

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS



ESTUDIO SOBRE ELECTRONES EN ALEACIONES AMORFAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

JAIME AVENDAÑO LOPEZ

FEBRERO DE 1988.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I : CONCEPTOS BASICOS GENERALES	5
1D). _ Sólidos Perfectos (Cristales)	7
2D). _ Sólidos Desordenados	10
3D). _ Necesidad de Nuevos Modelos	14
3AD). _ Evidencia Experimental	14
3BD). _ Problema de Muchas Cuerpos	23
3B.1D). _ Hamiltoniano de Muchas Partículas	23
3B.2D). _ Aproximación Adiabática	25
3B.3D). _ Aproximación Monoeléctronica	26
3B.4D). _ Teoría de Bandas	29
3B.5D). _ Origen Intuitivo de las Bandas	33
3B.6D). _ Bandas en los Sólidos Amorfos	38
CAPITULO II : TECNICAS MATEMATICAS EMPLEADAS	41
1D). _ Aproximación de Amarre Fuerte	43
2D). _ Cúmulos con Red de Bethe	53
3D). _ Funciones de Green	62
4D). _ Aproximación de Potencial Coherente	66
4AD). _ Teoría de Campo Medio para Sitios Simples	66
4BD). _ G.P.A. para Cúmulos	71

CAPITULO III : MODELO TEORICO	59
1). _ Descripción del α -Si:H (Silicio amorfo hidrogenado)	61
2). _ Cúmulo SiH_4	63
3). _ Hamiltoniano	64
4). _ Medio Efectivo Local	68
5). _ Ecuaciones del Modelo	93
6). _ Probabilidades	109
 CAPITULO IV : RESULTADOS Y DISCUSION	 117
1). _ Resultados del Modelo y Comparación con el experimento	 119
2). _ Extensiones del Modelo	129
3). _ Limitaciones del Modelo	131
 CONCLUSIONES GENERALES	 133
 APENDICES	 139
Apéndice A	141
Apéndice B	147
Apéndice C	149
Apéndice D	151
Apéndice E	153
Apéndice F	157
Apéndice G	159
Apéndice H	163
Apéndice I	167
 REFERENCIAS	 173

INTRODUCCION.

INTRODUCCION

La física del estado sólido, a la par que el estudio de la radiación electromagnética, es de los campos pioneros donde la revolución científica y filosófica (teoría cuántica) iniciada por Max Planck en 1900 y que hoy en día se encuentra encumbrada hasta ser considerada la teoría más completa en la descripción de la naturaleza, da sus primeros frutos en forma por demás contundentes al ser aplicada por la mente genial de Albert Einstein a los problemas del calor específico de los sólidos y al efecto fotoeléctrico en los albores del siglo XX. Así, el estudio del estado sólido se constituye como una de las ramas fundamentales de la física teórica del siglo presente. Gracias a científicos como Einstein, Born, Debye, Bloch, Landau, Brillouin y toda una pleyade de inteligencias brillantes concebimos hoy en día una teoría fundamental unificadora para el estado sólido cristalino, en la cual el principio unificador más importante es el teorema de Bloch. Sin embargo para los sólidos no cristalinos como son la mayoría de las aleaciones, el estado vítreo y amorfo de la materia no se ha encontrado aún hasta hoy una teoría que los unifique. A pesar de esto, hoy se cuenta ya con una serie de métodos aproximados, uno de los cuales se desarrolla aquí, basados también claro está, en la mecánica cuántica. Estos métodos se han venido desarrollando desde principios de los años sesenta y permiten abordar de manera aproximada la mayoría de los problemas que presentan los sólidos desordenados. La formulación de una teoría unificadora del desorden en los sólidos presenta todo un reto a la mente humana en la comprensión de la naturaleza.

El presente trabajo intenta contribuir en algo al estudio de los electrones en aleaciones amorfas. Con este objetivo introducimos un método aproximado que hemos llamado "convergencia anidada" dentro de la aproximación de campo medio de potencial

coherente para cúmulos (C.P.A.). Nuestro procedimiento permite calcular dentro de su aproximación la densidad de estados en aleaciones amorfas de cualquier orden, donde el orden de la aleación lo estamos definiendo como el número de elementos químicos que conforman la aleación; además, la idea de convergencia anidada es susceptible de ser incorporado a otros métodos de campo medio.

No obstante el interés de índole fundamental que representa el comprender los principios básicos del desorden en los sólidos (sólidos no cristalinos), la verdadera avalancha de estudio abatida sobre estos materiales en la actualidad se debe principalmente al interés tecnológico de la industria de los semiconductores en ellos. Interés despertado por la posibilidad de dopar el silicio amorfo hidrogenado, reportada por el grupo de Dundee en el año 1975. Tal comunicación abrió grandes campos de posibilidades a los semiconductores amorfos debido primordialmente a sus bajos costos comparado con los cristalinos. Uno de estos campos, abierto por la construcción de celdas solares de silicio amorfo hidrogenado es la creación de una enorme infraestructura de sistemas fotovoltaicos apropiada a la economía de Latinoamérica capaz de llevar este desarrollo a las comunidades más apartadas (para un análisis bastante amplio al respecto consúltese M. Martínez 1982).

Es precisamente en el estudio de las propiedades básicas del silicio amorfo hidrogenado donde surge la idea del método de convergencia anidada. Esto es, al proponernos intentar desentrañar la incógnita planteada por la estructura de la banda de valencia de este material mediante una teoría de campo medio (C.P.A.) surgen problemas en la convergencia de la ecuación autoconsistente para el potencial coherente (potencial autoconsistente) y es con el objetivo de sortear estas dificultades que incorporamos la idea de convergencia anidada. Consideramos que los resultados de nuestro

modelo dan respuesta a la incógnita mencionada.

El presente trabajo está escrito con la ilusión de que en un futuro sirva como una guía introductoria fácil y segura a estudiantes que provienen de la licenciatura y comienzan a interesarse por esta apasionante rama de la física (física del desorden en sólidos); por ello el formalismo empleado se apoya en las materias básicas que han sido cursadas durante la licenciatura. Los nuevos conceptos se presentan en la medida de lo necesario, sin pretender en momento alguno ser un estudio exhaustivo y dirigiendo la atención a fuentes originales para un estudio más profundo.

Si al final, la lectura de esta tesis logra apasionar a tan sólo una persona por la formulación de una teoría de índole fundamental para el desorden en los sólidos, la razón de ser del escrito se habrá cumplido y me sentiré completamente satisfecho.

La división del trabajo se encuentra en la siguiente forma:

— El capítulo I define una serie de conceptos básicos generales de los sólidos y cómo se modifican éstos con el desorden, así como la necesidad de plantear nuevos modelos teóricos para interpretar el acervo de datos experimentales.

— El capítulo II presenta los formalismos de amarre fuerte, red de Bethe y teoría de campo medio, en especial la aproximación de potencial coherente; herramientas necesarias para el estudio de los sólidos amorfos.

— En el tercer capítulo desarrollamos el modelo teórico que simulará la aleación silicio amorfo hidrogenado, definiendo para ello un medio efectivo local embebido en el medio efectivo del campo medio para incluir la presencia de cúmulos (configuraciones atómicas locales), observados en espectroscopías infrarrojo y Raman. Son estos medios efectivos, embebidos unos en otros, los que sugieren la idea de la convergencia anidada.

— Por último en el capítulo IV presentamos los resultados del cálculo autoconsistente y a la luz de éstos interpretamos los datos experimentales de Cardona *et al* 1977 obtenidos mediante espectroscopía de fotoemisión.

CAPITULO I :

CONCEPTOS BASICOS GENERALES.

Al levantar la vista por encima de nosotros y ver las caprichosas formaciones nubosas cambiando instante a instante nos preguntamos ¿orden?, ¿desorden?, ¿caos?. Los sólidos, objetos de nuestro estudio, no escapan a este tipo de clasificación, los hay ordenados y los hay desordenados, es objetivo de este capítulo establecer los lineamientos que permiten hacer esta clasificación. Podemos especular de mil maneras acerca de estos conceptos, por ejemplo preguntándonos ¿si no es el desorden territorio de leyes aún desconocidas que sigan la regularidad y rigorismo matemático propios de la mecánica clásica, cuántica y estadística? o ¿son dentro de estos mismos sistemas de referencia teóricos donde deban de ser enmarcados?. Esto último como es lo lógico es lo que se ha venido haciendo. Sin embargo, la posibilidad del primer enfoque se encuentra latente con gran fuerza en la mente de los investigadores de la física del desorden aún cuando el estado actual de la comprensión del desorden no lo permita por ahora.

En este primer capítulo veremos los principales puntos de convergencia y divergencia entre los sólidos ordenados y desordenados.

1).- SOLIDOS PERFECTOS (CRISTALES)

La palabra crystal, se aplicaba antiguamente solamente para identificar al hielo y al cuarzo; es al final de^a la edad media, cuando entra en posesión de su poderoso significado general (Kittel 1981, capítulo 1).

Desde el siglo XVII, la observación minuciosa de la regularidad en la forma externa de los cristales, así como la observación cuidadosa del crecimiento de los mismos en los laboratorios, llevó a la brillante conclusión: los cristales están constituidos por una repetición constante de bloques idénticos. Es sin embargo, a los trabajos de Laue(1912) y Bragg(1913) a los que

les corresponde dejar firmemente establecido que cada cristal está formado por una repetición periódica en el espacio de grupos de moléculas, átomos, o iones y electrones. Son estos años los que marcan el comienzo del campo de la Física del Estado Sólido tal y como la concebimos hoy en día.

El grupo más pequeño de estos elementos que se repite periódicamente en el espacio para formar el cristal recibe el nombre de: base. La red, que es una abstracción matemática, se define como una disposición de puntos interconectados en el espacio, si esta disposición es periódica es llamada red cristalina. Una red de este tipo posee una multiplicidad infinita de períodos de traslación, los cuales pueden ser representados por vectores cuya dirección y magnitud están determinadas por la dirección y amplitud de las traslaciones. Es obvio que no todos estos períodos son independientes unos de otros; sabemos muy bien que únicamente necesitamos dos vectores linealmente independientes para generar un plano, donde cualquier punto del mismo se encuentra unívocamente determinado por una combinación lineal de ellos. Asimismo, en una red cristalina podemos siempre elegir en calidad de fundamentales, tres períodos (de acuerdo con el número de dimensiones del espacio, en nuestro caso nos encontramos en \mathbb{R}^3) linealmente independientes. Entonces cualquier otro período espacial se podrá representar como una combinación lineal de los tres vectores que representan a los períodos unidimensionales fundamentales, tales vectores son llamados vectores primarios o fundamentales. Si llamamos a estos vectores por $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ cualquier otro punto de la red cristalina estará determinado unívocamente por un vector de la forma:

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (I.1)$$

donde $n_i \in \mathbb{Z}$; $i = 1, 2, 3$.

Dentro de este contexto, sólo nos basta unir los conceptos de red cristalina y base para determinar completamente

la estructura del cristal.

El paralelepípedo mínimo (período espacial fundamental) formado con puntos de la red cristalina en el cual se encuentra contenida en su totalidad la base es llamada celda elemental o unitaria. De esta manera, una vez que ha sido determinada la posición de cada elemento de la base dentro de la celda unitaria, queda completamente definido el cristal. El número de elementos contenido en la celda unitaria puede variar desde uno en los cristales simples como el cobre hasta 10^4 en los cristales constituyentes de las proteínas.

Cuando la periodicidad de la estructura cristalina se interrumpe en varias fronteras a lo largo del material se forman los llamados policristales; los cuales están constituidos por grandes cantidades de pequeños cristales. A estas fronteras se les denomina límites de grano y su tamaño es de lo más variado. Cuando los granos (porción cristalina limitada por una frontera) son de tamaño comparable a la celda unitaria se habla ya no de materiales policristalinos sino de materiales amorfos (sin forma), a los cuales nos referiremos detalladamente más adelante. Regresando al cristal perfecto (aquél cuya estructura cristalina no se interrumpe en parte alguna) también conocido con el nombre de monocristal, la cristalografía se plantea la pregunta de capital importancia ¿de cuántas maneras se puede arreglar un conjunto arbitrario de puntos en R^3 para formar redes de tal manera que los alrededores de cada uno de los puntos sean iguales?. La respuesta la encontramos en el bello esquema matemático conocido como Teoría de Grupos, el cual nos indica que únicamente existen 14 conjuntos distintos de operaciones de simetría, cada uno de ellos reúne las condiciones necesarias para formar un grupo (Wigner 1980). Estas operaciones de simetría al ser aplicadas a un punto de la red cristalina dejan a ésta invariante, esto es, transforman al vector de la red \vec{n} en otro vector de la red \vec{n}' , que parte del mismo

punto, es decir, que los alrededores de cada punto son iguales.

Estos catorce grupos, conocidos como grupos de simetría puntual dan origen a 14 redes diferentes en el espacio K^3 llamadas redes de Bravais en honor a ser el primero en percatarse de ellas partiendo de razonamientos puramente geométricos allá por el año de 1848 (Daviđov 1981; capítulo 1).

El perfecto esquema de simetrías existentes en los cristales convierte a la Teoría de Grupos en el lenguaje natural para su descripción. Y sus principales propiedades físicas son fácilmente extraídas de los teoremas generales que dan cuerpo a esta Teoría: En una sección posterior regresaremos a ellas brevemente. Toca ahora el turno a los materiales amorfos (en general, sistemas desordenados).

2).- SOLIDOS DESORDENADOS

Antes de abordar de lleno los sólidos desordenados, a los cuales nos hemos referido en la sección anterior con el nombre de materiales amorfos, precisaremos en forma general el concepto de desorden.

De acuerdo a nuestros cánones de pensamiento, no podemos comprender un concepto sin su contraparte, esto es, el concepto de desorden no es concebible sin el concepto de orden. Ahora bien, es claro que aquí tenemos dos líneas de ataque; la primera es partiendo del concepto de desorden llegar al de orden y la segunda es lo contrario (partiendo del orden formular un concepto de desorden). La intuición, que es producto de la experiencia nos señala que el segundo sendero es el más adecuado, ya que pareciera que el concepto de orden es un concepto más limitado en tanto el desorden parece ser un concepto más diversificado, y mientras más restringido sea algo más fácil es definirlo. De esta manera, una

vez definido el estado de orden de un sistema físico queda inmediatamente establecido el desorden como cualquier desviación del estado de orden.

Ya en la sección precedente hemos establecido un modelo para el estado de orden espacial en un sólido (sólido cristalino), el cual queda determinado por la ecuación (1.1) una vez establecida la celda unitaria y la posición de cada elemento dentro de ella. Asimismo esta definición de orden define el concepto general de desorden espacial en un sólido como cualquier desviación al estado de orden. Si analizamos con todo detalle la definición de material amorfo que hemos dado en la sección anterior basados en los conceptos de grano y celda unitaria veremos que ésta y la presente definición general del desorden en un sólido, son esencialmente la misma. En favor de la claridad conviene dividir el desorden espacial de los sólidos en dos grandes grupos: Desorden Sustitucional y Desorden Topológico.

Al primero pertenecen todos aquellos sólidos en los cuales, aunque podamos definir una red cristalina la posición de sus átomos en tal red se encuentra indeterminada. Para comprender mejor esta definición que se ha dado del desorden sustitucional tomemos el caso de una aleación binaria que consta de átomos A y átomos B. En ella se han reemplazado átomos de un tipo, digamos A, que se encuentran formando un cristal perfecto por átomos del tipo B sin introducir perturbación alguna a la red cristalina. En este ejemplo existe una red cristalina pero la posición de sus elementos en ella se encuentra indeterminado, es decir, no sabemos con certeza en que lugar se encuentra un átomo A y en cual un átomo B, ya que la sustitución se realiza en general en una forma no periódica. Otro caso análogo a éste lo encontramos al estudiar la magnetización en ausencia de campo magnético en el modelo de Ising, es decir, la magnetización en un cristal que tiene asociado un espín con dos posibles estados en cada uno de sus átomos, y es

aquí precisamente donde nos tropezamos con el desorden, pues, aunque conocemos la posición espacial de los espines perfectamente ignoramos en cual de los dos estados se encuentra. Un problema más de este tipo lo encontramos con las vacancias, a pesar de encontrarse en puntos de la red cristalina se encuentran distribuidos al azar dentro de dicha red (véase Elliott *et al* 1971 para un tratamiento de este desorden). Por último mencionaremos el caso de los átomos intersticiales, los cuales se encuentran ocupando posiciones interatómicas de los átomos que forman el cristal, cuando estos átomos intersticiales se encuentran a su vez formando entre ellos una estructura cristalina entonces el sistema recibe el nombre de superred, pero cuando no es así y se encuentran distribuidos al azar tenemos un caso más de desorden (puede verse Ziman 1977 capítulo uno, para un mayor número de ejemplos sobre el desorden sustitucional así como también su tratamiento).

Al segundo grupo (desorden topológico) pertenecen todos aquellos sólidos en los cuales no hay ni sombra de red cristalina, en estos materiales la ecuación (1.1) no tiene sentido, esto es, la distribución de sus elementos constituyentes a través del espacio no es periódica, en la figura 1 podemos apreciar en forma por demás clara, la presencia del desorden topológico en los sólidos. En esta figura, hemos querido hacer un contraste entre la representación esquemática de un sólido plano cristalino (Figura 1.a) y la correspondiente a un sólido plano que presenta desorden topológico (figura 1.b). Podemos darnos cuenta, al observar cuidadosamente la figura 1, que mientras en la figura (1.a) podemos escoger una celda unitaria de muchas maneras, en la figura (1.b) es imposible hallar una sola de tales celdas que mediante la ecuación (1.1) se propage a lo largo del espécimen (sólido desordenado).



Fig. 1
 a) sólido plano cristalino, b) sólido plano con desorden topológico.

Hay sin embargo un tipo de desorden topológico en el cual puede existir orden cristalino en pequeñas regiones no así en toda la muestra que conforma el sólido, este tipo muy particular de desorden topológico es nombrado desorden topológico de dislocación. Una dislocación es una falla estructural del cristal donde se rompe la continuidad de la periodicidad (un tratamiento elemental de las dislocaciones puede revisarse en Kittel 1981 capítulo 20). En una red cristalina perfecta, el número de pasos necesarios para unir dos puntos (asociando un sistema cartesiano de coordenadas para los pasos) es independiente del camino escogido, en otras palabras esto significa que el número de pasos para unir dos puntos es un invariante de la red cristalina, pero cuando existe una dislocación esta cantidad depende del camino seguido, siempre que el camino seguido encierre la línea de dislocación el número de pasos aumenta en uno, o en dos, o tres, etc. dependiendo de la dislocación. Es por eso que se dice que la topología del cristal dislocado no es equivalente a la del cristal perfecto (véase Tagüena 1983 para una excelente descripción introductoria a este tipo de desorden topológico). De esta manera, en un cristal conteniendo una distribución azarosa de dislocaciones, el orden espacial de largo alcance brilla por su

ausencia, aunque, el orden siga conservándose en regiones pequeñas que no contengan dislocaciones.

Al hacer la presente clasificación de los sólidos desordenados, hemos tomado como punto de partida el concepto de orden espacial dado en la sección 1. Se han hecho clasificaciones más finas como son el subdividir los dos grandes grupos definidos aquí ; algunas de las subdivisiones llevan por nombre desorden celular, desorden cualitativo, cuantitativo, etc. Sin embargo, puesto que no existen teorías acabadas sobre el desorden es muy delicado establecer los límites entre algunas de las subdivisiones. Debido a estas dificultades y como los objetivos del presente trabajo son independientes de tales clasificaciones sofisticadas preferimos no mencionarlas aquí (puede consultarse Yonezawa y Cohen 1981 para un estudio de estas clasificaciones).

Los sólidos que presentan desorden topológico son mejor conocidos con el nombre de sólidos amorfos (sin forma). Las aleaciones amorfas son sistemas de desorden híbrido, con esto queremos decir que en tales sistemas conviven ambos tipos de desorden : tanto sustitucional como topológico.

3).- NECESIDAD DE NUEVOS MODELOS

3A) EVIDENCIA EXPERIMENTAL

Desde mi particular punto de vista, la evidencia experimental es antes que todo en la ciencia. Por lo tanto, antes de mostrar algunas de estas evidencia en los sólidos amorfos, haré énfasis en esta opinión sobre la distancia que existe entre experimento y teoría. Muchos científicos se inclinan a confiar más en la teoría que en los hechos experimentales. Como de ellos,

Dirac). En mi opinión, esto no es más que un reflejo de lo astronómicamente orgullosos y vanidosos que somos los seres humanos al admirar en demasía nuestro trabajo y forjar ilusiones en esta vana admiración: La teoría únicamente introduce conexiones entre los hechos empíricos, pero, una teoría puede llegar a ser descartada mientras los hechos experimentales permanecen. Para tener una clara diferencia entre teoría y experimento nos basta recordar como se expresaba el insigne teórico Max Planck acerca de éste, "los experimentos son el único medio de conocimiento de que disponemos, lo demás es poesía e imaginación".

Pasando ahora a la evidencia experimental en los sólidos amorfos, nos bastará mencionar uno sólo para percatarnos de la necesidad de inventar nuevos modelos teóricos, diferentes de los existentes en la teoría del estado sólido, para su adecuada interpretación. Hemos escogido un experimento de espectroscopía, debido al prestigio colosal de que gozan los rayos X como sonda experimental en la determinación de las estructuras cristalinas gracias a sus contundentes logros: desde las estructuras más simples en los albores de investigación espectroscópica, hasta las más complejas como es el caso de la Doble Hélice, llamada así la estructura cristalina del D.N.A. que ha venido a revolucionar y dar una envergadura fuera de concepción a las leyes de la Genética.

En la figura 2 mostramos lo que puede ser un espectro de rayos X para una estructura cristalina (figura 2.a) y para una estructura amorfa (figura 2.b).

En la figura 2.a podemos observar que la difracción de rayos X (puede consultarse Kittel 1981 capítulo 2 para una introducción al tratamiento de rayos X en estructuras cristalinas) es capaz de darnos con gran precisión la posición de cada átomo del cristal, mientras en el amorfo apenas si podemos vislumbrar

algo (figura 2.b). El estudio de las estructuras amorfas mediante el empleo de técnicas de difracción ya sea de rayos X, electrones, neutrones etc. ha sido llamado amorfografía.

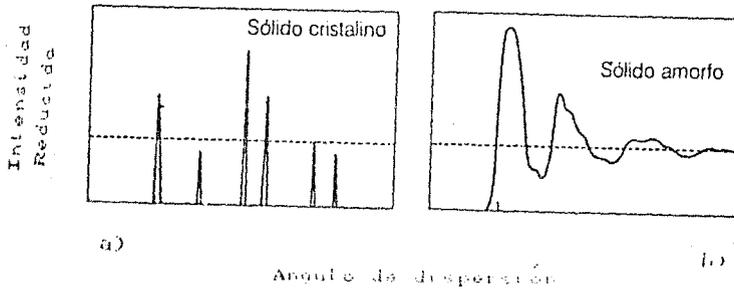


Fig. 2
Espectro: a) Cristalográfico, b) amorfográfico.
(Tomado de Chaurari P. et al 1980).

Se ha dado en decir que en los espectros amorfográficos (figura 2.b) se pierde información; esta aseveración puede conducir a malas interpretaciones, al decir que se pierde información se ha querido decir que la información que nos proporciona el espectro amorfográfico no se encuentra en la forma tan clara de interpretación a la que estamos acostumbrados (dentro del marco de referencia de las leyes de difracción de Bragg) en los sólidos cristalinos. En el sentido textual, la frase "pérdida de información" no tiene sentido alguno, los dos espectros tanto el cristalográfico como el amorfográfico tienen la misma riqueza de información pero referida a sistemas completamente diferentes y no tiene sentido compararlos en el mismo marco teórico. Lo que pasa es que el espectro cristalográfico sabemos interpretarlo en general, enmarcándolo dentro del esquema de las leyes de Bragg. Mientras en el amorfo, no tenemos las rejillas de difracción del



Fig. 1
 a) sólido plano cristalino, b) sólido plano con desorden topológico.

Hay sin embargo un tipo de desorden topológico en el cual puede existir orden cristalino en pequeñas regiones no así en toda la muestra que conforma el sólido, este tipo muy particular de desorden topológico es nombrado desorden topológico de dislocación. Una dislocación es una falla estructural del cristal donde se rompe la continuidad de la periodicidad (un tratamiento elemental de las dislocaciones puede revisarse en Kittel 1981 capítulo 20). En una red cristalina perfecta, el número de pasos necesarios para unir dos puntos (asociando un sistema cartesiano de coordenadas para los pasos) es independiente del camino escogido, en otras palabras esto significa que el número de pasos para unir dos puntos es un invariante de la red cristalina, pero cuando existe una dislocación esta cantidad depende del camino seguido, siempre que el camino seguido encierre la línea de dislocación el número de pasos aumenta en uno, o en dos, o tres, etc. dependiendo de la dislocación. Es por eso que se dice que la topología del cristal dislocado no es equivalente a la del cristal perfecto (véase Tagüena 1983 para una excelente descripción introductoria a este tipo de desorden topológico). De esta manera, en un cristal conteniendo una distribución azarosa de dislocaciones, el orden espacial de largo alcance brilla por su

ausencia, aunque, el orden siga conservándose en regiones pequeñas que no contengan dislocaciones.

Al hacer la presente clasificación de los sólidos desordenados, hemos tomado como punto de partida el concepto de orden espacial dado en la sección I. Se han hecho clasificaciones más finas como son el subdividir los dos grandes grupos definidos aquí ; algunas de las subdivisiones llevan por nombre desorden celular, desorden cualitativo, cuantitativo, etc. Sin embargo, puesto que no existen teorías acabadas sobre el desorden es muy delicado establecer los límites entre algunas de las subdivisiones. Debido a estas dificultades y como los objetivos del presente trabajo son independientes de tales clasificaciones sofisticadas preferimos no mencionarlas aquí (puede consultarse Yonezawa y Cohen 1981 para un estudio de estas clasificaciones).

Los sólidos que presentan desorden topológico son mejor conocidos con el nombre de sólidos amorfos (sin forma). Las aleaciones amorfas son sistemas de desorden híbrido, con esto queremos decir que en tales sistemas conviven ambos tipos de desorden : tanto sustitucional como topológico.

3).- NECESIDAD DE NUEVOS MODELOS

3A) EVIDENCIA EXPERIMENTAL

Desde mi particular punto de vista, la evidencia experimental es antes que todo en la ciencia. Por lo tanto, antes de mostrar algunas de estas evidencia en los sólidos amorfos, haré énfasis en esta opinión sobre la distancia que existe entre experimento y teoría. Muchos científicos se inclinan a confiar más en la teoría que en los hechos experimentales (uno de ellos,

Dirac). En mi opinión esto no es más que un reflejo de lo astronómicamente orgullosos y vanidosos que somos los seres humanos al admirar en demasía nuestro trabajo y forjar ilusiones en esta vana admiración : la teoría únicamente introduce conexiones entre los hechos empíricos, pero, una teoría puede llegar a ser descartada mientras los hechos experimentales permanecen. Para tener una clara diferencia entre teoría y experimento nos basta recordar como se expresaba el insigne teórico Max Planck acerca de éste, "los experimentos son el único medio de conocimiento de que disponemos, lo demás es poesía e imaginación".

Pasando ahora a la evidencia experimental en los sólidos amorfos, nos bastará mencionar uno sólo para percatarnos de la necesidad de inventar nuevos modelos teóricos, diferentes de los existentes en la teoría del estado sólido, para su adecuada interpretación. Hemos escogido un experimento de espectroscopia, debido al prestigio colosal de que gozan los rayos X como sonda experimental en la determinación de las estructuras cristalinas gracias a sus contundentes logros: desde las estructuras más simples en los albores de investigación espectroscópica, hasta las más complejas como es el caso de la Doble Hélice, llamada así la estructura cristalina del D.N.A. que ha venido a revolucionar y dar una envergadura fuera de concepción a las leyes de la Genética.

En la figura 2 mostramos lo que puede ser un espectro de rayos X para una estructura cristalina (figura 2.a) y para una estructura amorfa (figura 2.b).

En la figura 2.a podemos observar que la difracción de rayos X (puede consultarse Kittel 1981 capítulo 2 para una introducción al tratamiento de rayos X en estructuras cristalinas) es capaz de darnos con gran precisión la posición de cada átomo del cristal, mientras en el amorfo apenas si podemos vislumbrar

algo (figura 2.b). El estudio de las estructuras amorfas mediante el empleo de técnicas de difracción ya sea de rayos X, electrones, neutrones etc. ha sido llamado amorfografía.

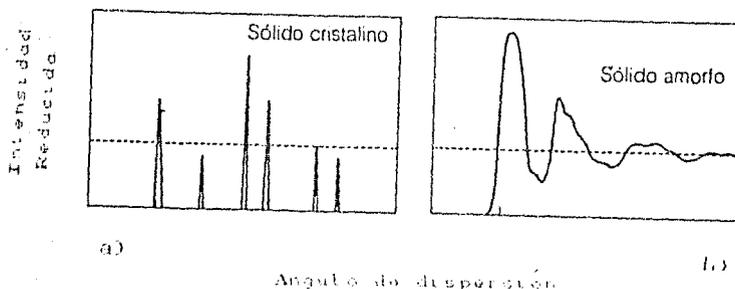


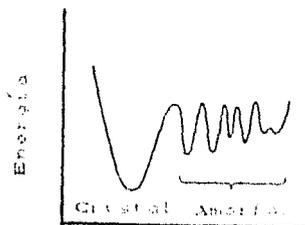
Fig. 2
Espectro: a) Cristalográfico, b) amorfográfico.
(Tomado de Chaurari P. et al 1980).

