuelve exacta únicamente si  $j_1 \neq j_2$ , en otro caso existen

diferencias significativas al considerar la expresión completa de los coeficientes anarmónicos en lugar de la aproximación anteriormente citada. Es importante tener presentes estos resultados puesto que en la siguiente sección se discutirá el cálculo exacto de los coeficientes anarmónicos cúbicos a lo largo de direcciones de alta simetría.

## 5.2 Anarmonicidad en cristales con estructura de diamante y aproximación de Peierls

Para estudiar la anarmonicidad en cristales cúbicos, analizaremos en primera instancia el cálculo exacto de coeficientes anarmónicos restringiéndonos a las direcciones  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$  que son de alta simetría. Una vez obtenidos estos coeficientes y las correspondientes reglas de selección del decaimiento del fonón óptico de centro de zona en dos fonones arbitrarios, abordaremos el estudio de las propiedades de simetría de los coeficientes ante las 48 operaciones de simetría presentadas en el capítulo 1. Esto nos permitirá realizar de un modo más eficiente el cálculo numérico de estos coeficientes a lo largo de direcciones arbitrarias, como se mostrará en el capítulo 5.

Para comenzar, en esta parte vamos a considerar procesos de tres fonones donde el fonón óptico decae en dos fonones arbitrarios conservando tanto el momento lineal como la energía. Puesto que, para el fonón óptico  $q = 0$ , dichas ecuaciones de

conservación se escriben como

$$\omega_{\mathbf{q}_1 j_1} + \omega_{\mathbf{q}_2 j_2} = \omega_{0j} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{0} \quad (5.9)$$

esto indica que, en los procesos de tres fonones arriba mencionados, la suma de las frecuencias de los fonones involucrados en el decaimiento del fonón Raman debe ser igual a la de éste y que los momentos de dichos fonones han de ser iguales en magnitud pero de sentido opuesto. Aplicando la conservación del momento (ecuación (5.8)), los coeficientes anarmónicos están dados por

$$\begin{aligned} V^{(i)}(0j|\mathbf{q}j' - \mathbf{q}j'') &= \frac{N}{12} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{0j} \omega_{\mathbf{q}j'} \omega_{-\mathbf{q}j''})^{-1/2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{l'\kappa\kappa'} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{(i)}(l\kappa|l'\kappa') \\ &\times [e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{0}j) - e_{\alpha}(\kappa'|\mathbf{0}j)][e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}j') - e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}j')e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l')}] \\ &\times [e_{\gamma}(\kappa|-\mathbf{q}j'') - e_{\gamma}(\kappa'|-\mathbf{q}j'')e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l'')}] \end{aligned} \quad (5.10)$$

A partir de esta expresión se deben obtener los coeficientes anarmónicos cúbicos para diferentes direcciones de alta simetría. Es de resaltar la compleja apariencia de esta ecuación. Es por esto que, comunmente, suelen aplicarse aproximaciones como la ya mencionada de Peierls<sup>8</sup> que, para el caso tridimensional se expresa como

$$V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j'') = C(\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''})^{1/2} \quad (5.11)$$

Comparando ambas expresiones, la constante  $C$  en ((5.9)) debe ser igual a

$$\begin{aligned} C(\mathbf{q}j, \mathbf{q}'j', \mathbf{q}''j'') &= \frac{N}{12} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{0j}\omega_{\mathbf{q}j'}\omega_{-\mathbf{q}j''})^{-1} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{l'\kappa\kappa'} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{(i)}(l\kappa|l'\kappa') \\ &\times [e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{0}j) - e_{\alpha}(\kappa'|\mathbf{0}j)][e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}j') - e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}j')e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l')}] \\ &\times [e_{\gamma}(\kappa|-\mathbf{q}j'') - e_{\gamma}(\kappa'|-\mathbf{q}j'')e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l'')}] \end{aligned} \quad (5.12)$$

expresión cuya estructura es totalmente similar a su contraparte unidimensional (ec. (5.6)), pero en donde la naturaleza tridimensional de la estructura en estudio es más que evidente lo cual implica que los modos normales de vibración se incrementen tanto por la citada tridimensionalidad así como por las posibles orientaciones de incidencia del fonón óptico de centro de zona que en el caso unidimensional estaban fijas. Es difícil aceptar que la ecuación (5.9) defina a una constante. De hecho, se encuentra que esta expresión es aproximadamente constante únicamente si  $j' = j''$  y tanto el fonón óptico como los otros dos fonones vibran a lo largo de la misma dirección, lo cual en el fondo implica regresar al caso unidimensional. Es de esperarse que, para entender el comportamiento anarmónico de estas estructuras, se deba emprender el cálculo analítico sin recurrir a aproximaciones.

Por todas estas razones, se considera que el rango de validez de la aproximación de Peierls es aún más limitado que el correspondiente al caso unidimensional de tal modo que emprenderemos el cálculo de los CA a partir de la ecuación (5.9) sin realizar ninguna aproximación.

Debido a sus propiedades de simetría, en la estructura de diamante, los vecinos de orden par pertenecen a la misma sub-red, en tanto que los vecinos de orden impar pertenecen a distintas sub-redes; por esta razón, para vecinos de orden par se cumple  $\kappa = \kappa'$ , de esta manera el factor

$$[e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{0}j) - e_{\alpha}(\kappa'|\mathbf{0}j)] \quad (5.13)$$

se anula. Más aún, como este factor aparece en las expresiones de orden superior, entonces, de manera general, para procesos de orden superior se cumple:

$$V^{2n}(\mathbf{0}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j''|\dots) = 0 \quad (5.14)$$

es decir, sólo debemos calcular los CA correspondientes a vecinos de orden impar porque los de orden par son nulos. En esta sección, se presentará un resumen de los resultados que hemos obtenido previamente<sup>3,4</sup> y discutiremos la validez de los mismos a la luz de los cálculos para una cadena unidimensional y la aproximación

de Peierls usualmente empleada para facilitar la obtención de los coeficientes anarmónicos cúbicos.

Además, como se ha puntualizado anteriormente<sup>5,6,7</sup>, los canales de decaimiento más importantes para el fonón Raman son combinaciones de fonones longitudinal y transversal acústicos ( $LA - LA$ ,  $LA - TA$ ) por lo que daremos una relevancia especial al estudio de estos canales de decaimiento en las secciones siguientes.

### 5.3 Coeficientes anarmónicos: Cálculo analítico

En general, el procedimiento para obtener los CA consiste en:

- 1) Calcular los eigenvectores de la matriz dinámica de la estructura de diamante a lo largo de direcciones de alta simetría. Este proceso se puede llevar a cabo aplicando Teoría de Grupos al grupo puntual que posee la estructura de diamante, tal y como aparece en el trabajo de Lax<sup>9</sup>.

- 2) Ubicar a los vecinos cercanos (primeros, terceros y quintos vecinos) mediante un conjunto de vectores base para el diamante y establecer sus coordenadas como función de la constante de red. El trabajo de Hermann es una referencia adecuada para revisar este punto.

- 3) Obtener las constantes de fuerza apropiadas para el tipo de cálculo que se esté realizando (primeros, terceros y quintos vecinos) de acuerdo al modelo de

Wanser-Wallis que se presentó en el capítulo anterior. Debe resaltarse que las constantes de fuerza empleadas provienen de un potencial de interacción central. Este cálculo se desarrolla con todo detalle en la tesis de maestría de este autor<sup>4</sup>.

4) Evaluar los **CA** (ec. (5.9)) con la información anterior y variando la polarización del fonón óptico para considerar todas las combinaciones posibles de los canales de decaimiento de este fonón.

En adelante, identificaremos a los diferentes fonones que intervienen en este proceso mediante la notación  $j = 1, 2, 3$  para las ramas  $TA_1, TA_2$  y  $LA$ , respectivamente y  $j = 4, 5, 6$  para las ramas  $TO_1, TO_2$  y  $LO$ . A manera de resumen, presentamos el siguiente breviarío de los resultados obtenidos :

### 5.3.1 Dirección [100]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $LA$

El decaimiento del fonón óptico en dos fonones iguales del tipo  $LA$  está prohibido, de acuerdo con la regla de selección obtenida

$$V^{(k)}(0j|\mathbf{q}3 - \mathbf{q}3) = 0 \quad (5.15)$$

donde  $k = 1, 3, 5$  y  $j = 4, 5, 6$ . Este resultado debe contrastarse con trabajos previos tales como el de Klemens<sup>6</sup>, quien considera a este canal de decaimiento (llamado, por cierto, el canal de Klemens) el fundamental en procesos de tres fonones.

Por otro lado, este resultado es totalmente consistente con el caso  $j_1 = j_2$

de la cadena diatómica lineal expuesto en la ecuación (5.4). Gráficamente, este resultado implica que ninguna combinación de dos fonones longitudinal acústicos pertenecientes a la dirección [100] puede alcanzar la frecuencia del fonón óptico de centro de zona.

### 5.3.2 Dirección [100]: Decaimiento del fonón óptico en fonones

#### *LA – TA*

En este caso, las reglas de selección son tales que

$$V^{(k)}(04|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) = 0$$

$$|V^{(k)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3)| = |V^{(k)}(06|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3)| \quad (5.16)$$

donde

$$V^{(1)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) = \frac{N}{6} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2} \{ [a - be^{iqa/4}][1 - e^{-iqa/4}]$$

$$\times [-2d_1B_1] + [a - be^{-iqa/4}][1 - e^{iqa/4}][4c_1A_1 + 2d_1B_1] \} \quad (5.17)$$

$$V^{(3)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) = \frac{N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2}$$

$$\begin{aligned}
& \times \{ [a - be^{iqa/4}] [1 - e^{-iqa/4}] [-32c_3A_3 - 4d_3B_3] \\
& + [a - be^{3iqa/4}] [1 - e^{-3iqa/4}] [-12c_3A_3 - 6d_3B_3] \\
& + [a - be^{-iqa/4}] [1 - e^{iqa/4}] [8c_3A_3 + 4d_3B_3] \\
& + [a - be^{-3iqa/4}] [1 - e^{3iqa/4}] [6d_3B_3] \} \tag{5.18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V^{(5)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) &= \frac{N}{3} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2} \\
& \times \{ [-12c_5A_5 - 6d_5B_5] [a - be^{3iqa/4}] [1 - e^{-3iqa/4}] \\
& - d_5B_5 [a - be^{iqa/4}] [1 - e^{-iqa/4}] \\
& + [48c_5A_5 + 6d_5B_5] [a - be^{-3iqa/4}] [1 - e^{3iqa/4}] \\
& + [18c_5A_5 + d_5B_5] [a - be^{-iqa/4}] [1 - e^{iqa/4}] \} \tag{5.19}
\end{aligned}$$

las constantes  $c_k$ ,  $A_k$ ,  $d_k$ ,  $B_k$  se definen de la manera siguiente

$$\begin{aligned}
c_k &= \frac{(a/4)^3}{r_k^3} \\
d_k &= \frac{(a/4)}{r_k^2} \tag{5.20}
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
A_k &= \Phi_k'''(r_k) - \frac{3\Phi_k''(r_k)}{r_k} + \frac{3\Phi_k'(r_k)}{r_k^2} \\
B_k &= \Phi_k'' - \frac{\Phi_k'(r_k)}{r_k} \tag{5.21}
\end{aligned}$$

con  $k = 1, 3, 5$ . Es notable que, en este caso, el decaimiento del fonón óptico para las polarizaciones  $y$  y  $z$  esté permitido y sea igualmente probable mientras que, para un fonón con polarización  $x$ , este canal de decaimiento está prohibido. Esto puede explicarse de manera cualitativa dado que estos decaimientos se llevan a cabo en la dirección de simetría  $[100]$ , por lo cual los canales de decaimiento no nulos deben estar asociados a las polarizaciones ortogonales a  $x$ . De este modo, ambas polarizaciones producen canales de decaimiento igualmente probables.

### 5.3.3 Dirección $[111]$ : Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $LA$

En esta dirección, todos los canales de decaimiento son igualmente probables como lo muestran las reglas de selección siguientes:

$$V^{(k)}(04|\mathbf{q3}| - \mathbf{q3}) = V^{(k)}(05|03| - \mathbf{q3}) = V^{(k)}(06|\mathbf{q3}| - \mathbf{q3}) \quad (5.22)$$

siendo

$$V^{(1)}(04|\mathbf{q3}| - \mathbf{q3}) = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}^2)^{-1/2} \left[ \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{\sqrt{3}qa}{4}\right) \right) (-3c_1A_1 - 3d_1B_1) + \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{\sqrt{3}qa}{12}\right) \right) \left( \frac{c_1A_1}{3} + 3d_1B_1 \right) \right] \quad (5.23)$$

$$V^{(3)}(04|\mathbf{q3}| - \mathbf{q3}) = \frac{N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right) (\omega_{RA}\omega_{LA}^2)^{-1/2} \left[ \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{\sqrt{3}qa}{4}\right) \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& \times (-54c_3A_3 - 54d_3B_3) + \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{\sqrt{3}qa}{12}\right) \right) (c_3A_3 + 9d_3B_3) \\
& + \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{5\sqrt{3}qa}{12}\right) \right) (125c_3A_3 + 45d_3B_3) \Big] \quad (5.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V^{(5)}(04|\mathbf{q}3| - \mathbf{q}3) &= \frac{2N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}^2)^{-1/2} \left[ \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{\sqrt{3}qa}{12}\right) \right) (c_5A_5 + 9d_5B_5) \right. \\
& \quad \left. - \left( \frac{1}{3} - 2bccos\left(\frac{7\sqrt{3}qa}{12}\right) \right) (109c_5A_5 + 9d_5B_5) \right] \quad (5.25)
\end{aligned}$$

Esto puede entenderse dado que el vector de onda  $\mathbf{q}$  tiene componentes a lo largo de las tres direcciones y su proyección a lo largo de cualquiera de estas es la misma, lo cual favorece la aparición de oscilaciones longitudinal acústicas igualmente probables.

### 5.3.4 Dirección [111]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $LA - TA$

Los resultados obtenidos en este caso son los siguientes

$$|V^{(k)}(04|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3)| = |V^{(k)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3)|$$

$$V^{(k)}(04|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) = -V^{(k)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3)$$

$$V^{(k)}(06|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) = 0 \quad (5.26)$$

siendo

$$\begin{aligned}
V^{(1)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) &= \frac{N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2} \left[ (ab + cd - ace^{-i\sqrt{3}qa/4} \right. \\
&\quad \left. - bde^{i\sqrt{3}qa/4})(-3d_1B_1) + (ab + cd - ace^{i\sqrt{3}qa/12} - bde^{-i\sqrt{3}qa/12}) \right. \\
&\quad \left. \times (4c_1A_1 + 3d_1B_1) \right] \tag{5.27}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V^{(3)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) &= \frac{N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2} \left\{ (ab + cd + ace^{i\sqrt{3}qa/4} \right. \\
&\quad \left. + bde^{-i\sqrt{3}qa/4})(72c_3A_3 + 18d_3B_3) + (ab + cd + ace^{-i\sqrt{3}qa/12} \right. \\
&\quad \left. + bde^{i\sqrt{3}qa/12})(-16c_3A_3 - 3d_3B_3) + (ab + cd + ace^{-5i\sqrt{3}qa/12} \right. \\
&\quad \left. + bde^{5i\sqrt{3}qa/12})(-20c_3A_3 - 15d_3B_3) \right\} \tag{5.28}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V^{(5)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) &= \frac{N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2} \left\{ (ab + cd + ace^{7i\sqrt{3}qa/4} \right. \\
&\quad \left. + bde^{-7i\sqrt{3}qa/4})(28c_5A_5 + 21d_5B_5) + (ab + cd + ace^{-7i\sqrt{3}qa/12} \right. \\
&\quad \left. + bde^{7i\sqrt{3}qa/12})(-80c_5A_5 - 24d_5B_5)(ab + cd + ace^{-i\sqrt{3}qa/12} \right. \\
&\quad \left. + bde^{i\sqrt{3}qa/12})(-56c_5A_5 - 6d_5B_5) \right\} \tag{5.29}
\end{aligned}$$

Por tanto, cuando el fonón óptico está polarizado a lo largo de la dirección  $z$ , el canal de decaimiento está prohibido de acuerdo con los resultados anteriores.

### 5.3.5 Dirección [110]: Decaimiento del fonón óptico en 2 fonones $TA_z$

La notación  $TA_z$  significa que los fonones salientes estarán polarizados de manera perpendicular tanto al eje  $z$  como a la dirección del fonón incidente. Como complemento, se estudiaron los canales de decaimiento del fonón óptico en esta dirección de simetría, obteniéndose los resultados que a continuación se presentan:

$$\begin{aligned}
 V^{(5)}(05|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}3) = & \frac{N}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{LA}\omega_{TA})^{-1/2} \left\{ (ab + cd + ace^{7i\sqrt{3}qa/4} \right. \\
 & + bde^{-7i\sqrt{3}qa/4})(28c_5A_5 + 21d_5B_5) + (ab + cd + ace^{-7i\sqrt{3}qa/12} \\
 & + bde^{7i\sqrt{3}qa/12})(-80c_5A_5 - 24d_5B_5)(ab + cd + ace^{-i\sqrt{3}qa/12} \\
 & \left. + bde^{i\sqrt{3}qa/12})(-56c_5A_5 - 6d_5B_5) \right\} \quad (5.30)
 \end{aligned}$$

$$V^{(1)}(06|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}2) = -\frac{16Nb^2}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{TA_z}^2)^{-1/2} d_1 B_1 \text{sen}^2 \left( \frac{qa}{4\sqrt{2}} \right) \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned}
 V^{(3)}(06|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}2) = & \frac{2Nb^2}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} \left\{ (-64c_3A_3 + 4d_3B_3) \text{sen}^2 \left( \frac{qa}{4\sqrt{2}} \right) \right. \\
 & \left. + (16c_3A_3 + 8d_3B_3) \text{sen}^2 \left( \frac{qa}{2\sqrt{2}} \right) \right\} \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V^{(5)}(06|\mathbf{q}2| - \mathbf{q}2) = & \frac{2Nb^2}{3\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{RA}\omega_{TA_z}^2)^{-1/2} \left\{ (-4d_5B_5) \text{sen}^2 \left( \frac{3qa}{4\sqrt{2}} \right) \right. \\
 & + (-48c_5A_5 - 24d_5B_5) \text{sen}^2 \left( \frac{qa}{2\sqrt{2}} \right) \\
 & \left. + (192c_5A_5 + 24d_5B_5) \text{sen}^2 \left( \frac{qa}{4\sqrt{2}} \right) \right\} \quad (5.33)
 \end{aligned}$$

donde

$$V^{(k)}(04|q2| - q2) = V^{(k)}(05|q2| - q2) = 0 \quad (5.34)$$

En todo lo anterior,  $j = 4, 5, 6$  y  $k = 1, 3, 5$ .

## 5.4 Discusión de los resultados

Como puede notarse de los resultados anteriores, las características geométricas de la estructura de diamante influyen enormemente en el cálculo de estos CA. De hecho, por estas consideraciones geométricas, hemos descartado el cálculo de los coeficientes de orden par. Más aún, aunque algunos canales de decaimiento son en principio distintos de cero, queda en el aire la pregunta acerca de la importancia relativa que puedan tener estos en diversas propiedades anarmónicas tales como el ancho de línea o el corrimiento en frecuencia.

En resumen, los cálculos anteriores conducen a las siguientes relaciones entre los diferentes canales de decaimiento del fonón óptico de centro de zona:

### 5.4.1 Dirección [100]: 2 fonones $LA$

De acuerdo con los resultados obtenidos, este canal de decaimiento (el canal de Klemens ) está prohibido, como lo muestra la expresión

$$V^{(k)}(0j|\mathbf{q3} - \mathbf{q3}) = 0 \quad (5.35)$$

Este resultado es muy notable puesto que cálculos anteriores<sup>6,7</sup> consideran a este canal de decaimiento el proceso de desintegración fundamental para el fonón Raman . Aquí debemos citar el trabajo de Held y Pfeiffer<sup>2</sup> donde se discute el efecto de la anarmonicidad en el espectro de absorción de una cadena lineal diatómica. Entre otros tópicos, estos autores discuten the validez de la aproximación de Peierls; en

particular, tal y como hemos mostrado a través de nuestros cálculos exactos para la red tridimensional, en ese artículo se encuentra que dicha aproximación es una estimación muy burda y su validez es ampliamente cuestionada en casi todos los canales de decaimiento relevantes, por ejemplo el de Klemens el cual, como Held et al demostraron, está completamente prohibido para esta dirección, en total acuerdo con nuestro cálculo.

#### 5.4.2 Dirección [100]: Fonones $LA - TA$

Debemos recordar que la magnitud al cuadrado de los coeficientes anarmónicos es proporcional a la probabilidad de desintegración. De este modo, en este caso, un fonón polarizado a lo largo de los ejes  $y$  o  $z$  tiene la misma probabilidad de decaer en el par  $LA, TA$ ; en cambio, un fonón polarizado a lo largo de  $x$  no puede decaer en un fonón  $LA$  y otro  $TA$ . De hecho, como hemos mostrado en un artículo previo<sup>11</sup>, este canal de decaimiento es el más importante ya que su contribución al ancho de línea es alrededor del 94 % del valor total en silicio y germanio (ver capítulo 6).

#### 5.4.3 Dirección [111]: 2 fonones $LA$

En este caso, todas las polarizaciones permitidas del fonón Raman tienen la misma probabilidad de decaer en el par  $(LA, LA)$ . En el silicio, por ejemplo, podemos entender esta regla de selección debido a que el aplanado de las ramas  $LA$  (especialmente cerca de la frontera de zona) permite eventualmente que la suma de las dos frecuencias de los fonones  $LA$  pueda ser igual a  $\omega_{RA}$ .

#### 5.4.4 Dirección [111]: fonones $LA - TA$

Podemos entender esta regla de selección mediante un razonamiento similar al anterior: dos polarizaciones son igualmente factibles ( $x$  y  $y$ ) mientras que la otra ( $z$ ) está completamente prohibida.

#### 5.4.5 Dirección [110]: fonones $TA_z$

Finalmente, para este canal de decaimiento, solamente los fonones polarizados perpendicularmente tanto al eje  $z$  como a la dirección de propagación contribuyen a esta regla de selección. De este modo, no es sorprendente que las únicas polarizaciones permitidas (y con la misma probabilidad) sean la  $x$  y la  $y$ ; por lo tanto, la polarización  $z$  está prohibida.

Si recordamos que estos coeficientes anarmónicos son de primordial importancia en muchos cálculos como las curvas de dispersión de fonones, anchos de línea, calores específicos y corrimientos de frecuencia, estamos seguros que los esfuerzos computacionales para llevar a cabo estos cálculos pueden reducirse dramáticamente al aplicar los resultados obtenidos en este capítulo en combinación con las propiedades de simetría de la estructura de diamante.

Una cosa es clara: como se mostró con la cadena lineal diatómica, la aproximación de Peierls es válida en un caso muy específico, pero en general presenta profundas diferencias y no describe adecuadamente el comportamiento vibracional de esta cadena. Estas discrepancias son aún más notorias en estructuras tridimen-

sionales como la de diamante y zincblenda, donde dicha aproximación tiene un rango de validez mucho más limitado.

Finalmente, debe ser evidente que fuera de direcciones de alta simetría, el obtener estos coeficientes no es una tarea sencilla, por lo que en el siguiente capítulo se llevará a cabo un procedimiento numérico para obtener estos coeficientes. Con este objetivo en mente y para facilitar los cálculos numéricos, debemos estudiar cómo se transforman los CA ante las operaciones de simetría del grupo puntual  $O_h^7$ . Esto se discutirá en la siguiente sección de este capítulo.

## 5.5 Propiedades de simetría de los coeficientes anarmónicos cúbicos

Un aspecto interesante consiste en estudiar cómo se transforman los coeficientes anarmónicos cúbicos ante las 48 operaciones de simetría del grupo al que pertenece la estructura del diamante. Primeramente, consideraremos la transformación de puntos arbitrarios pertenecientes a la primera zona de Brillouin, pero ubicados a lo largo de direcciones de alta simetría; en segundo lugar, calcularemos algebraicamente los CA en estos puntos y mostraremos que se satisfacen diversas relaciones entre ellos.

## 5.6 Transformaciones de simetría de un punto ubicado a lo largo de la dirección [100]

Sea un punto arbitrario con coordenadas  $(A, 0, 0)$  dentro del sector irreducible de la  $BZ_1$ . A continuación, le aplicaremos cada una de las operaciones de simetría a este punto para ver cómo se transforma. Las transformaciones permitidas (identidad, rotación, inversión y seudorotación (*skew*) se especifican de acuerdo con la convención usual<sup>9</sup>.

$E$

$$E \rightarrow XYZ \rightarrow (A, 0, 0)$$

$3 C_2$

$$\delta_{2x} \rightarrow X\bar{Y}\bar{Z} \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$\delta_{2y} \rightarrow \bar{X}Y\bar{Z} \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$$\delta_{2z} \rightarrow \bar{X}\bar{Y}Z \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$6 C_4$

$$\sigma_{4x} \rightarrow \bar{X}Z\bar{Y} \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$$(\sigma_{4x})^{-1} \rightarrow X\bar{Z}Y \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$\sigma_{4y} \rightarrow Z\bar{Y}\bar{X} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$(\sigma_{4y})^{-1} \rightarrow \bar{Z}YX \rightarrow (0, 0, A)$$

$$\sigma_{4z} \rightarrow Y\bar{X}\bar{Z} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$(\sigma_{4z})^{-1} \rightarrow \overline{YXZ} \rightarrow (0, A, 0)$$

$6J_2$

$$\rho_{\overline{yz}} \rightarrow XZY \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$\rho_{\overline{zx}} \rightarrow ZYX \rightarrow (0, 0, A)$$

$$\rho_{\overline{xy}} \rightarrow YXZ \rightarrow (0, A, 0)$$

$$\rho_{yz} \rightarrow X\overline{ZY} \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$\rho_{zx} \rightarrow \overline{ZYX} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$\rho_{xy} \rightarrow \overline{YXZ} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$8C_3$

$$\delta_{3xyz} \rightarrow ZXY \rightarrow (0, A, 0)$$

$$\delta_{3x\overline{yz}} \rightarrow \overline{ZXY} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$\delta_{3\overline{xy}z} \rightarrow Z\overline{XY} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$\delta_{3\overline{xyz}} \rightarrow \overline{ZXY} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$(\delta_{3xyz})^{-1} \rightarrow YZX \rightarrow (0, 0, A)$$

$$(\delta_{3x\overline{yz}})^{-1} \rightarrow \overline{YZX} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$(\delta_{3\overline{xy}z})^{-1} \rightarrow \overline{YZX} \rightarrow (0, 0, A)$$

$$(\delta_{3\overline{xyz}})^{-1} \rightarrow Y\overline{ZX} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$J$

$$i \rightarrow \overline{XYZ} \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$3JC_4^2$

$$\rho_x \rightarrow \overline{XYZ} \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$$\rho_y \rightarrow X\overline{YZ} \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$\rho_z \rightarrow XY\overline{Z} \rightarrow (A, 0, 0)$$

$6C_4$

$$\delta_{4x} \rightarrow X\overline{ZY} \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$(\delta_{4x})^{-1} \rightarrow XZ\overline{Y} \rightarrow (A, 0, 0)$$

$$\delta_{4y} \rightarrow \overline{ZYX} \rightarrow (0, 0, A)$$

$$(\delta_{4y})^{-1} \rightarrow ZY\overline{X} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$\delta_{4z} \rightarrow \overline{YXZ} \rightarrow (0, A, 0)$$

$$(\delta_{4z})^{-1} \rightarrow Y\overline{XZ} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$6C_2$

$$\delta_{2\overline{yz}} \rightarrow \overline{XZY} \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$$\delta_{2\overline{zx}} \rightarrow \overline{ZXY} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$\delta_{2\overline{zy}} \rightarrow \overline{ZYX} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$\delta_{2\overline{xy}} \rightarrow \overline{YXZ} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$\delta_{2yz} \rightarrow \overline{XZY} \rightarrow (-A, 0, 0)$$

$$\delta_{2zx} \rightarrow \overline{ZYX} \rightarrow (0, 0, A)$$

$$\delta_{2xy} \rightarrow \overline{YXZ} \rightarrow (0, A, 0)$$

$8J_3$

$$\sigma_{6xyz} \rightarrow \overline{ZXY} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}} \rightarrow \overline{ZX\bar{Y}} \rightarrow (0, A, 0)$$

$$\sigma_{6\bar{x}\bar{y}\bar{z}} \rightarrow \overline{\bar{Z}X\bar{Y}} \rightarrow (0, A, 0)$$

$$\sigma_{6\bar{x}yz} \rightarrow \overline{Z\bar{X}Y} \rightarrow (0, -A, 0)$$

$$(\sigma_{6xyz})^{-1} \rightarrow \overline{Y\bar{Z}\bar{X}} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$(\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}})^{-1} \rightarrow \overline{Y\bar{Z}X} \rightarrow (0, 0, A)$$

$$(\sigma_{6\bar{x}\bar{y}\bar{z}})^{-1} \rightarrow \overline{YZ\bar{X}} \rightarrow (0, 0, -A)$$

$$(\sigma_{6\bar{x}yz})^{-1} \rightarrow \overline{Y\bar{Z}X} \rightarrow (0, 0, A)$$

Como se demuestra, al aplicar las 48 operaciones de simetría al punto  $(A, 0, 0)$ , sólo se obtienen los seis puntos siguientes:

$$(A, 0, 0), (0, A, 0), (0, 0, A), (-A, 0, 0), (0, -A, 0), (0, 0, -A)$$

A continuación, vamos a estudiar cómo se transforman los coeficientes anarmónicos cúbicos cuando se evalúan en los puntos anteriores. En este caso, evaluaremos los

CA en  $[A,0,0]$  tomando en consideración la forma como este punto se transforma ante operaciones de simetría. El punto de partida es, como de costumbre, la ecuación

(5.9)

$$\begin{aligned}
 V^{(1)}(\mathbf{0}j|\mathbf{q}j'|\mathbf{q}j'') &= k_{\omega} \sum_{l'\kappa\kappa'} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{(i)}(l\kappa|l'\kappa') \\
 &\times [e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{0}j) - e_{\alpha}(\kappa'|\mathbf{0}j)][e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}j') - e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}j')] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l')} \\
 &\times [e_{\gamma}(\kappa|\mathbf{q}j'') - e_{\gamma}(\kappa'|\mathbf{q}j'')] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l'')}
 \end{aligned}$$

por otro lado, los eigenvectores satisfacen la condición

$$e_{\alpha}^*(\kappa|\mathbf{q}j) = e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}j)$$

por lo que es irrelevante el calcular un coeficiente con  $+q$  o  $-q$ . Además, para una exponencial imaginaria se cumple

$$\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R})) \quad (5.36)$$

siendo  $\mathbf{R}$  un vector de traslación de la red.

Considerando lo anterior y las reglas de transformación del punto [A00], calculando los CA en estos seis puntos, encontraremos después de un poco de álgebra que

$$|V^{(k)}(\mathbf{0}4|\mathbf{q}j' - \mathbf{q}j'')| = |V^{(k)}(\mathbf{0}j|\mathbf{q}j' - \mathbf{q}j'')| \quad (5.37)$$

siendo  $j = 4, 5, 6$ . Esta igualdad se cumple dos veces para cada polarización del fonón Raman y es válida para  $k = 1, 3, 5$ . Esto quiere decir que cada coeficiente se transforma dos veces en sí mismo y dos en cada uno de los coeficientes correspondientes a las polarizaciones restantes.

## 5.7 Transformaciones de simetría de un punto ubicado a lo largo de la dirección [111]

Al aplicar las 48 operaciones de simetría al punto  $(A, A, A)$ , sólo se obtienen los ocho puntos siguientes:

$$(A, A, A), (-A, A, A), (A, -A, A), (A, A, -A), (A, -A, -A), \\ (-A, -A, A), (-A, A, -A), (-A, -A, -A)$$

a continuación, debemos calcular los coeficientes anarmónicos en estos 8 puntos. Considerando todo lo anterior y las reglas de transformación del punto [AAA] anteriormente obtenidas, encontraremos que  $|V^{(k)}(\mathbf{0}j|\mathbf{q}j' - \mathbf{q}j'')|$  se transforma 8 veces en si mismo para  $j = 4, 5, 6$ .

## 5.8 Transformaciones de simetría de un punto ubicado a lo largo de la dirección [110]

Aplicando las 48 operaciones de simetría al punto  $(A, A, 0)$ , se obtienen los doce puntos siguientes:

$$(A, A, 0), (A, -A, 0), (-A, A, 0), (-A, -A, 0),$$

$$(A, 0, A), (-A, 0, A), (A, 0, -A), (-A, 0, -A)$$

$$(0, A, A), (0, -A, A), (0, A, -A), (0, -A, -A)$$

Debemos calcular los coeficientes anarmónicos para estos puntos sin olvidar las propiedades de simetría de los eigenvectores ante reflexiones y traslaciones por vectores de la red. En resumen, se obtiene que  $|V^{(k)}(04|\mathbf{q}j'|-\mathbf{q}j'')|$  se transforma 4 veces en cada uno de los siguientes coeficientes  $|V^{(k)}(05|\mathbf{q}j'|-\mathbf{q}j'')|$ ,  $|V^{(k)}(05|\mathbf{q}j'|-\mathbf{q}j'')|$  y  $|V^{(k)}(06|\mathbf{q}j'|-\mathbf{q}j'')|$ .

Por lo tanto, al calcular los **CA** en los puntos característicos, notamos que estos obedecen las reglas de transformación enunciadas en los párrafos anteriores, por lo que el trabajo computacional necesario para evaluarlos numéricamente se simplifica enormemente.

## REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 5

- [1]: R. Bhandari and V.K. Jindal, *Phys. Rev. B***46**, 10693 (1992)
- [2]: Th. Held and I. Pfeiffer, *Phys. Stat. Sol. (B)***181**, 363 (1994)
- [3]: J. L. Escamilla Reyes and E. Haro-Poniatowski, Anharmonic Coefficients in High Symmetry Directions for the Diamond Structure, *Rev. Mex. Fís.* **51**, 5, 452 (2005)
- [4]: J. L. Escamilla Reyes, *Tesis de Maestría : Propiedades anarmónicas de sólidos con estructura de diamante* Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1994
- [5]: E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wallis and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B***34**, 5358 (1986)
- [6]: P. G. Klemens, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966)
- [7]: J. Menéndez and M. Cardona, *Phys. Rev. B***29**, 2051 (1984)
- [8]: R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford (1965)
- [9]: M. Lax, *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, Wiley (1973)
- [10]: E. Haro, *Étude expérimentale et teorique de l'anharmonicité dans le silicium*, Tesis de Doctorado de Estado, Université Pierre et Marie Curie (1986)

- [11]: E. Haro-Poniatowski, J. L. Escamilla-Reyes and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B* **53**, 12121 (1996)
- [12]: W. Frizzera, G. Viliani, M. Montagna, A. Monteil and J. A. Capobianco, *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 10867 (1997)
- [13]: G. J. Ackland, M. C. Warren and S. J. Clark, *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 7861 (1997)
- [14]: A. Xu, G. Wang, S. Chen and B. Hu, *Phys. Rev. B* **58**, 2, 721 (1998)
- [15]: M. Eleftherion, S. Flach and G. P. Tsironis, *Physica D* **186**, 20 (2003)
- [16]: Y. Oztekin and K. Çolokoğlu, *Turk. J. Phys.* **25**, 363 (2001)

## Capítulo 6

# APLICACIONES DEL MODELO DE WANSER–WALLIS

El modelo presentado en el capítulo 4 se aplica a los elementos con estructura de diamante con el fin de obtener las curvas de dispersión a lo largo de direcciones de alta simetría así como para estudiar la dependencia con la temperatura del ancho de línea del fonón Raman y el calor específico. Finalmente, para realizar este cálculo de manera más eficiente, identificaremos los canales de decaimiento más relevantes del fonón óptico de centro de zona para los elementos con estructura de diamante y estableceremos los pesos relativos de cada uno de estos canales de decaimiento.

## 6.1 Dispersión de neutrones (*Neutron scattering*)

Las técnicas de dispersión inelástica de neutrones son extremadamente útiles para la caracterización de las propiedades vibracionales de los materiales cristalinos. Los neutrones no poseen carga eléctrica, y por esta razón penetran profundamente ya que los no son afectados por las densidades electrónicas en el blanco. Esto permite que los neutrones interactúen únicamente con los núcleos del blanco que actúan como dispersores puntuales, de ahí que la interpretación teórica de los resultados experimentales se simplifica enormemente.

La investigación de frontera asociada con la dispersión de neutrones requiere grandes instalaciones capaces de producir un gran flujo de neutrones fríos. Existen dos tipos de dispositivos para producir neutrones: los reactores que producen neutrones vía procesos de fisión a partir de uranio y los de *Spallation* que aceleran protones usando sincrotrones; los protones salen del anillo sincrotrónico en ramilletes, típicamente 50 ramilletes por segundo. Finalmente, estos protones chocan con un blanco de uranio y desprenden neutrones del blanco, produciendo un flujo pulsado de estas partículas.

Durante un experimento de dispersión inelástica de neutrones, se obtiene el factor dinámico de estructura,  $S(Q, E)$ . Para este fin, existen tres tipos principales de espectrómetros de dispersión de neutrones: de eje triple, geometría directa y el de geometría inversa. Estos instrumentos difieren notablemente en su diseño y son conceptualizados para desarrollar una tarea particular, sin embargo todos poseen un espectrómetro primario, un medio para ubicar la muestra y un espectrómetro

secundario. El espectrómetro primario define la energía y el momento del neutrón incidente en tanto que el secundario fija la energía final así como el ángulo de dispersión. Este proceso se realiza de diferentes maneras en cada instrumento, dependiendo del fenómeno físico que se desee estudiar. De acuerdo con las conservaciones de energía y momento, se obtiene información acerca de la relación entre la frecuencia de las oscilaciones y el momento que portan los neutrones que inciden sobre la muestra. En la figura (6.1) se presenta el esquema de un espectrómetro típico empleado en un experimento de dispersión de neutrones.

## 6.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía es una técnica experimental basada en la interacción de las especies en estudio con la radiación electromagnética, la cual puede ser absorbida, emitida o esparcida por la molécula analizada. Típicamente, un haz de radiación proveniente de un *laser* incide sobre una muestra y se detecta la radiación saliente. Por ejemplo, en la espectroscopía vibracional de absorción, se puede producir un espectro al variar la frecuencia de la radiación y este espectro mostrará la intensidad de la radiación saliente como función de la frecuencia. Además, en el mismo se pueden detectar aquellas frecuencias absorbidas por la molécula dado que estas frecuencias llevan al sistema a estados superiores de energía vibracional.