Se ha dado en decir que en los espectros amorfográficos (figura 2.b) se pierde información; esta aseveración puede conducir a malas interpretaciones, al decir que se pierde información se ha querido decir que la información que nos proporciona el espectro amorfográfico no se encuentra en la forma tan clara de interpretación a la que estamos acostumbrados (dentro del marco de referencia de las leyes de difracción de Bragg) en los sólidos cristalinos. En el sentido textual, la frase "pérdida de información" no tiene sentido alguno, los dos espectros tanto el cristalográfico como el amorfográfico tienen la misma riqueza de información pero referida a sistemas completamente diferentes y no tiene sentido compararlos en el mismo marco teórico. Lo que pasa es que el espectro cristalográfico sabemos interpretarlo en general, enmarcándolo dentro del esquema de las leyes de Bragg. Mientras en el amorfo, no tenemos las rejillas de difracción del

crystal (definidas por los planos cristalográficos) que producen los picos tan nítidos del espectro cristalográfico.

Con esto hemos querido asestar que los sólidos amorfos no pueden ser interpretados a partir de nuestro conocimiento de las teorías del estado sólido, mismas que han sido construidas para sistemas ordenados. Los sólidos amorfos presentan propiedades fundamentales esencialmente distintas a los sólidos cristalinos. Para comenzar son sistemas fuera de equilibrio termodinámico (Figura 3); experimentalmente se ha encontrado que para cualquier material sólido hay por lo menos una fase cristalina que tiene una energía libre menor (es más estable) que las fases amorfas. En la Figura 3 hemos mostrado que pueden presentarse varias fases amorfas para un mismo material, esto depende de su historia, es decir del mecanismo que establece el estado amorfo. Si la fase cristalina es más estable ¿porqué permanece el sistema en el estado amorfo (estado metaestable)?, sabemos por innumerables observaciones que un sistema físico abandonado a su "libre albedrío" en un estado excitado retorna a su estado base (estable) espontáneamente. Sin embargo, en un amorfo su "libre albedrío" se encuentra frustrado por restricciones que pueden ser: tamaño de las moléculas, enlaces químicos altamente direccionales como son los covalentes y muchos otros mecanismos que la carretada de esfuerzos teóricos y experimentales está tratando de determinar. Podemos darnos cuenta sin más, que tales sistemas presentan enormes dificultades para la formulación de teorías fundamentales. J. Tagüena (Tagüena 1963) nos dice : representa todo un reto a la mente inquisitiva del investigador.

Encaminar los esfuerzos a la comprensión de los resultados experimentales ha llevado a los teóricos a construir modelos estructurales de sólidos amorfos y a partir de estos tratar de reproducir la evidencia experimental. Ya al comienzo de



Como variación

Fig. 3

esta sección hemos recalcado la importancia del experimento conviene ahora subrayar el papel fundamental que juega la teoría en la comprensión de los hechos de la naturaleza. El teórico tiene la completa soberanía y libertad de plantear un nuevo modelo con la única condición de que no contenga contradicciones internas, aunque siempre debe estar consciente de la diferencia que existe entre el "mundo real" y su modelo inventado del mundo físico. No debe confundirlos nunca. Esto lo decimos porque, en un momento dado, el teórico puede sentirse feliz y orgulloso de comprender completamente todas las propiedades de su modelo, pero eso no significa que en realidad sepa mucho acerca del mundo exterior que lo rodea, que es lo que busca realmente al formular sus modelos. Un modelo teórico puede llegar a dar excelentes resultados para alguna propiedad pero fracasar rotundamente en otras, es entonces cuando hay que modificar el modelo o crear uno nuevo. Y es así, mejorando algunos, desechando otros y creando muchos otros nuevos modelos como se avanza poco a poco, paso a paso, en el largo

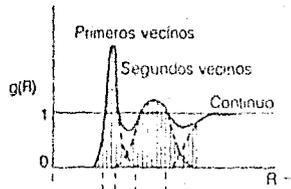
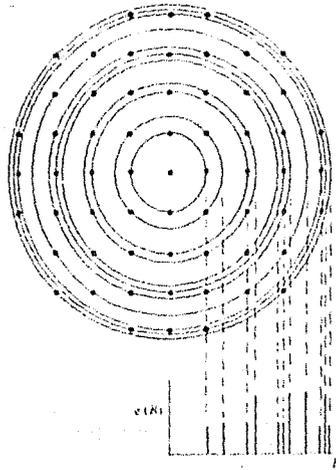
sendero de la comprensión de la naturaleza. Por ello, recalcó Zachariázen (Weaire 1982), antes de que los modelos estructurales de los amorfos hicieran su aparición conocíamos prácticamente nada del arreglo atómico en estos sólidos.

Aparte de los modelos estructurales ya desde principios de los años sesenta se ha venido desarrollando una serie de técnicas que nos permiten hoy en día abordar en forma aproximada una buena parte de los problemas que presentan los sólidos amorfos. Tales modelos y técnicas se han buscado dentro de la filosofía de ser lo más realistas posibles sin perder manejabilidad. Esperar lo que sería idéneo: formular una teoría que sea a la vez fundamental, rigurosa, realista y manejable para los sólidos amorfos como la existente para los cristales, resulta prácticamente imposible en el estado actual de la comprensión del desorden.

Cualquier modelo candidato a simular el desorden topológico de un sólido debe estar en acuerdo con la función de distribución radial obtenida a partir de su espectro de difracción mediante una transformada de Fourier de la intensidad (Cucovsky 1979). Tal función es la probabilidad de encontrar una partícula en una esfera de radio r centrada en algún átomo cualquiera escogido como origen (Ziman 1979 capítulo 2). En la figura 4 se muestra lo que sería la función de distribución radial normalizada a la unidad de superficie, $g(r)$, para un sólido cristalino (figura 4.a) y para un sólido amorfo (figura 4.b).

Para el caso cristalino (figura 4.a) se obtienen picos nítidos en las posiciones en que se encuentran los átomos, mientras en el amorfo (figura 4.b) fuera de asociar el primer pico a los primeros vecinos y tal vez el segundo, el número de átomos dentro de los siguientes cascarones esféricos llega a ser más incierto y conforme r se hace muy grande ($r \rightarrow \infty$) $g(r) \rightarrow 1$, lo cual puede ser interpretado como tendiendo a un continuo en

a)



b)

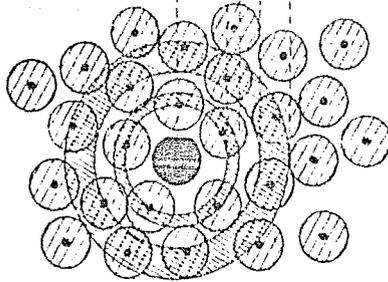


Fig. 4

Características de la función de distribución radial normalizada a la unidad de superficie en: a) un sólido cristalino, b) sólido desordenado. (Tomado de Ziman 1979).

donde en cualquier punto r suficientemente alejado del origen que nos situemos encontraremos un átomo. De acuerdo con esto, lo que podríamos investigar de la función de distribución radial es, si las mismas leyes químicas que gobiernan el número y distancias de vecinos cercanos en el cristal se aplican también a los sólidos amorfos (Weaire 1982).

Los dos modelos que han servido como punto de partida y de los cuales uno de ellos sigue dando muy buenos resultados y es esencial en el moderno esquema de la estructura de los sólidos amorfos son : el de red aleatoria y el microcristalino (Weaire 1982). Ambos en buen acuerdo con la función de distribución radial. Sin embargo, el modelo microcristalino ha sido ampliamente descartado debido a que en la búsqueda de un razonable acuerdo con los experimentos ha orillado a sus seguidores a incorporar estructuras microcristalinas y fronteras coherentes cada vez mas complejas y difíciles de tratar, mientras que sus principales resultados pueden ser obtenidos a partir de otros modelos basados en el concepto mucho más simple de red aleatoria. desde este punto de vista podemos considerar que el modelo microcristalino es una mala aproximación para simular el desorden topológico (Weaire 1982).

En el modelo de red aleatoria, al que tan vehementemente nos hemos referido en el párrafo anterior, se acepta que la topología de los sólidos amorfos se puede describir como un entramado de átomos distribuidos al azar que mantienen en general su coordinación (número de vecinos cercanos) y sus distancias interatómicas.

Con ayuda de las computadoras se han llegado a construir entramados estructurales de este tipo completamente distintos (Weaire 1982) y que sin embargo se ajustan esencialmente con la misma precisión a los pocos datos que de la amorfografía sabemos interpretar. Esto a mí en lo particular me parece bastante

sorprendente, lo único que podemos interpretar de aquí es que no debemos basar una teoría de los sólidos amorfos en ninguna propiedad estructural concreta.

Al no poder interpretar adecuadamente los datos amorfográficos se buscan otras alternativas, una de ellas la presenta los datos de las espectroscopías de fotoemisión. Estas espectroscopías consisten en bombardear al sólido con radiación electromagnética de alta frecuencia (ultravioleta, rayos X) y contar el número de electrones extraídos de esta forma. Esta es una manera de medir la densidad de estados electrónicos del sólido (regla de oro de Fermi), es decir, el número de estados electrónicos en el intervalo ΔE de energía.

Una definición alterna de esta cantidad sería decir que es una medida de la degeneración de la energía, la definición de esta cantidad es tan general que es válida tanto en los sólidos cristalinos como en los sólidos desordenados y además medible en ambos sistemas (Donovan *et al* 1968 y Cardona *et al* 1974 en espectroscopía de fotoemisión ultravioleta, UPS; Pollak *et al* 1972 y Shervchik *et al* 1974 en espectroscopía de fotoemisión de rayos X, UFX). Es una característica intrínseca de cada material, pues, depende de la forma en que interactúan los átomos en el sólido.

Muchas de las propiedades del sólido dependen de esta cantidad; como por ejemplo las ópticas, el tunelaje electrónico, la conducción eléctrica sobre todo de los electrones cercanos a cierta energía llamada energía de Fermi, etc.... Iofel y Regel (1960) en los semiconductores cristalinos, Veaire y Thorpe (1971) en los semiconductores amorfos han probado que las principales características de la densidad de estados están determinadas por las interacciones locales, esto es, interacciones a primeros y segundos vecinos. Por lo tanto, el poder interpretar estos datos significa obtener información de la topología local, es decir, del tipo de complejos atómicos (cúmulos) que se forman en el amorfo.

El presente trabajo está encaminado a obtener información sobre topología local del silicio amorfo hidrogenado a partir del estudio detallado de este observable. Desde nuestro marco de referencia teórico esto significa desarrollar un modelo que incluya esta topología local y calcular en él la densidad de estados que compararemos a la experimental.

3B) PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS

3B.1) HAMILTONIANO DE MUCHAS PARTICULAS

El problema de las excitaciones elementales en los sólidos, sean estos ordenados o desordenados, es claramente un caso muy particular del extremadamente complicado problema de muchos cuerpos. Ahora bien, sabemos que la información energética de un sistema se encuentra en su hamiltoniano, y es lo primero que debemos establecer al estudiar el espectro energético del sistema.

Por la mecánica cuántica sabemos que el estado estacionario en que se encuentra el sistema viene determinado por las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad (1.2)$$

donde E es la energía del estado en que se encuentra el sistema. El operador hamiltoniano (una letra con el símbolo \hat{H} sobre ella representará un operador como es usual), Ψ es la función de estado (eigenfunción del operador \hat{H}). El operador \hat{H} deberá ser escogido de acuerdo a las necesidades, es decir, a las características que queremos estudiar del sistema. Por ejemplo si no nos interesa de momento estudiar las propiedades que se desprenden del acoplamiento de espines podemos ignorar en el hamiltoniano que proponemos la energía de tal acoplamiento, tanto entre partículas distintas como entre ellas mismas.

Para nuestro sistema, conjunto constituido por N núcleos atómicos y n electrones (un sólido) plantearemos un hamiltoniano para la energía de las partículas en el campo coulombiano (energía cinética y potencial), que ante la imposibilidad de resolverlo iremos simplificando. Tal hamiltoniano deberá contener, como ya lo podemos suponer un operador de energía cinética de los electrones (\hat{T}_e), uno análogo para los núcleos atómicos (\hat{T}_N), uno de energía potencial (interacción) de los electrones con ellos mismos (\hat{U}_{e-e}), uno análogo para los núcleos atómicos (\hat{U}_{N-N}), y un operador de energía potencial de interacción de los electrones con los núcleos atómicos (\hat{U}_{N-e}).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{N-N} + \hat{U}_{N-e} \quad (1.3)$$

donde :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_e^i = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right] \quad (1.3a)$$

$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ es el operador laplaciano actuando sobre

el i -ésimo electrón, $i = 1, 2, \dots, n$;

$$\hat{T}_N = \sum_\nu \hat{T}_N^\nu = \sum_\nu \left[-\frac{\hbar^2}{2M_\nu} \nabla_\nu^2 \right] \quad (1.3b)$$

M_ν es la masa del ν -ésimo núcleo atómico (hemos etiquetado estas masas porque el sistema puede contener átomos distintos,

$\nabla_\nu^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\nu^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\nu^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\nu^2}$ es el operador laplaciano actuando sobre

el ν -ésimo núcleo atómico, $\nu = 1, 2, \dots, N$;

$$\hat{U}_{N-N} = \hat{U}_{N-N}(\mathbb{R}_1^N, \mathbb{R}_2^N, \dots, \mathbb{R}_N^N) \quad (1.3c)$$

es la interacción coulombiana de los núcleos atómicos (depende de las posiciones \mathbb{R}_ν^N de los núcleos);

$$\hat{U}_{e-e} = \hat{U}_{e-e}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \quad (1.3d)$$

es la interacción coulombiana de los electrones (depende de sus de sus posiciones relativas, $\vec{r}_i - \vec{r}_j$), ϵ_0 es la permitividad del vacío, e es la carga del electrón y finalmente:

$$\hat{U}_{N \rightarrow 0} = \hat{U}_{N \rightarrow 0} (\vec{F}_1^i, \vec{F}_2^i, \dots, \vec{F}_n^i; \vec{R}_1^i, \vec{R}_2^i, \dots, \vec{R}_N^i) \quad (1.32)$$

es la interacción de los núcleos atómicos con los electrones. (depende tanto de las coordenadas de los núcleos \vec{R}_i^i como de las de los electrones \vec{F}_i^i).

También la función de estado del sistema, Ψ , tiene esta última dependencia :

$$\Psi = \Psi (\vec{F}_1^i, \vec{F}_2^i, \dots, \vec{F}_n^i; \vec{R}_1^i, \vec{R}_2^i, \dots, \vec{R}_N^i) \quad (1.33)$$

En la función de estado (1.33) se encuentran consideradas : excitaciones electrónicas, las debidas a las vibraciones de los núcleos (fonones); así como todas aquellas debidas al acoplamiento electrón-vibración de la red, como puede ser el caso de la superconductividad en el modelo de Fröhlich (Fröhlich 1950). El número de variables independientes en la ecuación (1.2) con el hamiltoniano (1.3) es del orden de 10^{23} por lo que, a lo más que podemos aspirar es a una pobre solución mediante una cascada de aproximaciones sucesivas.

3B.2) APROXIMACION ADIABATICA

Debido a la conservación de la energía, entre los componentes del sólido existe un balance energético, esto es, la perturbación de la energía de alguno de ellos solicita la variación de la energía en los demás para que ésta se conserve. Claro que los más sensibles a cambiar su estado de energía cinética son los electrones debido a la pequeñez de su inercia comparada con la de los núcleos atómicos. La masa de estos últimos es tres órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a los electrones. Por ello, en el operador de la energía del sistema (ecuación 1.3) podemos considerar que el operador de energía cinética de los núcleos es una perturbación pequeña. Debido a esto y a que nuestro objetivo no es estudiar las excitaciones de las vibraciones de la red (Benitez 1985 para una introducción a las

vibraciones en redes cristalinas y Barrio 1981 en estructuras amorfas) consideraremos la aproximación de que los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos, esto se conoce como aproximación adiabática.

De la ecuación (I.3) observamos que la energía de interacción de los núcleos, representada por el operador $\hat{U}_{N-N'}$ es una constante que a fin de cuenta puede hacerse nula escogiendo adecuadamente el origen de energía. Las posiciones R_i de los núcleos dejan de ser variables independientes para convertirse en parámetros fijos. Con esta aproximación escribimos la ecuación (I.2) como :

$$(\hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{N-e})\Psi = E\Psi \quad (I.4)$$

donde

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R_0) , \quad (I.4a)$$

R_0 representa la distribución fija de núcleos atómicos.

La función de estado (I.4a) ha perdido toda la información sobre las vibraciones de los núcleos así como la extrema riqueza del acoplamiento electrón-vibración de la red.

A pesar que en la ecuación (I.4) el problema se ha reducido únicamente a las excitaciones electrónicas, la ecuación sigue describiendo un problema de muchos cuerpos (multielectrónico) y por lo tanto imposible de ser resuelta. El siguiente descenso en el torrente de aproximaciones tiene por objetivo reducir el problema multielectrónico a uno monolectrónico.

3B.3) APROXIMACION MONOELECTRONICA

Un método ampliamente usado en problemas atómicos de más de un electrón y en general en teoría de muchos cuerpos con excelentes resultados, es el método de Hartree-Fock, el cual permite en forma aproximada reducir el problema de muchas

partículas a una de una sola partícula calculando para ella un campo promedio que sustituye la interacción mutua de las partículas. En nuestro caso del sólido, la esencia del método es considerar que el electrón se mueve en forma independiente dentro de un campo promedio producido por los núcleos fijos y demás electrones. Tal campo es llamado autoconsistente ya que el movimiento del electrón afecta a los demás electrones y como consecuencia, éstos modifican su acción sobre el electrón.

Para un tratamiento serio del método puede verse Galindo (1973) para una introducción y para su aplicación al estado sólido Littel 1963 y Callaway 1965. Aquí nos limitaremos a esbozar en términos muy generales sus fundamentos. Al describir el conjunto de electrones como partículas independientes en el campo promedio, el principio de exclusión requiere que la función de estado (1.4) esté totalmente antisimetrizada ante intercambio de pares de electrones. Matemáticamente esto se expresa escribiendo la función de estado mediante un determinante de Slater :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_1) \\ \Phi_1(\vec{r}_2) & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \Phi_1(\vec{r}_n) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

La energía del sistema de electrones está dada por

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.6)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano de la ecuación (1.4) y Ψ es la función dada por (1.5).

Minimizando la energía del sistema mediante un cálculo variacional de multiplicadores de Lagrange indeterminados para la función (1.6), manteniendo estacionaria la cantidad $\delta \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ ante variaciones infinitesimales de sus coordenadas (funciones monoeléctricas Φ_i) se obtiene el siguiente conjunto de

ecuaciones integrodiferenciales acopladas de Hartree-Fock, que en general solo pueden ser resueltas en forma numérica.

$$\hat{H}^i \phi_i + \Omega_i \phi_i + \int \theta(r, r') \phi_i(r') d^3 r' = \epsilon_i \phi_i \quad (1.7)$$

donde, $\Omega_i = \sum_{j \neq i} \int \phi_j^*(r') \hat{U}_{e-e} \phi_j(r') d^3 r'$

es el potencial promedio de los demás electrones,

$$\theta(r, r') = - \sum_j \phi_j^*(r') \hat{U}_{e-e} \phi_j(r)$$

es un potencial no local que viene de la indistinguibilidad de los electrones, es llamado potencial de intercambio y

$$\hat{H}^i = \hat{T}_e^i + \hat{U}_{N-e}^i$$

es el hamiltoniano del i-ésimo electrón en el potencial de los núcleos fijos, es decir, \hat{T}_e^i es como en la ecuación (1.3) y \hat{U}_{N-e}^i es el potencial debido a los núcleos fijos sobre el i-ésimo electrón.

Partiendo de funciones de estado $\phi_i^{(0)}$ se calcula $\Omega_i^{(0)}$, $\theta^{(0)}$, a partir de estos se calculan unas nuevas $\phi_i^{(1)}$ y con ellas $\Omega_i^{(1)}$ y $\theta^{(1)}$. Y así sucesivamente hasta que $\phi_i^{(n)}$ y $\phi_i^{(n+1)}$ se encuentran en algún intervalo de convergencia especificado de acuerdo al grado de aproximación requerido. El término correspondiente al potencial de intercambio es en general pequeño comparado con el potencial Ω . Ignorando esta pequeña corrección, la ecuación (1.7) puede escribirse como :

$$(\hat{T}_e^i + \hat{V}_e^i) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.8)$$

donde $\hat{V}_e^i = \hat{U}_{N-e}^i + \hat{\Omega}_i$ es el potencial promedio debido a los núcleos fijos y demás electrones.

El problema ha sido reducido al de un sólo electrón mediante el campo autoconsistente \hat{V}_e^i . Pero, en general la ecuación (1.8) no puede ser resuelta y es necesario seguir incorporando mas técnicas aproximadas. Cuando el potencial autoconsistente es periódico (que es el caso de los sólidos cristalinos) es factible obtener características generales del comportamiento de los electrones en tales sistemas. En las siguientes dos secciones

revisaremos éstas brevemente, haciendo referencia a trabajos especializados al respecto.

3B.4) TEORÍA DE BANDAS

Como mencionamos al final del párrafo anterior, el potencial autoconsistente de la ecuación (1.3) que aquí simplemente llamaremos $V(\vec{r})$, prescindiendo de los subíndices, resulta ser periódico en los sistemas cristalinos. Esto no es más que el reflejo de la invariancia de la situación física del cristal al trasladarnos desde el punto \vec{r} al $\vec{r} + \vec{r}_n$ donde \vec{r}_n es un vector de la forma (1.1). Al recordar el origen del potencial $V(\vec{r})$, observamos que depende tanto de la distribución periódica de los núcleos atómicos fijos como de los electrones que no están fijos, pero se encuentran repartidos por la autoconsistencia de Hartree-Fock en su estado más estable a través del sólido (ecuación 1.8). Esto nos lleva a considerar que la densidad de probabilidad de encontrar electrones en puntos equivalentes del cristal debe ser la misma, esto es :

$$\text{Si} \quad V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (1.9)$$

$$\text{entonces} \quad |\Psi(\vec{r})|^2 = |\Psi(\vec{r} + \vec{r}_n)|^2 \quad (1.10)$$

donde $\Psi(\vec{r})$ es la función de estado del electrón en el sólido (ecuación 1.8) y $|\Psi(\vec{r})|^2$ representa la densidad de probabilidades de encontrar al electrón en el punto \vec{r} .

A partir de la ecuación (1.9), observamos que el hamiltoniano de la ecuación (1.8) para un cristal es periódico,

$$H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (1.11)$$

Con el objeto de hallar la forma de las funciones de estado $\Psi(\vec{r})$ que satisfagan la propiedad (1.10) será necesario contar con la ayuda de los operadores de traslación definidos como:

$$\hat{T}_n \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (1.12)$$

donde $\psi(\vec{r})$ es una función arbitraria en el cristal.

Podemos con facilidad partiendo de la ecuación (I.11) y la definición (I.12), probar que el hamiltoniano del cristal es un invariante ante traslaciones, dicho en otras palabras, los operadores de traslación conmutan con el hamiltoniano.

$$[\hat{H}, \hat{T}_n] = 0 \quad (I.13)$$

Esta ecuación nos indica que las eigenfunciones del hamiltoniano son también eigenfunciones de los operadores de traslación, esto es

$$\hat{T}_n \psi(\vec{r}) = \lambda_n \psi(\vec{r}) \quad (I.14a)$$

De la definición (I.12) podemos escribir la ecuación (I.14a) como :

$$\psi(\vec{r} + \vec{n}) = \lambda_n \psi(\vec{r}) \quad (I.14b)$$

De las ecuaciones (I.14b) y (I.10) obtenemos :

$$|\lambda_n|^2 = 1 \quad (I.15a)$$

cuya solución general (Alfaro 1979) es :

$$\lambda_n = e^{i\theta_n} \quad (I.15b)$$

A partir de la definición (I.12) obtenemos la siguiente propiedad :

$$\hat{T}_n \hat{T}_m \psi(\vec{r}) = \hat{T}_p \psi(\vec{r}) \quad (I.16a)$$

donde $\vec{p} = \vec{n} + \vec{m}$.

Con la ayuda de las ecuaciones (I.15a) y (I.14a) podemos reescribir la ecuación (I.16a) como :

$$e^{i\theta_n} e^{i\theta_m} \psi(\vec{r}) = e^{i\theta_p} \psi(\vec{r}) \quad (I.16b)$$

de la cual podemos deducir que se cumple la ecuación (I.16) siempre que θ_n sea de la forma :

$$\theta_n = \vec{k} \cdot \vec{n} \quad (I.16c)$$

siendo \vec{k} el mismo para cada traslación.

Por lo tanto podemos escribir que :

$$\hat{T}_n \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\theta_n} \psi(\vec{r}) \quad (I.17)$$

Esta ecuación nos indica que las funciones de estado

electrónicas en el cristal están determinadas por un vector \vec{k} . Se acostumbra etiquetar a la función de estado con un subíndice k para dejar indicado esto que acabamos de decir: $\psi_k(\vec{r}, t)$.

Si definimos una función $u_k(\vec{r})$ como

$$u_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_k(\vec{r}) \quad (1.18)$$

es inmediato probar a partir de la definición (1.12) y de la ecuación (1.17), que es periódica, es decir:

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{a}) \quad (1.19)$$

Según la ecuación (1.18) podemos escribir $\psi_k(\vec{r})$ como

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Estos resultados son conocidos como "teorema de Bloch" (Callaway 1965). Podemos ver que son ondas planas moduladas por una función periódica cuyo período es el mismo que el de la red.

Es importante hacer la siguiente observación: La función de estado monoeléctrónica (ecuación 1.20) es consecuencia de la simetría de traslación del cristal (propiedad de orden de largo alcance) y además, no es una función periódica como lo es $u_k(\vec{r})$. Sin embargo, de la ecuación (1.19) es inmediato probar que la función de estado (1.20) cumple la condición de periodicidad para la probabilidad de encontrar al electrón dada por la ecuación (1.10). Esta característica de la función de estado es la que da el nombre de estados deslocalizados (extendidos) a los "funciones de Bloch".

En la ecuación (1.16c) hemos introducido en forma indeterminada el vector \vec{k} con la única condición de hacer válida la propiedad (1.16a) para traslaciones arbitrarias en el cristal. No obstante la forma tan ambigua de definirlo, lo hemos dado pero después la trascendente propiedad de caracterizar el estado del electrón (ecuación 1.20). Esto definitivamente exige que el significado del vector \vec{k} sea clarificado.

El significado esencial proviene de la característica

que hemos mencionado y subrayado al principio del párrafo anterior: el vector \vec{K}^2 pertenece a todo el conjunto de operadores que trasladan la función de estado a todo el cristal (ecuación I.17), dicho en otras palabras, es una característica del conjunto de operadores de traslación. Esto nos obliga a buscar el origen del conjunto de operadores. Para ello, es primordial darnos cuenta que las traslaciones en el cristal definen un grupo abeliano y el conjunto de operadores definidos mediante la ecuación (I.12) forman una representación irreducible del grupo de traslaciones (apéndice A). Esto nos lleva a decir que el vector \vec{K}^2 caracteriza una representación irreducible del grupo de traslaciones. Sin embargo, no existe una única representación irreducible de un grupo dado. Si éste es abeliano, como es el caso del grupo de traslaciones, hay tantas representaciones irreducibles como elementos tenga el grupo. Por lo tanto, habrá tantos vectores \vec{K}^2 como representaciones irreducibles haya del grupo de traslaciones compatibles con el cristal. En el apéndice A extendemos los comentarios sobre el vector \vec{K}^2 , asimismo le damos una interpretación física definiendo para ello el espacio recíproco o espacio-k.

De la ecuación (I.8) obtenemos la energía del electrón en el sólido mediante:

$$E_{\vec{k}} = \langle \Phi_{\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle \quad (I.21a)$$

Esta ecuación nos está indicando que para cada valor posible de \vec{K}^2 , existe un valor de energía, por lo tanto, habrá tantos niveles de energía permitidos como valores de \vec{K}^2 existan. El conjunto de estos niveles recibe el nombre de banda energética. Ahora bien, la banda de energía permitida que hemos obtenido se desprende de la ecuación (I.13), pues es de ahí de donde hemos partido para obtener la función de estado dependiente del vector \vec{K}^2 . Sin embargo, el hamiltoniano no únicamente es invariante ante traslaciones sino también ante operaciones de simetría que en la

sección 1 hemos llamado grupos puntuales, entre las cuales se encuentran las rotaciones, reflexiones e inversiones. Así como la simetría de traslación dió origen a una banda de energía, aparecerán otras debido a las demás simetrías del cristal. Estas bandas de energía, pueden estar situadas en la escala energética de tal forma que entre ellas existan regiones de energía prohibida o pueden estar traslapadas. No obstante que exista traslape entre ellas, éstas conservarán su independencia pues pertenecen a simetrías distintas. La ecuación (1.8) para el electrón en el cristal la escribiremos como:

$$\hat{H}_{\alpha}(\vec{r}) = E_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (1.11)$$

donde α representa todas aquellas simetrías del cristal distintas a la simetría de traslación (que está representada por T) de las cuales depende la energía del electrón.

Hemos establecido la existencia de una estructura de bandas en los cristales que en los amorfos no tiene sentido alguno, pues, éstas han surgido como consecuencia de las simetrías del cristal, mismas que están completamente ausentes en los amorfos. Para intuir el origen de las bandas en los amorfos, en la siguiente subsección veremos un esquema bastante intuitivo pero nada formal sobre el origen de las bandas de energía.

3B.5) ORIGEN INTUITIVO DE LAS BANDAS

Cuando un átomo es sometido a un campo eléctrico intenso, sus niveles energéticos se desdoblán, esto es, aparecen nuevos niveles de energía que ya no son exclusivos del átomo, sino del sistema completo (átomo más campo eléctrico externo). Este fenómeno es conocido desde los inicios de la mecánica cuántica como efecto Stark. Si ahora, acercamos dos átomos lo suficiente (del orden de distancias atómicas) cada uno "siente" la acción del campo eléctrico del otro (que a esas distancias son intensos).

esto hará que sus niveles se desdoblén, es decir, aparecerán niveles energéticos pertenecientes al sistema molecular.