La radiación electromagnética consiste de campos eléctricos y magnéticos oscilantes. Ambos campos pueden interactuar con la materia, sin embargo es menos

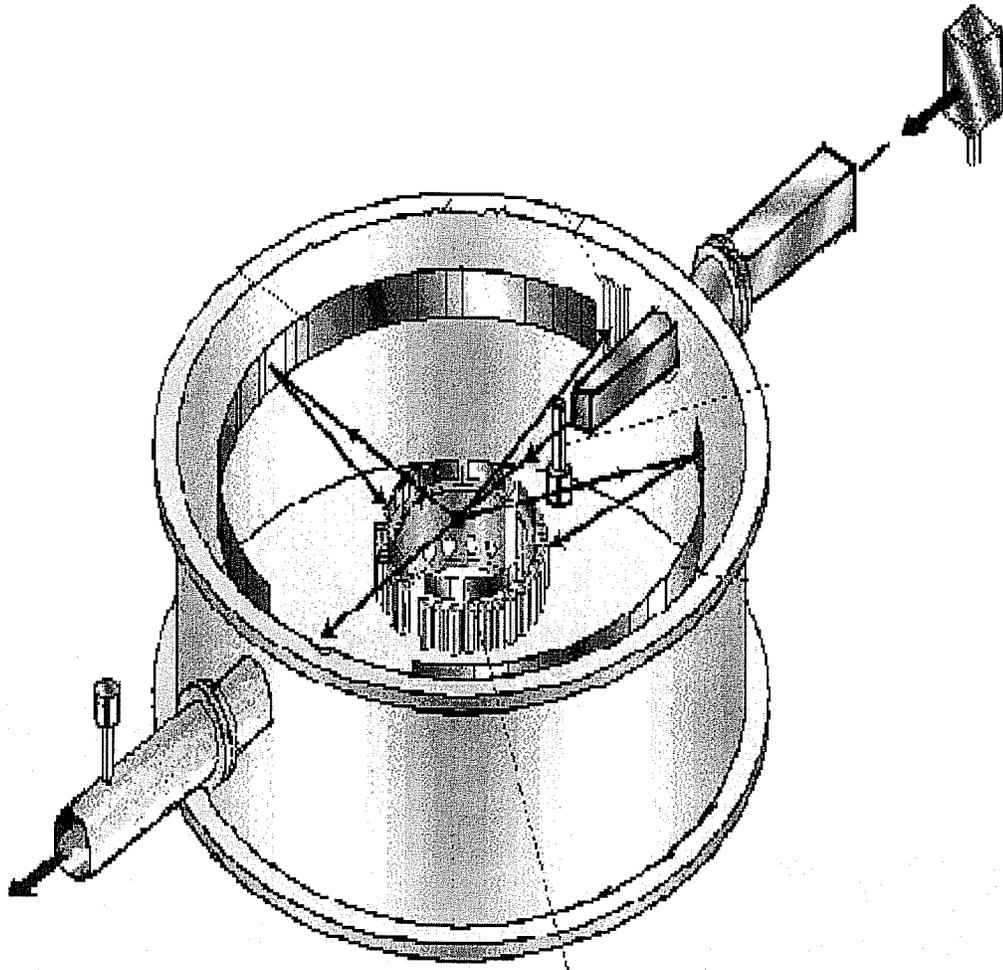


Figura 6.1: *Espectrómetro utilizado en un experimento de dispersión de neutrones* probable que la interacción magnética produzca transiciones, por lo cual los efectos eléctricos predominan. Generalmente, las transiciones más relevantes son las que involucran la interacción entre el momento dipolar eléctrico de la molécula ( $\vec{\mu}$ ) y la componente eléctrica de la radiación ( $\vec{E}$ ). De este modo, el cambio en la energía potencial del sistema debido al alineamiento del dipolo eléctrico con el campo

eléctrico está dado por

$$U = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

Donde  $\vec{\mu}$  puede definirse como:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

siendo  $q$  la carga eléctrica y  $\vec{r}$  el vector de posición con respecto al centro de la molécula. De acuerdo con su definición,  $\vec{\mu}$  varía conforme la molécula se mueve. Si la interacción entre la molécula y la radiación es intensa,  $\vec{\mu}$  oscila a la misma frecuencia ( $\nu$ ) que el campo eléctrico. En otros términos, la energía que porte el fotón debe ser igual a la diferencia de energía entre los dos estados (vibracionales o rotacionales) de la molécula:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

La espectroscopía Raman es un tanto diferente a las espectroscopías de absorción y emisión descritas anteriormente dado que la primera se ocupa de la radiación esparcida por la muestra, mas que por los procesos de emisión o absorción. La energía de la radiación saliente determinará el tipo de transición resultante; las transiciones rotacionales son de menor energía que las vibracionales. Por otro lado, las transiciones rotacionales son alrededor de tres órdenes de magnitud más lentas que las vibracionales. De esta manera, pueden ocurrir colisiones entre moléculas durante las transiciones. Dado que las colisiones muy probablemente cambien el estado rotacional de la molécula, es preferible realizar la espectroscopía rotacional

en gases a baja presión para garantizar que el tiempo entre colisiones sea mucho mayor que el tiempo necesario para lograr las transiciones entre estados.

El montaje experimental de un espectrómetro Raman se muestra en la figura (6.2). Nótese que el detector es ortogonal a la dirección de la radiación incidente, de tal modo que sólo se detecte la luz esparcida. Debido a las características anteriormente mencionadas, la fuente de radiación electromagnética debe ser intensa y monocromática (*laser*).

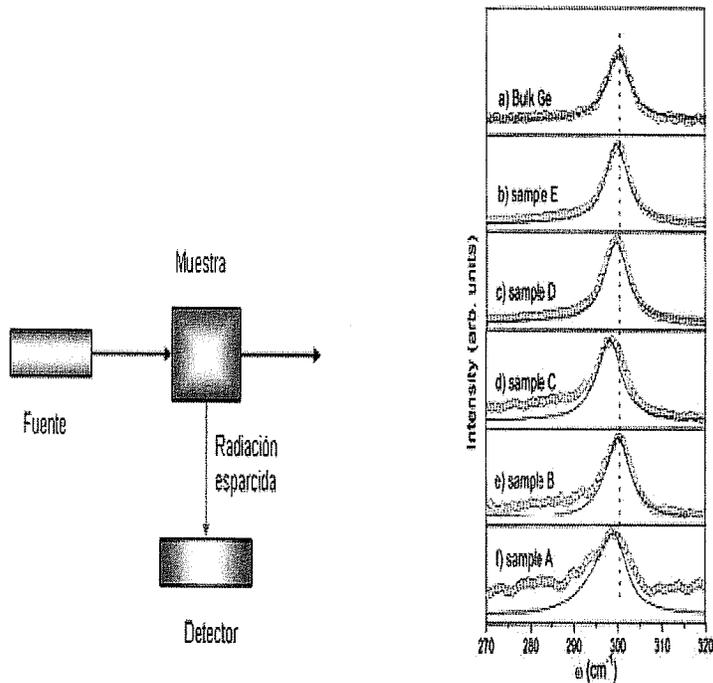


Figura 6.2: *Montaje simplificado de un experimento de espectroscopía Raman. A la derecha se presentan espectros Raman de nanopartículas de germanio en capas delgadas de SiO*

Como ejemplo de los resultados experimentales que han obtenido diversos

autores, presentamos en la figura (6.2) los espectros Raman de germanio tanto en el *bulk* como en capas delgadas en matrices de *SiO*.

### 6.3 Curvas de dispersión en elementos con estructura de diamante

Como hemos mencionado anteriormente (Cap. 3), la relación  $\omega = \omega(\mathbf{q}, j)$  nos permite construir las curvas de dispersión a lo largo de las direcciones de alta simetría. El procedimiento es el siguiente: construimos la matriz dinámica incluyendo las interacciones centrales de vecinos cercanos, interacciones angulares y de dipolos no locales tal y como se describió en el capítulo 4 de esta tesis. Una vez obtenida la matriz dinámica, la diagonalizamos para encontrar sus eigenvalores. Este procedimiento se repite para los 770 puntos del sector irreducible de la primera zona de Brillouin que se obtienen por medio de métodos estándar como los descritos, por ejemplo en Chadi y Cohen<sup>1</sup> y que, en nuestro caso, son generados por medio de un programa escrito en FORTRAN. A partir de estos eigenvalores se obtienen las frecuencias de los modos de oscilación del cristal.

En las figuras (6.3)–(6.4), se presentan las curvas de dispersión obtenidas usando el modelo de cuatro parámetros de Wanser para los elementos con estructura de diamante (silicio,  $\alpha$ -Sn, diamante y germanio). En general, es muy bueno el ajuste logrado con el modelo descrito previamente, en particular en las ramas acústicas de las curvas de dispersión. Esto es muy importante ya que, como se mostrará

al final de este capítulo, los principales canales de decaimiento del fonón óptico son combinaciones de fonones pertenecientes a las ramas  $LA$  y  $TA$ , por lo que un ajuste adecuado de estas ramas permite calcular con muy buena aproximación otras propiedades vibracionales como el ancho de línea, calor específico y el corrimiento en frecuencia.

Por lo que toca a las ramas ópticas, con este modelo se logra describir adecuadamente el comportamiento general de las curvas de dispersión a frecuencias altas. Como se ha señalado anteriormente<sup>2,3</sup>, si no se incluyen las interacciones dipolares, el notable abatimiento de las ramas transversal acústicas cerca de la frontera de zona (punto X del sector irreducible de la  $BZ_1$ ) es imposible de reproducir. Otro rasgo significativo de estas curvas es la degeneración de las ramas ópticas a lo largo de las direcciones  $[100]$  y  $[111]$ , que es bien reproducida con este modelo de cuatro parámetros. Cabe resaltar que, a diferencia de lo que ocurre tanto en la cadena lineal diatómica presentada anteriormente como en los semiconductores tipo  $AB$ , en el centro de zona no hay separación entre las ramas ópticas longitudinales y transversales y esto se debe a la presencia de un solo tipo de átomo en esta red cristalina.

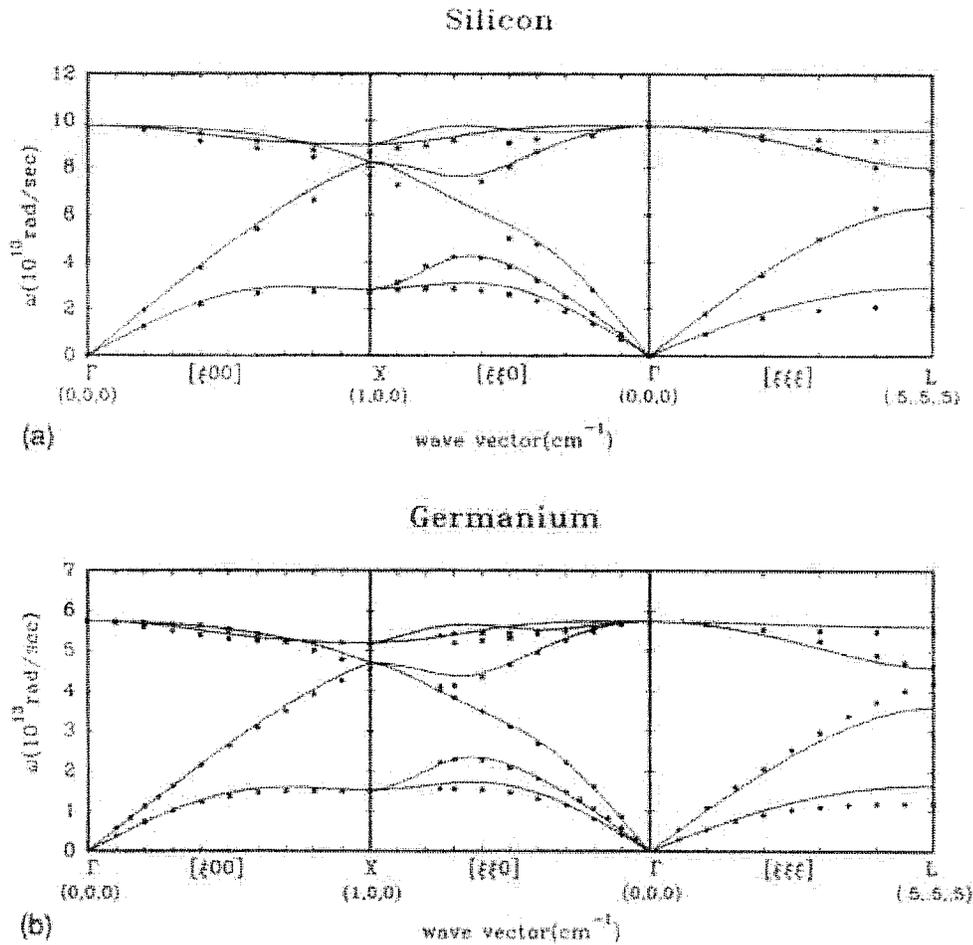


Figura 6.3: *Curvas de dispersión de Si y Ge (la línea continua se obtuvo aplicando el modelo descrito en el texto; los datos experimentales (cuadrados) fueron tomados del trabajo de Nilsson et al<sup>A</sup> )*

## 6.4 Calor específico en función de la temperatura

Otra importante aplicación del modelo de interacciones que presentamos en el capítulo 4 es el cálculo del calor específico como función de la temperatura. En particular, realizaremos este cálculo en el silicio y el germanio aplicando la metodología usual del modelo de Debye<sup>18</sup> como se describe en los siguientes párrafos.

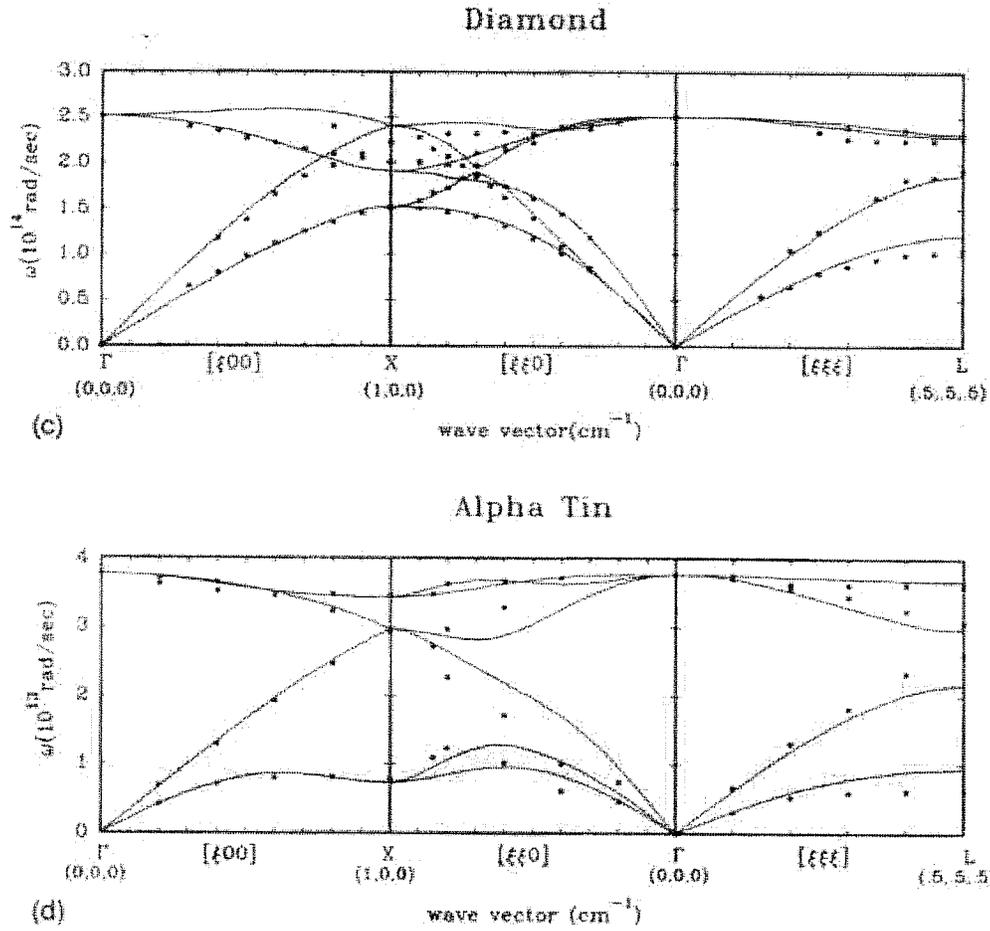


Figura 6.4: *Curvas de dispersión de Sn y C (los datos experimentales fueron tomados del trabajo de Nilsson et al<sup>A</sup> )*

Considerando al sólido como un arreglo periódico de masas puntuales, las frecuencias de los modos de oscilación están relacionadas con la velocidad de las ondas sonoras en el sólido de acuerdo con

$$\epsilon = h\nu = \frac{h v_s}{\lambda} = \frac{h v_s n}{2L}$$

siendo  $n$  el número de átomos en la red y  $L$  la longitud de la misma. Por otro lado, los fonones satisfacen la estadística de Bose-Einstein, por lo que  $g(\epsilon)$ , el número de estados con energías en el intervalo  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  puede obtenerse de

$$g(\epsilon)d\epsilon = C\epsilon^{1/2}d\epsilon$$

donde  $C$  es una constante de normalización. De este modo, el número de partículas con energías en el intervalo  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  está dado por

$$n(\epsilon)d\epsilon = f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon$$

siendo  $f(\epsilon)$  la función de distribución de Bose-Einstein

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

$$E = 3 \int_0^{\epsilon_{max}} \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon$$

esta integral puede expresarse en términos de las frecuencias de los modos vibratoriales por medio del número de modo

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3}\nu^2 d\nu$$

donde  $v$  es la velocidad de las ondas sonoras y  $V$  el volumen del sólido. Además, en el modelo de Debye se supone que el número de modos por mol es igual a  $3N_0$ , esto es, el número de grados de libertad traslacionales de los  $N_0$  átomos en el cristal. De este modo, los modos permitidos de oscilación son tales que la frecuencia varía desde cero hasta algún límite superior  $\nu_{max}$  que satisface la condición

$$\int_0^{\nu_{max}} N(\nu)d\nu = 3N_0$$

así que

$$\nu_{max} = v \left[ \frac{9N_0}{4\pi V} \right]^{1/3}$$

Considerando a cada modo como un oscilador unidimensional independiente con una energía promedio  $\epsilon$  que obedece la estadística de Bose-Einstein, se cumple

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

De esta manera, debemos sumar sobre todas las partículas para obtener la energía total del sólido, o sea

$$E = \int \epsilon(\nu)N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Haciendo el cambio de variable  $x = h\nu/kT$ , se puede escribir la integral anterior en una forma más compacta

$$E = \frac{4\pi V}{v^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 h \int_0^{x_{max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

siendo  $x_{max} = h\nu_{max}/kT$ , adimensional como  $x$ . Más aún, dado que  $4\pi V/v^3 = 9N_0/\nu_{max}^3$ , la energía total  $E$  puede expresarse como

$$E = \frac{9RT^4}{x_{max}^3} \int_0^{x_{max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Como hemos mencionado,  $x$  es una cantidad adimensional, por lo que  $h\nu_{max}/k$  tiene unidades de temperatura y se le llama temperatura característica de Debye ( $\Theta_D$ ) del sólido en estudio. De acuerdo con esto, la energía total en términos de  $\Theta_D$  resulta

$$E = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

pero, de la Termodinámica, el calor específico a volumen constante está relacionado con la energía del sistema a través de

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

por lo que se obtiene

$$c_v = 9R \left[ 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right]$$

Finalmente, a bajas temperaturas ( $T \rightarrow 0$ ), esta expresión se reduce a

$$c_v = 9R \left[ 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]$$

A partir de las frecuencias obtenidas al diagonalizar la matriz dinámica del sistema, es posible obtener la dependencia del calor específico con la temperatura en silicio y germanio. La matriz dinámica se construye considerando las interacciones centrales de vecinos cercanos, las interacciones angulares y las dipolares no locales todas estas pertenecientes a la parte armónica del modelo de Wanser y Wallis.