Otra forma intuitiva de verlo es realizando una analogía con el acoplamiento de osciladores ya que para la ecuación de Schrödinger el átomo es un sistema oscilante y cuando dos osciladores de la misma frecuencia se acoplan surgen dos frecuencias propias que pertenecen al sistema de osciladores acoplados y que son diferentes de las frecuencias propias de los osciladores aislados. De esta manera, podemos visualizar la unión de dos átomos como el acoplamiento de dos sistemas oscilantes cada uno con su espectro de frecuencias propias (o equivalentemente, de energía, pues $E_n = h\nu_n$). Tal acoplamiento origina, siguiendo la analogía, dos niveles de energía (frecuencia) por cada nivel de energía permitido del sistema oscilante aislado, esto es, del átomo (figura 5). De esta forma al seguir acoplando más y más átomos (sistemas oscilantes) los niveles seguirán desdoblándose hasta llegar a formar bandas de energías permitidas (frecuencias permitidas). En la figura 5 hemos pintado de una manera bastante informal lo que también informalmente hemos dicho.

Para un tratamiento riguroso de este punto de vista de las bandas puede verse Madelung (1978), aquí únicamente hemos querido establecer una visión intuitiva. Siguiendo con ella volvamos a la figura 5, en ella hemos supuesto un átomo con tres electrones (que correspondería al litio), el principio de exclusión reparte dos electrones en el primer nivel y uno en el segundo ($1s^2 2s^1$), siempre que el átomo se encuentre en su estado base. Cuando se unen dos de estos átomos se cuenta con 6 electrones, 4 de los cuales se pueden acomodar en los niveles bajos y 2 de ellos en el nivel inferior de los dos siguientes (La energía del sistema es ahora menor que la energía de los átomos aislados). Cuando se han acoplado N átomos, en el sistema

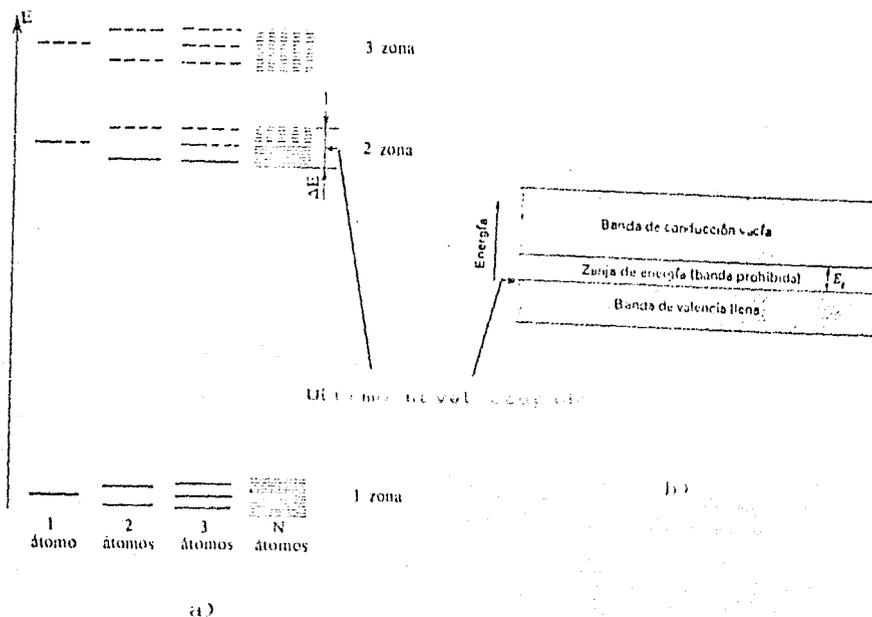


Fig. 5

a) Esquema de los niveles de energía del litio y su transformación en bandas al unirse los átomos en un cristal; el último nivel ocupado se encuentra dentro de la banda de conducción formándose así un conductor metálico. b) Si el último nivel ocupado coincide con el tope de la banda de valencia se forma entonces un semiconductor o un aislante dependiendo de la temperatura.

existirán $3N$ electrones que serán repartidos en las bandas (cada una de ellas consta de N niveles de energía permitidos), $2N$ de estos electrones serán acomodados en la primera banda y los restantes N en la segunda. Cuando el sistema se encuentra en su estado base (el estado de mínima energía ocurre en ausencia de energía térmica, a $T = 0$ K) estos N electrones serán acomodados en los $\frac{N}{2}$ primeros niveles permitidos de la segunda banda, quedando

los otros $\frac{N}{2}$ libres.

La estructura de bandas permite entender en forma natural, el comportamiento eléctrico de los sólidos cristalinos. Cuando, como en el caso del ejemplo, el último nivel ocupado se encuentra dentro de la banda, los electrones cercanos a este nivel necesitan muy poca energía para migrar a niveles de energía superiores, ya que la distancia energética entre los niveles de una banda es del orden de 10^{-22} eV (Shalinova 1973). Energía que puede ser proporcionada por una pequeña fluctuación térmica. (La energía térmica es del orden de $k_B T$, k_B es la constante de Boltzman). Cuando sometemos a estos sólidos, conocidos como metales a un campo eléctrico, los electrones adquieren del campo la energía para pasar a estados más energéticos, además como el campo determina una dirección, las velocidades de los electrones se encontrarán dirigidas a lo largo de esta dirección, esto es precisamente lo que se conoce como corriente eléctrica.

En el caso de que el último nivel ocupado coincida con el borde superior de la banda de valencia (llamada así, la banda más alta en la escala de energía cuyos niveles se encuentran completamente ocupados), como en la figura 5b. El nivel más próximo, al cual pueden ser promovidos los electrones del borde de la banda de valencia se encuentra a una distancia E_g (región de energía prohibida, llamada brecha energética) que es del orden de eV, mucho mayor que la energía que necesitan los electrones de los metales para pasar a su nivel más próximo. Esta separación (E_g , que es una característica propia del cristal), es lo suficientemente grande como para impedir que los electrones pasen a la banda de conducción (la banda arriba energéticamente de la de valencia). Los cristales que presentan esta característica en su estructura de bandas son llamados aislantes o semiconductores dependiendo de la magnitud de E_g .

En los cristales donde la brecha es del orden de la

energía térmica a una temperatura dada, se podrá encontrar un número apreciable de electrones en la banda de conducción, quedando en la banda de valencia estados vacíos. De tal forma que al aplicar un campo eléctrico, tanto los electrones de la banda de conducción como los de la banda de valencia adquieren velocidades en dirección del campo produciendo corriente. A mayor temperatura tendremos más electrones en la banda de conducción y más estados disponibles en la de valencia, por lo cual la corriente aumentará. Los cristales que presentan este comportamiento son llamados semiconductores y han sido objeto de gran estudio debido a sus potencialidades tecnológicas en la construcción de dispositivos electrónicos. Cuando la brecha es mucho mayor, como en el óxido de silicio a temperatura ambiente ($E_g = 9$ eV y $k_B T = 0.004$ eV), es difícil encontrar electrones en la banda de conducción por lo que su conductividad será demasiado pequeña (estos cristales son llamados aislantes). La diferencia entre semiconductores y aisladores perfectos conforme su temperatura disminuye, y los aislantes llegar a ser semiconductores a temperaturas muy altas si no se funden antes.

Puede suceder, como ya lo mencionamos, que la bandas de conducción y de valencia se traslapen, de tal modo que la energía mínima de la banda de conducción sea menor que la energía máxima de la banda de valencia. En este caso, a los electrones les conviene desde el punto de vista energético "derramarse" desde los estados superiores de la banda de valencia hacia los estados inferiores de la banda de conducción, dejando de esta manera a la banda de valencia no del todo llena y que la de conducción se encuentre parcialmente ocupada. Y al igual que los semiconductores, al ser sometidos a un campo eléctrico, los electrones de ambas bandas pueden conducir incluso en el cero absoluto. Al aumentar la temperatura la conductividad aumenta como en los semiconductores.

Los cristales que presentan estas características son llamados semimetales, algunos de ellos son: Arsénico, Antimonio, Bismuto.

En la siguiente sección veremos como en los sólidos amorfos estas propiedades electrónicas cambian esencialmente en algunos casos y en otros no.

3B.6) BANDAS EN LOS SÓLIDOS AMORFOS

La ausencia de simetrías en los amorfos gestó la idea de la no existencia de una estructura de bandas en ellos, pues ésta es el resultado de las simetrías del cristal (sección 3B-3). Sin embargo hay evidencia experimental de lo contrario, como lo es, la existencia de una brecha óptica en la energía de los electrones en los vidrios, así como la estrecha similitud en las propiedades electrónicas de los sólidos (silicio y germanio) en sus fases cristalina y amorfas (A.R. Clark 1967, Donovan *et al* 1968 y 1969, G.V. Peterson *et al* 1970). Motivados por estos resultados experimentales Veaire y Thorpe (Veaire y Thorpe 1971) lograron demostrar teóricamente, basándose en un modelo de amarre fuerte (capítulo II) la existencia de una brecha en el espectro energético de los electrones en los semiconductores amorfos del grupo IV. Estas bandas que aparecen en los amorfos son conceptualmente distintas a las de la teoría de bandas (originadas por las simetrías del cristal), pues, éstas surgen en ausencia de simetrías. Debido a esto no debe de ser motivo de asombro que posean propiedades esencialmente diferentes (Nott y Davis 1971), como es la coexistencia en las bandas de valencia y de conducción de estados extendidos y estados localizados. Los estados localizados en los cristales surgen en lugares donde la periodicidad del potencial se ve alterada como puede ser la presencia de una impureza, una vacancia, enlace suelto, etc. (Davidov 1982), esta propiedad ha sido explotada en el dopado de

Los cristales que presentan estas características son llamados semimetales, algunos de ellos son: Arsénico, Antimonio, Bismuto.

En la siguiente sección veremos como en los sólidos amorfos estas propiedades electrónicas cambian esencialmente en algunos casos y en otros no.

3B.6) BANDAS EN LOS SOLIDOS AMORFOS

La ausencia de simetrías en los amorfos gestó la idea de la no existencia de una estructura de bandas en ellos, pues ésta, es el resultado de las simetrías del cristal (sección 3B-3). Sin embargo hay evidencia experimental de lo contrario, como lo es, la existencia de una brecha óptica en la energía de los electrones en los vidrios, así como la estrecha similitud en las propiedades electrónicas de los sólidos (silicio y germanio) en sus fases cristalina y amorfas (A.H. Clark 1967, Donovan *et al* 1968 y 1969, C.W. Peterson *et al* 1970). Motivados por estos resultados experimentales Weaire y Thorpe (Weaire y Thorpe 1971) lograron demostrar teóricamente, basándose en un modelo de amarre fuerte (capítulo II) la existencia de una brecha en el espectro energético de los electrones en los semiconductores amorfos del grupo IV. Estas bandas que aparecen en los amorfos son conceptualmente distintas a las de la teoría de bandas (originadas por las simetrías del cristal), pues, éstas surgen en ausencia de simetrías. Debido a esto no debe de ser motivo de asombro que posean propiedades esencialmente diferentes (Mott y Davis 1971), como es la coexistencia en las bandas de valencia y de conducción de estados extendidos y estados localizados. Los estados localizados en los cristales surgen en lugares donde la periodicidad del potencial se ve alterada como puede ser la presencia de una impureza, una vacancia, enlace suelto, etc. (Davidov 1982), esta propiedad ha sido explotada en el dopado de

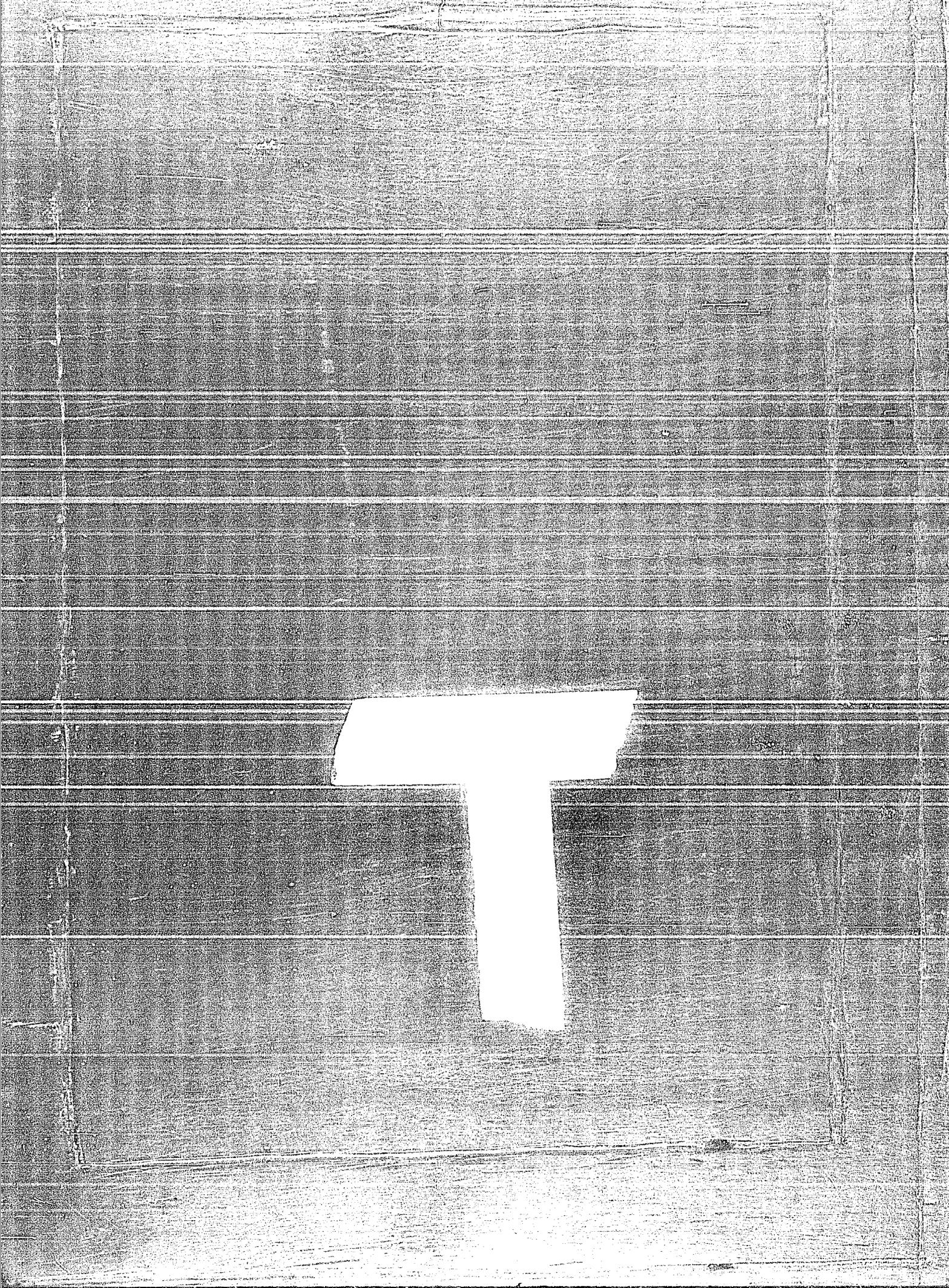
semiconductores cristalinos para su utilización tecnológica (Mackelvey 1980).

La sección anterior nos predispone para aceptar la existencia de bandas en los sólidos amorfos. En ella hemos dado un vistazo de manera muy informal de como los niveles atómicos se desdoblán para formar bandas de energías permitidas y bandas de energías prohibidas (brechas energéticas). En tal descripción no hemos dicho nada acerca de si los átomos se agrupan en forma ordenada o desordenada, sino simplemente hemos tratado la influencia de unos sobre otros para producir el desdoblamiento de sus niveles atómicos. Desde este punto de vista local, tanto en los agrupamientos ordenados (cristales) como en los desordenados (amorfos) debe existir estos desdoblamientos que dan origen a las regiones de energías permitidas y prohibidas. Debemos recalcar que esta visión local de las bandas es independiente de las simetrías que puedan o no haber en el sólido, por lo tanto, estas bandas son conceptualmente distintas a las bandas de la teoría de bandas. Esta concepción de las bandas es un punto de convergencia muy importante entre los sólidos cristalinos y amorfos, y un punto de partida intuitivo para aceptar la posibilidad de la existencia de bandas en los sólidos amorfos que será demostrada en el siguiente capítulo.

En los sólidos amorfos existe una gran cantidad de defectos causados por el desorden, entre los cuales juegan un papel muy importante la ligaduras sueltas, estos defectos provocan la localización de los estados que se superponen en la escala energética a las bandas de estados extendidos (Mott y Davis 1971). El problema sobre el tipo y grado de desorden necesario para provocar la localización de todos los estados de una estructura determinada se encuentra abierto. La energía que marca la frontera entre los estados localizados y extendidos es llamada borde de movilidad y juega un papel fundamental en la conductividad

eléctrica en los sólidos amorfos, pues si el nivel de Fermi se encuentra por debajo de este borde en la zona de estados localizados, la conducción se tendrá que producir por saltos con una energía de activación (distancia energética entre estados localizados) tendiendo a cero con la temperatura. Si por el contrario, se encuentra arriba del borde de movilidad el comportamiento será metálico. Cuando el nivel de Fermi cruza el borde de movilidad ocurre una transición metal-aislante (transición de Anderson). Tales problemas de transporte no son tratados en el presente trabajo, para una discusión formal de éstos, puede verse D.J. Thouless (1982), *Model. & Simul.* 112, 10.

El objetivo de este capítulo que llega a su fin, ha sido poner en relieve las diferencias conceptuales de las propiedades de los sólidos amorfos y cristalinos. En el próximo capítulo describiremos las técnicas empleadas al encarar el problema de la densidad de estados en aleaciones amorfas, ya que nuestra meta, es dar respuesta a algunos de los problemas planteados por la estructura de la densidad de estados del silicio amorfo hidrogenado.



CAPITULO II :

TECNICAS MATEMATICAS EMPLEADAS.

El potencial autoconsistente $V(r)$ de la ecuación (1.3) que en el caso de los cristales resultó ser periódico, en los amorfos no es posible determinarlo pues no conocemos la estructura topológica del sólido. Lo único que de la amorfografía sabemos interpretar referente a la topología (sección 2 del capítulo 1) es que la estructura local (primeros y segundos vecinos) difiere en poco de la cristalina, manifestándose esta diferencia en la deformación de los ángulos que forman los enlaces, la longitud del enlace con otro átomo, orbitales sin entazar con otro átomo, anillos de distinto orden que pasen por él, etc. (Gloss y Glazik 1969, Paul et al 1970, Paul y Connell 1970). Es pues posible aceptar, como primera aproximación a la estructura de los amorfos, la existencia de un orden a corto alcance que configura un entorno común a todos los átomos y semejante al cristalino (en lo que se refiere al número de coordinación). Esta primera aproximación, así como las conclusiones de Iofel y Regel (Iofel y Regel 1960) de que muchas de las propiedades electrónicas de los semiconductores cristalinos están determinadas por las interacciones locales, no dejó mas opción a la iniciativa, que encaminar el estudio teórico de los amorfos a una descripción local basada en el orden de corto alcance. Esto definitivamente elevó a un primer plano el uso de la aproximación de amarre fuerte.

1) APROXIMACION DE AMARRE FUERTE

En la aproximación de amarre fuerte se considera un conjunto de funciones electrónicas ortonormales centradas en los sitios de la red; de manera tal que formen un conjunto completo para los estados de los electrones en el sólido, es decir, que la función de estado en el sólido se construya mediante una combinación lineal de las funciones de este conjunto ortonormal.

Claramente estas funciones no son los orbitales atómicos, pues aquellos correspondientes a átomos distintos no forman una base ortogonal. De aquí en adelante, nos referiremos a las funciones de este conjunto completo con el nombre de pseudoorbitales.

Si ϕ es el pseudoorbital del electrón en un sitio arbitrario \underline{q} de la red, su ecuación de Schrödinger en tal sitio es :

$$\hat{H}_{\underline{q}} \phi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\underline{q}}(\vec{r}') \right] \phi = E_{\underline{q}} \phi \quad (II.1)$$

donde $U_{\underline{q}}(\vec{r}')$ es el potencial correspondiente al sitio \underline{q} . Por lo tanto, la función de estado normalizada para estos electrones en el sólido, puede ser escrita como

$$\psi(\vec{r}') = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{q}} c_{\underline{q}} \phi_{\underline{q}} \quad ; \quad (II.2)$$

donde $(N)^{-1/2}$, con N siendo el número de sitios de la red, es el factor de normalización requerido por las condiciones de completud y normalización de los pseudoorbitales.

Estas funciones (II.2) deben satisfacer la ecuación de Schrödinger para el sólido (ecuación I.8)

$$\hat{H}_{\psi} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}') \right] \psi = E_{\psi} \psi \quad (II.3)$$

A partir de las ecuaciones (II.3) y (II.1) podemos escribir el hamiltoniano del electrón en el sólido en términos de su hamiltoniano de sitio

$$\hat{H} = \hat{H}_{\underline{q}} + W(\vec{r}') \quad , \quad (II.4a)$$

donde $W(\vec{r}')$ es el potencial de perturbación y se encuentra dado por

$$W(\vec{r}') = V(\vec{r}') - U_{\underline{q}}(\vec{r}') \quad . \quad (II.4b)$$

La energía del electrón en el sólido la obtenemos de la ecuación (I.6) con el hamiltoniano (II.4) y las funciones de estado (II.2):

$$E = E_{\underline{q}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{c_{\mu}^* c_{\nu}}{N} \int \phi_{\mu}^* W(\vec{r}') \phi_{\nu} d^3r \quad ; \quad (II.5a)$$

de esta igualdad, deducimos que la energía del electrón en el

sólido se compone de su energía en el sitio de la red y de un término suplementario. Ahora, en lugar de un nivel de energía, en el sólido tenemos una banda de energía, cuyos límites se determinan por los niveles máximo y mínimo del segundo término de la ecuación (II.5a). Separando en la suma los términos cuando $\mu = \nu$ y $\mu \neq \nu$ reescribimos la expresión anterior

$$E = E_0 + W_{\nu\nu} + \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\nu} \frac{a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}}{N} \int \phi_{\mu}^* W(\vec{r}) \phi_{\nu} d^3r \quad (II.5b)$$

donde

$$W_{\nu\nu} = \int \phi_{\nu}^* W(\vec{r}) \phi_{\nu} d^3r$$

Como las funciones de sitio (seudorbitales) decaen muy rápido con respecto a la distancia y, puesto que las magnitudes de las integrales de la ecuación (II.5b) están gobernadas principalmente por el traslape de los pseudorbitales centrados en sitios distintos separados una distancia d , las contribuciones de los términos de la suma se reducen con gran rapidez conforme d aumenta. Por lo tanto se considera generalmente una buena aproximación tomar en cuenta únicamente las contribuciones de los vecinos más cercanos. De acuerdo con esto, en la ecuación (II.5b) se hace caso omiso en la suma sobre μ , de todos aquellos términos que van mas allá de los primeros vecinos del sitio ν , esto es:

$$E = E_0 + W_{\nu\nu} + \sum_{\substack{\mu \neq \nu \\ \text{(primeros} \\ \text{vecinos)}}} \sum_{\nu} \frac{a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}}{N} \int \phi_{\mu}^* W(\vec{r}) \phi_{\nu} d^3r \quad (II.5c)$$

efectuando la suma sobre ν obtenemos

$$E = E_0 + W_{\nu\nu} + \sum_{\substack{\mu \neq \nu \\ \text{(primeros} \\ \text{vecinos)}}} \int a_{\mu}^{\dagger} \phi_{\mu}^* W(\vec{r}) a_{\nu} \phi_{\nu} d^3r \quad (II.5d)$$

definiendo

$$W_{\nu} \equiv E_0 + W_{\nu\nu} \quad y$$

$$W_{\mu\nu} \equiv \langle a_{\mu} \phi_{\mu} | W | a_{\nu} \phi_{\nu} \rangle \equiv \int a_{\mu}^{\dagger} \phi_{\mu}^* W(\vec{r}) a_{\nu} \phi_{\nu} d^3r$$

escribimos la ecuación (II.5d) como

$$E = W_L + \sum_{\substack{M \neq L \\ \text{(primeros} \\ \text{vecinos)}}} W_{LM} \quad \text{(II.5e)}$$

Partiendo de esta última ecuación y de la condición de completitud de los pseudoorbitales que está dada, en la notación de Dirac, por:

$$\sum_L |\phi_L\rangle\langle\phi_L| = 1 \quad \text{(II.6)}$$

podemos escribir el hamiltoniano de amarre fuerte como

$$\hat{H}_{\text{TB}} = \sum_L |\phi_L\rangle\langle\phi_L| W_L \langle\phi_L| + \sum_{\substack{M \neq L \\ \text{(primeros} \\ \text{vecinos)}}} |\phi_L\rangle\langle\phi_L| W_{LM} \langle\phi_L| \quad \text{(II.7)}$$

Puesto que el potencial del sitio U_L es en general desconocido, los elementos de matriz W_{LM} no pueden ser calculados. Para salvar esta dificultad se toman como parámetros, motivo por el cual son llamados parámetros de amarre fuerte. La forma de determinar estos parámetros, es ajustando los cálculos de alguna magnitud física, como por ejemplo la densidad de estados, a los datos experimentales.

Nótese que el formalismo de amarre fuerte fue hecho en general, sin especificar, si el sólido es cristalino o amorfo. Por lo tanto, puede ser aplicado a uno o a otro. En el caso cristalino debemos solicitar a la función (II.2) que sea una función de Bloch, esto determina el valor de α_L ($\alpha_L = \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_L)$), y los pseudoorbitales pasan a ser las conocidas funciones de Wannier (Callaway 1964). En el caso de los amorfos no podemos pedirle a la función (II.2) ser una función de Bloch, pues, ésta tiene sentido únicamente en los cristales; lo mismo sucede con las funciones de Wannier. Ante esta encrusijada suele aproximarse los orbitales atómicos a los pseudoorbitales, esto es, se considera que los orbitales atómicos correspondientes a átomos distintos son ortogonales. Esto puede ser una aproximación aceptable para los electrones de las capas profundas de los átomos, para los cuales su estado se ve poco influenciado por la presencia de otros átomos

en su cercanía; no así para los electrones de valencia que se ven fuertemente afectados por los átomos cercanos, y el traslapeo de sus funciones de onda no puede ser considerado nulo. En estos casos de los amorfos tampoco pueden ser calculados directamente los elementos de matriz $V_{\nu\mu}$, pues, aunque conocemos U_{ν} , que en este caso es el potencial atómico, no conocemos $V(\vec{r})$ como en el caso cristalino (ver la pequeña introducción al presente capítulo).

Puede considerarse, que los electrones de valencia de los átomos que llegarán a formar semiconductores y aislantes se encuentran "fuertemente ligados" comparados con los electrones de valencia de aquellos átomos que llegarán a formar metales, ya que los primeros se encontrarán en la banda de valencia y los últimos en la banda de conducción, a $T = 0^{\circ}\text{K}$. Por lo cual, podemos esperar que la aproximación de amarre fuerte nos de una descripción, al menos cualitativamente acertada, en los semiconductores, más en los aislantes y de menos en los metales.

A continuación revisaremos rápidamente el hamiltoniano de amarre fuerte propuesto por Weaire y Thorpe (Weaire 1971), para probar la existencia de una brecha en el espectro de energía de los semiconductores tetravalentes amorfos. La configuración electrónica de los electrones de valencia de los semiconductores del grupo IV es muy parecida: cuatro electrones dispuestos a ser repartidos en un estado s y tres estados p (p_x, p_y, p_z). Al interaccionar entre sí estos átomos o con otros, Pauling y Slater (Pauling 1960) mostraron que estos orbitales distintos (s y p), cuya diferencia en energía es pequeña, pueden ser sustituidos por cuatro orbitales sp^3 iguales llamados híbridos, dirigidos en las direcciones de un tetraedro.

$$|sp^3\rangle = a|s\rangle + b|p_x\rangle + c|p_y\rangle + d|p_z\rangle \quad (11.3)$$

donde $|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2 = 1$.

El hamiltoniano de Weaire y Thorpe considera solamente dos parámetros de interacción: V_1 correspondiente a la interacción

entre dos orbitales sp^3 de un mismo átomo y V_{ij} perteneciente a la interacción de dos átomos a través del enlace (véase Figura 6)

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \sum_{i,j} |\Phi_{\nu i}\rangle V_{ij} \langle \Phi_{\nu j}| + \sum_{\nu} \sum_{i,j} |\Phi_{\nu i}\rangle V_{ij} \langle \Phi_{\nu j}| \quad (11.9)$$

donde $\nu = 1, 2, \dots, N$ denota al ν -ésimo átomo, y los subíndices $i, j = 1, 2, 3, 4$ denotan los enlaces.

Nótese que estamos tomando la autoenergía de los orbitales igual a la energía de interacción de los orbitales del mismo átomo (V_{ij}). Esto lo hacemos por comodidad, ya que el tomarlo diferente complica demasiado el encontrar solución analítica.

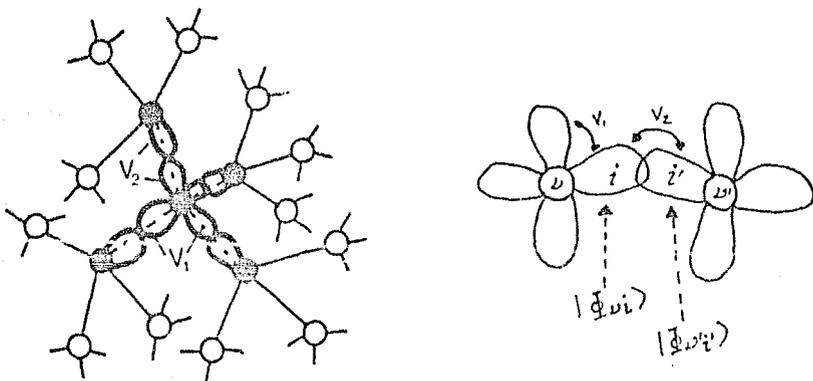


Fig. 6

Funciones base e interacciones del hamiltoniano de Weaire y Thorpe.

El desorden en los ángulos del tetraedro (deformación del ángulo formado por los enlaces) se refleja principalmente en los elementos de matriz V_1 , mientras el desorden en la longitud del enlace con otro átomo se manifiesta primordialmente en V_2 .

Definiendo los operadores

$$\hat{A} = z^{-1} \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} |\Phi_{\nu_1}\rangle \langle \Phi_{\nu_2}| \quad \text{y} \quad (II.10a)$$

$$\hat{B} = \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} |\Phi_{\nu_1}\rangle \langle \Phi_{\nu_2}| \quad , \quad (II.10b)$$

donde z es el número de coordinación, que en este caso de los semiconductores tetravalentes es 4. Podemos escribir el hamiltoniano (II.9) como:

$$\hat{H} = zV_1\hat{A} + V_2\hat{B} \quad . \quad (II.11)$$

A partir de sus definiciones, es inmediato probar que los operadores \hat{A} y \hat{B} satisfacen la dos siguientes propiedades:

- 1) \hat{A} es un operador idempotente, $\hat{A}^2 = \hat{A}$
 \Rightarrow los eigenvalores de \hat{A} son $\{0,1\}$
- 2) \hat{B}^2 es el operador unidad, $\hat{B}^2 = 1$
 \Rightarrow los eigenvalores de \hat{B} son $\{-1,1\}$.

De la ecuación (II.11) y de las propiedades (1) y (2) obtenemos:

$$(\hat{H} - zV_1\hat{A})\hat{A} = zV_1V_2\hat{A}\hat{B}\hat{A} + V_2^2\hat{A} \quad (II.12a)$$

$$[z\hat{A}\hat{B}\hat{A}, \hat{A}] = 0 \quad , \quad (II.12b)$$

la ecuación (II.12b) nos indica que los operadores \hat{A} y $z\hat{A}\hat{B}\hat{A}$ pueden ser diagonalizados simultáneamente en el subespacio de \hat{A} , es decir, cualquier eigenfunción de \hat{A} lo es también de $z\hat{A}\hat{B}\hat{A}$. Sea $|\xi\rangle$ una eigenfunción de \hat{A} con eigenvalor 1. en el apéndice B demostramos que los eigenvalores del operador $z\hat{A}\hat{B}\hat{A}$ para esta función propia están comprendidos entre $-z$ y z .

$$\hat{A}|\xi\rangle = |\xi\rangle \quad (II.13a)$$

$$z\hat{A}\hat{B}\hat{A}|\xi\rangle = \varepsilon|\xi\rangle \quad (II.13b)$$

$$-z \leq \varepsilon \leq z \quad . \quad (II.13c)$$

La ecuación (II.12b) nos muestra que $|\xi\rangle$ es asimismo una eigenfunción de la ecuación (II.12a). Usando las ecuaciones

(II.13) encontramos los eigenvalores de la ecuación (II.12a)

$$(\hat{H} - zV_1\hat{D})\hat{A}|\xi\rangle = (zV_1V_2\hat{A}\hat{A} + V_2^2\Lambda)|\xi\rangle \quad (II.14a)$$

\Rightarrow

$$(\hat{H} - zV_1\hat{D})|\xi\rangle = (V_1V_2\xi + V_2^2)|\xi\rangle \quad (II.14b)$$

Si E es eigenvalor de \hat{H} , a partir del resultado de la mecánica cuántica:

$$r(\hat{H})|\xi\rangle = r(E)|\xi\rangle \quad , \quad (II.15a)$$

donde

$$r(\hat{H}) = \hat{H}^2 - zV_1\hat{H}$$

$$r(E) = E^2 - zV_1E$$

y de la ecuación (II.14b) obtenemos

$$E^2 - zV_1E = V_2^2 + V_1V_2\xi \quad (II.15b)$$

tanto V_2^2 como el producto V_1V_2 son positivos, por lo cual, la ecuación (II.13c) implica la siguiente desigualdad

$$V_2 - zV_1V_2 \leq E^2 - zV_1E \leq V_2 + zV_1V_2 \quad (II.16a)$$

la cual podemos reescribir como

$$(2V_2 - zV_1)^2 \leq (2E - zV_1)^2 \leq (2V_2 + zV_1)^2 \quad (II.16b)$$

Veamos primero el caso cuando $2V_2 - zV_1 < 0$, (II.17)

entonces la primera desigualdad de (II.16b) queda

$$(2V_2 - zV_1)^2 \leq (2E - zV_1)^2 \quad (II.18a)$$

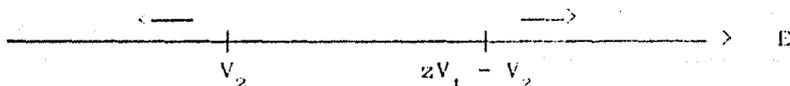
de acuerdo a las propiedades de los números reales (Spivak 1980)

implica que existe solución para

$$E \leq V_2 \quad (II.18b)$$

$$\text{y} \quad E \geq zV_1 - V_2 \quad (II.18c)$$

(véase figura 7).



de acuerdo a la ecuación (II.17) $V_2 < zV_1 - V_2$

Fig. 7

Solución gráfica de la desigualdad (II.18a)

La segunda desigualdad de (II.16b)

$$(2E - zV_1)^2 \leq (2V_2 + zV_1) \quad (\text{II.19a})$$

implica que existe solución para

$$E \leq -V_2 \quad (\text{II.19b})$$

$$E \geq V_2 + zV_1 \quad (\text{II.19c})$$

(véase figura 8).



Fig. 8

Solución gráfica de la desigualdad (II.19a).

De las desigualdades (II.18a y b) y (II.19a y b) hallamos la solución para la desigualdad (II.16b) (véase figura 9)

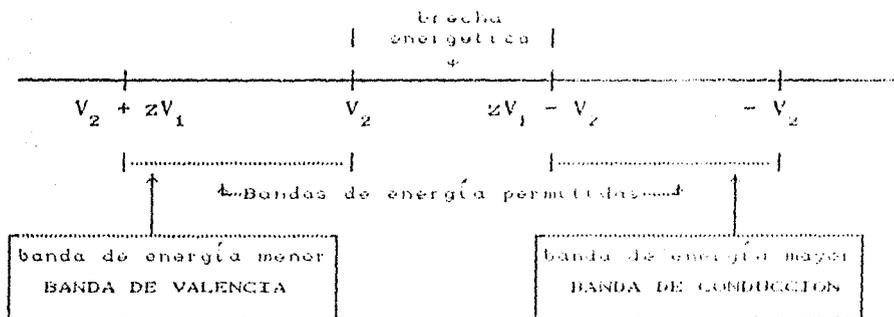


Fig. 9

Espectro de energía del hamiltoniano de Weaire y Thorpe.

$$\text{Si ahora suponemos } zV_2 - zV_1 > 0 \quad (\text{II.20a})$$

$$\Rightarrow zV_1 - V_2 < V_2 \quad (\text{II.20b})$$

lo cual nos dice que el tope de la banda de valencia es mayor que el fondo de la banda de conducción como en los semimetales cristalinos (véase figura 10).

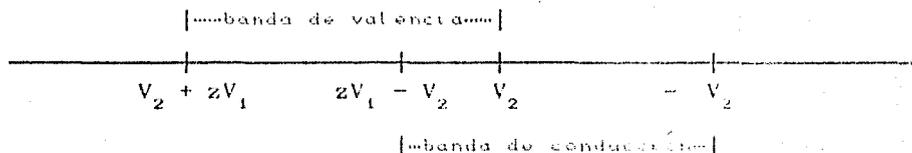


Fig.10

Espectro de energía del hamiltoniano de Weaire y Thorpe para la condición (II.20a).

Hemos mostrado que en los amorfos puede existir estructura de bandas independiente de las simetrías, únicamente como consecuencia de las interacciones locales (para un estudio más exhaustivo de las propiedades de este hamiltoniano véase Weaire 1971; Weaire y Thorpe 1971a, 1971b, 1972; Schwartz y Ehrenreich 1972; Heine 1971).

Determinar la forma en que los estados se distribuyen en estas bandas (densidad de estados) presenta serias dificultades, su cálculo no puede ser basado en un modelo topológico determinado en buen acuerdo con la función de distribución radial. Es decir, cálculos convencionales de eigenvalores y eigenfunciones efectuados en modelos topológicos concretos que se encuentran en buen acuerdo con esta función, dan resultados para la densidad de estados en ocasiones muy dispares respecto al experimento (Polk y Boudreaux 1973, Connell y Temkin 1974). Esto no hace más que confirmar lo que hemos dicho al final de la sección 2 del capítulo I: no debemos basar una teoría de los sólidos amorfos en ninguna

propiedad estructural concreta. Se comprende pues, que existen distintos caminos para enfrentar el problema que plantea el cálculo de la densidad de estados. La elección de uno o de otro depende del problema concreto. En el presente trabajo caminaremos por el sendero determinado por el método llamado cúmulos con red de Bethe "Cluster-Bethe-Lattice (C.B.L)" (Yndurain et al 1974), del cual nos ocuparemos en la próxima sección.

2).- CUMULOS CON RED DE BETHE

En el caso de las aleaciones, como demostraremos en los siguientes capítulos, la configuración atómica local es fundamental en la estructura de la densidad de estados. Con el término configuración local, nos referimos a los grupos (cúmulos) atómicos formados por un átomo central y sus vecinos cercanos. Los vecinos cercanos se pueden extender de tal manera que el cúmulo sea lo suficientemente grande como para simular al amorfo, pero lo suficientemente pequeño para no hacer imposible el cálculo. Una vez determinado el cúmulo, se impone algún tipo de condición a la frontera. El problema aquí, es que se necesitan cúmulos demasiados grandes para compensar los efectos espureos introducidos por la frontera; un método seguido a menudo es imponer (Henderson 1974, Ching y Ling 1975) condiciones periódicas de frontera, con esto, el problema se reduce al estudio de un cristal con una enorme celda unitaria. Sin embargo, este enfoque introduce en la densidad de estados, como es de esperar, reglas de selección inexistentes (debidas a la periodicidad artificial).

Estos efectos espureos no controlados, que la periodicidad impuesta introduce en la densidad de estados pueden ser eliminados, y el tamaño de los cúmulos reducido, si se encuentra un medio efectivo adecuado, capaz de simular el efecto promedio que el resto del amorfo (complemento del cúmulo) produce en el átomo central. La red de Bethe nos proporciona este medio

efectivo en forma adecuada.

Imaginemos que nos situamos en un átomo de un semiconductor tetravalente; al mirar hacia todos lados, de acuerdo con el concepto de red aleatoria (sección 3A del capítulo I), podemos imaginar su estructura (topología) como un entramado infinito de átomos con coordinación tetraédrica, dando el desorden local, como ya lo hemos mencionado al principio de la sección anterior se encontrará reflejado en la deformación de los ángulos del tetraedro, etc., etc... Elijamos un cúmulo, es decir, un pequeño conjunto de átomos que rodeen al átomo en que nos encontramos situados (Fig. 11a) al cual trataremos en forma exacta (reflejando el desorden local en los parámetros de amarramiento fuerte). En la frontera de este cúmulo existirán enlaces sueltos que saturaremos, cada uno de ellos, con una red infinita de átomos que conserva el orden de corto alcance (el entorno de cada átomo es el mismo), pero no contiene ni un sólo anillo cerrado (Fig. 11b). Esta red que recibe el nombre de red de Bethe (Bethe 1960) o árbol de Cayle (Harary 1967) es el medio efectivo que simulará el efecto del resto del amorfo sobre el átomo central en que nos encontramos situados.

La red de Bethe, altamente socorrida para simular entramados amorfos, es claramente un artificio matemático únicamente, sin ninguna "realidad física". Para preservar la homogeneidad geométrica de la estructura y la equivalencia de las cuatro ramas tetraédricas (enlaces) que surgen en cada vértice (átomo de la red de Bethe), debemos de pensar en cada una de estas ramas como un paso a lo largo de una nueva dimensión, en una red con un número infinito de dimensiones (Fig. 11b). Lo sorprendente es, sin importar lo extraño que pueda parecer esta red, que sus resultados en el estudio de las propiedades vibracionales (Yndurain *et al* 1976, Barrio *et al* 1982) y magnéticas (Sälzberg *et al* 1976) concuerden estrechamente con los hechos experimentales en

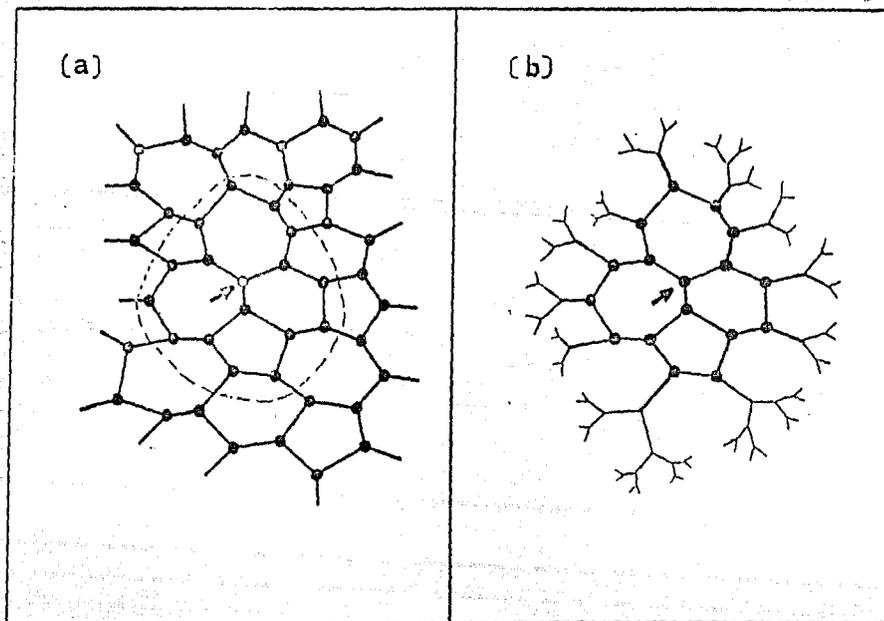


Fig. 11

Aproximación C.B.L. pictórica. a) En una red amorfa elegimos un átomo al azar como punto de referencia y separamos un pequeño cúmulo de átomos que lo rodea. b) Conectamos una red de Bethe a cada entace suelto de la superficie del cúmulo de átomos. (Tomado de Martínez E. 1962)

una variedad de sistemas. Veamos algunas razones de por qué, este artificio teórico (red de Bethe) puede ser un buen medio efectivo para sustituir al resto del amorfo fuera del cúmulo seleccionado:

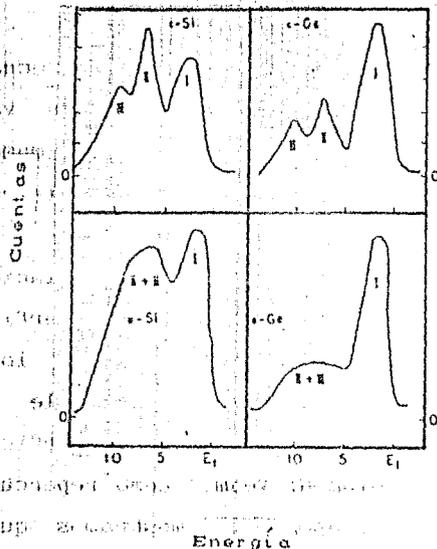
En primer lugar, la red de Bethe es infinita sin condiciones de contorno artificiales que produzcan estructuras espúreas. En segundo, de acuerdo a lo poco que sabemos interpretar de la amorfografía, el orden de corto alcance (entorno de cada átomo) se conserva con bastante precisión en estos semiconductores amorfos (sección 1 del presente capítulo), no siendo así el caso del orden de largo alcance; esto mismo sucede en la red de Bethe como lo podemos observar a partir de su definición. En tercer lugar, tenemos las observaciones: 1).- las principales características de la densidad de estados vienen determinadas por el orden de corto alcance (Iofel y Regel 1960, Madelung 1978, Heine y Venzke 1970). 2).- la mayor parte del resto de la estructura de la densidad de estados viene determinada por el tipo de anillos (trayectorias cerradas) que tenga el entramado de átomos (Martínez 1982, Madelung 1978), siendo el orden de un anillo el número de pasos (saltos de átomo en átomo) necesarios para regresar al punto de partida (que en el caso del silicio cristalino es 6). En la figura 12 mostramos datos del espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia del silicio y germanio cristalino (Fig. 12a y 12c) y para una fase amorfa (Fig. 12a y 12d); en las figuras para la fase cristalina vemos estructura (picos nítidos) en el cuerpo medio de la banda de valencia producida por los anillos estadísticos (Martínez 1982), mientras en la fase amorfa vemos una estructura mas suavizada. En la red aleatoria de un sólido amorfo, aparecen muchos anillos de distinto orden que tienden a suavizar la estructura de la densidad de estados (Martínez 1982). Este efecto de compensación mutua de los distintos tipos de anillos parece ser muy parecido a la ausencia total de anillos en la red de Bethe, la cual no introduce ninguna estructura debida a la

presencia de ningún anillo.

Similación al amorfo.

(CIS-11)

Le por...
La una...
El ad...
El ad...



(CIS-12)
Orom...
Le...
El...
El...

El...
Orom...
El...
El...

El...
Orom...
El...
El...

Fig. 12

Densidad de estados de la banda de valencia obtenida mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X en: a) Silicio cristalino, b) silicio amorfo, c) germanio cristalino, d) germanio amorfo. (Tomado de Yonezawa F. y H. H. Cohen 1981).

Debido a estas características, podemos esperar en una primera aproximación, que la red de Bethe pueda simular al resto del amorfo. Sin embargo, es importante tener presente sus limitaciones (Barrio et al 1983, Barrio 1983):

El hecho de que en esta red no existan anillos cerrados, hace que el número de átomos de superficie crezca en una proporción mucho mayor que en cualquier estructura real. Para la

red de Bethe infinita, la razón entre el número de átomos en la superficie n_S y el número total de átomos n_T tiende a la constante $(z-2)/(z-1)$ (Barrio et al 1983).

$$\frac{n_S}{n_T} = \frac{z-2}{z-1} \quad (11.21a)$$

donde z es el número de coordinación.

Tomando en consideración, dentro de esta ecuación, que el número total de átomos es el número de átomos de volumen más el número de átomos de superficie encontramos inmediatamente la ecuación que relaciona estas dos cantidades en la red de Bethe

$$n_S = (z-2)n_V \quad (11.21b)$$

Esta ecuación nos está diciendo que la relación del número de átomos de volumen al número de átomos de superficie depende del número de coordinación. En nuestro caso $z = 4$, lo cual implica que el número de átomos de superficie es el doble del número de átomos de volumen. Esto hace que la superficie no pueda despreciarse frente al volumen. Veamos como repercute esto en la densidad de estados; En el apéndice B mostramos que el espectro energético del hamiltoniano ZÁBÁ de la sección anterior para una estructura real de coordinación z esta comprendido en una banda que va desde $-z$ hasta z (ecuación 11.13c), mientras en una red de Bethe de la misma coordinación su banda (Barrio 1983) está confinada al intervalo de energía

$$-2\sqrt{z-1} \leq \epsilon \leq 2\sqrt{z-1} \quad (11.22)$$

esta banda es más estrecha que la del sólido real.

Veamos como esto es consecuencia de no poder despreciar la superficie respecto al volumen. La ecuación de eigenvalores del sistema es

$$ZÁBÁ |\psi\rangle = \epsilon |\psi\rangle \quad (11.23)$$

ZÁBÁ está dado por la ecuación (B.1) y $|\psi\rangle$ por las ecuaciones (B.4) y (B.2) del apéndice B. A partir de estas ecuaciones escribimos el lado izquierdo de ecuación (11.23) como

$$z\hat{A}\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} a_{\beta} |\alpha\rangle \langle \alpha' | \beta\rangle \quad (II.24)$$

en esta ecuación tenemos dos maneras de evaluar la suma sobre β dependiendo si el átomo α es un átomo de volumen o un átomo de superficie. En el primer caso (véase la figura 13) observamos que existen tantos átomos α' distintos como el número de coordinación (en el caso de la figura $z = 4$). Por lo tanto, de la suma sobre β solamente sobreviven 4 elementos de matriz, esto es:

$$z\hat{A}\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^z a_{\alpha'_j} |\alpha\rangle \quad (II.25)$$

donde $a_{\alpha'_j}$ son los coeficientes a_{β} que sobreviven.

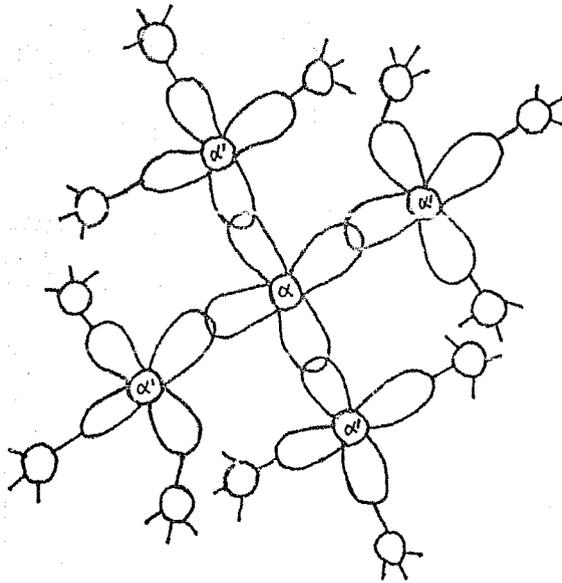


Fig. 13

El átomo α es un átomo de Volumen.

(11) Si por el contrario, el átomo α es un átomo de superficie (véase la figura 14) solamente hay un átomo α del volumen que se encuentra enlazado al átomo de superficie α . En este caso, la suma sobre β en la ecuación (II.24) se reduce a un sólo término

$$\sum_{\beta} a_{\beta} |\psi\rangle = \sum_{\alpha} a_{S-1} |\alpha\rangle \quad (II.26)$$

donde hemos puesto $a_{\beta} = a_{S-1}$ para indicar que el átomo α es el átomo anterior al átomo de superficie α .

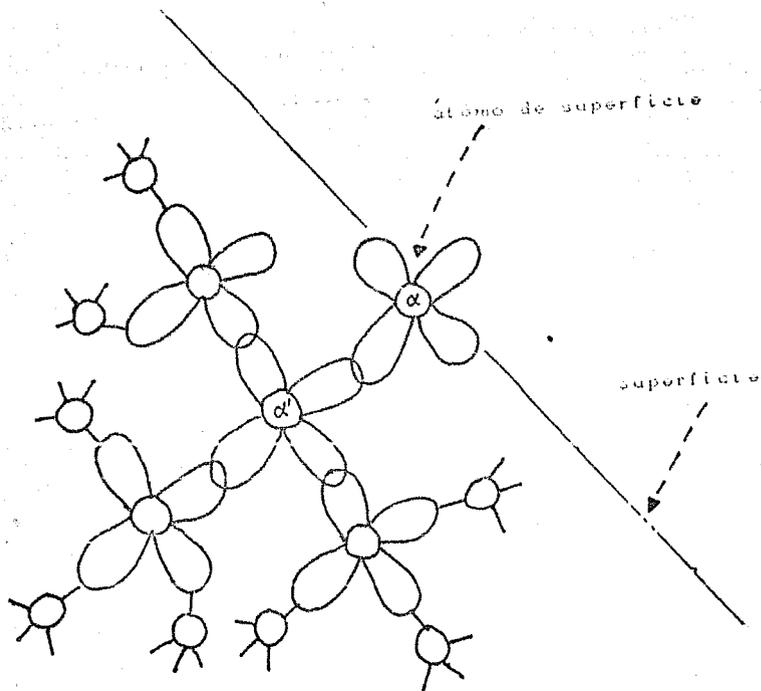


Fig. 14
El átomo α es un átomo de superficie.

El coeficiente a_β de la ecuación (II.24) para el átomo α lo obtenemos de la ecuación (II.23) al multiplicarla por $\langle \alpha |$, es decir

$$\langle \alpha | z \hat{A} \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle = \epsilon \langle \alpha | \psi \rangle, \quad (II.27a)$$

donde $\langle \alpha | \psi \rangle = \sum_{\beta} a_{\beta} \langle \alpha | \beta \rangle = a_{\alpha}$ (II.27b)

Si α es un átomo de volumen, a partir de la ecuación (II.23) reescribimos la (II.27a) como

$$\sum_{j=1}^z a_{\alpha_j} = \epsilon a_{\alpha} \quad (II.28a)$$

y si α es un átomo de superficie usamos la ecuación (II.25) para escribir la (II.27a) como

$$a_{s-1} = \epsilon a_s, \quad (II.28b)$$

donde hemos hecho la sustitución $\alpha \rightarrow s$ para indicar que el átomo α es un átomo de superficie en este caso.

Como observamos, hay ecuaciones de dos tipos para los coeficientes de las funciones atómicas, según los átomos sean de volumen o de superficie (ecuaciones II.28). En una estructura real conforme el volumen tiende a infinito (se hace muy grande) podemos desprestigiar las ecuaciones (II.28b), al hacer esto encontramos que $a_{\alpha} = a_{\alpha_j} = 1 \quad \forall \alpha_j$ es una solución de la ecuación (II.28a) con eigenvalor $\epsilon = z$, el cual es un límite espectral (ecuación II.13c). Sin embargo, en una red de Bethe, ni siquiera en el límite infinito (ecuación II.24) podemos desprestigiar las ecuaciones (II.28b); debido a esto, no podemos llegar a saturar los bordes de la banda.

He aquí, las precauciones que deben ser tomadas en cuenta en todos aquellos resultados que involucren conclusiones de detalle en los bordes de las bandas. Para mayor información sobre las limitaciones de la red de Bethe puede verse: Barrio (1982 y 1983) en cálculos de espectros Raman y secciones de dispersión de fonones para neutrones, Martínez (1982) menciona la falla total de

la red de Bette en los intentos de calcular propiedades termodinámicas.

Una vez escogido el medio efectivo que simulará al amorfo fuera del cúmulo y tomando en cuenta sus limitaciones, resta determinar éste cuantitativamente para luego calcular su efecto en la densidad de estados del átomo central del complejo atómico (cúmulo). Para esto existen muchas teorías de campo medio (efectivo), en nuestro caso emplearemos el método llamado aproximación de potencial coherente (C.P.A), el cual, calcula autoconsistentemente el medio efectivo. Antes de ocuparnos del C.P.A. diremos unas cuantas palabras acerca de las funciones de Green, pues, el C.P.A. puede ser enmarcado dentro del formalismo de las funciones de Green.

3).- FUNCIONES DE GREEN

Uno de los métodos más ampliamente extendidos para resolver la ecuación de Schrödinger en sólidos amorfos es el del propagador o función de Green (Kramer y Meire 1970). Existen formalismos, más rigurosos, elegantes y elaborados que el presentado aquí, pero, para los objetivos perseguidos en el presente trabajo es suficiente. Para una revisión rigurosa de la incorporación del formalismo de Green propio de la teoría de campos a la teoría de muchos cuerpos véase Julian Schwinger (1959) y para su aplicación a problemas propios de los sólidos véase Zubarev (1960).

Ya que el hamiltoniano es un operador lineal hermitiano, la ecuación de Schrödinger satisface los lineamientos generales de la teoría de operadores lineales.

Sea $\hat{Q} : \mathcal{B} \rightarrow \mathcal{B}$ (II.29)

un operador lineal del espacio vectorial \mathcal{B} en el espacio \mathcal{B} .

La ecuación

$$\hat{\mathcal{L}} \vec{v} = \vec{w} \quad (\text{II.30})$$

representa en general, cualquier ecuación lineal o sistema de ecuaciones lineales ya sean algebraicas, diferenciales, integrales, etc... dependiendo del carácter del operador $\hat{\mathcal{L}}$ y de los espacios \mathbb{B} y \mathbb{W} .

Si $\hat{\mathcal{L}}$ es un operador suprayectivo (Hoffman 1980) significa, que podemos encontrar una infinidad de operadores

$$\hat{\mathcal{K}} : \mathbb{W} \longrightarrow \mathbb{B} \quad \text{tal que,} \quad \hat{\mathcal{K}} \vec{w} = \vec{v} \quad (\text{II.31})$$

donde \vec{v} es una solución de la ecuación (II.30).

Quando $\hat{\mathcal{L}}$ es inyectivo, el operador $\hat{\mathcal{K}}$ es único, y es entonces llamado el operador inverso y denotado por $\hat{\mathcal{K}} \equiv \hat{\mathcal{L}}^{-1}$. En este caso la solución (ecuación II.31) es única.

Nosotros estamos interesados en el caso donde el operador $\hat{\mathcal{L}}$ es un operador diferencial, pues, el hamiltoniano es un operador de este tipo. Hagamos la siguiente observación de las ecuaciones diferenciales con respecto a lo dicho apenas arriba.

Quando en una ecuación diferencial imponemos condiciones de contorno, estamos escogiendo una sólo de todas las posibles soluciones a la ecuación diferencial, aquella que satisface las condiciones a la frontera. Dicho en términos de los operadores, decimos que el operador $\hat{\mathcal{K}}$ de la ecuación (II.31) es único, es decir, cumple las condiciones de contorno o, refiriéndonos al operador $\hat{\mathcal{L}}$, que éste es inyectivo (Kreider *et al* 1980).