En nuestro caso, se realiza el cálculo para las frecuencias correspondientes a los 770 puntos ubicados en el sector irreducible de la Primera Zona de Brillouin, tanto

las ramas acústicas como las ópticas. Con base en estas frecuencias y aplicando el modelo de Debye, se obtiene la dependencia del calor específico a volumen constante como función de la temperatura en el silicio y germanio como se muestra en la figura (6.4) en donde aparece el calor específico escalado contra la temperatura, de acuerdo al procedimiento que será discutido en el capítulo siguiente. La concordancia lograda entre las dos curvas es notable tomando en consideración que nuestro modelo posee solamente cuatro parámetros ajustables.

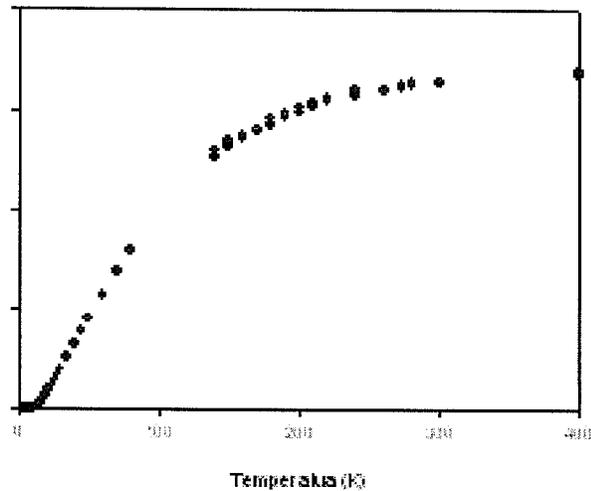


Figura 6.5: *Calor específico a volumen constante .vs. Temperatura en Si, Ge (escalado según el procedimiento descrito en el capítulo 7)*

### 6.4.1 Contribuciones acústicas al calor específico en silicio y germanio

Sin embargo, se sabe que los fonones ópticos son lentos y no contribuyen al transporte de energía calorífica, razón por la cual los rápidos fonones acústicos deben tener una contribución dominante en el cálculo del calor específico. De hecho, esto se confirma al calcular la contribución de las ramas acústicas, como se presenta en la figura (6.5), donde se comparan los dos cálculos mencionados. En realidad las ramas acústicas aportan alrededor del 95% del calor específico a una temperatura dada. Los resultados en germanio son enteramente similares, razón por la cual no se presentan en este trabajo.

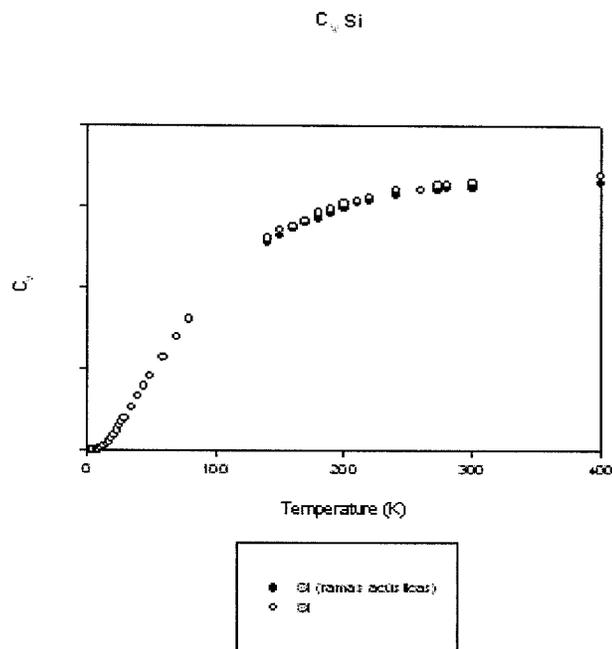


Figura 6.6: Contribución de las ramas acústicas al calor específico en Si

Este fenómeno también se presenta en los semiconductores  $AB$  como lo muestra el trabajo de Debernardi et al. En ese trabajo, se demuestra que las combinaciones acústicas en el decaimiento del fonón óptico de centro de zona son las más relevantes en el cálculo del ancho de línea y del calor específico <sup>19</sup>. Abundaremos un poco más en el capítulo 7 acerca de este fenómeno y su trascendencia en cuanto al proceso de escalamiento de acuerdo al formalismo de Tolpygo.

## 6.5 Ancho de línea del fonón Raman en función de la temperatura

Otra aplicación interesante del modelo lo constituye el cálculo del ancho de línea del fonón Raman<sup>1</sup>, para lo cual se requiere evaluar de manera numérica los coeficientes anarmónicos cúbicos en los 770 puntos localizados en la Primera Zona de Brillouin. Como estos puntos no son en general puntos localizados en direcciones de alta simetría, los coeficientes anarmónicos asociados tampoco pertenecen a esas direcciones de simetría. Por esta razón, el ancho de línea debe calcularse numéricamente aplicando la ecuación (3.36),

$$\Gamma_{\mathbf{q}j} = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}_1 j_1} \sum_{\mathbf{q}_2 j_2} |V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}_1 j_1|\mathbf{q}_2 j_2)|^2 \left[ (n_1 + n_2 + 1) [\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2)] \right]$$

---

<sup>1</sup>En lo sucesivo, cuando se mencione simplemente *ancho de línea*, nos referiremos al ancho de línea del fonón óptico de centro de zona (fonón Raman).

$$+(n_1 - n_2)[\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2)] \quad (6.1)$$

siendo

$$\begin{aligned} V(\mathbf{q}j|\mathbf{q}'j'|\mathbf{q}''j'') &= \frac{N}{12} \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{3/2} (\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''})^{-1/2} \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \\ &\sum_{l\kappa l'\kappa'} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa|l'\kappa') [e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}j)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)} - e_{\alpha}(\kappa'|\mathbf{q}j)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l')}] \\ &[e_{\beta}(\kappa|\mathbf{q}'j')e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}(l)} - e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}'j')e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}(l')}] \\ &[e_{\gamma}(\kappa|\mathbf{q}''j'')e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(l)} - e_{\gamma}(\kappa'|\mathbf{q}''j'')e^{i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}(l')}] \end{aligned} \quad (6.2)$$

A grandes rasgos, el cálculo mencionado consiste en lo siguiente: partiendo de las eigenfrecuencias obtenidas diagonalizando la matriz dinámica de nuestro modelo fenomenológico así como de los eigenvectores de esta matriz, se calculan numéricamente los coeficientes anarmónicos cúbicos que aparecen en la ecuación anterior. Como puede notarse, la dependencia en la temperatura se encuentra en los factores de población  $n_i$  en (3.36); variando la temperatura, contrastamos los resultados experimentales con aquellos logrados mediante el modelo teórico para cada elemento con estructura de diamante.

### 6.5.1 Ancho de línea del fonón Raman en silicio

En la figura (6.6) presentamos estos resultados y los comparamos con los datos experimentales. Es importante notar que el valor del ancho obtenido mediante los modelos

de cuatro y diez parámetros es muy parecido. Analizando dicha gráfica, se observa una buena coincidencia en el rango de temperaturas 0–600 K. A temperaturas superiores a 600 K, el ancho de línea experimental crece mas rápidamente de tal modo que el modelo de Wanser no describe adecuadamente este comportamiento. Los valores teórico y experimental del ancho a 10 K son  $1.24 \text{ cm}^{-1}$  y  $1.16 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. A temperaturas en el intervalo 0–500 K, el modelo teórico predice una dependencia lineal del ancho con respecto a la temperatura, sin embargo a temperaturas superiores es notorio que se deben incluir términos proporcionales a  $T^2$  para poder reproducir el comportamiento experimental observado.

### 6.5.2 Ancho de línea del fonón Raman en germanio

En la figura (6.7) presentamos los puntos teóricos obtenidos aplicando el modelo de Wanser con cuatro parámetros ajustables y comparamos con los datos experimentales; el comportamiento del modelo es idéntico al caso del silicio en el rango 0–500 K, separándose de los puntos experimentales a temperaturas superiores a 500 K. En este caso, los valores teórico y experimental del ancho de línea a 10 K son  $0.53 \text{ cm}^{-1}$  y  $0.75 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. De nuevo, el modelo teórico predice un crecimiento lineal en el ancho contrastando con los valores experimentales en donde se deben considerar al menos términos de orden  $T^2$  para reproducir estos datos experimentales.

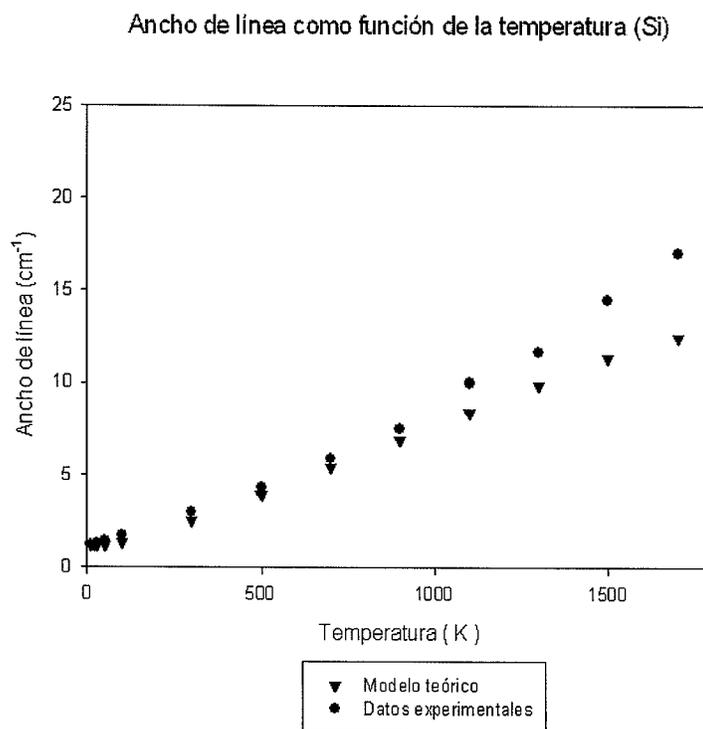


Figura 6.7: Comparación entre los resultados teóricos obtenidos con el modelo de cuatro parámetros ajustables (triángulos) y los datos experimentales (círculos) del ancho de línea (silicio)

### 6.5.3 Ancho de línea del fonón Raman en diamante

Del mismo modo, se muestran en la figura (6.7) los resultados experimentales contra los teóricos para el diamante. Resulta notable que, en el rango de temperaturas 0 K-300 K, el ancho teórico es aproximadamente la mitad del valor experimental. Pasando este intervalo, los datos experimentales crecen más rápido que los teóricos, cuyo comportamiento es aproximadamente lineal con respecto a la temperatura, algo que ya se había señalado con anterioridad<sup>7</sup>. Dado que la descripción de las curvas

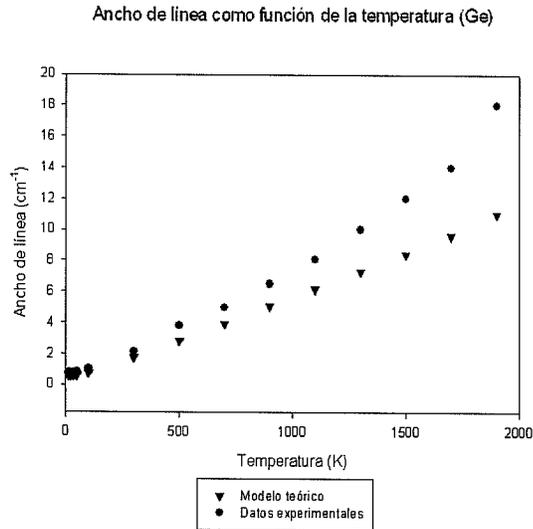


Figura 6.8: Comparación entre los resultados teóricos obtenidos con el modelo de cuatro parámetros ajustables (triángulos) y los datos experimentales (círculos) del ancho de línea (germanio)

de dispersión de fonones obtenida con el modelo fenomenológico no es adecuada, los resultados correspondientes al ancho de línea dejan mucho que desear en este caso.

#### 6.5.4 Ancho de línea del fonón Raman en $\alpha$ -estaño

Como se mostró en la sección (5.3), las contribuciones anarmónicas al modelo teórico empleado para hacer los cálculos numéricos presentados en este capítulo poseen un solo parámetro ajustable, a saber,  $\phi'''(r_1)$  el cual se puede expresar en función de las constantes elásticas de segundo y tercer orden del elemento en cuestión:

$$\phi'''(r_1) = \left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)[C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123} + 3C_{11} + 6C_{12}]$$

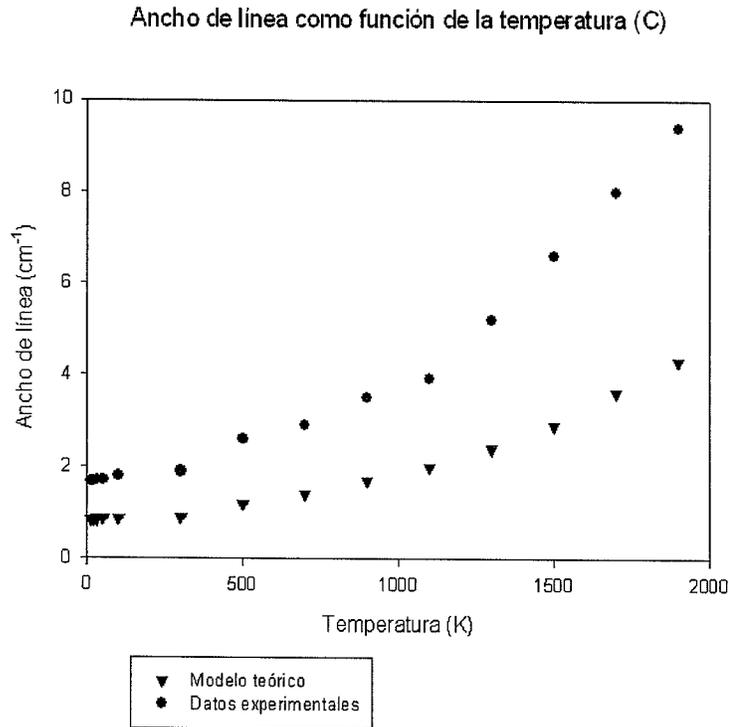


Figura 6.9: Comparación entre los resultados teóricos obtenidos con el modelo de cuatro parámetros ajustables (triángulos) y los datos experimentales (círculos) del ancho de línea (diamante)

Estas constantes son bien conocidas para silicio, germanio y diamante. Para el alfa estaño (también conocido como estaño gris), sin embargo, se desconocen los valores experimentales de las constantes elásticas de tercer orden  $C_{111}$ ,  $C_{112}$  y  $C_{123}$ . De acuerdo con un estudio experimental realizado en una fase del estaño conocida como  $\beta$ -estaño<sup>13</sup> (estaño blanco), las constantes de tercer orden tienen los siguientes valores (en unidades de  $10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>):  $C_{111} = (-4.10 \pm 0.15)$ ,  $C_{112} = (-5.83 \pm 0.12)$  y

$C_{123} = (+1.28 \pm 0.27)$ . Se puede hacer un cálculo aproximado para  $\phi'''(r_1)$  empleando las constantes elásticas del  $\beta$ -Sn para tener una idea del orden de magnitud de  $\phi'''(r_1)$  en  $\alpha$ -Sn. Utilizando la información de la tabla (4.1) se presenta la información necesaria tanto para calcular este parámetro como para emplearlo en el cálculo del ancho de línea en el  $\alpha$ -Sn. En este caso, los valores teórico y experimental del ancho de línea a 10 K son  $0.72 \text{ cm}^{-1}$  y  $1.1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En la figura (6.8) se presentan los resultados obtenidos. De acuerdo con estos resultados, podemos suponer que, en caso de contar con las constantes apropiadas, la concordancia entre los valores teórico y experimental mejorará notablemente.

## 6.6 Comparación con otros modelos teóricos

Anteriormente diversos autores, Cowley y Klemens entre otros, hicieron un estudio del ancho de línea como función de la temperatura. A continuación, haremos una breve revisión de estos y otros cálculos y su relación con el presente trabajo.

### 6.6.1 Modelo de Klemens

Klemens<sup>8</sup> realiza un estudio de la anarmonicidad en silicio considerando un modelo de interacciones centrales. En su trabajo, Klemens supone de entrada que el fonón Raman decae en dos fonones longitudinal acústicos. Con estos elementos, Klemens obtiene un ancho de línea de  $0.048 \text{ cm}^{-1}$ , siendo el valor experimental igual a 1.24

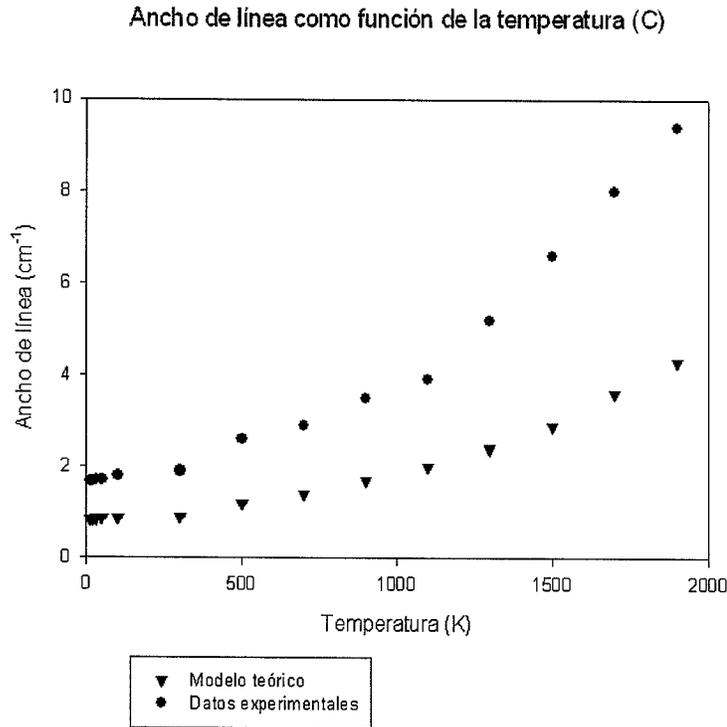


Figura 6.10: Comparación entre los resultados teóricos obtenidos con el modelo de cuatro parámetros ajustables (triángulos) y los datos experimentales (círculos) del ancho de línea (estaño)

$cm^{-1}$ . Para el germanio, el ancho teórico es de  $0.029 cm^{-1}$  y el valor experimental es de  $0.75 cm^{-1}$ . Todos los anchos anteriores son calculados a  $T = 10K$ .

Los resultados numéricos obtenidos muestran que este modelo da un ancho treinta veces menor en el caso del silicio y casi veinticinco veces menor para el germanio. Como hemos mostrado en el capítulo 3 de esta tesis, los  $CA$  son nulos a lo largo de la dirección  $[100]$  para el decaimiento en dos fonones  $LA-LA$ . Sin embargo, en el trabajo de Klemens se supone que este es el canal de decaimiento fundamental en

esta dirección de simetría. De acuerdo a los resultados obtenidos, es evidente que el cálculo de Klemens es incorrecto y absolutamente cuestionable<sup>11</sup>.