En estos casos, donde el operador $\hat{\mathcal{L}}$ es un operador diferencial, el operador $\hat{\mathcal{K}}$ es llamado operador integral, y la ecuación (II.31) se escribe (véase Lomis y Stramber 1969, Courant y Hilbert 1953, Kreider *et al* 1980 para una demostración rigurosa) como

$$\hat{L} v(\vec{r}^2) = \hat{L} \int G(\vec{r}^2, \vec{r}^1) w(\vec{r}^1) d^3r^1 \quad (II.32)$$

donde $G(\vec{r}^2, \vec{r}^1)$ es la función de Green.

Esta ecuación nos indica, que si conocemos la función de Green entonces conocemos la solución $v(\vec{r}^2)$ de la ecuación diferencial. De esta ecuación podemos interpretar la función de Green como que propaga al punto \vec{r}^2 una excitación originada o aplicada en el punto \vec{r}^1 , algo así como un potencial producido en el punto \vec{r}^1 por una fuente puntual situada en \vec{r}^1 ; de ahí que recibe el nombre de propagador.

Sustituyendo la ecuación (II.32) en la (II.30) obtenemos

$$\hat{L} \int G(\vec{r}^2, \vec{r}^1) w(\vec{r}^1) d^3r^1 = \int \delta(\vec{r}^2 - \vec{r}^1) w(\vec{r}^1) d^3r^1 \quad (II.33)$$

donde $\delta(\vec{r}^2 - \vec{r}^1)$ es la delta de Dirac.

El operador \hat{L} se ha introducido dentro de la integral, pues, actúa sobre \vec{r}^1 y no sobre \vec{r}^2 . Como esta ecuación es válida $\forall w(\vec{r}^1) \in \mathbb{U}$

$$\hat{L} G(\vec{r}^2, \vec{r}^1) = \delta(\vec{r}^2 - \vec{r}^1) \quad (II.34)$$

Sustituyendo el operador diferencial general \hat{L} por el operador particular $z - \hat{H}$, donde \hat{H} es el hamiltoniano y z una variable compleja (mas adelante se verá esta conveniencia) y usando las propiedades de la notación de Dirac (De la Peña 1980), la ecuación (II.34) toma la forma

$$(z - \hat{H})G = \hat{1} \quad (II.35)$$

donde $\hat{1}$ es el operador unidad;

la cual puede ser resuelta formalmente para G como

$$G = (z - \hat{H})^{-1} \quad (II.36a)$$

Esta ecuación se conoce normalmente con el nombre de ecuación de Dyson. De la ecuación (II.6) y de la propiedad (II.16) podemos reescribirla de la forma

$$\hat{G} = \sum_{\nu} \frac{|\phi_{\nu}\rangle\langle\phi_{\nu}|}{z - E_{\nu}} \quad (11.36b)$$

de donde observamos inmediatamente que la función de Green tiene polos simples en los eigenvalores discretos del hamiltoniano y polos continuos (línea singular) en el espectro continuo del hamiltoniano.

Nos interesa encontrar la función de Green en una energía real dada, por lo tanto, ponemos

$$z = E + i\eta \quad (11.37)$$

y definimos $\hat{G}(E)$ mediante un proceso de límites, esto es

$$\hat{G}^{\pm}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^{\pm}} \hat{G}(E + i\eta) \quad (11.38)$$

A partir de la ecuación (11.36b) podemos escribir la (11.38) como

$$\hat{G}^{\pm}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^{\pm}} \sum_{\nu} \frac{|\phi_{\nu}\rangle\langle\phi_{\nu}|}{(E - E_{\nu}) \mp i\eta} \quad (11.39)$$

Usando el siguiente resultado de la variable compleja (Churchill 1978, Lozano 1964)

$$\lim_{y \rightarrow 0^{\pm}} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (11.40)$$

donde P es la integral principal y $\delta(x)$ es la delta de Dirac. Reescribimos la ecuación (11.39) como

$$\hat{G}^{\pm}(E) = P \sum_{\nu} \frac{|\phi_{\nu}\rangle\langle\phi_{\nu}|}{(E - E_{\nu})} \mp i\pi \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) |\phi_{\nu}\rangle\langle\phi_{\nu}| \quad (11.41)$$

Tomando la traza de esta ecuación obtenemos

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\hat{G}^{\pm}(E)\} &= \sum_{\mu} \langle\phi_{\mu}| \hat{G}^{\pm}(E) |\phi_{\mu}\rangle \\ &= P \sum_{\nu} \frac{1}{E - E_{\nu}} \mp i\pi \sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu}) \end{aligned} \quad (11.42)$$

La cantidad $\sum_{\nu} \delta(E - E_{\nu})$ es la densidad de estados $\rho(E)$ (Apéndice C), por lo tanto

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{\text{Tr}\hat{G}^{\pm}(E)\} \quad (11.43)$$

esto es, la parte imaginaria de la traza de la función de Green dividido por π nos da la densidad de estados local.

Ahora que nos hemos percatado de lo poderoso que resulta el formalismo de Green en el cálculo de la densidad de

estados pasaremos a la siguiente sección donde plantearemos los lineamientos generales de las teorías de campo medio en términos de las funciones de Green, para después, partiendo de tal formalismo general, efectuar la aproximación de potencial coherente.

4).- APROXIMACION DE POTENCIAL COHERENTE

4A).- TEORIA DE CAMPO MEDIO PARA SITIOS SIMPLES

En cualquier teoría de campo medio, el medio efectivo se encuentra simulando al sistema real en sus propiedades macroscópicas, es decir, el campo medio es tal, que sus propiedades son las propiedades promedio del sistema real.

De acuerdo con esto definimos el campo medio como:

$$\hat{G}_{\text{ef}} = \langle \hat{G} \rangle \quad (11.44)$$

donde \hat{G} es el propagador del sistema real, o sea

$$\hat{G} = (E - \hat{H})^{-1} \quad (11.45a)$$

con \hat{H} siendo el hamiltoniano monoeléctónico del sistema, en nuestro caso, de amarre fuerte; \hat{G}_{ef} es el propagador del medio efectivo, esto es

$$\hat{G}_{\text{ef}} = (E - \hat{H}_{\text{ef}})^{-1} \quad (11.45b)$$

aquí \hat{H}_{ef} es el hamiltoniano monoeléctónico del medio efectivo

$$\hat{H}_{\text{ef}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{Z} \quad (11.45c)$$

y en esta ecuación \hat{Z} es el campo medio o potencial efectivo; los parentesis angulares $\langle \rangle$ representan el promedio estadístico sobre los parámetros físicos del sistema real.

De la ecuación (11.45c) y la definición del hamiltoniano \hat{H} de amarre fuerte podemos escribir:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ef}} + \hat{V} \quad (11.46a)$$

donde \hat{V} es llamado el potencial dispersor y está dado por

$$\hat{V} = V - Z \quad (II.41)$$

De las ecuaciones (II.43c) y (II.46a) obtenemos:

$$\langle E - \hat{G}_{\text{eff}} - \hat{V} \hat{G} \rangle = \hat{I} \quad (II.47)$$

usando la ecuación (II.45b) podemos reescribirla como:

$$\hat{G}_{\text{eff}}^{-1} \hat{G} - \hat{V} \hat{G} = \hat{I} \quad (II.48)$$

$$\Rightarrow \hat{G} - \hat{G}_{\text{eff}} = \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \hat{G} \quad (II.49)$$

la ecuación (II.48) la podemos escribir también de la forma:

$$\hat{G}_{\text{eff}}^{-1} \langle \hat{I} - \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \hat{G} \rangle = \hat{I} \quad (II.50)$$

$$\Rightarrow \hat{G} = \langle \hat{I} - \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \rangle^{-1} \hat{G}_{\text{eff}} \quad (II.51)$$

multiplicando por $\hat{G}_{\text{eff}} \hat{V}$ esta última ecuación por el lado izquierdo:

$$\hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \hat{G} = \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \langle \hat{I} - \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \rangle^{-1} \hat{G}_{\text{eff}} \quad (II.52)$$

igualando (II.52) y (II.49)

$$\hat{G} - \hat{G}_{\text{eff}} = \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \langle \hat{I} - \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \rangle^{-1} \hat{G}_{\text{eff}} \quad (II.53)$$

Definiendo $\hat{S} = \hat{V} \langle \hat{I} - \hat{G}_{\text{eff}} \hat{V} \rangle^{-1}$ (II.54)

escribimos la ecuación (II.53) como:

$$\hat{G} = \hat{G}_{\text{eff}} + \hat{G}_{\text{eff}} \hat{S} \hat{G}_{\text{eff}} \quad (II.55)$$

donde \hat{S} es llamado el operador o matriz de dispersión.

Promediando la ecuación (II.55) a todo el sistema real obtenemos:

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{\text{eff}} + \hat{G}_{\text{eff}} \langle \hat{S} \rangle \hat{G}_{\text{eff}} \quad (II.56)$$

\hat{G}_{eff} es independiente de los parámetros estadísticos del del sistema real; pero mientras \hat{G}_{eff} es independiente de estos parámetros, \hat{S} no lo es, pues, depende de \hat{V} (ecuación II.51) y \hat{V} si depende de tales parámetros, pues, es simplemente la diferencia entre el potencial del sistema y el potencial ficticio del medio efectivo.

Ahora bien, al observar las ecuaciones (II.48) y (II.56) deducimos que el promedio estadístico de la matriz de dispersión es nulo, es decir:

$$\langle \hat{S} \rangle = \hat{0} \quad (II.57)$$

esta expresión conocida como condición de autoconsistencia no permite, en principio, calcular en forma autoconsistentemente el

potencial efectivo.

Para apreciar la complejidad y la inutilidad de resolver esta ecuación (ec. 11.57) descompongámonos (suponiendo que es válido el principio de superposición en este caso) el potencial de dispersión en una suma de contribuciones de dispersores simples asociados con cada sitio, esto es,

$$\hat{V} = \sum_L \hat{V}_L = \sum_L (\hat{W}_L - \hat{z}_L) \quad (11.58)$$

En este momento, con el objeto de que el medio efectivo sea lo más simple posible podemos proponer que cumpla la siguiente condición

$$\hat{z}_L = \hat{z}_M = \hat{\sigma} \quad (11.59)$$

es decir, el potencial efectivo (campo medio) es tal, que un electrón experimenta el mismo potencial en cada sitio del medio efectivo.

Por lo tanto, la ecuación (11.58) toma la forma

$$\hat{V} = \sum_L (\hat{W}_L - \hat{\sigma}) \quad (11.60)$$

De la ecuación (11.51) obtenemos

$$\hat{G}\hat{G}_{oi}^{-1} = (\hat{I} - \hat{G}_{oi})^{-1} \quad (11.61)$$

y multiplicando la ecuación (11.55) por el operador \hat{G}_{oi}^{-1} por el lado derecho obtenemos

$$\hat{G}\hat{G}_{oi}^{-1} = \hat{I} + \hat{G}_{oi} \quad (11.62)$$

de estas dos últimas ecuaciones y de la definición (11.54) escribimos al operador \hat{S} como

$$\hat{S} = \hat{V}(\hat{I} + \hat{G}_{oi}\hat{S}) \quad (11.63)$$

sustituyendo (11.60) en (11.63) obtenemos

$$\hat{S} = \sum_L (\hat{W}_L - \hat{\sigma})(\hat{I} + \hat{G}_{oi}\hat{S}) = \sum_L \hat{Q}_L \quad (11.64)$$

$$\hat{Q}_L = (\hat{W}_L - \hat{\sigma})(\hat{I} + \hat{G}_{oi}\hat{S}) \quad (11.65)$$

Esta ecuación expresa la matriz (operador) de dispersión como una suma de dispersores individuales, \hat{Q}_L .

Definiremos, el operador de dispersión asociado con el sitio ν -ésimo en forma análoga a como hemos definido el operador

(ecuación II.55), es decir,

$$\hat{z}_V = \hat{V}_V (1 - \hat{G}_{of} \hat{V}_V)^{-1} \quad (II.66)$$

$$\Rightarrow \hat{z}_V (1 - \hat{G}_{of} \hat{V}_V) = \hat{V}_V \quad (II.67)$$

Sustituyendo (II.67) en (II.65)

$$\hat{Q}_V = \hat{z}_V (1 - \hat{G}_{of} \hat{V}_V) (1 + \hat{G}_{of} \hat{z}) \quad (II.68)$$

$$\Rightarrow \hat{Q}_V = \hat{z}_V \{1 + \hat{G}_{of} (\hat{z} - \hat{V}_V (1 + \hat{G}_{of} \hat{z}))\} \quad (II.69)$$

sustituyendo ahora (II.64) y (II.63) en (II.69)

$$\hat{Q}_V = \hat{z}_V \{1 + \hat{G}_{of} (\sum_{\mu \neq V} \hat{Q}_\mu - \hat{Q}_V)\} \quad (II.70)$$

simplificando

$$\hat{Q}_V = \hat{z}_V (1 + \hat{G}_{of} \sum_{\mu \neq V} \hat{Q}_\mu) \quad (II.71)$$

sustituyendo ahora (II.71) en (II.64)

$$\hat{z} = \sum_V \hat{z}_V + \sum_V \hat{z}_V \hat{G}_{of} \sum_{\mu \neq V} \hat{Q}_\mu \quad (II.72)$$

pero, \hat{Q}_μ de acuerdo con (II.71) es

$$\hat{Q}_\mu = \hat{z}_\mu (1 + \hat{G}_{of} \sum_{\lambda \neq \mu} \hat{Q}_\lambda) \quad (II.73)$$

por lo tanto, la ecuación (II.72) toma la expresión

$$\hat{z} = \sum_V \hat{z}_V + \sum_V \sum_{\mu \neq V} \hat{z}_V \hat{G}_{of} \hat{z}_\mu + \sum_V \sum_{\mu \neq V} \hat{z}_V \hat{G}_{of} \hat{z}_\mu \hat{G}_{of} \sum_{\lambda \neq \mu} \hat{Q}_\lambda \quad (II.74)$$

y así sucesivamente en forma iterativa expresando las Q_λ en la forma (II.71), encontramos

$$\begin{aligned} z = & \sum_\alpha \hat{z}_\alpha + \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \hat{z}_\alpha \hat{G}_{of} \hat{z}_\beta + \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \hat{z}_\alpha \hat{G}_{of} \hat{z}_\beta \hat{G}_{of} \hat{z}_\gamma \\ & + \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \sum_{\delta \neq \gamma} \hat{z}_\alpha \hat{G}_{of} \hat{z}_\beta \hat{G}_{of} \hat{z}_\gamma \hat{G}_{of} \hat{z}_\delta + \dots \end{aligned} \quad (II.75)$$

Promediando sobre los parámetros estadísticos del sistema real la ecuación (II.64) obtenemos

$$\langle \hat{z} \rangle = \sum_\alpha \langle \hat{Q}_\alpha \rangle \quad (II.76)$$

donde

$$\langle \hat{Q}_\alpha \rangle = \langle \hat{z}_\alpha (1 + \hat{G}_{of} \sum_{\beta \neq \alpha} \hat{Q}_\beta) \rangle \quad (II.77)$$

$$= \langle \hat{z}_\alpha \rangle + \langle \hat{z}_\alpha \hat{G}_{of} \sum_{\beta \neq \alpha} \hat{Q}_\beta \rangle \quad (II.78)$$

Sumando y restando el término $\langle \hat{z}_\alpha \rangle \hat{G}_{of} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{Q}_\beta \rangle$ a la ecuación

(II.78) y reagrupando términos, obtenemos

$$\langle \hat{Q}_\alpha \rangle = \langle \hat{z}_\alpha \rangle (1 + \hat{G}_{of} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{Q}_\beta \rangle) + \langle \hat{z}_\alpha \hat{G}_{of} \sum_{\beta \neq \alpha} (\hat{Q}_\beta - \langle \hat{Q}_\beta \rangle) \rangle, \quad (II.79)$$

el primer término de esta ecuación puede ser interpretado como una

transición promedio vista por el átomo. Mientras el segundo término, debido a la cantidad $\hat{Q}_j = \langle \hat{Q}_j \rangle$, se podría interpretar como una fluctuación a la dispersión promedio dada por el primer término. Es claro que hacer este tipo de interpretación es sumamente delicado, pues, estos términos son extremadamente complicados y por lo mismo susceptible a ser interpretado de muchas maneras.

De acuerdo a esta ecuación (Ec. II.79) escribamos la (II.76) como

$$\langle \hat{S} \rangle = \sum_{\alpha} \{ \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle (1 + \hat{G}_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{Q}_{\beta} \rangle) + \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} (\hat{Q}_{\beta} - \langle \hat{Q}_{\beta} \rangle) \rangle \}. \quad (II.80)$$

Resolver la ecuación $\langle \hat{S} \rangle = 0$ para α es prácticamente imposible debido a la complejidad de los términos como lo podemos observar de las ecuaciones (II.80) y (II.75). Hasta aquí la única suposición que hemos hecho es la validez del principio de superposición en la ecuación (II.59) por lo demás el formalismo de campo medio es exacto. Con el fin de obtener una condición de autoconsistencia lo suficientemente simple como para poder calcular el medio efectivo damos paso a la aproximación llamada "aproximación de potencial congelado".

El G.P.A. propone, que el operador de dispersión individual asociado a cada sitio se desvanezca al efectuar el promedio a todo el ensemble (Seven 1967, Taylor 1967), esto es,

$$\langle \hat{S}_{\alpha} \rangle = \hat{0} \quad (II.81)$$

Esta condición reduce la ecuación (II.80) a

$$\langle \hat{S} \rangle = \sum_{\alpha} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} (\hat{Q}_{\beta} - \langle \hat{Q}_{\beta} \rangle) \rangle \quad (II.82)$$

la cual nos indica que la condición del G.P.A. no satisface en forma exacta la condición de la teoría de campo medio (que el operador de dispersión del sistema se anule), veamos de qué orden son las correcciones.

Según la ecuación (II.75), $\langle \hat{S} \rangle$ está dado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{S} \rangle &= \sum_{\alpha} \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{G}_{\beta\gamma} \hat{S}_{\gamma} \rangle \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \sum_{\delta \neq \alpha, \beta, \gamma} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \hat{G}_{\beta\gamma} \hat{S}_{\gamma} \hat{G}_{\gamma\delta} \hat{S}_{\delta} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

de acuerdo a la ecuación (II.32) el primer término es nulo. Analicemos ahora el segundo término, $\langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \rangle$ para $\alpha \neq \beta$. La ecuación (II.66) implica que

$$\langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \rangle = \langle \hat{V}_{\alpha} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha})^{-1} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\beta} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\beta})^{-1} \rangle \quad (\text{II.34})$$

si las \hat{V}_{α} son variables aleatorias estadísticamente independientes el promedio en la ecuación anterior puede efectuarse primero sobre los parámetros $\alpha(\beta)$ y después sobre los parámetros $\beta(\alpha)$, es decir

$$\langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \rangle = \langle \langle \hat{V}_{\alpha} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha})^{-1} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\beta} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\beta})^{-1} \rangle^{\alpha} \rangle^{\beta} \quad (\text{II.35a})$$

donde $\langle \rangle^{\alpha(\beta)}$ denota el promedio sobre los parámetros $\alpha(\beta)$. Debido a la independencia estadística de los parámetros α y β esta ecuación toma la forma

$$\langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \rangle = \langle \hat{V}_{\alpha} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha})^{-1} \rangle^{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \langle \hat{V}_{\beta} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\beta})^{-1} \rangle^{\beta} \quad (\text{II.35b})$$

pero, por la misma razón (independencia de \hat{V}_{α} respecto a los demás potenciales dispersores) se cumple

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle^{\alpha} &= \langle \hat{V}_{\alpha} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha})^{-1} \rangle^{\alpha} \\ &= \langle \hat{V}_{\alpha} (\hat{I} - \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha})^{-1} \rangle = \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.35c})$$

por lo tanto, la ecuación (II.35b) es idénticamente cero,

$$\langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \rangle = \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle \hat{G}_{\alpha\beta} \langle \hat{S}_{\beta} \rangle = 0 \quad (\text{II.35d})$$

De esta forma, el segundo término de la ecuación (II.32) al igual que el primero es también nulo. Veamos ahora el tercer término,

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \hat{G}_{\beta\gamma} \hat{S}_{\gamma} \rangle, \text{ aquí } \gamma \text{ es distinto de } \beta, \text{ pero, puede ser}$$

igual a α , separando estos dos términos obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \hat{G}_{\beta\gamma} \hat{S}_{\gamma} \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \hat{G}_{\beta\alpha} \hat{S}_{\alpha} \rangle \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\substack{\gamma \neq \beta \\ \gamma \neq \alpha}} \langle \hat{S}_{\alpha} \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta} \hat{G}_{\beta\gamma} \hat{S}_{\gamma} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.36a})$$

el segundo término de esta ecuación (donde $\alpha \neq \beta$) es nulo como se observa inmediatamente de los argumentos anteriores, esto es

$$\langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha} \rangle = \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle \langle \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \rangle \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle = 0 \quad (II.36b)$$

el término donde $\alpha = \beta$ podemos escribirlo de la siguiente manera haciendo uso de la independencia estadística de α y β

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha} \rangle &= \langle \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha} \rangle^{\beta} \rangle^{\alpha} \\ &= \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \rangle^{\beta} \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle^{\alpha} = 0 \end{aligned} \quad (II.36c)$$

pues, $\langle \hat{S}_{\beta} \rangle^{\beta} = 0$ debido a la ecuación (II.35c). Por lo tanto, también el tercer término de la ecuación (II.32) es nulo. Analicemos ahora el cuarto término de la ecuación (II.32), éste análogamente al tercero podemos separarlo de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \sum_{\delta \neq \gamma} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma \neq \delta} \hat{S}_{\delta} \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\alpha} \rangle \\ + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\delta \neq \beta} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\delta} \rangle &+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\beta} \rangle \\ + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \beta} \sum_{\delta \neq \gamma} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma \neq \delta} \hat{S}_{\delta} \rangle &\quad (II.37a) \end{aligned}$$

el último término de esta ecuación (donde $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \delta$) al igual que la ecuación (II.35) es nulo, esto es

$$\langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma \neq \delta} \hat{S}_{\delta} \rangle = \langle \hat{S}_{\alpha} \rangle \langle \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \rangle \langle \hat{S}_{\gamma \neq \delta} \rangle \langle \hat{S}_{\delta} \rangle = 0; \quad (II.37b)$$

el tercer término, donde $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, usando la independencia estadística de α , β , y γ podemos escribirlo como

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\beta} \rangle &= \langle \langle \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\beta} \rangle^{\beta} \rangle^{\alpha} \rangle^{\gamma} \\ &= \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \rangle^{\alpha} \langle \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \rangle^{\beta} \langle \hat{S}_{\gamma \neq \beta} \rangle^{\gamma} \langle \hat{S}_{\beta} \rangle^{\beta} = 0 \end{aligned} \quad (II.37c)$$

pues, $\langle \hat{S}_{\gamma} \rangle^{\gamma} = 0$ debido a la ecuación (II.35c); el segundo término, donde $\alpha \neq \beta \neq \delta$, al igual que el anterior lo podemos escribir como

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\delta} \rangle &= \langle \langle \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \hat{S}_{\delta} \rangle^{\delta} \rangle^{\alpha} \rangle^{\beta} \\ &= \langle \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \rangle^{\beta} \langle \hat{S}_{\beta \neq \alpha} \rangle^{\alpha} \langle \hat{S}_{\alpha \neq \beta} \rangle^{\alpha} \rangle^{\delta} = 0 \end{aligned} \quad (II.37d)$$

pues, $\langle \hat{S}_\beta \rangle^0 = 0$ debido a la ecuación (II.31c); y por último el primer término, donde $\alpha = \gamma$, $\beta = \delta$ y $\alpha \neq \beta$, lo escribimos como

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \rangle &= \langle \langle \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \rangle^0 \rangle^0 \\ &= \langle \langle \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \rangle^0 \rangle^0, \end{aligned} \quad (II.34)$$

este término en general no es nulo, pues, $\langle \hat{S}_\alpha \rangle^0 = 0$ no implica que la cantidad $\langle \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \rangle^0$ sea nula, del mismo modo que no implica que $\langle \hat{S}_\alpha^2 \rangle^0$ lo sea. Por lo tanto, es hasta el cuarto término que la ecuación (II.32) comienza a tener contribuciones distintas de cero.

De esta forma, y de acuerdo a la ecuación (II.36) escribimos el propagador del sistema como

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \sum_{\delta \neq \alpha} \langle \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \hat{G}_{\alpha\gamma} \hat{S}_\gamma \hat{G}_{\alpha\delta} \hat{S}_\delta \rangle + \dots \quad (II.35a)$$

la cual nos dice, que el C.P.A. no satisface la definición del campo medio dada por la ecuación (II.44), sino que hay correcciones de orden mayor igual al cuarto. Lo que la aproximación de potencial coherente hace, es aproximar $\langle \hat{G} \rangle$ a $\hat{G}_{\alpha\beta}$ ignorando los términos de orden mayor igual al cuarto,

$$\langle \hat{G} \rangle \approx \hat{G}_{\alpha\beta} \quad (II.35b)$$

Dicho en otras palabras, el C.P.A. ignora el término "fluctuante" de la expresión (II.30), es decir,

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_\alpha \rangle &= 0 \\ \langle \hat{S}_\beta \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (II.39)$$

o equivalentemente

$$\langle \hat{S}_\alpha \hat{G}_{\alpha\beta} \sum_{\beta \neq \alpha} (\hat{G}_\beta - \langle \hat{G}_\beta \rangle) \rangle = 0 \quad (II.90)$$

Al considerar válida esta expresión estamos ignorando todas las posibles correlaciones estadísticas entre el sitio α y todos los demás sitios $\beta \neq \alpha$, esto es, estamos eliminando el orden de corto alcance (que viene determinado principalmente por las correlaciones de pares entre sitios vecinos) y la dispersión múltiple (correlación de tres sitios, cuatro, etc... a primeros y demás vecinos). Desde este punto de vista, el C.P.A. para sitios

unicamente considera la influencia del elemento químico que constituye el sistema. Para incluir algún orden de corto alcance tendremos que extender el formalismo presente del C.P.A. para incorporar la presencia de cúmulos.

4B). - C.P.A. PARA CÚMULOS

Escojamos un cúmulo al azar y denotémoslo por el símbolo I_{nl} ; este símbolo nos estará especificando el número de átomos contenido en el cúmulo, el tipo de átomos y su posición respecto a una referencia.

Para incorporar la presencia de este cúmulo en el formalismo del C.P.A. modificaremos la ecuación (II.58) descomponiendo el potencial del sistema \hat{V} en dos contribuciones: una correspondiente al cúmulo I_{nl} que denotaremos como $\hat{V}_{I_{nl}}$ y la otra correspondiente al resto de los átomos (fuera del cúmulo) que denotaremos $\hat{V}_{(NI)-I_{nl}}$, donde NI denota al sistema entero.

$$\hat{V} = \hat{V}_{I_{nl}} + \hat{V}_{(NI)-I_{nl}} \quad (II.91a)$$

Si lo escribimos como una superposición lineal como en la ecuación (II.58) obtenemos

$$\hat{V} = \sum_{\alpha \in I_{nl}} \hat{V}_{\alpha} + \sum_{\beta \in (NI)-I_{nl}} \hat{V}_{\beta} \quad (II.91b)$$

en este caso el potencial del medio efectivo $\hat{\Sigma}$ (ecuación II.45) estará compuesto también de dos contribuciones: una correspondiente al cúmulo I_{nl} que denotaremos por $\hat{\Sigma}_{I_{nl}}$ y es la misma $\hat{V}_{I_{nl}}$ ($\hat{\Sigma}_{I_{nl}} = \hat{V}_{I_{nl}}$) y la otra correspondiente al potencial efectivo \hat{o} que denotaremos como $\hat{\Sigma}_{(NI)-I_{nl}} = \sum_{\beta \in (NI)-I_{nl}} \hat{o}_{\beta}$.

$$\hat{\Sigma} = \hat{V}_{I_{nl}} + \sum_{\beta \in (NI)-I_{nl}} \hat{o}_{\beta} \quad (II.92)$$

con $\hat{o}_{\beta} = \hat{o}_{\lambda}$ $\forall \beta \neq \lambda$ como en la ecuación (II.59). Por lo tanto, el potencial dispersor \hat{V} estará dado por

$$\hat{V}_{I_{nl}} = \hat{V} - \hat{\Sigma} = \sum_{\beta \in (NI)-I_{nl}} (\hat{V}_{\beta} - \hat{o}) \equiv \sum_{\beta \in (NI)-I_{nl}} \hat{V}_{I_{nl}}^{(\beta)} \quad (II.93a)$$

hemos colocado el subíndice I_{nl} para indicar la presencia del cúmulo I_{nl} en esta ecuación

$$\hat{V}_{(nl)}^{(\beta)} = (\hat{V}_\beta - \hat{a}) \quad (II.93a)$$

es el potencial dispersor en el sitio β fuera del cúmulo $[nl]$.

Siguiendo los mismos pasos que en el formalismo anterior, encontramos la matriz de dispersión asociada al potencial dispersor $\hat{V}_{(nl)}$, que aquí denotamos por $\hat{S}_{(nl)}$,

$$\hat{S}_{(nl)} = \hat{V}_{(nl)} (\hat{1} - \hat{G}_{\text{ef}} \hat{V}_{(nl)})^{-1} = \hat{V}_{(nl)} (\hat{1} + \hat{G}_{\text{ef}} \hat{S}_{(nl)}) \quad (II.94)$$

que relaciona \hat{G} y \hat{G}_{ef} en la misma forma de la ecuación (II.35)

$$\hat{G} = \hat{G}_{\text{ef}} + \hat{G}_{\text{ef}} \hat{S}_{(nl)} \hat{G}_{\text{ef}} \quad (II.93a)$$

con la condición de autoconsistencia de campo medio

$$\langle \hat{S}_{(nl)} \rangle = \hat{0} \quad (II.93b)$$

donde el promedio ahora se efectúa sobre los parámetros estadísticos externos al cúmulo $[nl]$.