### 6.6.2 Modelo de Cowley

Enfocando el problema de una manera más realista, Cowley<sup>9</sup> calcula el ancho de línea del silicio. El modelo de Cowley consiste de dos partes: la parte armónica del modelo incluye un shell model con parámetros determinados mediante el ajuste de las curvas de dispersión de fonones. Para la parte anarmónica, se considera un término anarmónico cúbico de primeros vecinos con dos parámetros a determinar por medio del ajuste de datos experimentales de la expansión térmica del silicio.

Sorprendentemente, los resultados del ancho de línea obtenidos por Cowley son mayores que los obtenidos tanto por Klemens (cuyo modelo teórico es más simplista) como los valores experimentales. Los anchos teóricos obtenidos por Cowley son, en  $cm^{-1}$  y a  $T = 10K$ , iguales a 11.34 (silicio) y 5.34 (germanio). Contrastando con los datos experimentales, el ancho teórico de Cowley es alrededor de diez veces mayor (silicio) y casi ocho veces mayor en el caso del germanio. De acuerdo con Menéndez y Cardona<sup>7</sup>, las fallas del modelo de Cowley se deben al pobre acuerdo entre las curvas de dispersión y el modelo de capas empleado así como los datos experimentales poco precisos de la expansión térmica disponibles en el tiempo del trabajo de Cowley.

### 6.6.3 Cálculo *ab-initio* de Debernardi

Se logra una mayor precisión en el ajuste de las curvas de dispersión por medio de modelos *ab-initio* como el de las funcionales de densidad (*density functional formalism*) como se muestra en los trabajos de Debernardi et al<sup>7</sup>; sin embargo y a pesar de la mayor precisión alcanzada, cuando se calcula el ancho de línea con este formalismo, persiste el problema de la predicción lineal teórica en la dependencia de este ancho con la temperatura<sup>7</sup> en comparación con un comportamiento proporcional a  $T^2$  en los datos experimentales.

De acuerdo con la comparación realizada, la mejor concordancia entre valor experimental y resultado teórico del ancho de línea en el caso de los modelos con parámetros ajustables está dada por el modelo de Wanser. Esta concordancia se presenta como un criterio para discriminar entre los distintos modelos fenomenológicos propuestos para describir las propiedades anarmónicas de los sólidos con estructura de diamante. Un criterio adicional es la calidad del ajuste de las curvas de dispersión de fonones que, como hemos mostrado en la sección (3.3), para el modelo de Wanser es especialmente bueno en las ramas acústicas y adecuado en las ramas ópticas.

## 6.7 Canales de decaimiento más importantes en el cálculo del ancho de línea del fonón Raman

Debido a la naturaleza numérica del cálculo previo, se requiere un esfuerzo computacional importante para obtener resultados que se encuentren dentro de un cierto margen de precisión. Por otro lado, pese a ser canales de decaimiento válidos, no todos ellos deben contribuir igualmente al ancho o al corrimiento en frecuencia puesto que algunos de estos canales son más probables que otros. Es por esto que, para realizar este cálculo de manera más eficiente, en esta sección vamos a identificar los canales de decaimiento del fonón óptico de centro de zona más relevantes para los elementos con estructura de diamante y estableceremos los pesos relativos de cada uno de estos canales de decaimiento.

La matriz dinámica que se obtuvo anteriormente debe diagonalizarse para obtener sus frecuencias y vectores propios sobre un conjunto de 770 puntos que pertenecen a un sector igual al  $\frac{1}{48}$  de la primera zona de Brillouin. Una vez hecho lo anterior, se deben seleccionar los puntos que satisfacen

$$\omega_{j_1} + \omega_{j_2} = \omega_{RA}[1 \pm 0.01] \quad (6.3)$$

siendo  $j_1 = 1, \dots, 6$ ;  $j_2 = 1, \dots, 6$ . Las ramas están numeradas en orden creciente: (1,2,3) corresponden a las ramas acústicas mientras que (4,5,6) identifican a las ramas ópticas. Consideramos que el fonón Raman decae en 2 fonones diferentes ya

$j_1$	$j_2$	Si	Ge	C	$\alpha$ -Sn
1	1			40.5	
1	2			19.8	
1	3	47.1	28	10.8	
1	4	2.9			66.7
2	2			14.4	
2	3	42.3	59	7.2	
2	4				12.5
3	3	7.7	13	7.2	19.8

Tabla 6.1: *Distribución de canales de decaimiento por rama para el silicio, germanio, diamante y  $\alpha$ -estaño*

que estamos interesados en estudiar los procesos de 3 fonones. Los puntos  $q$  que cumplen con la condición anterior serán los canales de decaimiento más relevantes del fonón óptico de centro de zona (Tabla (6.1)).

En el caso del silicio, de los 770 puntos dentro del sector elegido de la primera zona de Brillouin, se encuentra que 98 puntos satisfacen la ec. (6.1). Estos se muestran en la figura (6.9), donde se indica por medio de colores la distribución por ramas para cada pareja de fonones formados. Los canales marcados en rojo son los que contribuyen en mayor medida al ancho de línea y al calor específico en los elementos con estructura de diamante.

En la tabla (6.3) se presenta la distribución de los canales de decaimiento para cada combinación posible de fonones. Como puede notarse, la combinación  $LA - TA$  es

	$2\Gamma$ (T, $\text{cm}^{-1}$ )	$2\Gamma$ (E, $\text{cm}^{-1}$ )	LA + LA	LA + TA	TA + TA	LO + TO
C	0.84	1.2	15	35	48	2
Si	1.16	1.45	5.4	94.2	0.04	0
Ge	0.53	0.75	4	95.7	0.03	0
$\alpha$ -Sn	0.72	1.1	0	0	19.8	12.5

Tabla 6.2: Contribuciones al ancho de línea por canales de decaimiento para el silicio, germanio, diamante y alfa estaño (modelo de Wanser-Wallis)

	$2\Gamma$ (T, $\text{cm}^{-1}$ )	$2\Gamma$ (E, $\text{cm}^{-1}$ )	LA + LA	LA + TA	TA + TA
C	1.01	1.2	14.7	33.9	30.7+20.7
Si	1.48	1.45	6	94	0
Ge	0.67	0.75	4.6	95.4	0

Tabla 6.3: Contribuciones al ancho de línea por canales de decaimiento para el silicio, germanio, diamante y alfa estaño (DeBernardi)

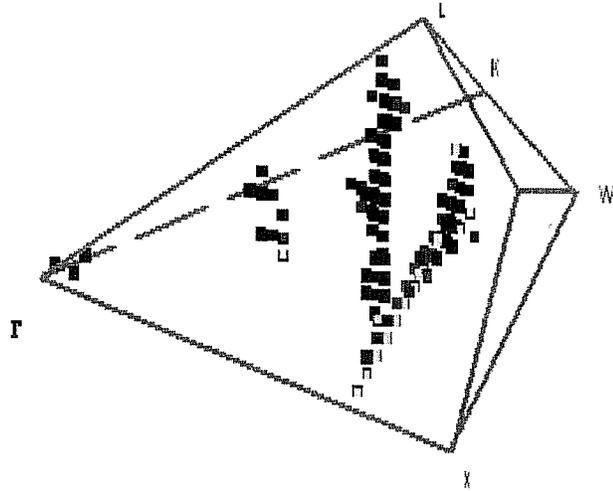


Figura 6.11: *Canales de decaimiento del silicio donde se indica con colores la distribución de canales relevantes*

la más favorecida. Aunque pequeña, hay una contribución de los pares de fonones acústico-ópticos. Más aún, no se observa la presencia del canal de decaimiento (2,2), el llamado canal de Klemens, en contraste con resultados obtenidos previamente<sup>6</sup>.

Para el germanio, se encuentra que hay 100 puntos que satisfacen (6.1) y aunque la distribución de canales de decaimiento es similar a la del silicio, se observa un corrimiento muy notable hacia el punto W de la  $BZ_1$  (Fig. 6.10), de tal manera que en el germanio predomina significativamente la combinación (2,3).

El caso del  $\alpha$ -Sn es especial porque encontramos una contribución dominante de las combinaciones óptico-acústicas a los canales de decaimiento permitidos del fonón de centro de zona. Esto puede explicarse al observar el notorio aplanamiento de las curvas de dispersión en este elemento cerca del punto X de la primera zona

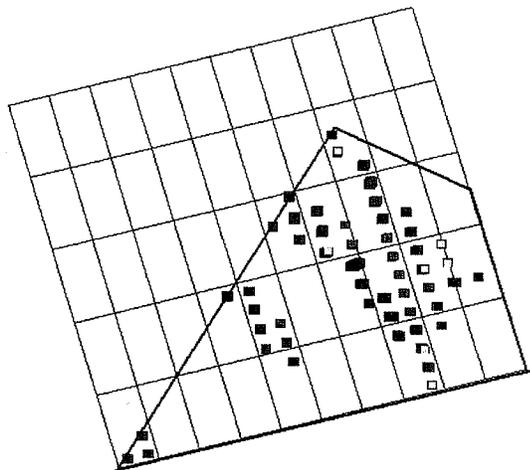


Figura 6.12: *Canales de decaimiento del silicio donde se indica con colores la distribución de canales relevantes (Traza)*

de Brillouin. El número de puntos que cumplen con la condición (6.1) es de 96 y, como puede notarse tanto en la fig. (6.4) como en la tabla (6.3), presenta un comportamiento distinto a los dos anteriores ya que no existe una concentración tan marcada en los canales de decaimiento acústicos.

En el diamante todas las posibles combinaciones de fonones acústicos están presentes, tal como se muestra en la tabla (6.3). De acuerdo con esto, el número de puntos que satisfacen (6.1) es de 111, siendo el máximo entre los elementos con la estructura de diamante. Los canales de decaimiento cubren una zona más amplia del sector irreducible de la  $BZ_1$ .

Silicio (otra vista)

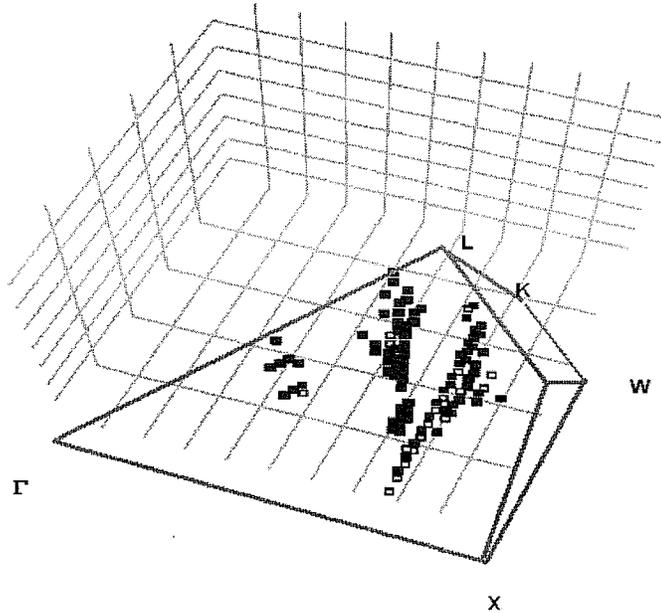


Figura 6.13: Otra vista del sector irreducible mostrando los canales de decaimiento más relevantes en Si (ramas LA+TA en color rojo)

Otro ángulo interesante para analizar los resultados obtenidos lo podemos lograr mediante el estudio de las densidades de fonones ( $DDF$ ) (fig. 6.8) correspondiente a elementos con estructura de diamante. La gran similitud en las  $DDF$  correspondientes a silicio y germanio nos permiten entender la distribución de canales de decaimiento mostradas en las figuras (6.2) y (6.3). En el  $\alpha$ -Sn, el corrimiento en los canales puede explicarse analizando la diversidad observada en la  $DDF$ . Caso especial el del diamante donde la  $DDF$  presenta una gran dispersión de frecuencias, desde las ramas acústicas a las ópticas, lo cual se traduce en un comportamiento vibracional totalmente distinto al de los otros elementos con estructura de diamante

Germanio

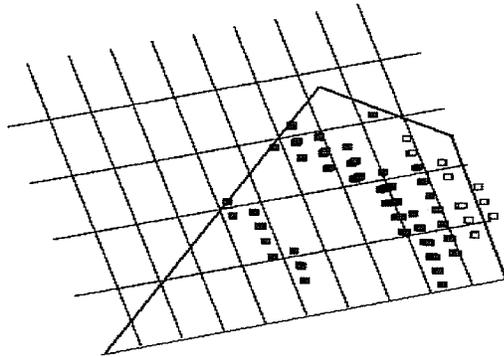


Figura 6.14: Traza en el plano de los canales de decaimiento del germanio donde se indica con colores la distribución de canales relevantes. Los canales en rojo pertenecen a las combinaciones LA+TA

$\alpha$ -Sn

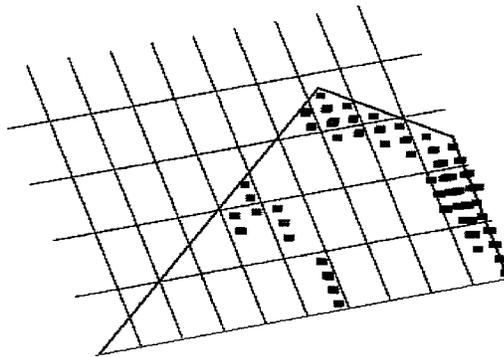


Figura 6.15: Traza en el plano de los canales de decaimiento del estaño donde se indica con colores la distribución de canales relevantes.

por lo que no se ilustra su distribución de canales de decaimiento.

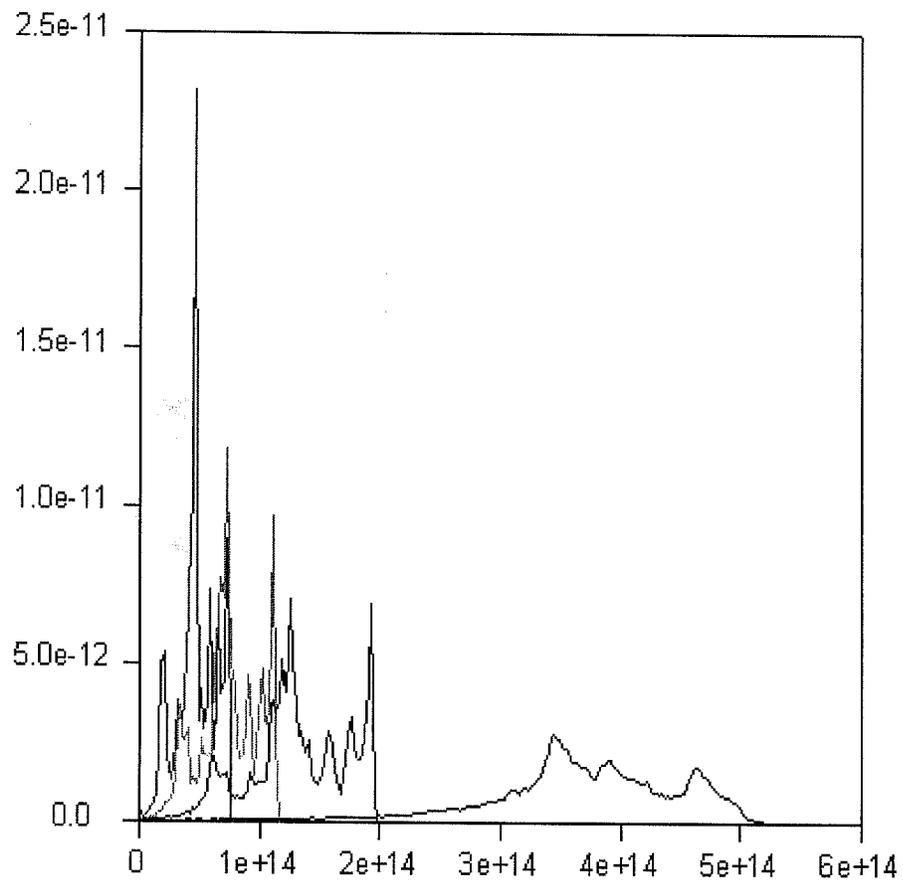


Figura 6.16: *Doble Densidad de Fonones en Si (azul), Ge (verde), C (negro) y  $\alpha$ -Sn (rojo)*

## 6.8 Ancho de línea del fonón Raman y canales de decaimiento más relevantes

Con los canales de decaimiento más relevantes que se obtuvieron en la sección anterior, calculamos el ancho de línea para el silicio, germanio y diamante. Como puede notarse en la tabla (6.4), los canales que más contribuyen al ancho de línea en el caso de silicio y germanio son las combinaciones  $LA+TA$  ; en el diamante, en cambio, encontramos una distribución más diversificada de canales. Globalmente, los canales más relevantes aportan alrededor de un 90 % del ancho de línea obtenido previamente en la sección (6.5) empleando los 770 puntos localizados en el sector irreducible de la  $BZ_1$ , por lo que es evidente que los canales de decaimiento más importantes son aquellos que satisfacen la condición (6.1). Los resultados se presentan en las Tablas (6.2) y (6.3).

## REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 6

- [1]: D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973)
- [2]: E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wallis and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B* **34**, 5358 (1986)
- [3]: E. Haro-Poniatowski, J. L. Escamilla-Reyes and K. H. Wanser, *Phys. Rev. B* **53**, 12121 (1996)
- [4]: G. Nilsson and G. Nelin *Phys. Rev. B* **6**, 3777 (1972)
- [5]: G. Nilsson and G. Nelin *Phys. Rev. B* **3**, 364 (1971)
- [6]: P. G. Klemens, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966)
- [7]: J. Menéndez and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **29**, 2051 (1984)
- [8]: R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford (1965)
- [9]: R. A. Cowley, *J. Phys. (Paris)* **26**, 659 (1965)
- [10]: E. Haro, *Étude expérimentale et teoriqué de l'anharmonicité dans le silicium*, Tesis de Doctorado de Estado, Université Pierre et Marie Curie (1986)
- [11]: E. S. Zoubolis and M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* **43**, 12490 (1991)
- [12]: A. Debernardi, *Phys. Rev. B* **57**, 12847 (1998)
- [13]: K. D. Swartz, W. B. Chua and C. Elbaum, *Phys. Rev. B* **6**, 426 (1972)

- [14]: F.J. Manjón, M.A. Hernández-Fenollosa, B. Marí, S.F. Li, C.D. Poweleit, A. Bell, J. Menéndez and M. Cardona *Eur. J. Phys.* **40**, 453 (2004)
- [15]: E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov, *Nature* **428**, 542 (2004)
- [16]: A. Debernardi and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **54**, 11305 (1996)
- [17]: G. Lang, K. Karch, M. Schmitt, P. Pavone, A. P. Mayer, R. K. Wehner and D. Strauch, *Phys. Rev. B* **59**, 6182 (1999)
- [18]: N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston (1976)
- [19]: P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 9, 7231 (1991)

## Capítulo 6

Anexo de figuras a color

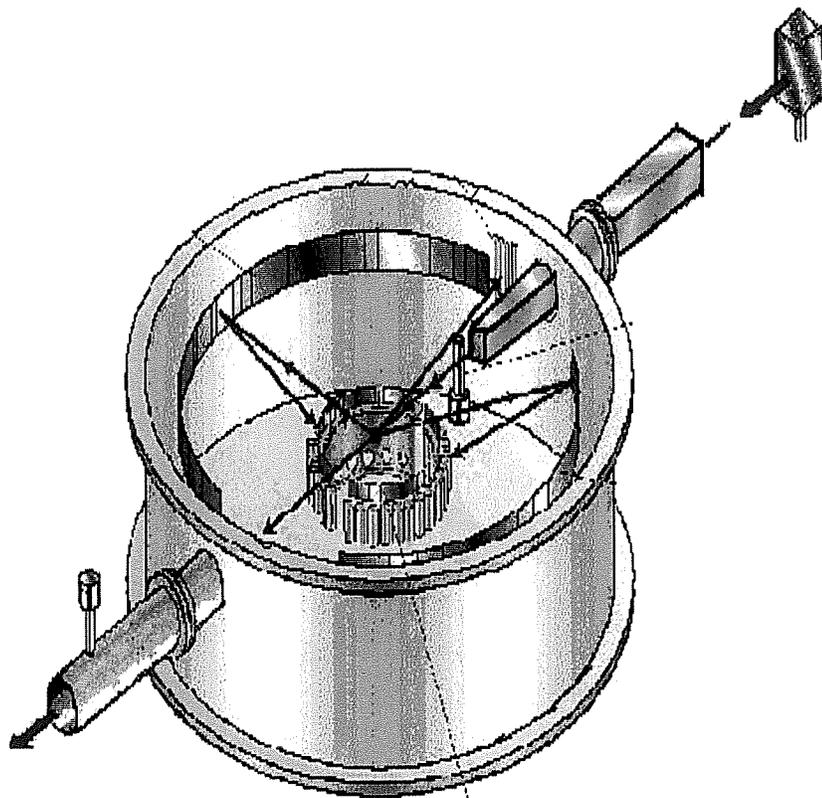


Figura 6.1: Espectrómetro utilizado al realizar experimentos de esparcimiento de neutrones

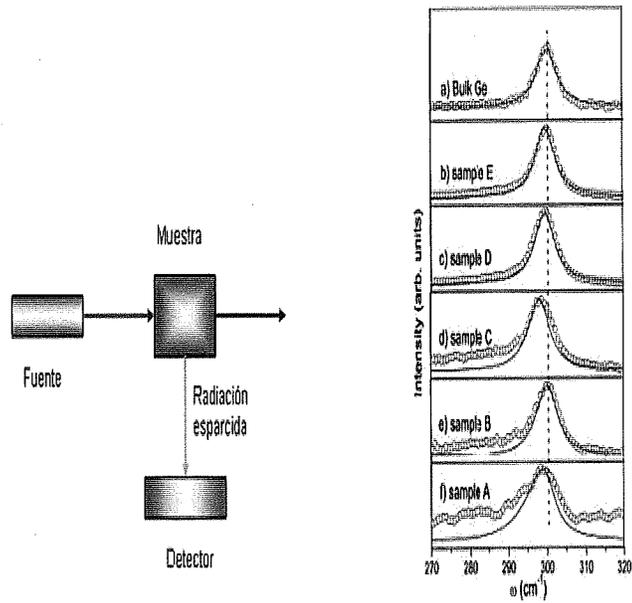


Figura 6.2: Montaje simplificado de un experimento de espectroscopia Raman

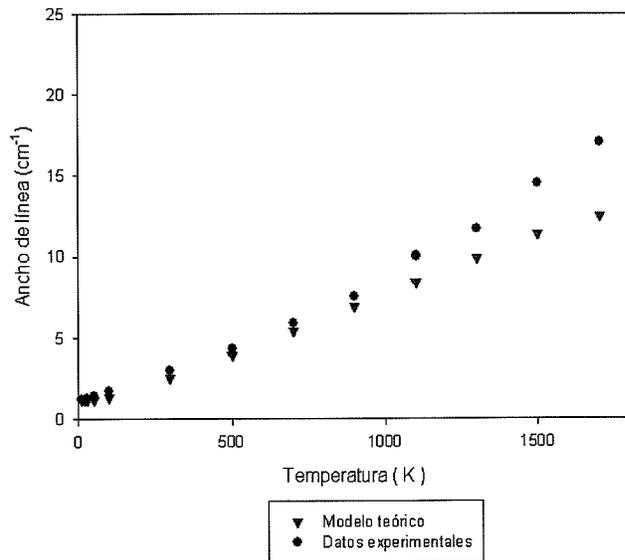


Figura 6.7: Ancho de línea en Si

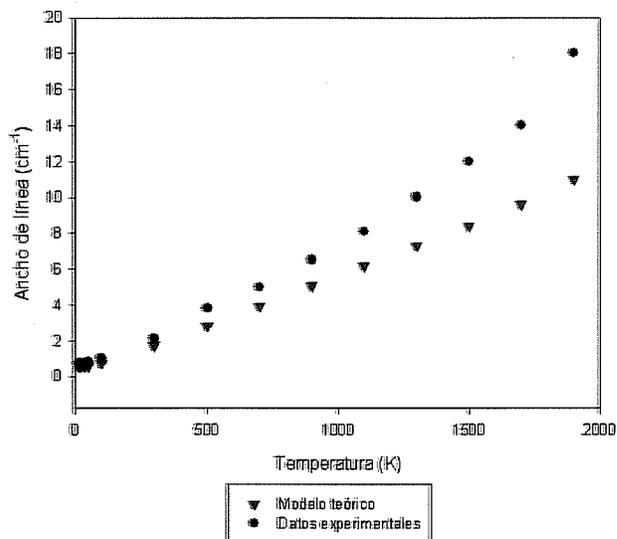


Figura 6.8: Ancho de línea en Ge

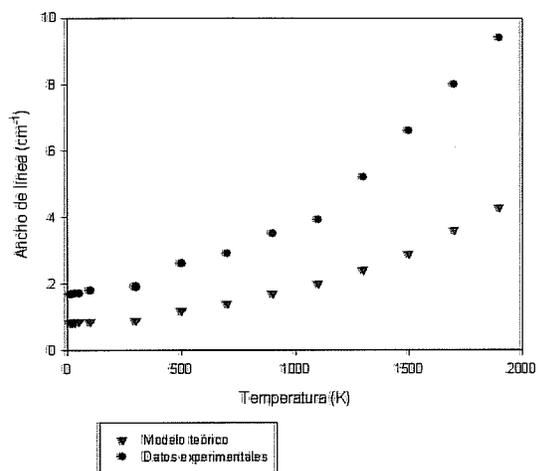


Figura 6.9: Ancho de línea en C

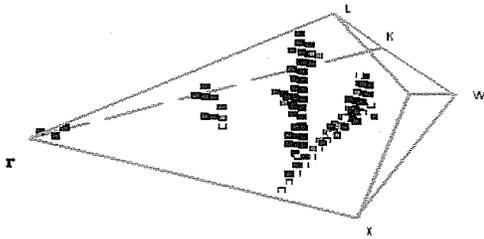


Figura 6.11: Canales de decaimiento del silicio

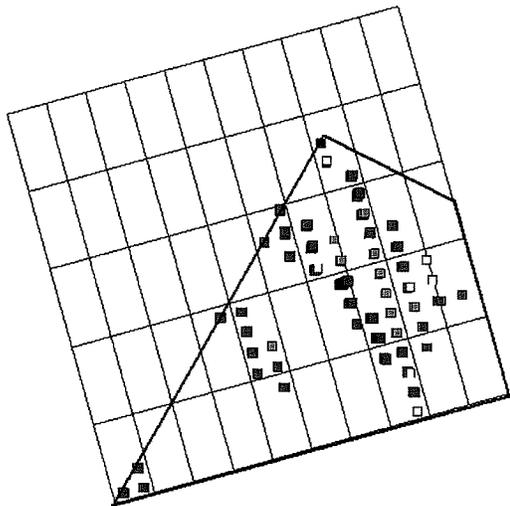


Figura 6.12: Traza de los canales de decaimiento del silicio

Silicio (otra vista)

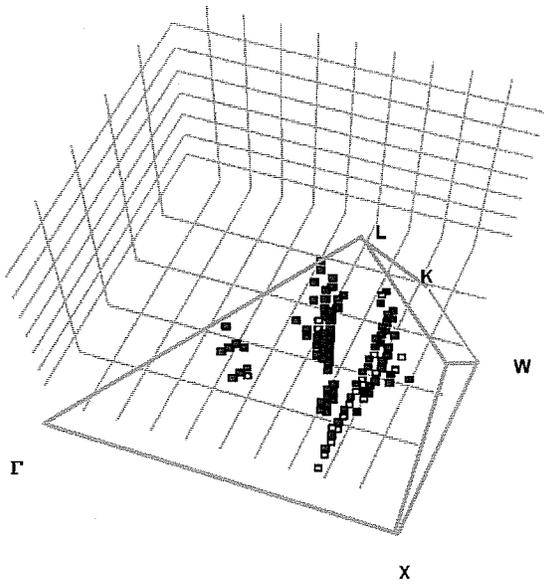


Figura 6.13: canales de decaimiento del silicio (otra vista)

Germanio

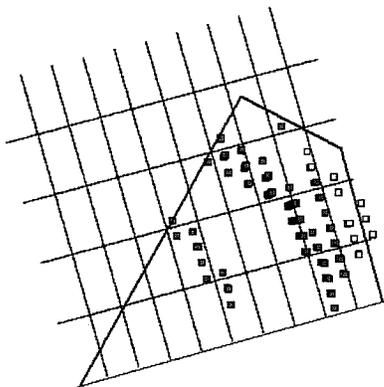


Figura 6.14: canales de decaimiento del germanio

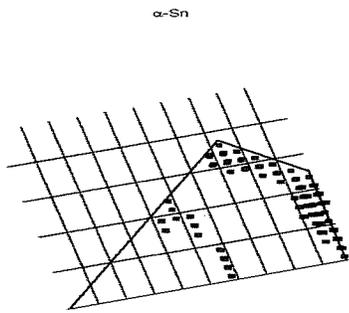


Figura 6.15: canales de decaimiento del alfa-estaño

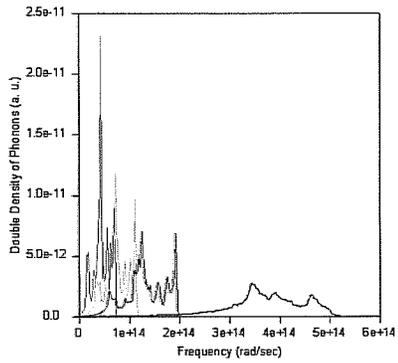


Figura 6.16 Densidad de fonones en Si, Ge, C y  $\alpha$ -Sn

## Capítulo 7

# FRECUENCIA REDUCIDA Y ESCALAMIENTO

En este capítulo, mediante el uso de una transformación lineal como función de los parámetros de la red (la transformación de Tolpygo) y el concepto de frecuencia reducida, discutiremos el escalamiento en algunas de las propiedades vibracionales de los elementos con estructura de diamante y zincblenda. Esto permitirá calcular de una manera más sim-

ple propiedades que dependen de las frecuencias vibracionales tales como curvas de dispersión, anchos de línea y el calor específico.

## 7.1 Frecuencia reducida y escalamiento: Formalismo de Tolpygo

Mediante el modelo de cuatro parámetros descrito en el capítulo anterior, construimos las curvas de dispersión a lo largo de direcciones de alta simetría para los elementos con estructura de diamante. Una inspección visual de tales curvas hace evidente la gran similitud que existe entre ellas. Esto sugiere de manera muy fuerte la posibilidad de escalarlas en base a alguna transformación lineal que sea función de los parámetros de la estructura, como son la constante de red y la masa. En un artículo relacionado con el estudio de las propiedades vibracionales en silicio y germanio, V. Tolpygo<sup>1</sup> propone una transformación lineal con tales características.

La idea fundamental en la teoría de Tolpygo consiste en introducir una frecuencia adimensional  $\Omega_{qj}$  aplicando una transformación a las frecuencias vibracionales  $\nu_{qj}$  obtenidas ya sea de manera experimental o bien mediante diversos modelos teóricos, de forma tal que las propiedades vibracionales (como las curvas de dispersión y el calor específico) se escalen para cada uno de los elementos que poseen estructura de diamante. En su artículo, Tolpygo estudia el comportamiento similar en silicio y germanio por medio de sus curvas de dispersión de fonones. Nilsson y Nelin<sup>2</sup>, por su parte, realizan un estudio más profundo analizando la dependencia del calor específico con la temperatura en ambos elementos con estructura de diamante, encontrando que la similitud en el comportamiento vibracional en estos elementos se mantiene.

En una referencia más reciente, DeBernardi<sup>4</sup> aplica un enfoque *ab-initio* para obtener las curvas de dispersión de semiconductores  $AB$ . En dicho trabajo, de manera incidental, menciona que si las matrices de constantes de fuerza empleadas para obtener las curvas de dispersión de un compuesto se emplean para calcular las correspondientes curvas de otros semiconductores del mismo tipo, no se aprecia una gran diferencia con los resultados obtenidos con las matrices propias de cada semiconductor. Sin embargo, al igual que en los casos anteriores, nada se discute acerca de los fundamentos teóricos de este escalamiento.

Considerando estos antecedentes, en esta tesis extendemos este enfoque para describir de una manera unificada las curvas de dispersión de fonones para estructuras tipo diamante y zincblenda. Esto se llevará a cabo en cuatro etapas: primero, se escalarán las curvas de dispersión para los elementos con estructura de diamante a partir de uno de ellos; segundo, las curvas de dispersión de algunos compuestos semiconductores de los grupos III-V se construirán a partir de las frecuencias vibracionales de un elemento con estructura de diamante, específicamente el germanio; tercero, se escalarán las curvas de dispersión de algunos compuestos semiconductores de los grupos III-V a partir del  $GaAs$  y se generalizará la transformación de Tolpygo para obtener el desdoblamiento característico del fonón óptico de centro de zona en los compuestos semiconductores que cristalizan en la estructura zincblenda. Por último, aplicaremos este formalismo para mostrar que también al estudiar la dependencia del calor específico con la temperatura podemos observar el escalamiento entre las diferentes curvas asociadas con esta propiedad vibracional.

## 7.2 Escalamiento entre elementos tipo diamante

Supongamos que una masa  $m$  está unida a un resorte ideal de constante  $k$  fijo en un extremo. El sistema descansa en una superficie horizontal sin fricción. Entonces, el sistema se desplaza ligeramente a partir de su posición de equilibrio. Como es bien sabido, el comportamiento dinámico del sistema está regido por la ecuación diferencial

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2x = 0$$

siendo

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

por lo que, si cambiamos la masa oscilante pero mantenemos el mismo resorte, las frecuencias angulares de las masas satisfacen la relación

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \left[ \frac{m_2}{m_1} \right]^{1/2}$$

Esta idea fué retomada en el contexto de los modos de oscilación de sólidos cristalinos como silicio y germanio, obteniéndose una cruda aproximación de las frecuencias de oscilación del germanio en base a las frecuencias del silicio. Siguiendo el mismo razonamiento, Tolpygo<sup>1</sup> propuso un escalamiento de las curvas de dispersión de silicio y germanio introduciendo una transformación para adimensionalizar las frecuencias. El método consiste en lo siguiente: las frecuencias vibracionales  $\nu_{qj}$  (donde la  $q$  indica el vector de onda y  $j$  señala si el fonón pertenece a la rama óptica o acústica)

que se obtienen con el modelo de cuatro parámetros (ver capítulo 5), se transforman de acuerdo con

$$\Omega_{qj} = 2\pi \left[ \frac{\mu a^3}{e^2} \right]^{1/2} \nu_{qj} \quad (7.1)$$

siendo

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (7.2)$$

la masa reducida,  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de los átomos presentes en la celda unitaria,  $a$  es la constante de la red y  $e$  es la carga electrónica. Por medio del análisis dimensional, se puede ver que esta transformación es la única combinación<sup>2</sup> de los parámetros  $\mu, a, e$  que adimensionalizan  $\Omega_{qj}$ .

En la figura (7-1) se presentan las curvas de dispersión escaladas de silicio, germanio, y  $\alpha$ -Sn a lo largo de direcciones de alta simetría<sup>3</sup>. Los resultados obtenidos usando la transformación muestran un buen ajuste entre las curvas correspondientes a silicio, germanio y  $\alpha$ -Sn especialmente en las direcciones [100] y [111]. Como puede observarse en esta figura, se logran muy buenos resultados en el ajuste de las ramas acústicas ( $LA, TA$ ) así como de las correspondientes ramas ópticas ( $LO, TO$ ) con excepción de la vecindad del punto  $X$  correspondiente a la dirección [100] donde las ramas longitudinal acústicas se separan ligeramente. Bajo este escalamiento, por

supuesto, permanece la degeneración de las ramas ópticas cuando  $q \rightarrow 0$ , por lo que el *gap* entre estas ramas es nulo tal y como lo es en las curvas de dispersión de cada uno de estos elementos.

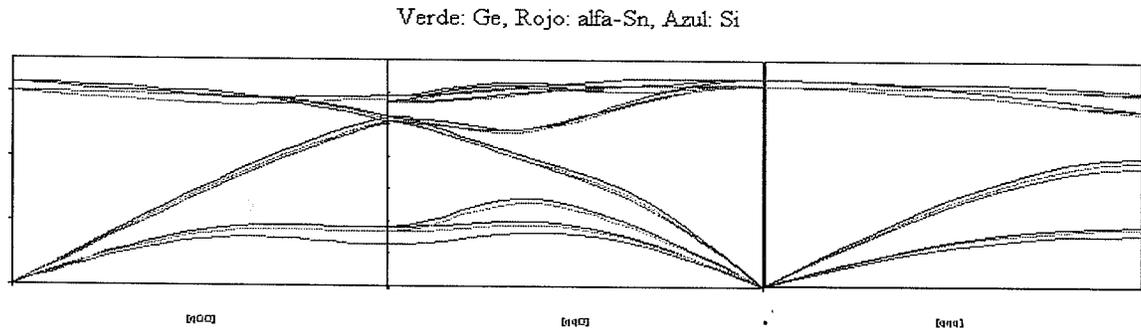


Figura 7.1: *Escalamiento en las curvas de dispersión de fonones para Si, Ge y  $\alpha$ -Sn. Se grafica frecuencia adimensional contra vector de onda*

A lo largo de la dirección [110], el comportamiento de las distintas ramas en general es similar al mencionado en la dirección anterior, si acaso existe una mayor separación entre las ramas ópticas de cada uno de los compuestos mencionados anteriormente. Finalmente, a lo largo de la dirección [111], el ajuste entre las distintas ramas de las curvas de dispersión es muy bueno con excepción de la rama transversal acústica cerca de la frontera de zona.

Como es notorio el escalamiento entre silicio y germanio es muy bueno. Esto puede explicarse debido a que, como es evidente en la figura (7-2), las densidades de fonones (*DDF*) para estos elementos son muy similares en forma, razón por la que este escalamiento funciona adecuadamente en estos elementos. Por lo que toca

al  $\alpha$ -Sn, existen diferencias evidentes entre su *DDF* y las correspondientes a silicio y germanio, pero en general la distribución de canales de decaimiento para este elemento es similar a la existente en silicio y germanio, tal y como se demostró en el capítulo anterior. Haciendo referencia al mismo capítulo, la distribución de canales de decaimiento en el diamante es muy diferente respecto a las distribuciones obtenidas en los otros elementos con estructura de diamante. Evidentemente, esto provoca que el diamante posea una *DDF* que muestra serias diferencias con respecto a silicio, germanio y  $\alpha$ -Sn, como se muestra en la figura (7-2). Consecuentemente, las curvas de dispersión de diamante no escalan adecuadamente con las de los elementos con estructura de diamante y por esta razón no se presentan en la figura (7-1).