Sustituyendo (II.93a) en (II.94) obtenemos

$$\hat{S}_{(nl)} = \sum_{\beta \in [nl]} \hat{V}_{(nl)} (\hat{1} + \hat{G}_{\text{ef}} \hat{S}_{(nl)})^{-1} \hat{Q}_{(nl)}^{(\beta)} \quad (II.96a)$$

hemos definido $\hat{Q}_{(nl)}^{(\beta)}$ en forma análoga a como \hat{Q}_β fue definido en la ecuación (II.64).

De la misma forma que introducimos \hat{S}_V en la ecuación (II.66), podemos ahora introducir la matriz de dispersión $\hat{S}_{(nl)}^{(\beta)}$ asociada al sitio β fuera del cúmulo

$$\hat{S}_{(nl)}^{(\beta)} = \hat{V}_{(nl)}^{(\beta)} (\hat{1} - \hat{G}_{\text{ef}} \hat{V}_{(nl)})^{-1} \quad (II.97)$$

a partir de esta definición podemos expresar $\hat{S}_{(nl)}$ en forma análoga a como \hat{S} se encuentra expresada en la ecuación (II.73).

Al efectuar el promedio sobre el ensamble fuera del cúmulo (siguiendo los pasos de la sección anterior) obtenemos una expresión para $\langle \hat{S}_{(nl)} \rangle$ análoga a la (II.80)

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{(nl)} \rangle &= \sum_{\beta \in [nl]} \langle \hat{S}_{(nl)}^{(\beta)} \rangle (\hat{1} + \hat{G}_{\text{ef}} \sum_{\substack{\Lambda \in [nl] \\ \Lambda \neq \beta}} \langle \hat{S}_{(nl)}^{(\Lambda)} \rangle)^{-1} \\ &+ \langle \hat{S}_{(nl)}^{(\beta)} \hat{G}_{\text{ef}} \sum_{\substack{\Lambda \in [nl] \\ \Lambda \neq \beta}} \hat{Q}_{(nl)}^{(\Lambda)} - \langle \hat{Q}_{(nl)}^{(\Lambda)} \rangle \rangle \quad (II.98a) \end{aligned}$$

o bien

$$\langle \hat{S}_{(nl)} \rangle = \sum_{\beta \in [nl]} \langle \hat{S}_{(nl)}^{(\beta)} \rangle + \sum_{\beta \in [nl]} \sum_{\substack{\gamma \in [nl] \\ \gamma \neq \beta}} \langle \hat{S}_{(nl)}^{(\beta)} \hat{G}_{\text{ef}} \hat{S}_{(nl)}^{(\gamma)} \rangle + \dots \quad (II.98b)$$

De esta manera, la condición del G.P.A. para cúmulos es proponer que:

$$\langle \hat{S}_{(n)}^{(\beta)} \rangle = \hat{0} \quad \forall \beta \in [n] \quad (II.99)$$

es decir, la matriz de dispersión asociada a un sitio fuera del cúmulo se desvanece al promediar sobre los parámetros estadísticos fuera del cúmulo.

Al considerar que

$$\langle \hat{S}_{(n)}^{(\beta)} \hat{0}_{\sum_{\substack{\lambda \in [n] \\ \lambda \neq \beta}} (\hat{0}_{(n)}^{(\lambda)} - \langle \hat{0}_{(n)}^{(\lambda)} \rangle)} \rangle = \hat{0} \quad (II.100)$$

de tal forma que

$$\langle \hat{S}_{(n)}^{(\beta)} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{S}_{(n)} \rangle = \hat{0} \quad (II.101)$$

es ignorar todas aquellas posibles correlaciones estadísticas entre los sitios β y λ ($\beta \neq \lambda$) fuera del cúmulo. En otras palabras, podemos decir que no existen otros cúmulos fuera del escogido (cúmulo $[n]$). Este enfoque nos permite aislar el cúmulo escogido y por lo tanto pesar su influencia, por ejemplo en la densidad de estados. Al no ignorar el segundo término de la ecuación (II.99a) obtenemos al igual que en el formalismo para sitios simples correcciones de orden mayor igual al cuarto asociadas a la dispersión múltiple de dos o mas sitios fuera del cúmulo $[n]$.

Este formalismo de G.P.A. para cúmulos es aplicable en principio a cualquier sistema amorfo o no amorfo. Sin embargo, ya en la práctica (al ser aplicado a sistemas concretos) pueden surgir problemas en la convergencia de la ecuación (II.99) para determinar el potencial efectivo o también llamado en ocasiones autoenergía del medio efectivo. Este problema depende de cada caso concreto que se esté trabajando y se presenta en la inmensa mayoría de los sistemas reales. Creemos que en el presente trabajo podemos presentar una herramienta o un enfoque diría yo capaz de salvar este problema (convergencia de la ecuación II.99) en cualesquiera de los casos. Mostraremos esta herramienta o enfoque aplicando el método a un sistema concreto: Silicio amorfo

hidrogenado. En el siguiente capítulo, describiremos el sistema silicio amorfo hidrogenado para inmediatamente después desarrollar el modelo matemático que lo simulará.

CAPITULO III :

MODELO TEORICO.

Comenzaremos el capítulo dando una breve descripción de las principales características de la aleación silicio amorfo hidrogenado que lo colocan en la mira del interés tecnológico de la industria de los semiconductores. A continuación desarrollaremos el modelo para la aleación basado en el formalismo matemático de amarre fuerte, red de Bethe y G.P.A. para cúmulos.

1).- DESCRIPCIÓN DEL a-Si:H (SILICIO AMORFO HIDROGENADO)

El a-Si:H es hoy en día una aleación de mucho interés tecnológico para la industria de los semiconductores debido a la posibilidad, ahora ya realidad, de ser dopado con donores y aceptores de la misma manera que el silicio cristalino (Spurr y Le Gamber 1975). Tratar de plasmar el extenso trabajo teórico y experimental sobre esta aleación en una sección corta es imposible (puede verse para tal efecto Brodsky 1979). Aquí solamente mencionaremos algunas de las características más ampliamente reportadas en la literatura.

Al final del capítulo I (sección 3B.6) hemos mencionado la presencia de orbitales sin enlazar distribuidos por toda la estructura del sólido amorfo. En el silicio amorfo puro, la densidad de enlaces sueltos se ha medido mediante experimentos de EPR (resonancia paramagnética electrónica). Dependiendo de la forma de preparación (ya hemos dicho también que existen distintas fases amorfas, dos muestras amorfas del mismo elemento químico son en general totalmente distintas), esta densidad resulta ser entre 10^{19} y 10^{20} enlaces sueltos por cada cm^3 (Solomon 1979, Brodsky 1981). Estos enlaces sueltos introducen una gran cantidad de estados localizados en la brecha del silicio, del orden de 10^{22} estados por cada cm^3 y cada eV de energía (Brodsky 1981). Tales estados localizados actúan como trampas para los electrones de conducción así como para los electrones cedidos por los dopantes.

actúan también como centros de recombinación rápida, no radiativa (Brodsky 1981) dando como resultado una fotoconductividad muy pobre comparada con la del silicio cristalino. Cualquiera tratamiento clásico, como lo es el tratamiento térmico, no tiene ningún efecto apreciable, de tal forma que se llega primero a cristalizar que a disminuir en forma apreciable estos estados. Estas observaciones han conducido a aceptar como inherentes del silicio amorfo estos defectos (estados en la brecha). Tales características del silicio amorfo lo invalidan como sustituto del silicio cristalino en la tecnología de los semiconductores. Sin embargo, cuando el silicio amorfo se hidrogena (véase Part 1981 para descripción de técnicas experimentales de hidrogenación) los enlaces sueltos son saturados por átomos de hidrógeno, limpiando de esta manera la brecha energética de estados localizados disponibles (trampas) en varios órdenes de magnitud (Koerden *et al* 1977), pudiéndose entonces dopar este material con los donores y aceptores clásicos del silicio cristalino (para una descripción de las técnicas de dopado véase Le Chamber y Spear 1979). Gracias a esto se pueden contruir ya uniones p-n (Spear 1976), celdas solares (Carlson 1977, Carlson y Krasny 1979), fotoreceptores para Xerografía (Schimizu *et al* 1980). Debido a estas grandes posibilidades, desde el año 1976 una enorme cantidad de trabajos tanto teóricos como experimentales se han centrado en determinar el verdadero papel del hidrógeno en las propiedades del silicio amorfo hidrogenado. El hidrógeno no se limita únicamente a limpiar la brecha, sino que además la abre, empujando el borde de la banda de valencia a energías más bajas e introduciendo en ella una nueva estructura (Cardona *et al* 1977). Esta estructura es precisamente el objetivo del cálculo que realizaremos aplicando el formalismo explicado anteriormente. Entre los trabajos teóricos más importantes que se han efectuado para explicar estas características se encuentran :

El de Allan y Joannopoulos (1980) usando la aproximación C.B.L.
El de Economou y Papaconstantopoulos (1981) usando C.P.A. para una aleación compuesta de silicio, hidrógeno y vacantes.

El de J. A. Verges (1981) usando la aproximación de matrices de transferencia dentro del esquema de red de Bethe aleatoria.

El de Louis y Verges (1986) proponiendo un método autoconsistente, que en el presente trabajo probamos que es C.P.A. (Apéndice F).

El de Tagüña, Barrio y Castillo (1986) usando teoría de Kittler-Falicov.

La contribución del presente trabajo al introducir un enfoque para permitir la convergencia de la ecuación autoconsistente para la autoenergía del medio efectivo, es la generalización del método de Louis y Verges para incluir la presencia de distintos cúmulos. Esta contribución cuya principal característica es su extrema sencillez, explica en forma sorprendente la estructura que introduce la presencia del hidrógeno en la banda de valencia del silicio amorfo.

2).- CUMULOS SiH_n

Experimentos de absorción infrarroja y efecto Raman revelan que el hidrógeno se enlaza al silicio saturando uno, dos o tres enlaces de los cuatro disponibles en el silicio (Brodsky et al 1977, Martínez 1982), es decir, estos experimentos no muestran la existencia de moléculas de silano SiH_4 ni moléculas de hidrógeno H_2 que se encontrarían en forma intersticial, ni tampoco la presencia de hidrógeno atómico sirviendo como enlace puente entre dos átomos de silicio.

Por lo tanto,

$$\text{SiH}_n = \begin{cases} \text{SiH}_1 \\ \text{SiH}_2 \\ \text{SiH}_3 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Estos hechos fuerzan a que el cúmulo que debemos escoger como modelo y que sumergiremos en el medio efectivo (red de Bethe), para aplicar el formalismo del capítulo anterior, contenga como átomo central un átomo de silicio. El cúmulo se extenderá únicamente a sus primeros vecinos, es decir, el cúmulo constará de cinco átomos en total: el átomo central de silicio y sus cuatro vecinos cercanos.

Estos cuatro vecinos cercanos determinan una serie de configuraciones posibles para el cúmulo, esto es, el átomo central de silicio podrá estar rodeado de:

- iD.- cuatro átomos de silicio;
- iiD.- tres átomos de silicio y un átomo de hidrógeno;
- iiiD.- dos átomos de silicio y dos átomos de hidrógeno;
- ivD.- un átomo de silicio y tres átomos de hidrógeno.

En este modelo no permitiremos que haya ni hidrógeno molecular ni hidrógeno atómico y tampoco enlaces sueltos en el silicio.

3D.- HAMILTONIANO

El hamiltoniano de amarre fuerte que emplearemos está descrito en una base ortonormal que comprende cuatro orbitales híbridos sp^3 ortogonales, dirigidos a lo largo de las direcciones del tetraedro (estructura del diamante) en cada átomo de silicio y un orbital s en cada átomo de hidrógeno.

Es claro que este hamiltoniano es menos realista que los empleados en los sólidos cristalinos, pues, no estamos considerando distorsión en los ángulos del tetraedro que existe en los amorfos; a pesar de ello, y en compañía de la red de Bethe (medio efectivo), nos permite realizar una descripción del sólido en íntima relación con las propiedades locales de los enlaces químicos (Joannopoulos y Cohen 1976).

Entre dos conjuntos de orbitales híbridos sp^3 (Gilbert 1965, Martínez 1982) cuatro integrales de interacción (elementos de matriz) distintas de cero: V_2, V_3, V_4 y V_5 (Figura 15a), U_h es la energía propia del híbrido y V_1 es la interacción entre sp^3 distintos del mismo átomo. Entre el conjunto de híbridos sp^3 y un orbital s de hidrógeno únicamente consideramos dos integrales de interacción (Economou y Papaconstantopoulos 1981): V_6 y V_7 (Figura 15b), U_H es la energía propia del orbital s respecto del híbrido sp^3 . De esta manera, este hamiltoniano comprende nueve parámetros de interacción distintos.

Por lo tanto, de acuerdo con esto podemos representar la autoenergía de un sitio $\langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle$ en el que se encuentra un silicio mediante la matriz de 4x4

$$\langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle \equiv a_{Si} = \begin{pmatrix} U_h & V_1 & V_1 & V_1 \\ V_1 & U_h & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_1 & U_h & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_1 & U_h \end{pmatrix} \quad (III.2)$$

α es un átomo de silicio.

Y la autoenergía de un sitio de hidrógeno mediante la matriz

$$\langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle \equiv a_H = \begin{pmatrix} U_H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (III.3)$$

en este caso α es un átomo de hidrógeno.

Llamaremos $W_{\beta\alpha}^I$ a la matriz de interacción entre dos átomos de silicio $\langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle$ (α y β son dos átomos de silicio vecinos), el superíndice I indica que la interacción se lleva a cabo a través del enlace I , es decir, cuando los enlaces que se apuntan mutuamente son los etiquetados con I . $W_{\beta\alpha}^I$ (véase Figura 15a) está dada por (Martínez 1982):

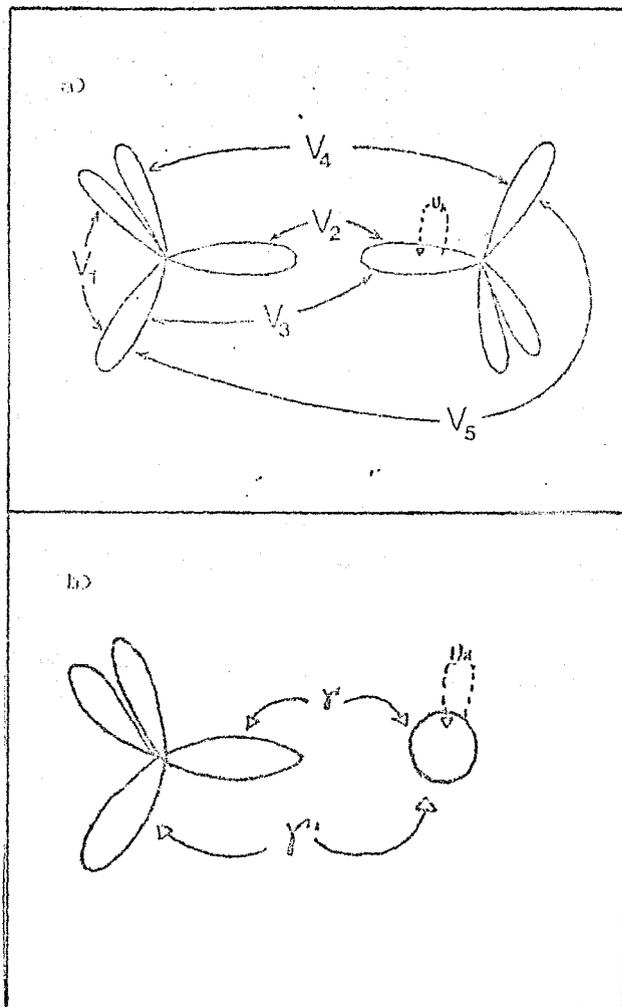


Fig. 15

Esquema de las interacciones posibles entre dos átomos: a) de silicio con una base sp^3 , b) un átomo de silicio con una base sp^3 y un átomo de hidrógeno con un orbital s .

$$\langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle \equiv W_{SS}^1 = \begin{pmatrix} V_{22} & V_{23} & V_{24} & V_{25} \\ V_{32} & V_{33} & V_{34} & V_{35} \\ V_{42} & V_{43} & V_{44} & V_{45} \\ V_{52} & V_{53} & V_{54} & V_{55} \end{pmatrix} \quad (III.1)$$

donde α y β son átomos de silicio vecinos.

Las otras matrices de interacción W_{SS}^i (para $i = 2, 3, 4$), se obtienen a partir de ésta mediante la aplicación de las operaciones de simetría tetraédricas (Cleine 1950, Rajan y Ynduráin 1976)

$$W_{SS}^i = U_j^\dagger W_{SS}^1 U_j \quad (III.2)$$

donde U_j son las matrices de las correspondientes operaciones de simetría, dadas (Cleine 1950, Martínez 1982) por:

$$U_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad U_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (III.3)$$

$$U_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad U_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

es decir, U_j es la matriz que transforma el enlace i en el j .

Es importante recordar aquí que esto lo podemos hacer porque hemos supuesto que los híbridos se encuentran en perfecta coordinación tetraédrica, si éste no es el caso, como sucede en el amorfio real (que hay variación en los ángulos tetraédricos) estas transformaciones no pueden ser aplicadas y la solución numérica se complica demasiado (como podremos observar posteriormente).

La matriz de la interacción silicio-hidrógeno a través del enlace i del silicio (Fig.15b) está dada por:

$$\langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle \equiv W_{SH}^1 = \begin{pmatrix} V & 0 & 0 & 0 \\ V & 0 & 0 & 0 \\ V & 0 & 0 & 0 \\ V & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (III.4)$$

en este caso α es un átomo de silicio y β un hidrógeno.

Y las demás nuevamente se obtienen mediante la transformación (III.5)

$$V_{SH}^I = U_{SH}^I U_I \quad (11.9)$$

Los valores de los parámetros de interacción silicio-silicio los hemos tomado de Garrico *et al* (1986 y 1982) y los correspondientes a los parámetros de la interacción silicio-hidrógeno de Papaconstantopoulos y Economu (1981) y están dados en la tabla 1.

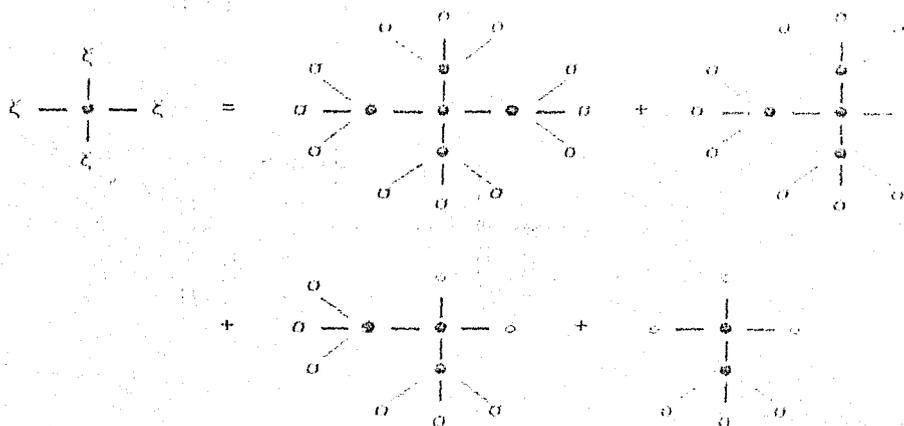
TABLA 1

Interacción Si-Si	Interacción Si-H
$U_0 = -0.8025$	$U_{II} = -3.33$
$V_1 = -1.435$	$\gamma = -3.65$
$V_2 = -3.5315$	$\gamma' = -1.35$
$V_3 = -0.5413$	
$V_4 = -0.2312$	
$V_E = 0.5488$	

Parámetros de interacción del hamiltoniano de amarre fuerte en eV

4).- MEDIO EFECTIVO LOCAL

Llamaremos σ a la autoenergía de la red de Bethe en la cual se encuentra embebido el cúmulo de nuestro modelo. Este cúmulo, como lo hemos indicado en la sección 2 del presente capítulo, tiene varias posibles configuraciones. representaremos a todas ellas mediante un cúmulo que hemos llamado "cúmulo efectivo" (véase figura 16). En ella observamos que σ es una especie de "medio efectivo" dentro del cúmulo que contiene información de las distintas configuraciones posibles del cúmulo. Llamaremos a este "medio efectivo" medio efectivo local.



- átomo de silicio
- átomo de hidrogeno
- σ autoenergía del medio efectivo
- ξ medio efectivo local

Fig. 16

Cúmulo efectivo que representa todas las posibles configuraciones.

Este es precisamente (medio efectivo local) el artificio fundamental que permitirá salvar el problema de la convergencia mencionado anteriormente y por supuesto calcular la autoenergía del medio efectivo (red de Bethe). Este método puede ser aplicado a cúmulos de cualquier tamaño y aleaciones de cualquier orden en forma iterativa. Hemos introducido en este momento dos conceptos que exigen ser explicados: uno es el orden de una aleación y el otro es el de aplicar en forma iterativa el concepto de medio efectivo local. El primero es simplemente el número de elementos químicos que conforman la aleación, la explicación del segundo la pospondremos para después de haberlo desarrollado en el presente modelo.

Etiquetemos con $|0\rangle$ el sitio central del cúmulo y con $|1,j\rangle$ al primer vecino que se encuentra conectado al átomo central

a través del enlace que hemos etiquetado con j (Fig.17)

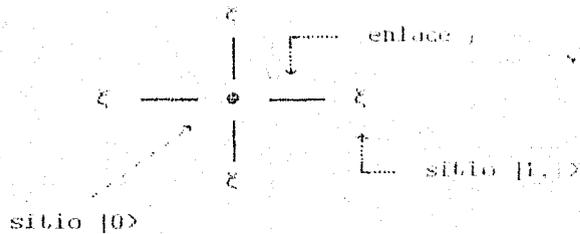


Fig.17

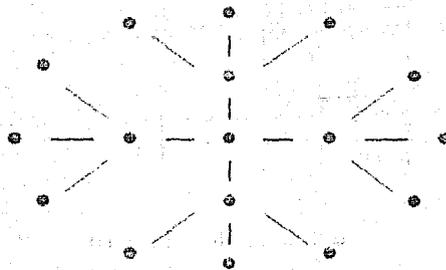
Nomenclatura para los sitios del cuantit efectivo.

Antes de aplicar el G.P.A. para cúmulos veamos la figura 18, en la cual definiremos lo que llamaremos las capas o cascadas de la red de Bethe.

Fijémonos ahora en un sitio de la n -ésima capa de la red de Bethe. Este sitio, en nuestro caso puede estar ocupado por un silicio (Fig.19a) o por un hidrógeno (Fig.19b). Si es silicio, existe conexión a la capa $n+1$ (véase Fig.19a), pero si es hidrógeno, a partir de este sitio se interrumpe la conexión a la siguiente capa (véase Fig.19b). El sitio de la capa $n+1$ que da origen al sitio de la capa n , en el cual se encuentra fijada nuestra atención, forzosamente tiene que ser silicio, porque si fuese hidrógeno el sitio que hemos elegido no hubiese sido generado. Podemos decir que el hidrógeno actúa como un saturador de la red de Bethe.

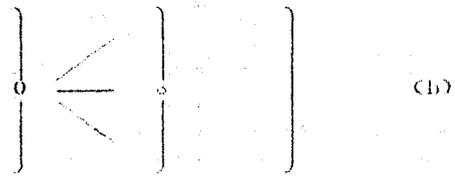
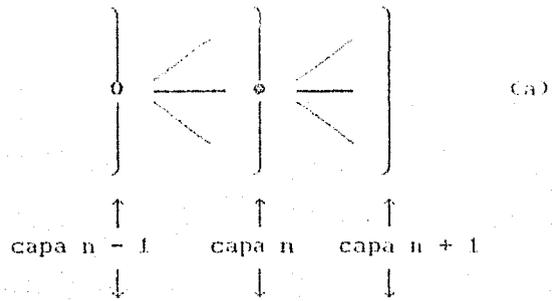
Ya que hemos fijado estas ideas aplicaremos el G.P.A. para cúmulos:

Coloquemos una impureza en el medio efectivo (red de Bethe), es decir, en un sitio cualquiera de la n -ésima capa



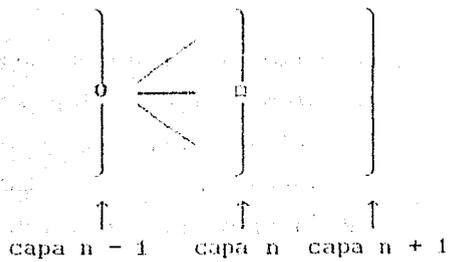
El átomo central da origen a una primera generación de 4 átomos, estos cuatro átomos reciben el nombre de la capa. Esta primera capa da origen a una segunda que contiene 12 átomos y así sucesivamente, en la capa n habrá $z(z-1)^{n-1}$. Estas capas son también llamadas cascarnes de la red de Bethe.

Fig. 18



- átomo de silicio
- átomo de hidrógeno
- 0 nudo de la red de Bethe

Figura 19



- átomo de impureza

Figura 20

(Fig. 20). La condición del C.P.A. para cúmulos (ecuación (II.90)) nos dice que la matriz de dispersión de esta impureza debe anularse al efectuarse el promedio sobre el ensamble, en el apéndice E deducimos una ecuación (ecuación E.6) equivalente a la ecuación (II.90). Al aplicarla a nuestro caso, en que el medio efectivo es una red de Bethe, la escribimos como:

$$\hat{G}_i = P_{SS} \hat{G}_{Si}^c + P_{SH} \hat{G}_{Hi}^c \quad (\text{III.9})$$

donde P_{SS} es la probabilidad de que la impureza sea silicio, y P_{SH} es la probabilidad de que la impureza sea hidrógeno, y

$$P_{SS} + P_{SH} = 1$$

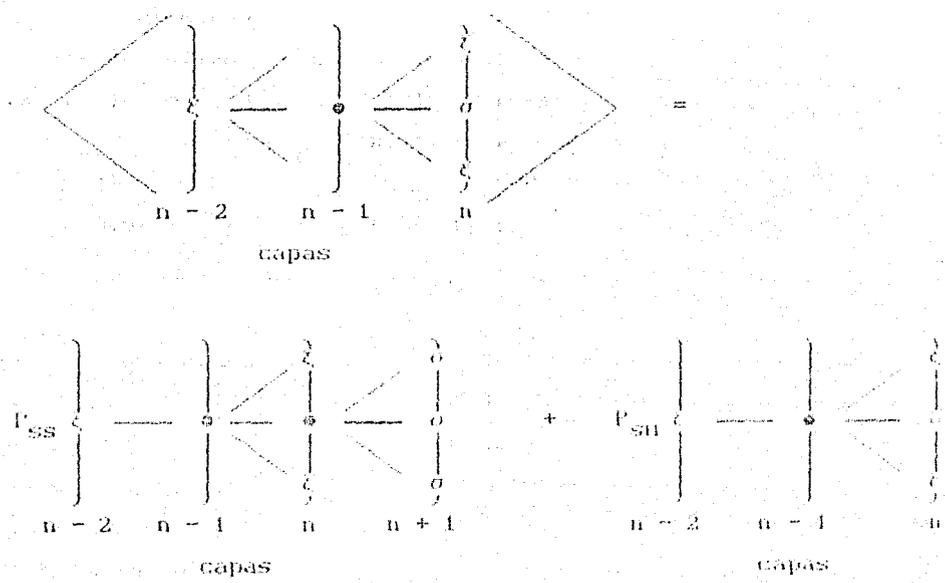
En la última sección de este capítulo encontraremos las expresiones explícitas para estas probabilidades en términos de las concentraciones de hidrógeno y silicio.

En esta ecuación hemos sustituido el superíndice i de la ecuación (E.6) -cuyo significado (apéndice E) es indicar que el propagador del medio efectivo \hat{G}_{ei}^c contiene la información del cúmulo i - por el símbolo i , pues, toda la información del cúmulo que escogimos se encuentra contenida en el medio efectivo local i . En la figura 21 hemos querido representar en forma pictórica la ecuación (III.9).

Esta ecuación nos permitirá escribir la autoenergía de la red de Bethe o en términos del medio efectivo local i , esto es:

$$\sigma = \langle C \rangle \quad (\text{III.10})$$

Ahora vemos cómo determinar el medio efectivo local. Al igual que el medio efectivo de una aleación representa a todos los componentes de la aleación, el medio efectivo local representa a todas las posibles configuraciones del cúmulo. Esto nos da la idea de interpretar al cúmulo como una "aleación", donde las componentes de esta "aleación" son las distintas configuraciones. Esta es una interpretación extraña pero muy conveniente, pues nos permite emplear la ecuación de autoconsistencia (Ec. D.3) para el C.P.A. simple, esto es, al colocar una impureza -donde la



o bien \searrow

$$\zeta - \circ - \zeta = P_{SS} \zeta - \circ - \zeta + P_{SU} \zeta - \circ - \zeta$$

o es la autoenergía de la red de Bethe
 ζ es el medio efectivo local

Figura 21

impureza es una de las posibles configuraciones en el medio efectivo local, su matriz de dispersión al promediar sobre los parámetros estadísticos de la "aleación" (cúmulo) debe anularse.

La ecuación (D.3) para este caso es

$$\hat{G}_{ef} = \sum_c P_c \hat{G}_{ef}^c, \quad (III.11)$$

donde c representa una configuración arbitraria del cúmulo (un elemento arbitrario de la "aleación"), P_c es la probabilidad de que ocurra la configuración c , y \hat{G}_{ef}^c es el propagador correspondiente al elemento c de la "aleación".

De acuerdo a la figura 21, podemos representar en forma pictórica en la red de Bethe la ecuación (III.11) como lo muestra la figura 22. En esta figura, los paréntesis angulares indican los tres posibles arreglos de la configuración (véase la figura 23). Las $P_{011}, P_{112}, P_{121}$ son las probabilidades de las distintas configuraciones.

La ecuación (III.11) nos permitirá escribir el medio efectivo local ξ en términos de la autoenergía del medio efectivo σ , esto es

$$\xi = f_2(\sigma). \quad (III.12)$$

Las ecuaciones (III.10) y (III.12) nos proporcionan una ecuación autoconsistente para calcular la autoenergía de la red de Bethe o iterativamente,

$$\sigma = f_1(\xi) = f_1(f_2(\sigma)) = f(\sigma). \quad (III.13)$$

impureza es una de las posibles configuraciones- en el medio efectivo local, su matriz de dispersión al promediar sobre los parámetros estadísticos de la "aleación" (cúmulo) debe anularse. La ecuación (D.8) para este caso es

$$\hat{G}_{\sigma\sigma} = \sum_c P_c \hat{G}_{\sigma\sigma}^c, \quad (\text{III.11})$$

donde c representa una configuración arbitraria del cúmulo (un elemento arbitrario de la "aleación"), P_c es la probabilidad de que ocurra la configuración c , y $\hat{G}_{\sigma\sigma}^c$ es el propagador correspondiente al elemento c de la "aleación".

De acuerdo a la figura 21, podemos representar en forma pictórica en la red de Bethe la ecuación (III.11) como lo muestra la figura 22. En esta figura, los paréntesis agudos indican los tres posibles arreglos de la configuración (véase la figura 23). Las $P_{011, 111, 211, 311}$ son las probabilidades de las distintas configuraciones.

La ecuación (III.11) nos permitirá escribir el medio efectivo local ξ en términos de la autoenergía del medio efectivo σ , esto es

$$\xi = f_2(\sigma) . \quad (\text{III.12})$$

Las ecuaciones (III.10) y (III.12) nos proporcionan una ecuación autoconsistente para calcular la autoenergía de la red de Bethe o iterativamente,

$$\sigma = f_1(\xi) = f_1(f_2(\sigma)) = f(\sigma) . \quad (\text{III.13})$$

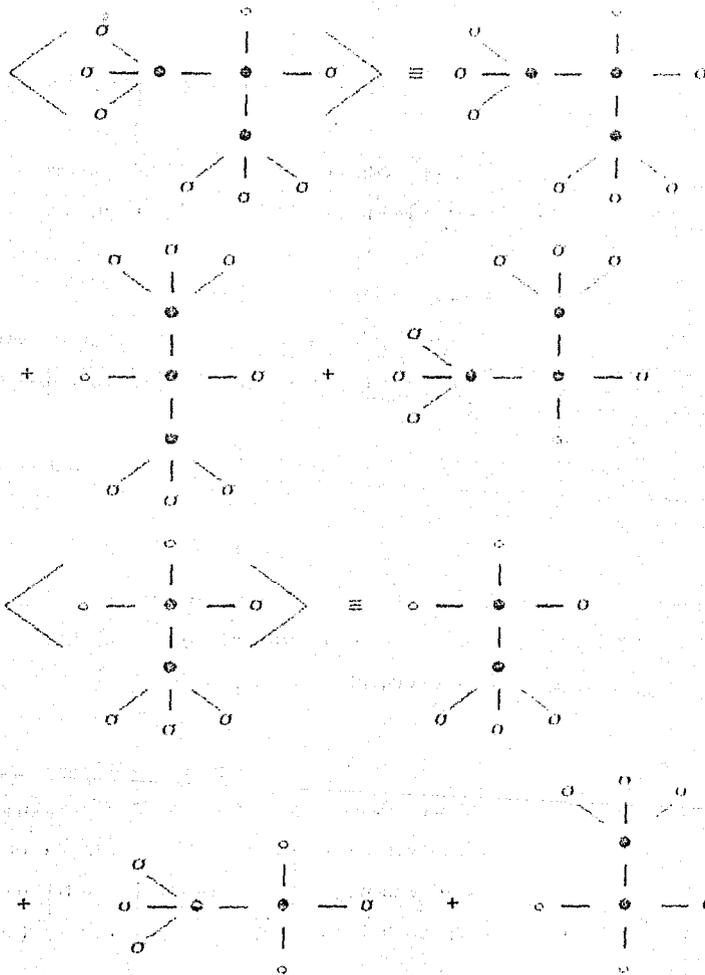


Fig. 23

3D.- ECUACIONES DEL MODELO

La ecuación de Dyson (II.45a) puede escribirse como

$$E\hat{G} = \hat{I} + \hat{H}\hat{G} \quad , \quad (\text{III.14})$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano de amarre fuerte de la sección 3 de este capítulo, \hat{G} es entonces el propagador del sistema. Tomando elementos de matriz en esta ecuación

$$E\langle\alpha|\hat{G}|\beta\rangle = \langle\alpha|\hat{I}|\beta\rangle + \langle\alpha|\hat{H}\hat{G}|\beta\rangle \quad , \quad (\text{III.15})$$

$|\alpha\rangle$ son las funciones de estado por sitio, en el caso del hidrógeno es un orbital s y en el caso del silicio son cuatro orbitales híbridos sp^3 .

Usando la condición de completud (ecuación II.6) reescribimos esta última como

$$E\langle\alpha|\hat{G}|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\lambda} \langle\alpha|\hat{H}|\lambda\rangle\langle\lambda|\hat{G}|\beta\rangle \quad , \quad (\text{III.16})$$

los elementos de matriz: $\langle\alpha|\hat{G}|\beta\rangle = G_{\alpha\beta}$ para $\alpha \neq \beta$ son las correlaciones entre orbitales correspondientes a dos sitios distintos, a los elementos diagonales $\langle\alpha|\hat{G}|\alpha\rangle = G_{\alpha\alpha}$ se les llama autocorrelación.

Estos elementos de matriz son a su vez matrices de 4×4 , pues, hay cuatro orbitales por átomo; en el caso del silicio esto es completamente cierto, pero en el caso del hidrógeno para hacer compatible la dimensionalidad hemos puesto cuatro orbitales, de los cuales uno es el orbital s del hidrógeno y los otros tres son orbitales nulos (Ec. III.7).

La densidad de estados en el átomo α (densidad de estados local) está dada, según la ecuación (II.43) por

$$\rho_{\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\alpha\alpha}\} \quad , \quad (\text{III.17a})$$

$$\text{donde} \quad G_{\alpha\alpha} \equiv \langle\alpha|\hat{G}|\alpha\rangle = \hat{I} + \sum_{\lambda} \Pi_{\alpha\lambda} G_{\lambda\lambda} \quad , \quad (\text{III.17b})$$

los elementos de matriz $\Pi_{\alpha\lambda}$ están dados por las matrices (III.2), (III.3), (III.4), (III.5), (III.7), (III.8).

Debido a que el hamiltoniano es de amarre fuerte, los elementos de matriz $\Pi_{\alpha\lambda}$ solamente son distintos de cero cuando λ

es igual a α o cuando λ es uno de los cuatro primeros vecinos. Por lo tanto, la suma sobre λ en la ecuación (III.17b) solamente consta de cinco sumandos distintos de cero.

Escribamos ahora las ecuaciones para la función de Green en una red de Bethe de coordinación cuatro:

Para hacer clara la escritura de estas ecuaciones, usaremos la notación de la Figura 17. En esta notación la ecuación (III.17b) es

$$EG_{00} = 1 + H_{00}G_{00} + \sum_{i=1}^4 H_{0i}^1 G_{i0}^1 \quad (\text{III.18a})$$

donde H_{0i}^1 es la interacción entre el átomo central y el primer vecino a través del enlace i , G_{i0}^1 es la correlación entre el átomo central y el primer vecino a través del enlace i . Usando las matrices (III.6) la describimos como

$$EG_{00} = 1 + H_{00}G_{00} + \sum_{i=1}^4 U_i^\dagger H_{0i}^1 G_{i0}^1 U_i \quad (\text{III.18a})$$

De la ecuación (III.16) obtenemos G_{i0}^1

$$EG_{i0}^1 = H_{i1}^1 G_{10}^1 + H_{i0}^1 G_{00} + \sum_{j \neq 1} H_{ij}^1 G_{j0}^1 \quad (\text{III.19a})$$

o bien

$$EG_{i0}^1 = H_{i1}^1 G_{10}^1 + H_{i0}^1 G_{00} + \sum_{j \neq 1} U_j^\dagger H_{ij}^1 G_{j0}^1 U_j \quad (\text{III.19a})$$

donde H_{i1}^1 es la autointeracción del sitio i que se encuentra en el enlace i ; H_{i0}^1 es la interacción entre el primer vecino que se encuentra en el sitio $|1\rangle$ con el átomo central, es precisamente la matriz transpuesta de H_{01}^1 ; H_{ij}^1 es la interacción entre un átomo de la capa 1 con un átomo de la capa 2 a través del enlace j , si la red de Bethe es pura, es decir, si está representando a un material puro como el silicio y el hamiltoniano es de amarre fuerte a primeros vecinos H_{ij}^1 es igual a H_{ji}^1 , y más generalmente $H_{n,n+1}^j = H_{n-1,n}^j$, siendo $H_{n,n+1}^j$ la interacción entre un átomo de la capa n y un átomo de la capa $n+1$ a través del enlace j , y $H_{n+1,n}^j$ será la matriz transpuesta de $H_{n,n+1}^j$.

Análogamente a como hemos escrito G_{i0}^1 podemos escribir G_{20}^1 y así sucesivamente, de tal forma que obtenemos un conjunto

infinito de ecuaciones, donde $G_{n,0}^l$ está dado por

$$EG_{n,0}^l = H_{nn}^l G_{n,0}^l + H_{n,n-1}^l G_{n-1,0}^l + \sum_{j \neq l} H_{n,n+1}^l G_{n+1,0}^l \quad (III.20)$$

aquí $G_{n,0}^l$ es la correlación entre el átomo central y el átomo de la capa n que se encuentra interactuando con la capa $n-1$ a través del enlace l .

La independencia de las ramas (enlaces) de la red de Bethe (Ziman 1979, capítulo 3) nos permite definir cuatro matrices de transferencia

$$T_l G_{n-1,0}^k \equiv G_{n,0}^k \quad (III.21)$$

en esta ecuación, debido a que no existe interacción a segundos vecinos, T_l es independiente del enlace l , que conecta la capa $n-1$ con la $n-2$.

A partir de (III.20) podemos escribir (III.20) como

$$ET_l G_{n-1,0}^k = H_{nn}^l T_l G_{n-1,0}^k + H_{n,n-1}^l G_{n-1,0}^k + \sum_{j \neq l} H_{n,n+1}^l T_j T_l G_{n-1,0}^k \quad (III.22)$$

de donde obtenemos la ecuación iterativa

$$T_l = (E - H_{nn}^l - \sum_{j \neq l} H_{n,n+1}^l T_j)^{-1} H_{n,n+1}^l \quad (III.23a)$$

que escrita, por ejemplo para T_1 se verá como

$$T_1 = (E - H_{nn}^1 - \sum_{j=2}^4 U_j^1 H_{n,n+1}^1 T_j)^{-1} H_{n,n+1}^1 \quad (III.23b)$$

La cual puede ser resuelta iterativamente siempre que conozcamos H_{nn}^1 y $H_{n,n+1}^1$.

Ahora escribiremos en forma explícita las ecuaciones de la sección anterior. Empecemos por la ecuación (III.9) :

Para facilitar la notación consideremos el enlace donde se encuentra la impureza como el enlace l . De acuerdo con esto y lo que hemos dicho en la sección anterior, en el enlace l se encontrará una autoenergía σ , y en los otros tres enlaces se encontrará la autoenergía ξ del medio efectivo local (Fig.24).

Llamaremos H_{S0}^l a la interacción del silicio con la autoenergía de la red de Bethe a través del enlace l , y $H_{S\zeta}^l$ ($l \neq 1$) a la interacción del silicio con la autoenergía ξ del medio

efectivo local.

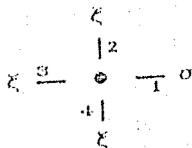


Fig. 24

De acuerdo a la ecuación (III.18b), donde G_{00} es $\langle 0 | G_{ef}^{\xi} | 0 \rangle \equiv G_{ef}^{\xi}$, escribimos

$$EG_{ef}^{\xi} = 1 + a_S G_{ef}^{\xi} + W_{SO}^1 G_{OS}^1 + \sum_{j=2}^4 W_{S\xi}^j G_{\xi S}^j \quad (III.21)$$

en este caso $G_{OS}^1 \equiv G_{10}^1$, $G_{\xi S}^j \equiv G_{10}^j$.

Al igual que en la ecuación (III.21) que pudimos definir matrices de transferencia debido a la independencia entre sí de los enlaces, aquí podemos hacer lo mismo.

Por lo tanto, definimos T_1^0 y T_j^k ($j \neq 1$) mediante

$$G_{OS}^1 \equiv T_1^0 G_{ef}^{\xi} \quad (III.25a)$$

$$G_{\xi S}^j \equiv T_j^k G_{ef}^{\xi} \quad (III.25b)$$

de esta forma escribimos (III.21) como

$$EG_{ef}^{\xi} = 1 + a_S G_{ef}^{\xi} + W_{SO}^1 T_1^0 G_{ef}^{\xi} + \sum_{j=2}^4 W_{S\xi}^j T_j^k G_{ef}^{\xi} \quad (III.25c)$$

pero, tanto W_{SO}^1 , $W_{S\xi}^j$ como T_1^0 y T_j^k son desconocidas, por lo cual definimos simplemente

$$Z_1^0 \equiv W_{SO}^1 T_1^0 \quad (III.26a)$$

$$Z_j^k \equiv W_{S\xi}^j T_j^k \quad (III.26b)$$

de acuerdo con estas definiciones podemos escribir (III.25c) como

$$G_{ef}^{\xi} = \left(E I - a_S - Z_1^0 - \sum_{j=2}^4 Z_j^k \right)^{-1} \quad (III.27)$$

Sustituamos ahora la autoenergía o que se encuentra en el enlace 1 por un átomo de silicio (véase Figura 25).

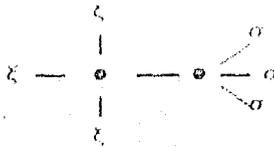


Fig. 25

La expresión explícita de la función de Green para este arreglo la encontramos siguiendo el mismo procedimiento, es decir, la ecuación (III.18b) toma la forma

$$EG_{\xi\xi}^{\xi} = 1 + a_s G_{\xi\xi}^{\xi} + W_{SS}^1 G_{SS}^1 + \sum_{j=2}^4 W_{SS}^j G_{\xi\xi}^j \quad (\text{III.28})$$

donde

$$\begin{aligned} G_{\xi\xi}^{\xi} &\equiv G_{00} & W_{SS}^1 &= W_{00} \\ G_{SS}^1 &= G_{10} & G_{\xi\xi}^j &= G_{10}^j \quad (j \neq 1), \end{aligned}$$

y la expresión para G_{SS}^1 (G_{10}^1) la podemos determinar según la ecuación (III.19a), es decir,

$$EG_{SS}^1 = a_s G_{SS}^1 + W_{SS}^{11} G_{\xi\xi}^{\xi} + \sum_{j=2}^4 W_{SS}^j G_{OS}^j \quad (\text{III.29})$$

donde $G_{OS}^j \equiv G_{20}^j$ y W_{SS}^{11} es la transpuesta de W_{SS}^1 . Al observar la matriz dada por (III.1) vemos que

$$W_{SS}^{11} = W_{SS}^1.$$

Las ecuaciones (III.29) nos dicen que

$$G_{OS}^j = G_{20}^j = T_j^O G_{10}^j \equiv T_j^O G_{SS}^j \quad (\text{III.30a})$$

$$G_{\xi\xi}^j \equiv G_{10}^j = T_j^{\xi} G_{00} \equiv T_j^{\xi} G_{\xi\xi}^{\xi} \quad (\text{III.30b})$$

Usando estas ecuaciones, la ecuación (III.29) puede ser escrita como

$$EG_{SS}^1 = a_s G_{SS}^1 + W_{SS}^1 G_{\xi\xi}^{\xi} + \sum_{j=2}^4 Z_j^O \quad (\text{III.31})$$

donde $Z_j^O \equiv W_{SO}^j T_j^O$, (III.32)

esto implica que

$$G_{SS}^1 = (E1 - a_s - \sum_{j=2}^4 Z_j^O)^{-1} W_{SS}^1 G_{\xi\xi}^{\xi} \quad (\text{III.33})$$

esta ecuación, la (III.30b) y la (III.26b) nos permiten escribir la (III.28) de la siguiente manera

$$G_{S1}^{\chi} = [E - a_S - \sum_{j=2}^4 z_j^{\chi}]^{-1} W_{SS}^1 (E - a_S - \sum_{j=2}^4 z_j^{\chi})^{-1} W_{SS}^1 I^{-1}$$

(III.34)

Consideremos ahora la otra posibilidad, esto es, cuando saturamos el enlace 1 al sustituir la autoenergía α por un átomo de hidrógeno como lo muestra la figura 26.

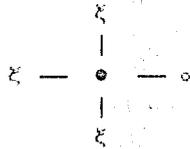


Fig. 26

Siguiendo los mismos pasos que en los dos casos anteriores encontramos la función de Green para este arreglo G_{11}^{ξ} . En este caso la ecuación (III.18c) toma la forma

$$EG_{H}^{\xi} = I + a_S G_{H}^{\xi} + W_{SH}^1 G_{HS}^1 + \sum_{j=2}^4 W_{Sj}^1 G_{jS}^1 \quad (III.35)$$

donde $G_{H}^{\xi} \equiv G_{00}$ y $G_{10}^1 \equiv G_{HS}^1$, $\Pi_{01}^1 \equiv W_{SH}^1$ y G_{jS}^1
 $G_{jS}^1 = G_{10}^1 = I_j^{\xi} G_{H}^{\xi}$, (III.36)

G_{HS}^1 (G_{10}^1) se obtiene análogamente a G_{SS}^1 , es decir

$$EG_{HS}^1 = a_H G_{HS}^1 + W_{HS}^1 G_{H}^{\xi} \quad (III.37)$$

donde $a_H \equiv \Pi_{11}^1$ y W_{HS}^1 es la transpuesta de W_{SH}^1 , que de acuerdo a la ecuación (III.7) es

$$W_{HS}^1 = \begin{pmatrix} \gamma & \gamma' & \gamma'' & \gamma''' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (III.38)$$

Reescribiendo la ecuación (III.37)

$$G_{HS}^1 = (EI - a_H)^{-1} W_{HS}^1 G_{H}^{\xi} \quad (III.39)$$

ésta junto con las ecuaciones (III.36) y (III.26b) nos ayudan a escribir la (III.35) en la forma

$$G_{II}^{\lambda} = (E I - a_S - W_{SH}^1 (E - a_H)^{-1} W_{HS}^1 - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda})^{-1} \quad (III.40)$$

De la ecuaciones (III.27), (III.34) y (III.40) escribimos la ecuación (III.9) como

$$\begin{aligned} & (E I - a_S - Z_1^0 - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda})^{-1} = \\ & = P_{SH} (E I - a_S - W_{SH}^1 (E I - a_H)^{-1} W_{HS}^1 - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda})^{-1} \quad (III.41) \\ & + P_{SS} (E I - a_S - W_{SS}^1 (E I - a_S - \sum_{j=2}^4 Z_j^0)^{-1} W_{HS}^1 - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda})^{-1} \end{aligned}$$

de donde obtenemos una ecuación para Z_1^0

$$\begin{aligned} Z_1^0 = & \\ E I - a_S - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda} - & \left\{ P_{SH} (E I - a_S - W_{SH}^1 (E I - a_H)^{-1} W_{HS}^1 - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda})^{-1} \right. \\ & \left. + P_{SS} (E I - a_S - W_{SS}^1 (E I - a_S - \sum_{j=2}^4 Z_j^0)^{-1} W_{HS}^1 - \sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda})^{-1} \right\}^{-1} \quad (III.42) \end{aligned}$$

Ya tenemos la primera ecuación (ecuación III.40)

$$Z_1^0 = J_1 (\sum_{j=2}^4 Z_j^{\lambda}) \quad (III.43)$$

Escribamos ahora en forma explícita la ecuación (III.11).

Comencemos por la configuración mostrada en la figura 27.

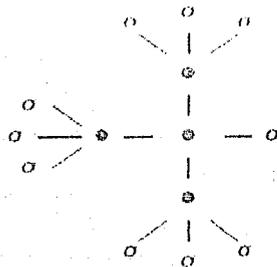


Fig. 27

Llamemos G_{of}^{OH} a la función de Green de esta configuración, el superíndice OH indica que hay cero hidrógenos en esta configuración. Siguiendo el mismo procedimiento anterior obtenemos:

$$G_{of}^{OH} = [E I - a_S - z_1^0 - \sum_{i=2}^4 W_{SS}^i (E I - a_S - \sum_{j \neq i} z_j^0)^{-1} W_{SS}^i]^{-1} \quad (III.44)$$

Para la configuración de la figura 28,

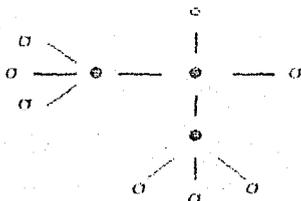


Fig. 28

cuya función de Green denotaremos por G_{of1}^{1H} , donde el superíndice 1H análogamente al anterior nos dice que hay un hidrógeno en el cúmulo y el subíndice 1 después de of nos indica uno de los tres posibles arreglos de esta configuración (véase Figuras 22 y 23), obtenemos

$$G_{of1}^{1H} = [E I - a_S - z_1^0 - W_{SH}^2 (E I - a_H)^{-1} W_{HS}^2 - \sum_{i=3}^4 W_{SS}^i (E I - a_S - \sum_{j \neq i} z_j^0)^{-1} W_{SS}^i]^{-1} \quad (III.45)$$

para el arreglo de la figura 29, cuya función de Green está denotada por G_{of2}^{1H} , obtenemos

$$G_{of2}^{1H} = [E I - a_S - z_1^0 - W_{SS}^2 (E I - a_S - \sum_{j \neq 2} z_j^0)^{-1} W_{SS}^2 - W_{SH}^3 (E I - a_H)^{-1} W_{HS}^3 - W_{SS}^4 (E I - a_S - \sum_{j \neq 4} z_j^0)^{-1} W_{SS}^4]^{-1} \quad (III.46)$$

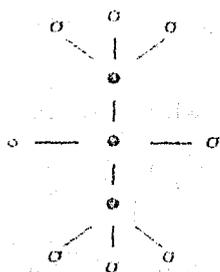


Fig. 29

para el arreglo de la figura 30, obtenemos

$$G_{of 3}^{III} = [E - a_S - \sum_{i=2}^3 W_{SS}^i (E - a_S - \sum_{j \neq i} Z_j^0)^{-1} W_{SS} - W_{SH}^1 (E - a_H)^{-1} W_{HS}^1]^{-1} \quad (III.47)$$

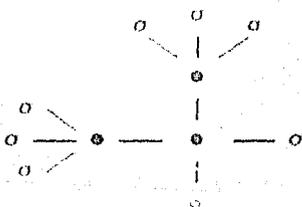


Fig. 30

Pasamos ahora a la configuración de dos hidrógenos. Para el arreglo de la figura 31,

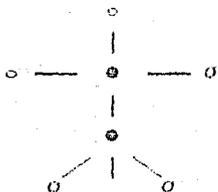


Fig. 31

cuya función de Green será denotada por G_{of1}^{2H} , obtenemos:

$$G_{of1}^{2H} = [E1 - a_S - Z_1^0 - \sum_{j=2}^3 W_{SH}^j (E1 - a_H)^{-1} W_{HS}^j - W_{SS}^1 (E1 - a_S - \sum_{j=1}^4 Z_j^0)^{-1} I^{-1}]^{-1} ; \quad (III.48)$$

para el arreglo de la figura 32, obtenemos

$$G_{of2}^{2H} = [E1 - a_S - W_{SS}^3 (E1 - a_S - \sum_{j=1}^3 Z_j^0)^{-1} W_{SS}^3 - W_{SH}^2 (E1 - a_H)^{-1} W_{HS}^2 - W_{SH}^4 (E1 - a_H)^{-1} W_{HS}^4 I^{-1}]^{-1} ; \quad (III.49)$$

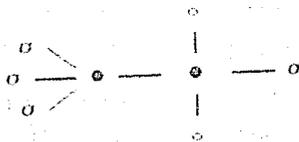


Fig. 32

para el arreglo de la figura 33, obtenemos

$$G_{of3}^{2H} = [E1 - a_S - Z_1^0 - W_{SS}^2 (E1 - a_S - \sum_{j=1}^3 Z_j^0)^{-1} W_{SS}^2 - \sum_{l=3}^4 W_{SH}^l (E1 - a_H)^{-1} W_{HS}^l]^{-1} ; \quad (III.50)$$

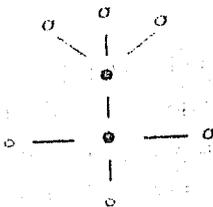


Fig. 33

Y por último, para la configuración con tres hidrógenos de la figura 34, cuya función de Green será denotada por G_{of1}^{3H} , obtenemos

$$G_{of1}^{3H} = [E1 - a_S - Z_1^0 - \sum_{l=2}^4 W_{SH}^l (E1 - a_H)^{-1} W_{HS}^l]^{-1} ; \quad (III.51)$$

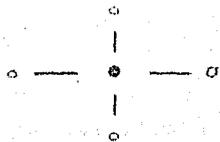


Fig. 34

Escribiendo la ecuación (III.41) a partir de las ecuaciones (III.27), (III.44), (III.45), (III.46), (III.47), (III.48), (III.49), (III.50), (III.51) y de las probabilidades correspondientes, obtenemos una expresión de $\sum_{j=2}^4 Z_j^C$ en términos de Z_1^O .

$$\sum_{j=2}^4 Z_j^C = E1 - a_S - Z_1^O - \left\{ P_{0H} G_{0H}^{0H} + P_{1H1} G_{0H1}^{1H} + P_{1H2} G_{0H2}^{1H} + P_{1H3} G_{0H3}^{1H} + P_{2H1} G_{0H1}^{2H} + P_{2H2} G_{0H2}^{2H} + P_{1H3} G_{0H3}^{2H} + P_{3H} G_{0H}^{3H} \right\} \quad (III.52a)$$

esto es
$$\sum_{j=2}^4 Z_j^C = f_2(Z_1^O) \quad (III.52b)$$

donde el subíndice $0m$ en las probabilidades indica que se refieren al arreglo m de la configuración que contiene n hidrógenos.

Esta ecuación y la (III.42) nos permiten calcular Z_1^O en forma iterativa, esto es, damos un primer valor para Z_1^O y la ecuación (III.52) nos permite calcular un primer valor para $\sum_{j=2}^4 Z_j^C$, el cual lo introducimos en (III.42), de donde obtenemos un nuevo valor para Z_1^O , este lo volvemos a introducir en (III.52) y así sucesivamente hasta que los valores para Z_1^O correspondientes a los pasos $(n-1)$ y (n) se encuentren en un intervalo de convergencia ϵ dado (para el cálculo computacional se ha escogido $\epsilon = 10^{-5}$).

Una vez que la convergencia se ha efectuado, tenemos el valor de Z_1^O . Las demás Z_j^O , las obtenemos a partir de ésta mediante las matrices Ψ_j . Calculamos la densidad de estados local en un

átomo de silicio, $\rho_{Si}(E)$, mediante la ecuación (III.17a) y en un átomo de hidrógeno, $\rho_H(E)$, mediante la ecuación (G.5) del apéndice G. A partir de estas obtenemos la densidad de estados local total de la aleación silicio amorfo hidrogenado mediante

$$\rho(E) = y\rho_{Si}(E) + x\rho_H(E) \quad (III.53)$$

x y y son las concentraciones de hidrógeno y de silicio respectivamente.

Calculamos también las densidades de estados locales para los distintos cúmulos (las ecuaciones para estos cúmulos se muestran en el apéndice G).

En el capítulo IV mostramos y discutimos estos resultados, en el presente solamente nos resta mostrar las probabilidades que hemos usado en el cálculo numérico.

6). PROBABILIDADES

En esta sección centraremos la atención en las probabilidades. Comenzaremos por determinar la probabilidad de que uno de los enlaces de un átomo de silicio se encuentre saturado por un enlace de otro átomo de silicio o por un átomo de hidrógeno, para luego calcular en base a éstas, las probabilidades de las posibles configuraciones del cúmulo.

Para cualquier cálculo de probabilidades lo primero y esencial es determinar el espacio muestral (Apostol 1930) y para un mismo problema hay muchas maneras de escoger éste. En nuestro caso lo hacemos de la siguiente forma:

Para un sistema de N_S átomos de silicio y N_H átomos de hidrógeno hay un total de $4N_S + N_H$ orbitales, de los cuales, $4N_S$ son sp^3 del silicio y N_H son orbitales s del hidrógeno. Definiremos nuestro espacio muestral S, como el número total de orbitales,

$$S = \{\text{todos los orbitales en el sistema}\} \quad (III.54)$$

De esta manera, la probabilidad de hallar al azar un orbital s en este espacio es simplemente

$$P(\text{orbital } s) = \frac{\# \text{ de orbitales de hidrógeno}}{\# \text{ de orbitales totales}} \quad (\text{III.55a})$$

$$= \frac{N_{\text{H}}}{4N_{\text{S}} + N_{\text{H}}}$$

y la correspondiente a un sp^3 es

$$P(\text{orbital } sp^3) = \frac{\# \text{ de orbitales } sp^3}{\# \text{ de orbitales totales}} \quad (\text{III.55b})$$

$$= \frac{N_{\text{H}}}{4N_{\text{S}} + N_{\text{H}}}$$

o bien

$$P(\text{orbital } s) = \frac{1}{4N_{\text{S}}/N_{\text{H}} + 1} \quad (\text{III.56a})$$

$$P(\text{orbital } sp^3) = \frac{1}{4N_{\text{H}}/N_{\text{S}} + 1} \quad (\text{III.56b})$$

donde $N_{\text{S}}/N_{\text{H}}$ ($N_{\text{H}}/N_{\text{S}}$) es el número relativo de átomos de silicio al número de átomos de hidrógeno (de átomos de hidrógeno al número de átomos de silicio).