### **7.3 Frecuencias del fonón óptico en compuestos**

#### ***AB* a partir de elementos tipo diamante**

En el capítulo previo, presentamos un modelo simple de cuatro parámetros con el fin de estudiar el ancho de línea del fonón óptico para cristales con estructura de diamante. Con este modelo obtuvimos, entre otras cosas, las frecuencias necesarias para construir las curvas de dispersión a lo largo de direcciones de alta simetría para silicio, germanio,  $\alpha$ -Sn y diamante. Los resultados obtenidos muestran una buena coincidencia entre teoría y experimento, especialmente en las fronteras de zona en [100] y [111]. A partir de estas frecuencias, podemos obtener la frecuencia del fonón

Doble Densidad de Fonones (Si y Ge, T=10 K SQSIG=.01 $\omega_{Ra}$ )

Ge  
SI

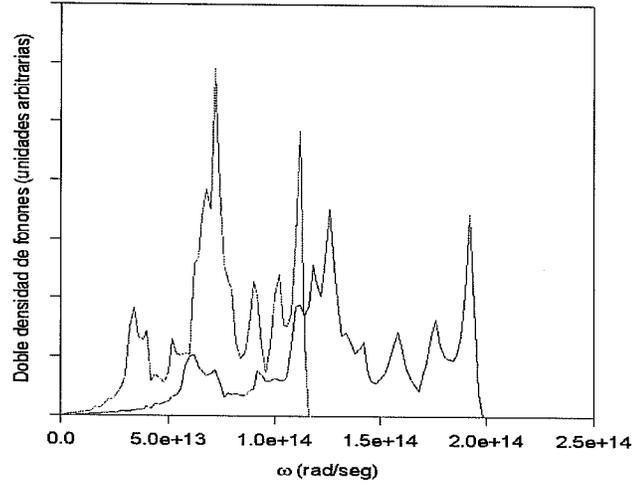


Figura 7.2: Densidad de fonones en el caso de silicio y germanio.

óptico para un compuesto del tipo  $AB$ . En primer lugar, aplicamos la transformación (7-1) a  $\nu_{0d}$  que es la frecuencia del fonón óptico en un elemento con estructura de diamante obteniendo  $\Omega_{0d}$ , la frecuencia reducida o escalada del fonón óptico. En esta transformación, aparecen la constante de red y la masa reducida del elemento tipo diamante. El segundo paso consiste en invertir la ecuación (7-1); de este modo, obtenemos

$$\nu_{0AB} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{e^2}{\mu a^3} \right]^{1/2} \Omega_{0d} \quad (7.3)$$

sustituyendo  $\Omega_{0d}$ , la frecuencia reducida del fonón óptico calculada a partir del elemento tipo diamante, se obtiene la expresión

$$\nu_{0AB} = \left[ \frac{\mu_d \alpha_d^3}{\mu_j \alpha_j^3} \right]^{1/2} \nu_{0d} \quad (7.4)$$

o sea

$$\omega_{0AB} = \left[ \frac{\mu_d \alpha_d^3}{\mu_{AB} \alpha_{AB}^3} \right]^{1/2} \omega_{0d} \quad (7.5)$$

La tabla (7-1) presenta la comparación entre los resultados teóricos y experimentales, en la cual se puede apreciar la gran concordancia obtenida usando como base la frecuencia del fonón óptico en germanio, silicio y  $\alpha$ -Sn. Es preciso mencionar que, hasta donde el autor conoce, nunca se habían obtenido las frecuencias del fonón óptico para los compuestos  $AB$  en base a las frecuencias de elementos con estructura de diamante, particularmente germanio y silicio.

Al analizar los resultados de dicha tabla, observamos que la mejor concordancia entre las frecuencias experimentales y las calculadas de manera teórica usando la ecuación (7-5) se logra con el germanio. A pesar de la notable concordancia obtenida entre los resultados experimentales y los provenientes del escalamiento debe notarse que, mientras los compuestos  $AB$  poseen dos modos diferentes en el centro de zona, la transformación (7-5) sólo nos proporciona el modo de frecuencia más alta, por lo que se debe generalizar dicha transformación con el objeto de obtener ese segundo modo presente en los compuestos semiconductores de los grupos III-V y II-VI. Esta

Compound	Group	Lattice Constant ( $\text{\AA}$ )	$\omega_{RA} (cm^{-1})$	
			Experimental	Theoretical
AlP	III-V	5.45		509.6
AlAs	III-V	5.66	403.0	410.6
AlSb	III-V	6.14	345.0	344.8
AlN	III-V	4.42		875.0
GaP	III-V	5.45	402.8	417.3
GaAs	III-V	5.65	297.3	304.9
GaSb	III-V	6.10	240.3	245.8
GaN	III-V	4.50	742.0	757.0
InP	III-V	5.87	351.0	350.1
InAs	III-V	6.06	243.3	245.3
InSb	III-V	6.48	197.0	194.3

Tabla 7.1: Frecuencias del fonón óptico de semiconductores AB en base a  $\omega_{RA}$  del germanio calculadas con el modelo descrito en el texto. Los datos experimentales provienen del Handbook of Semiconductors (Springer-Verlag (2004))

separación de los modos cuando  $q \rightarrow 0$  es característica de las interacciones de largo alcance como son las fuerzas inter-atómicas en este tipo de semiconductores.

Además de las frecuencias de los modos ópticos, es posible construir las curvas de dispersión para los compuestos semiconductores  $AB$ . Estas curvas se obtienen en base a las curvas de dispersión de silicio y germanio. El ajuste entre las frecuencias obtenidas con el modelo y los correspondientes datos experimentales es apenas adecuado además, los elementos con estructura de diamante presentan degeneración cuando  $q \rightarrow 0$ ; los compuestos  $AB$ , en cambio no presentan tal degeneración ya que las ramas ópticas se separan claramente en tal región. Una mejor concordancia se logra cuando se escalan las curvas entre los compuestos tipo  $AB$  tales como GaAs, GaP, GaSb, ZnTe, etc. puesto que todos ellos van a tener comportamientos vibracionales similares, como se mostrará en la siguiente sección.

## 7.4 Escalamiento en las curvas de dispersión de los compuestos tipo $AB$

En esta sección, escalamos las curvas de dispersión de compuestos  $AB$  aplicando directamente la transformación (7-1) a los datos experimentales. De acuerdo con los resultados obtenidos (Figura (7-3)), resulta evidente que el escalamiento funciona de manera apropiada, algo que había sido señalado marginalmente por DeBernardi<sup>4</sup>. Cabe señalar que se logran mejores resultados en el ajuste de las ramas transversal acústicas ( $TA$ ) así como las correspondientes a las ramas ópticas ( $LO$ ,  $TO$ ); sin

embargo, en la vecindad del punto  $X$  correspondiente a la dirección  $[100]$ , las ramas longitudinal acústicas se separan: la frecuencia  $LAX$  en el  $GaAs$  es menor que en el  $GaP$  ( $227\text{cm}^{-1}$  contra  $249\text{cm}^{-1}$ ). En el límite  $q \rightarrow 0$ , bajo este escalamiento se mantiene el  $gap$  entre las dos ramas ópticas, una característica esencial de los semiconductores que poseen dos átomos diferentes por cada celda unitaria.

A lo largo de la dirección  $[110]$ , el comportamiento de las distintas ramas en general es similar al mencionado en la dirección anterior, si acaso existe una mayor separación entre las ramas ópticas de cada uno de los compuestos mencionados anteriormente. Finalmente, a lo largo de la dirección  $[111]$ , el ajuste entre las distintas ramas de las curvas de dispersión es muy bueno con excepción de la rama longitudinal acústica cerca de la frontera de zona.

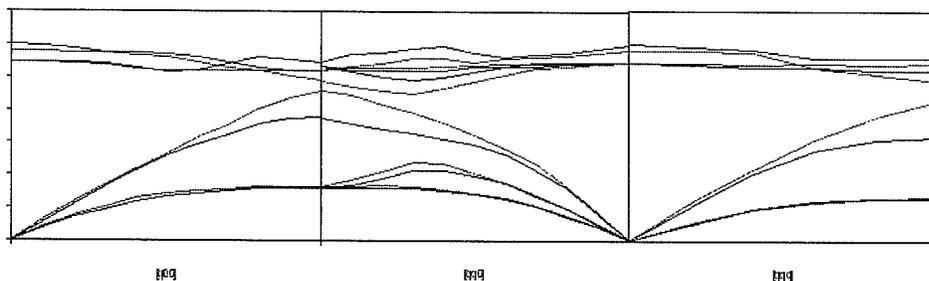


Figura 7.3: *Curvas de dispersión de semiconductores AB escaladas. En rojo se representa al GaAs en tanto que en azul al GaP. Los datos experimentales para el GaAs se tomaron del Handbook of Semiconductors (Springer-Verlag (2004))*

## 7.5 Curvas de dispersión de compuestos tipo $AB$ en base a $GaAs$

Los resultados obtenidos en la sección anterior nos sugieren fuertemente la posibilidad de construir las curvas de dispersión de fonones para compuestos semiconductores  $AB$  a partir de las correspondientes curvas de dispersión de algún otro compuesto tipo  $AB$ , como por ejemplo el  $GaAs$ . Esto cobra especial relevancia porque, en muchas ocasiones, no se tienen datos confiables acerca de las frecuencias del fonón óptico y las curvas de dispersión de compuestos novedosos, tales como los nitruros de galio y aluminio ( $GaN$  y  $AlN$  respectivamente) con estructura zincblenda o los fosfuros de boro. De este modo, a partir de un compuesto ampliamente estudiado como es el arsenuro de galio, se pueden inferir las frecuencias características de los nuevos compuestos semiconductores con estructura zincblenda mediante la aplicación de la transformación (7.5).

En la figura (7.4) se presentan los resultados alcanzados al construir las curvas de dispersión de compuestos tipo  $AB$  tomando como base las frecuencias del  $GaAs$ , en particular se muestran las curvas del arsenuro de aluminio, fosfuro de galio y fosfuro de aluminio. Como puede notarse por comparación, las curvas obtenidas a partir de  $GaAs$  presentan características muy similares a las que se observan en las curvas de dispersión experimentales de esos compuestos.

Es notable que los compuestos de los grupos III-V y II-VI presenten este comportamiento y más notable aún que este formalismo pueda emplearse con propósitos

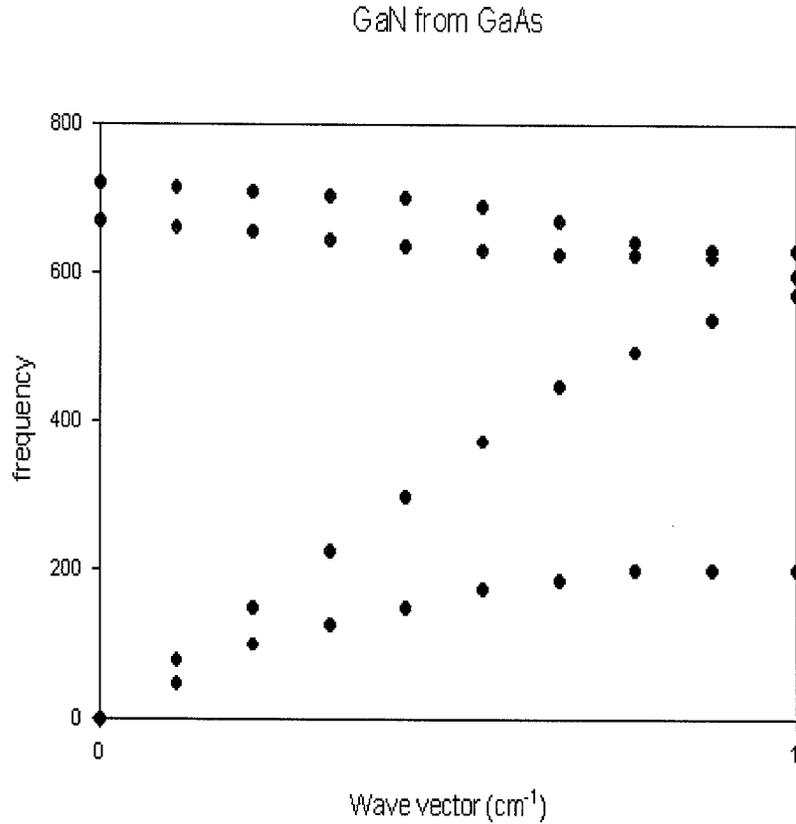


Figura 7.4: *Curvas de dispersión del GaN en base al GaAs.*

predictivos. En otras palabras, a partir de las curvas de dispersión de un compuesto  $AB$  arbitrario (tal como  $GaAs$ ) en principio sería posible obtener las correspondientes curvas de algún otro compuesto con estructura zincblenda y cuyos datos experimentales no estén disponibles.

Los nitruros formados con elementos de los grupos III-V tales como el nitruro de galio ( $GaN$ ) y el nitruro de aluminio ( $AlN$ ) han recibido mucha atención en tiempos recientes<sup>4</sup> y a ellos se ha dedicado una cantidad considerable de artículos de investigación, debido principalmente a sus aplicaciones en diversos dispositivos electrónicos, como por ejemplo LED's en el azul y dispositivos ópticos semiconductores

desde la región IR hasta la parte verde del espectro visible. Como es bien sabido, a condiciones normales,  $GaN$  y  $AlN$  cristalizan en la estructura wurtzita. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, se han observado experimentalmente<sup>5</sup> capas epitaxiales de  $GaN$  con estructura zincblenda. Las mediciones realizadas muestran dos modos  $LO$  activos en la región de centro de zona cuyas frecuencias son de  $733\text{cm}^{-1}$  y  $742\text{cm}^{-1}$ .

Por otro lado, desde el punto de vista teórico, cálculos de primeros principios basados en pseudopotenciales<sup>7</sup> resultan en dos frecuencias para los fonones  $LO$  en el centro de zona; otros cálculos que involucran un modelo de Keating con dos parámetros son capaces de obtener las curvas de dispersión de fonones para  $GaN$  y  $AlN$  con estructura zincblenda. Ahora bien, con un esfuerzo computacional sensiblemente menor y siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, obtenemos las frecuencias de los modos  $LO$  de centro de zona en  $GaN$  y  $AlN$  así como las curvas de dispersión de fonones para estos dos compuestos y las contrastamos con las obtenidas previamente<sup>4,6</sup> (tabla 7-1). El acuerdo entre ambas es de destacarse.

## **7.6 La transformación generalizada: Desdoblamiento de los modos ópticos en el centro de zona**

Como se mencionó anteriormente, al aplicar la transformación (7.1) a las frecuencias del fonón óptico en un elemento con estructura de diamante, sólo obtenemos una frecuencia para el fonón óptico de centro de zona. Sin embargo, como es bien sabido,

en un compuesto  $AB$  los dos modos ópticos en el centro de zona están presentes. De este modo, debemos generalizar la transformación (7.1) para que, a partir de las frecuencias del fonón óptico de centro de zona en un elemento con estructura de diamante podamos obtener estas dos frecuencias que aparecen en los compuestos  $AB$ . Por medio de argumentos basados en el análisis dimensional, podemos generalizar la transformación de Tolpygo para separar el modo óptico más energético presente en el elemento con estructura de diamante y obtener los dos modos ópticos en el límite cuando el vector de onda se anula. Proponemos

$$\omega_{0AB} = \left[ \left[ \frac{\mu_d a_d^3}{\mu_j a_j^3} \right]^{1/2} - \frac{\kappa}{200} \left[ \frac{\mu_d a_d^3}{e^2} \right]^{1/2} \omega_{0d} \right] \omega_{0d} \quad (7.6)$$

como la transformación apropiada para obtener los dos modos ópticos previamente citados. En la expresión anterior,  $\kappa = 1, 2$  para los modos longitudinal y transversal ópticos ; hasta donde el autor conoce, esta transformación no se había presentado anteriormente en la literatura disponible sobre este tema de investigación. Los resultados obtenidos al aplicar esta transformación se presentan en la figura (7-6). En general, la concordancia entre los datos experimentales y los teóricos es notable.

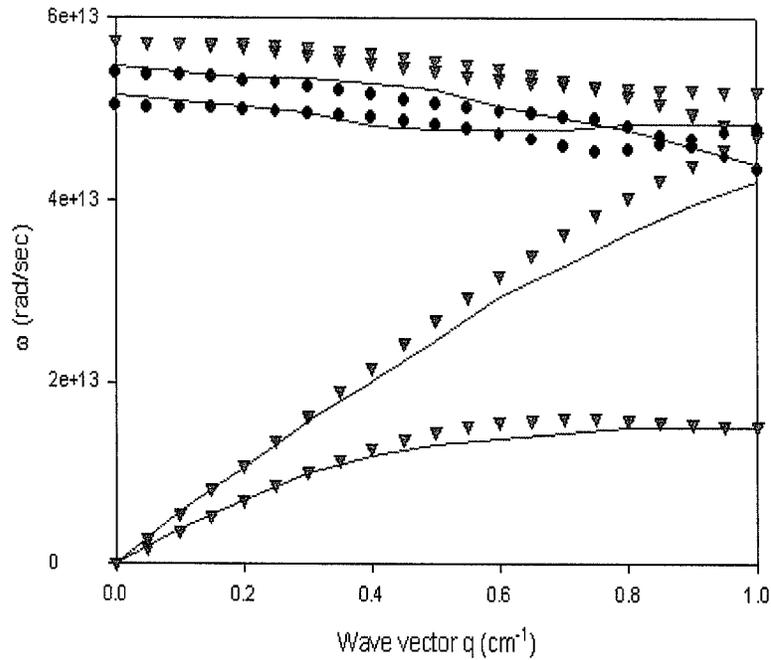


Figura 7.5: *Desdoblamiento de frecuencias del germanio y obtención de las curvas de dispersión del GaAs usando la transformación generalizada. En la figura, se presenta la dirección [100], las líneas verdes indican puntos experimentales, los triángulos rosas cálculos teóricos y los círculos azules son cálculos teóricos aplicando la transformación generalizada.*

## 7.7 Calor específico y escalamiento

Históricamente, describir el comportamiento del calor específico como función de la temperatura fué uno de los problemas fundamentales de la Física a principios del siglo pasado. De hecho, este problema mereció la atención de gente como A. Einstein<sup>11</sup>, quien con su modelo de osciladores sentó las bases para resolver el prob-

lema, cuya completa solución se presentó en los trabajos de P. Debye<sup>12</sup>. Con el advenimiento de técnicas experimentales como la espectroscopía Raman o el esparramiento de neutrones, los modos vibracionales de los semiconductores fueron determinados con gran precisión.

Las curvas de dispersión para estos semiconductores se explicaron teóricamente empleando ya sea modelos de interacciones tales como el *Adiabatic Bond Charge Model (ABCM)*, el *shell model*, el modelo de Wanser o modelos de primeros principios (*ab-initio* y técnicas de dinámica molecular. Con base en estas frecuencias y aplicando el modelo de Debye, se obtiene la dependencia del calor específico a volumen constante como función de la temperatura en silicio y germanio. Los resultados se presentan en la figura (7.6). Debe resaltarse la gran similitud lograda en este caso, lo cual es un reflejo de las grandes semejanzas tanto en curvas de dispersión como en densidades de fonones para estos dos semiconductores.

Una rápida inspección visual a esta figura nos permite notar la factibilidad de aplicar técnicas de escalamiento para describir de manera unificada esta dependencia del calor específico con la temperatura en función de variables adimensionales como la frecuencia reducida  $\Omega_{qj}$ . En la aproximación armónica, el calor específico a volumen constante puede escribirse como

$$C_v = \sum_i x_i^2 (\sinh x_i)^{-2} \quad (7.7)$$

$C_v$  escalado para Si y Ge

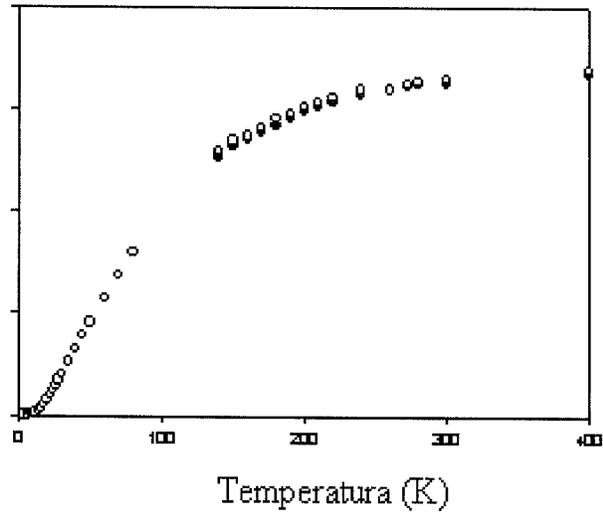


Figura 7.6: Escalamiento del calor específico como función de la temperatura en el silicio (círculos negros) y germanio. Es notable la coincidencia entre las dos curvas debido a la similitud en sus DDF's

donde

$$x_i = h\nu_i/2k_B T \quad (7.8)$$

ahora, definamos la temperatura reducida como

$$\tau = 2\pi \left( \frac{\mu a^3}{e^2} \right)^{1/2} T \quad (7.9)$$

A partir de las ecs. (7.7-7.9), el calor específico a volumen constante puede expresarse como una función de la frecuencia adimensional  $\Omega_i$  y de la temperatura reducida  $\tau$ . De hecho, se puede definir un nuevo parámetro  $\eta_i$

$$\eta_i = h\Omega_i/2k_B\tau \quad (7.10)$$

tal que el calor específico a volumen constante resulta

$$C_v = \sum_i \eta_i^2 (\sinh \eta_i)^{-2} \quad (7.11)$$

En las figuras (7-7) y (7-8) se presentan los resultados obtenidos en *GaAs*, *GaP*, *AlAs*, *AlP* e *InP*. Evidentemente, como una primera aproximación, el escalamiento en el calor específico muestra que es muy factible la descripción en términos de familias de elementos o compuestos similares, en lugar de dar esta descripción por separado. De manera análoga al escalamiento en las curvas de dispersión, el comportamiento de silicio y germanio es muy parecido, por lo que sus curvas del calor específico prácticamente no se diferencian entre si. El  $\alpha$ -Sn, en cambio, se separa ligeramente del comportamiento anterior y no se presenta en la figura para mantener la claridad.

En los semiconductores *AB*, dicho escalamiento es más preciso en la familia de los compuestos de galio (*GaAs*, *GaP*) que en los compuestos del aluminio (*AlAs*, *AlP*)

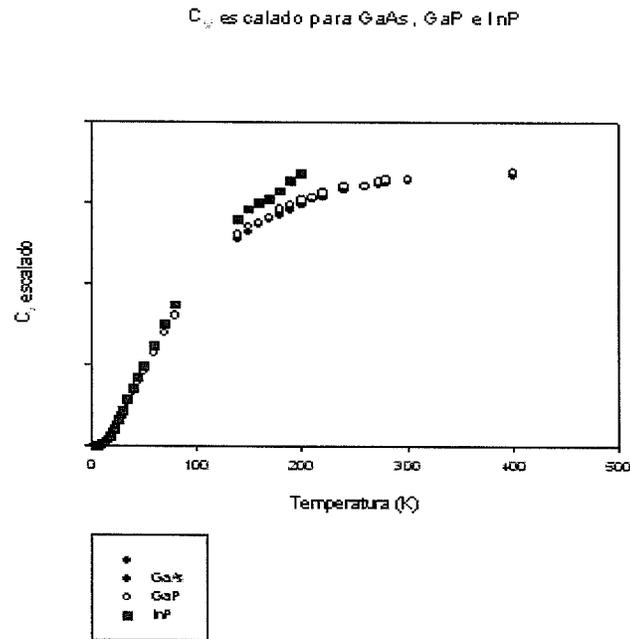


Figura 7.7: Escalamiento del calor específico como función de la temperatura en GaAs, GaP e InP. Es notable la coincidencia entre las curvas debido a la similitud en sus DDF's (Debernardi)

o los del indio (*InAs*, *InP*). En general, los resultados muestran que, en principio, introduciendo las variables adimensionales apropiadas, se podría lograr escalar otras propiedades anarmónicas tales como el ancho de línea y el corrimiento en frecuencia. Por el momento, hasta este punto se encuentra el trabajo de investigación y en el futuro cercano estudiaremos como extender este formalismo a otras propiedades anarmónicas de interés general.

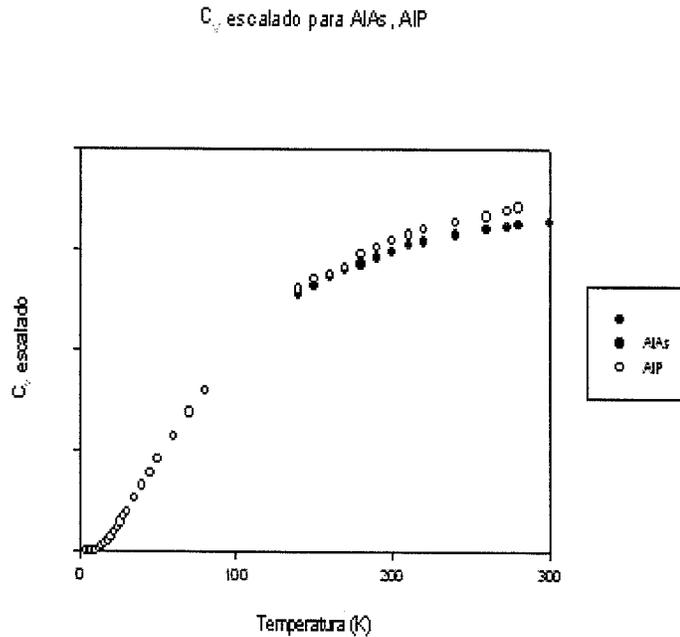


Figura 7.8: Escalamiento del calor específico como función de la temperatura en AlAs y AlP. Es notable la coincidencia entre las curvas debido a la similitud en sus DDF's (Debernardi)

## 7.8 Contribución de las ramas acústicas al cálculo del calor específico y el ancho de línea en los semiconductores AB

Por cierto, otro aspecto interesante consiste en investigar, tal y como se realizó en el capítulo 6 con los elementos tipo diamante, la contribución de las ramas acústicas al calor específico y el ancho de línea. En realidad, de las frecuencias de

	$2\Gamma$ (T, $\text{cm}^{-1}$ )	$2\Gamma$ (E, $\text{cm}^{-1}$ )	$LA + LA$	$LA + TA$	$TO + LTA$
GaAs	0.66	$0.58 \pm 0.04$	4.0	96.0	
GaP	0.18	$0.20 \pm 0.02$	96.0		4.0
AlAs	0.42		94.8		5.2

Tabla 7.2: Contribuciones al ancho de línea por canales de decaimiento para los arsenuros de galio y aluminio y el fosforo de galio (DeBernardi). La T indica valores teóricos mientras que la E señala a los datos experimentales

los canales de decaimiento permitidos del fonón óptico en los semiconductores compuestos obtenidos por el cálculo *ab-initio* de DeBernardi et al, se deben seleccionar aquellas pertenecientes a las regiones acústicas (longitudinales y transversales) para llevar cabo los cálculos señalados.

Con los canales de decaimiento más relevantes que se obtuvieron de acuerdo al párrafo anterior, calculamos el ancho de línea para *GaAs*, *GaP* y *AlAs*. Como puede notarse en la tabla (7.5), los canales que más contribuyen al ancho de línea en estos compuestos son las combinaciones acústicas: en el *GaAs* predomina el canal *LA-TA*, mientras que en *GaP* y *AlAs* el canal de Klemens *LA+LA*. Globalmente, los canales más relevantes aportan alrededor de un 95 % del ancho de línea obtenido previamente, por lo que es evidente que los canales de decaimiento más importantes son los ubicados en las ramas acústicas lo cual concuerda en gran medida con los cálculos de DeBernardi et al, como puede verse en la tabla (7.5).

## REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 7

- [1]: K. B. Tolpygo, *Fiz. Tverd. Tela* 3, 943 (1961) [*Sov. Phys. Solid State* 3, 685 (1961)]
- [2]: G. Nilsson, and G. Nelin, *Phys. Rev. B* 6, 3777 (1972)
- [3]: J.L. Escamilla Reyes, E. Haro Poniatowski *Rev. Mex. Fis* 50, 6, 629 (2004)
- [4]: A. Debernardi, *Phys. Rev. B* 57, 12847 (1998)
- [5]: J. Zi, X. Wan, G. Wei, K. Zhang and X. Xie, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 6323 (1996)
- [6]: F. A. Ponce, J. W. Steeds, C. D. Dyer and G. D. Pitt, *Appl. Phys. Lett.* 69, 18 (1996)
- [7]: J. Zi, X. Wan, G. Wei, K. Zhang and X. Xie, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 6329 (1996)
- [8]: J. Zi, X. Wan, G. Wei, K. Zhang and X. Xie, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 7200 (1996)
- [9]: A. Einstein, *Analen der Physik.* 8, 6329 (1905)
- [10]: F.J. Manjón, M.A. Hernández-Fenollosa, B. Marí, S.F. Li, C.D. Poweleit, A. Bell, J. Menéndez and M. Cardona *Eur. J. Phys.* 40, 453 (2004)
- [11]: E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov, *Nature* 428, 542 (2004)

[12]: A. Debernardi and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **54**, 11305 (1996)

[13]: G. Lang, K. Karch, M. Schmitt, P. Pavone, A. P. Mayer, R. K. Wehner and D. Strauch, *Phys. Rev. B* **59**, 6182 (1999)

[14]: J.C. Phillips, *Phys. Rev.* **166**, 832 (1968)

[15]: T. Ruf, M. Cardona et al, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 906 (2001)

# Capítulo 7

## Anexo de figuras a color

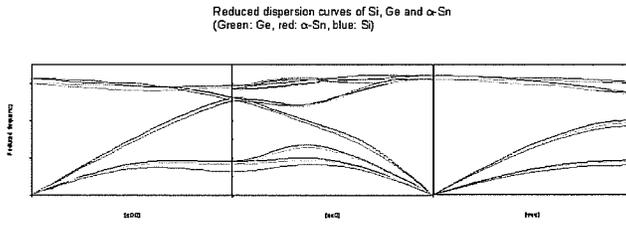


Figura 7.1: Curvas de dispersión escaladas en Si, Ge y  $\alpha$ -Sn

Doble Densidad de Fonones (Si y Ge, T=10 K SQSIG=.01 $\omega_{Ra}$ )  
Ge  
Si

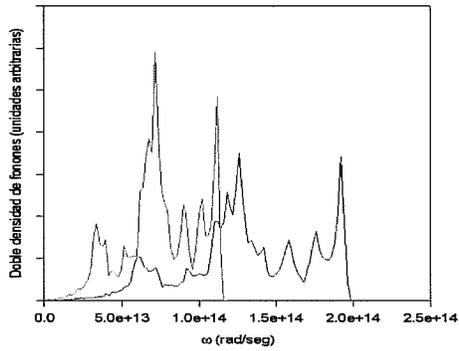


Figura 7.2: Densidad de fonones en Si y Ge

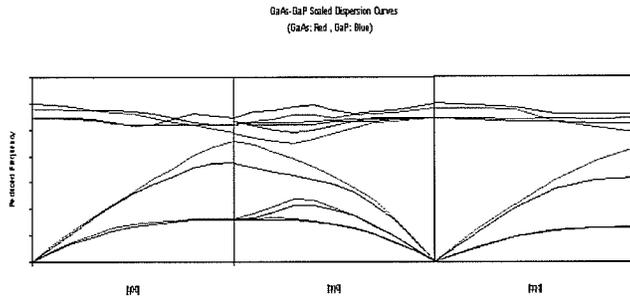


Figura 7.3: Curvas de dispersión escaladas de semiconductores AB

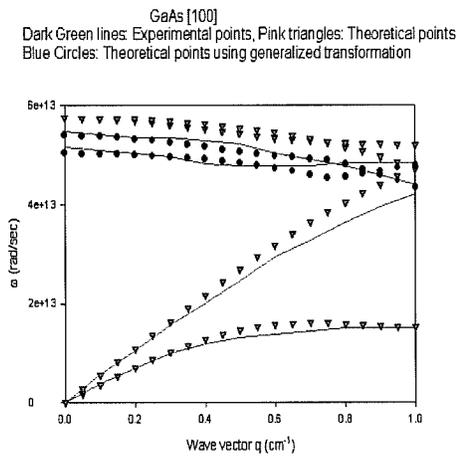


Figura 7.5: Desdoblamiento de frecuencias y transformación generalizada

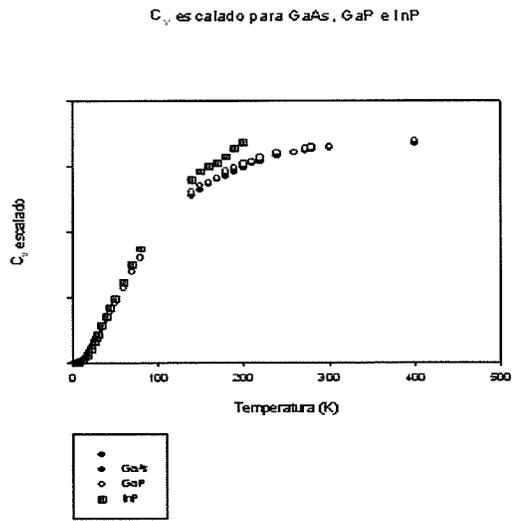


Figura 7.7: Escalamiento del calor específico en GaAs, GaP e InP

## Capítulo 8

# CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Finalmente, se discuten algunas de las conclusiones más importantes desarrolladas en esta tesis así como las perspectivas del trabajo futuro.

## 8.1 Sobre el modelo de Wanser–Wallis

A) Es un modelo que permite describir adecuadamente el comportamiento vibracional de un sólido con estructura de diamante puesto que sus predicciones concuerdan satisfactoriamente con diversos datos experimentales (relaciones de dispersión a lo largo de direcciones de alta simetría, densidad de fonones, calor específico, corrimiento en frecuencia y ancho de línea del fonón Raman como función de la temperatura, entre otros) y esto se logra por medio de cuatro parámetros ajustables (dos correspondientes a interacciones centrales de vecinos cercanos, uno a interacciones angulares y el restante a interacciones dipolares no locales) para la parte armónica del modelo; en cuanto a la parte anarmónica, se requiere de un sólo parámetro, a saber,  $(\phi'''(r_1))$  que se ajusta en base a las constantes elásticas de segundo y tercer orden.

B) En este modelo se aprovechan las propiedades de simetría de la estructura para minimizar el esfuerzo computacional necesario para obtener los resultados anteriores, como se mostró en el capítulo 5 de esta tesis. De hecho, optimizando las subrutinas de diagonalización de matrices, se pueden lograr mejores resultados en cuanto a tiempo de cómputo dedicado para calcular los anchos de línea y densidades de estados que son los dos cálculos más demandantes puesto que requieren de la diagonalización de la matriz dinámica (*eigenvectores y eigenfrecuencias*), del cálculo numérico de los coeficientes anarmónicos cúbicos en direcciones no necesariamente de alta simetría y finalmente de los factores de población dependientes de la temperatura.

C) Mediante el estudio realizado en el capítulo 6, se demuestra que el canal de decaimiento dominante para el fonón óptico de centro de zona en procesos de tres fonones en silicio y germanio es el canal  $LA-TA$ . Esto concuerda en gran medida con resultados obtenidos a través de modelos de primeros principios (*ab-initio*), por ejemplo los cálculos de Debernardi et al logrados a través de *DFT*. Además, se muestra que el llamado *canal de Klemens* (decaimiento del fonón óptico en dos fonones  $LA$  o bien está prohibido ( a lo largo de la dirección de alta simetría  $[100]$ ) o es de una importancia marginal (tal y como se presenta en la tabla (6.3)).

D) Con este estudio de canales de decaimiento más relevantes, se demuestra que esos mismos canales de decaimiento contribuyen con alrededor del 90% del ancho de línea en silicio y germanio. Esto implica una reducción drástica en el tiempo de cómputo necesario para obtener los resultados teóricos correspondientes.

E) La discusión realizada en el capítulo 5 muestra que es necesario calcular los coeficientes anarmónicos cúbicos ya sea de manera exacta o bien numéricamente *pero sin recurrir a drásticas aproximaciones* como la de Peierls, puesto que el rango de validez de esta aproximación es muy estrecho y limitado.

F) Pese a todo lo anterior, debe corregirse la parte anarmónica del modelo para describir de manera más adecuada la dependencia con la temperatura del ancho de línea ya que éste predice una dependencia lineal con  $T$ , siendo que los datos experimentales crecen proporcionalmente con  $T^2$  a temperaturas altas (figuras (6.2)–(6.5)).

## 8.2 Sobre el escalamiento en las propiedades vibracionales

A) Mediante la introducción de las cantidades reducidas (la frecuencia adimensional y la temperatura reducida) es posible escalar las curvas de dispersión de fonones y las curvas del calor específico como función de la temperatura para familias de elementos (tipo diamante) o de compuestos semiconductores (tipo zincblenda).

B) Partiendo de uno de los elementos o compuestos de estas familias, es posible obtener las curvas de dispersión de los elementos o compuestos restantes de la familia. El grado de aproximación depende en gran medida del modelo empleado para obtener las curvas de dispersión del elemento o compuesto base, ya sea un modelo fenomenológico con parámetros ajustables como el presentado en el capítulo 4 o bien de primeros principios como los de funcionales de la densidad.

C) Este escalamiento puede tener un carácter predictivo y permitirnos calcular, al menos a primera aproximación, curvas de dispersión de fonones de nuevos compuestos semiconductores tipo  $AB$  cuyos datos experimentales no estén disponibles hasta el momento. Tal es el caso de los compuestos III-N con estructura zincblenda como  $AlN$ ,  $GaN$  y  $BN$ .

### 8.3 Perspectivas

- A) Aprovechando la experiencia acumulada al estudiar los modos vibracionales y la anarmonicidad en el *bulk*, extender este trabajo para considerar los efectos anarmónicos en películas delgadas y nanopartículas de silicio y germanio.
- B) En el mismo contexto de sistemas de baja dimensionalidad y películas delgadas, estudiar los efectos anarmónicos y su relevancia en el diseño y el funcionamiento de sensores y actuadores empleados en tecnologías tipo MEMS o NEMS.
- C) Establecer los fundamentos teóricos subyacentes en el escalamiento de propiedades vibracionales en los semiconductores covalentes tipo diamante y zincblenda.
- D) Estudiar el espectro vibracional correspondiente a nanopartículas esféricas de silicio y germanio considerando efectos anarmónicos cúbicos en el potencial de interacción entre el sustrato y la nanopartícula.