El número total de átomos en el sistema es

$$N = N_{\text{S}} + N_{\text{H}} \quad (\text{III.57})$$

$$1 = (N_{\text{S}}/N) + (N_{\text{H}}/N) \quad (\text{III.58})$$

donde (N_{H}/N) y (N_{S}/N) son las concentraciones de hidrógeno y de silicio respectivamente, que al final de la sección anterior hemos denotado por x y y ($y = 1 - x$).

De acuerdo con esto

$$N_{\text{S}}/N_{\text{H}} = \frac{1-x}{x} \quad (\text{III.59})$$

$$P(\text{orbital } s) = \frac{x}{4-x-3x} \quad (\text{III.60a})$$

$$P(\text{orbital } sp^3) = \frac{4(1-x)}{4-x-3x} \quad (\text{III.60b})$$

La probabilidad de hallar un enlace silicio-silicio o un enlace silicio hidrógeno dentro de nuestro modelo de probabilidad, es simplemente hallar probabilidades condicionales. Para obtener

esto tomemos el caso del enlace silicio-hidrógeno: este enlace involucra dos orbitales, un sp^3 y un s , la probabilidad de hallar este enlace la podemos interpretar como la probabilidad de hallar el orbital s dado que hemos encontrado el orbital sp^3 .

De acuerdo al formalismo de probabilidades condicionales (Apostol 1980), la probabilidad de encontrar el enlace silicio-hidrógeno es

$$P_{\text{enlace Si-H}} = \frac{P_{\text{orbital } s \cap \text{orbital } sp^3}}{P_{\text{orbital } sp^3}} \quad (\text{III.61})$$

donde $P_{\text{orbital } s \cap \text{orbital } sp^3}$ es la probabilidad de la intersección de un orbital s con un orbital sp^3 . Esta probabilidad la podemos calcular de la siguiente manera

$$P_{\{s \cap sp^3\}} = \frac{\# \text{ de orbitales } s \text{ enlazados a orbitales } sp^3}{\# \text{ de orbitales totales}} \quad (\text{III.62})$$

pero, el número de orbitales s enlazados a orbitales sp^3 es simplemente el número de átomos de hidrógeno debido a la condición de ausencia de hidrógeno atómico e hidrógeno molecular. Por lo tanto

$$P_{\{s \cap sp^3\}} = P_{\text{orbital } s} \quad (\text{III.63})$$

lo cual implica que la ecuación (III.61) toma la forma

$$P_{\text{enlace Si-H}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N P_i} \quad (\text{III.64})$$

Ahora veamos el enlace silicio-silicio. Este involucra dos orbitales sp^3 , y análogamente al enlace Si-H, la probabilidad del enlace Si-Si la veremos como la probabilidad condicional de hallar un orbital sp^3 dado que hemos encontrado el otro orbital involucrado en el enlace.

Análogamente a la ecuación (III.61)

$$P_{\text{enlace Si-H}} = \frac{P_{\text{orbital } sp^3 \cap \text{orbital } sp^3}}{P_{\text{orbital } sp^3}} \quad (\text{III.65})$$

donde $P_{\text{orbital } sp^3 \cap \text{orbital } sp^3}$ es la probabilidad de hallar un orbital sp^3 intersectado a otro orbital sp^3 . Por lo tanto

$$P(sp^3 \text{ o } sp^3) = \frac{\# \text{ de orbitales } sp^3 \text{ enlazados a orbitales } sp^3}{\# \text{ total de orbitales } sp^3} \quad (III.66)$$

de los $4N_S$ orbitales sp^3 existentes en el espacio muestral N_H se encuentran enlazados a orbitales s de hidrógeno; por lo tanto, puesto que no permitimos enlaces sueltos en el modelo los restantes $4N_S - N_H$ orbitales sp^3 se encuentran enlazados entre ellos.

$$P(sp^3 \text{ o } sp^3) = \frac{4N_S - N_H}{4N_S + N_H} = \frac{4 - 5\gamma}{4(1 - 3\gamma)} \quad (III.67)$$

Es inmediato comprobar que se cumple la igualdad

$$P(\text{enlace Si-H}) + P(\text{enlace Si-Si}) = 1 \quad (III.68)$$

Para simplificar la notación emplearemos:

$$P_{SH} \equiv P(\text{enlace Si-H}) \quad (III.69)$$

$$P_{SS} \equiv P(\text{enlace Si-Si})$$

A continuación obtendremos las probabilidades de los distintos configuraciones del cúmulo, para ello haremos la siguiente suposición a priori: los cuatro enlaces del cúmulo son estadísticamente independientes uno de otro.

Esto significa que la probabilidad de que el enlace i del cúmulo sea saturado por un átomo de hidrógeno, es independiente de que el enlace $j \neq i$ sea saturado por otro átomo de hidrógeno o por un orbital sp^3 de un átomo de silicio, es decir, son eventos estadísticamente independientes. Esto por supuesto no es real, pues, para la energía local del cúmulo es más favorable que exista un enlace Si-H que un enlace Si-Si. lo cual nos está diciendo que los enlaces del cúmulo no son estadísticamente independientes. Sin embargo, hallar las funciones reales de probabilidad es extremadamente complicado. Por ello en una primera aproximación podemos considerar la independencia de los enlaces; pero debemos estar conscientes que esto, significa restringir el orden de corto alcance (configuración del cúmulo), a

ser exclusivamente dependiente de las concentraciones relativas de hidrógeno y silicio. Esto claramente es una restricción muy severa, pues, estamos dejando de lado parámetros muy importantes como la energía que tienen un peso muy grande en la determinación del orden de corto alcance.

Una vez aclarado este punto pasemos a determinar las probabilidades aproximadas de las distintas configuraciones del cúmulo :

la probabilidad de la configuración que muestra la figura 27, la interpretamos como la probabilidad de cuatro eventos simultáneos (cuatro enlaces) que tienen la característica de ser estadísticamente independientes unos de otros. La teoría de probabilidades nos dice que la probabilidad de un conjunto de eventos estadísticamente independientes es simplemente el producto de las probabilidades de cada uno de los eventos, por consiguiente, la probabilidad de esta configuración es

$$P_{0H} = P_{SS}^3 P_o \quad (III.70)$$

donde P_o es la probabilidad de que en el enlace 1 se encuentre una autoenergía o.

Análogamente para la configuración de la figura 28, su probabilidad es

$$P_{1H1} = P_{SS}^2 P_{SH} P_o \quad (III.71)$$

puesto que existen dos eventos correspondientes a enlace Si-Si, un evento correspondiente a enlace Si-H y uno correspondiente a enlace Si-o (silicio-autoenergía o).

Las probabilidades de las configuraciones de las figuras 29 y 30 debido a la independencia de los enlaces son iguales a P_{1H1} , es decir

$$P_{1H3} = P_{1H2} = P_{1H1} \equiv P_{1H} \quad (III.72)$$

donde P_{1H3} es la probabilidad de la configuración de la figura 30, P_{1H2} es la probabilidad de la configuración de la figura 29.

Por el mismo argumento, las probabilidades de las

configuraciones de las figuras 31, 32 y 33 son iguales y están dadas por

$$P_{2H} = P_{2H1} = P_{2H2} = P_{2H3} = P_{SS} P_{SH}^2 P_o \quad (III.73)$$

Y por último, la probabilidad de la configuración de la figura 34 es

$$P_{3H} = P_{SS} P_{SH}^3 \quad (III.74)$$

La condición de normalización para las probabilidades (III.70) a (III.74) la podemos escribir como

$$(P_{SS}^3 + 3P_{SS}^2 P_{SH} + 3P_{SS} P_{SH}^2 + P_{SH}^3) P_o = 1 \quad (III.75a)$$

o bien
$$(P_{SS} + P_{SH})^3 P_o = 1 \quad (III.75b)$$

$$\Rightarrow P_o = 1 \quad (III.75c)$$

En la figura 35 mostramos las probabilidades P_{SS} y P_{SH} en función de x y en la figura 36 las probabilidades P_{0H} , P_{1H} , P_{2H} y P_{3H} .

- SII -

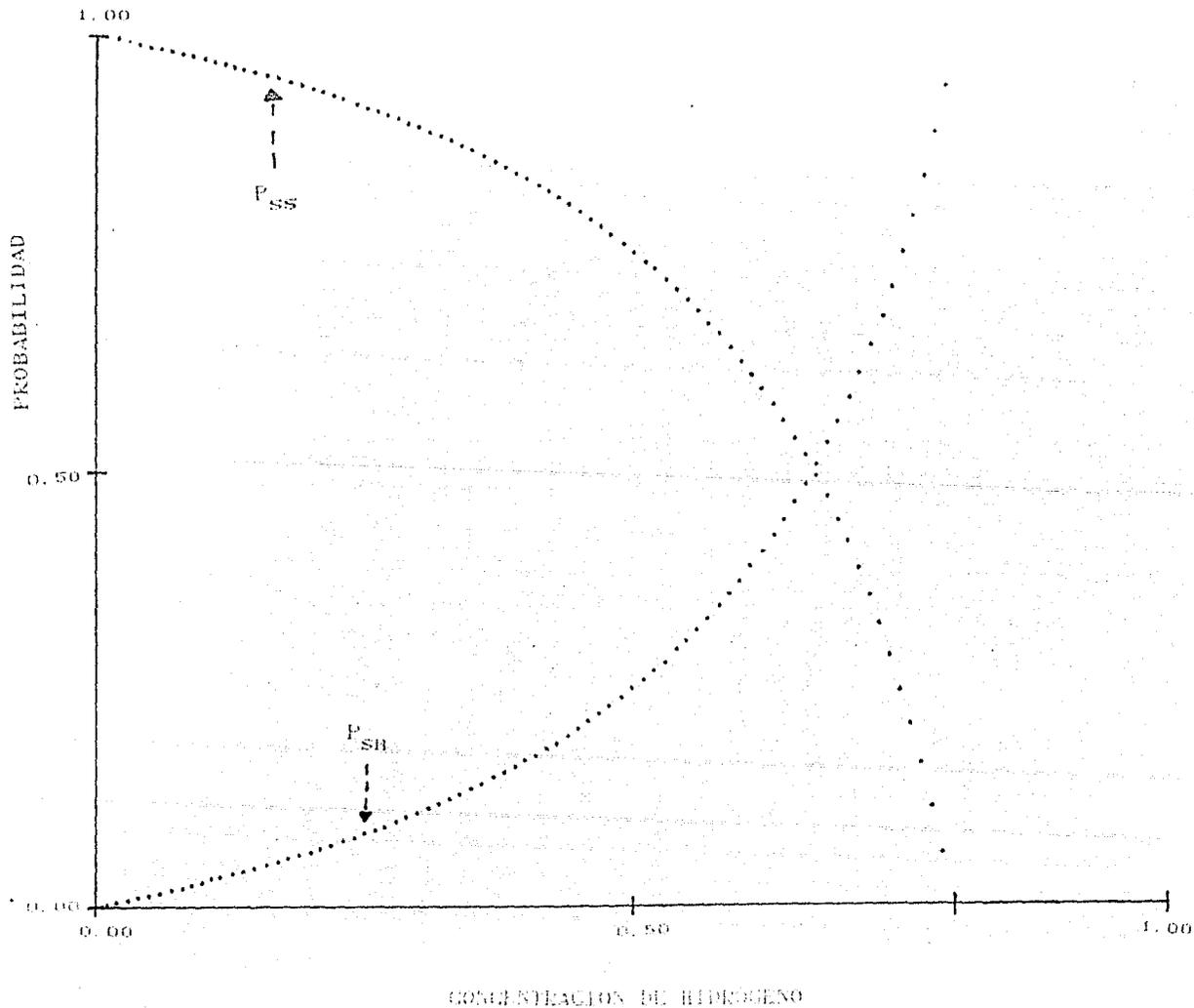


Fig. 35

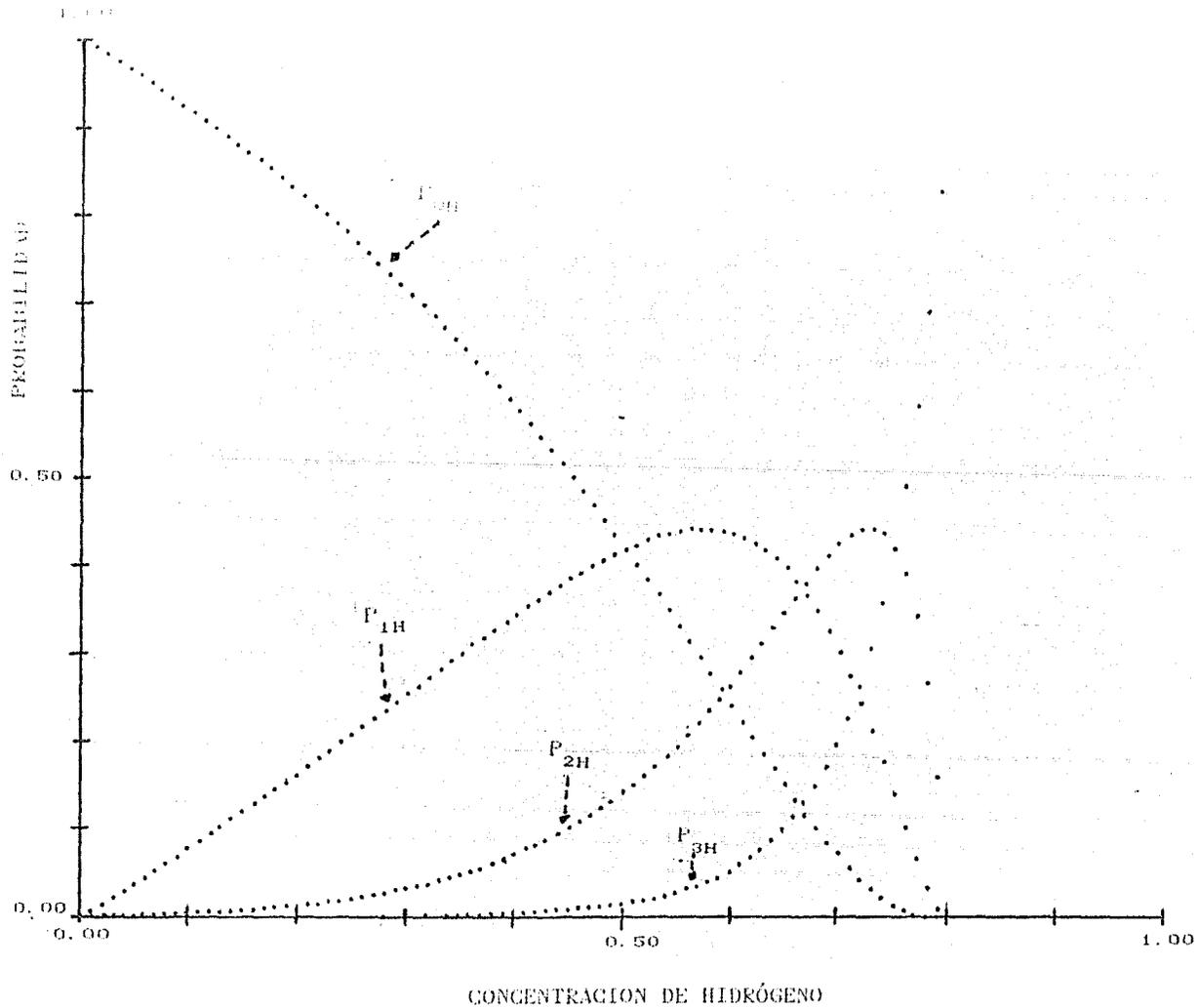


Fig. 36

CAPITULO IV :

RESULTADOS Y DISCUSION.

Presentamos aquí los resultados de nuestro modelo para la densidad local de estados electrónicos de la aleación silicio amorfo hidrogenado. El acuerdo de éstos con los datos experimentales de la banda de valencia obtenidos mediante experimentos de fotoemisión, muestran la potencia del método de convergencia anidada desarrollado en el capítulo III. Presentamos también la posibilidad de extender este método a problemas más complejos, así como sus limitaciones.

1D.- RESULTADOS DEL MODELO Y COMPARACION CON EL EXPERIMENTO

Nuestro interés se encuentra centrado en los datos experimentales de la banda de valencia del a-si:H obtenidos por Cardona y colaboradores mediante espectroscopía de fotoemisión. En la figura 37 reproducimos sus gráficas publicadas en Physical Review Letters (Cardona *et al* 1977), en ellas observamos estructuras bien precisas cuyo origen y evolución durante la incorporación del hidrógeno en la red amorfa del silicio han sido, incluso hasta el momento actual, motivo de controversia: picos A y B de la figura 37.a y picos C y D de la figura 37.b.

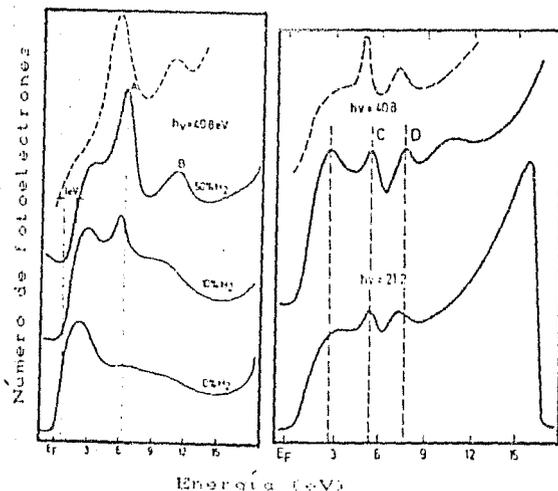


Fig. 37
 Datos de la banda de valencia del a-si:H obtenidos por Cardona *et al* 1977 en: a) muestras depositadas por debajo de los 250° C, b) muestras depositadas a 400 °C.

Cálculos teóricos de absorción del hidrógeno en superficies cristalinas (Pandey et al 1975) así como experimentos de espectroscopía infrarroja y Raman permiten a Cardona y colaboradores asociar los picos A y B a la presencia de cúmulos con tres hidrógenos y los picos C y D a cúmulos con un hidrógeno. Sus resultados experimentales les permiten también concluir cualitativamente que el ancho de los picos A y B así como su separación depende de la interacción hidrógeno-hidrógeno.

Vergés (1974) en sus cálculos teóricos para la densidad de estados electrónicos del α -Si:H, identifica la estructura A, pero, carente de movilidad en la escala energética al aumentar la cantidad de hidrógeno. Mientras la estructura B no se presenta en sus resultados.

Los resultados de nuestro modelo (Figuras 38, 39 y 40), parecen dar solución tanto al problema del origen de estas estructuras como al de su movilidad con la concentración de hidrógeno. En las figuras 38.a, b, c y d mostramos la densidad de estados electrónicos local para los cúmulos sin hidrógeno, con uno, dos y tres hidrógenos respectivamente, sumergidos en una red de Bethe de silicio puro. En tanto, la figura 39 muestra en la dirección vertical la evolución de estas densidades de estado al aumentar el hidrógeno fuera del cúmulo ; podemos interpretar las gráficas de esta figura en la dirección horizontal como la evolución de la densidad de estados de un cúmulo arbitrario al aumentar el número de hidrógenos dentro de él y mantener constante la concentración de hidrógeno fuera de él. Hemos etiquetado las estructuras principales de estos cúmulos con las letras α , β , γ , δ y λ para su fácil referencia (Figura 38).

Antes de analizar estas estructuras mencionaremos la forma en que fueron efectuados los cálculos :

Las ecuaciones (II.33) y (II.43) nos dicen que la densidad de estados se obtiene como un límite cuando la parte imaginaria de la

energía tiende a cero, pues, $G_{00}(z)$ no está definida en los eigenvalores del hamiltoniano; todos nuestros resultados numéricos fueron obtenidos calculando G_{00} para una parte imaginaria de la energía lo suficientemente pequeña, del orden de 10^{-4} del ancho de la banda de valencia. Una vez calculada la autoenergía o es decir, una vez concluida la autoconsistencia de las ecuaciones (III.52) y (III.42) para cada concentración de hidrógeno, se calcula la braza de G_{00} de la ecuación (6.1) para obtener las gráficas 36a y 39a, de la ecuación (6.2) para las gráficas 36b y 39b, de la ecuación (6.3) para las gráficas 36c y 39c, de la ecuación (6.4) para las gráficas 36d y 39d.

La concentración de hidrógeno la variamos únicamente desde cero hasta 66%, ya que esta última es el límite de percolación de la red de Bethe para la aleación a-Si:H (apéndice II). A partir de esta concentración de hidrógeno la red de Bethe deja de propagarse a infinito o dicho en otras palabras para una concentración de hidrógeno mayor al 66% la red de Bethe no estará simulando un sólido sino una molécula.

En las figuras 40a y 40b hemos calculado la densidad local de estados de la aleación en un átomo de silicio y en un átomo de hidrógeno respectivamente. La primera es simplemente la suma de las densidades locales de cada cúmulo de la figura 39 y la segunda se calcula mediante la ecuación (6.5). La figura 40c es la densidad local total y es calculada con la ecuación (III.53).

Pasemos ahora al análisis de los resultados. La estructura A se encuentra presente en todos los cúmulos que contienen hidrógeno como lo podemos notar en las figuras 38 y 39, con el aumento del hidrógeno dentro del cúmulo esta estructura se desliza a energías más estables. Mientras para una configuración dada (número de hidrógenos fijo dentro del cúmulo), notamos un ensanchamiento de esta estructura al aumentar el hidrógeno fuera del cúmulo, mismo que es menor en tanto el cúmulo contenga más

DENSIDAD DE ESTADOS (eV⁻¹)

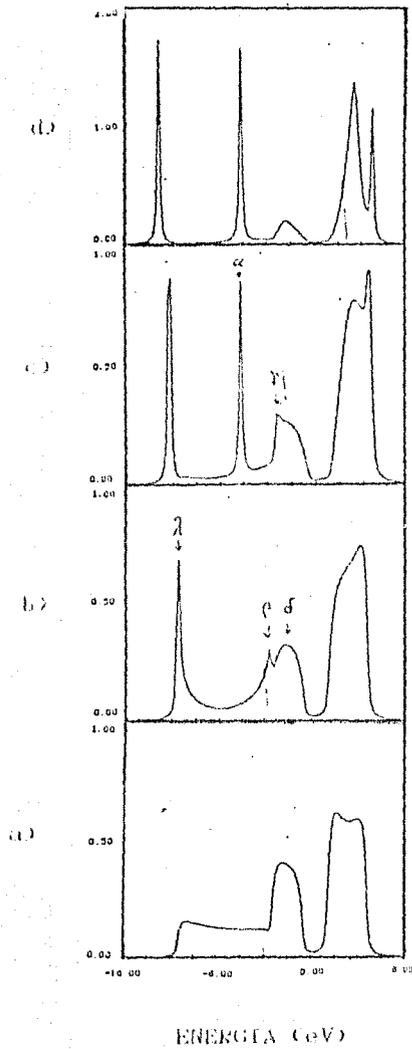
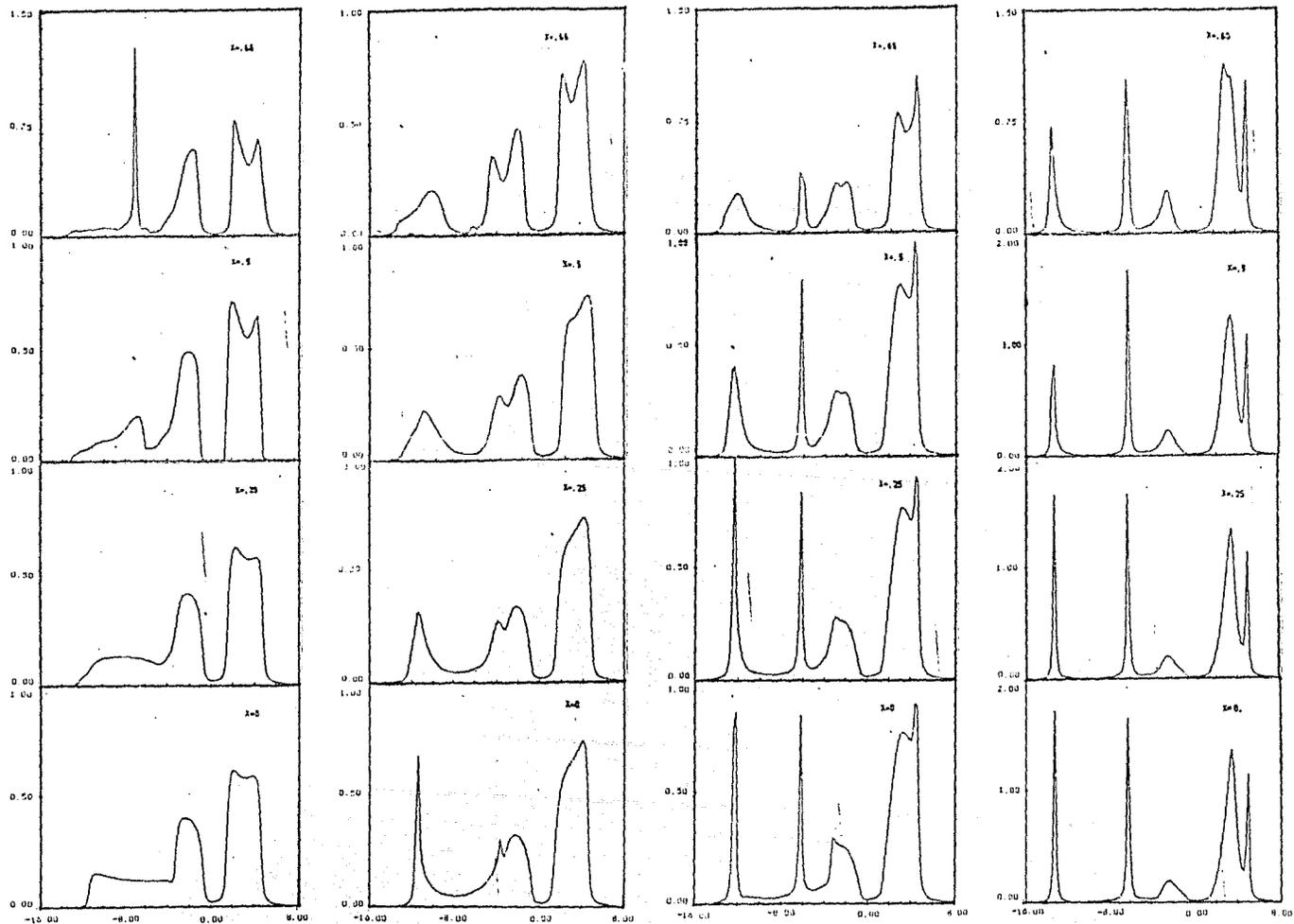


Fig. 38

Densidad de estados en un cúmulo sumergido en la red de
bolche de silicio puro : (a) cúmulo sin hidrógenos, (b) con un
hidrógeno, (c) con dos hidrógenos, (d) con tres hidrógenos.



ENERGIA (eV)

Evolution de la densidad de estados de los cúmulos de la
 reacción α -SiH₄ en función de la concentración de silicio en el silicio amorfo.

hidrógeno (Figura 39). En el cúmulo sin hidrógeno notamos también como los estados del fondo de la banda de valencia sufren también este desdoblamiento, llamado ensanchamiento del pico λ en los cúmulos con hidrógeno, en estados que se recorren a energías menos estables (nos referiremos a estos estados como estados μ) y estados que se desplazan a energías más estables (estados ν). Este ensanchamiento o desdoblamiento tiende a los estados propios de las moléculas Si_5H_{12} , Si_4H_{10} , Si_3H_8 y Si_2H_6 en los cúmulos sin hidrógeno, con un hidrógeno, con dos y con tres hidrógenos respectivamente (Figuras 1, 2, 3 y 4 del apéndice D).

La estructura α surge únicamente en cúmulos con dos o más hidrógenos como lo podemos observar en las Figuras 38, 39 y en la correspondiente a la molécula de silano SiH_4 (Figura 5 del apéndice D) consolidándose de esta manera como debida a la interacción hidrógeno-hidrógeno mediada por silicio. Además es una estructura fuertemente localizada, pues, su posición en la escala energética (-6.2 eV) no varía como la del pico λ al incorporarse más hidrógeno dentro del cúmulo.

En la secuencia de gráficas de la Figura 40b comprobamos cómo la estructura α se debe a una interacción mediada por un átomo de silicio, en este caso, del hidrógeno con la autoenergía del medio efectivo. En la primera gráfica de este panel correspondiente a una concentración de cero hidrógeno observamos la estructura β , conforme la concentración de hidrógeno aumenta comienza a formarse la estructura α de manera independiente a la estructura β como lo podemos observar nitidamente ya a partir de la tercera gráfica del panel (para $x = .25$); su desplazamiento a través de la escala energética tiende -6.2 eV a medida que el medio efectivo contiene mayor información de hidrógeno.

Las estructuras β y γ se consolidan como estructuras propias de los cúmulos con uno y dos hidrógenos respectivamente al observar la evolución de las densidades de estados de estos

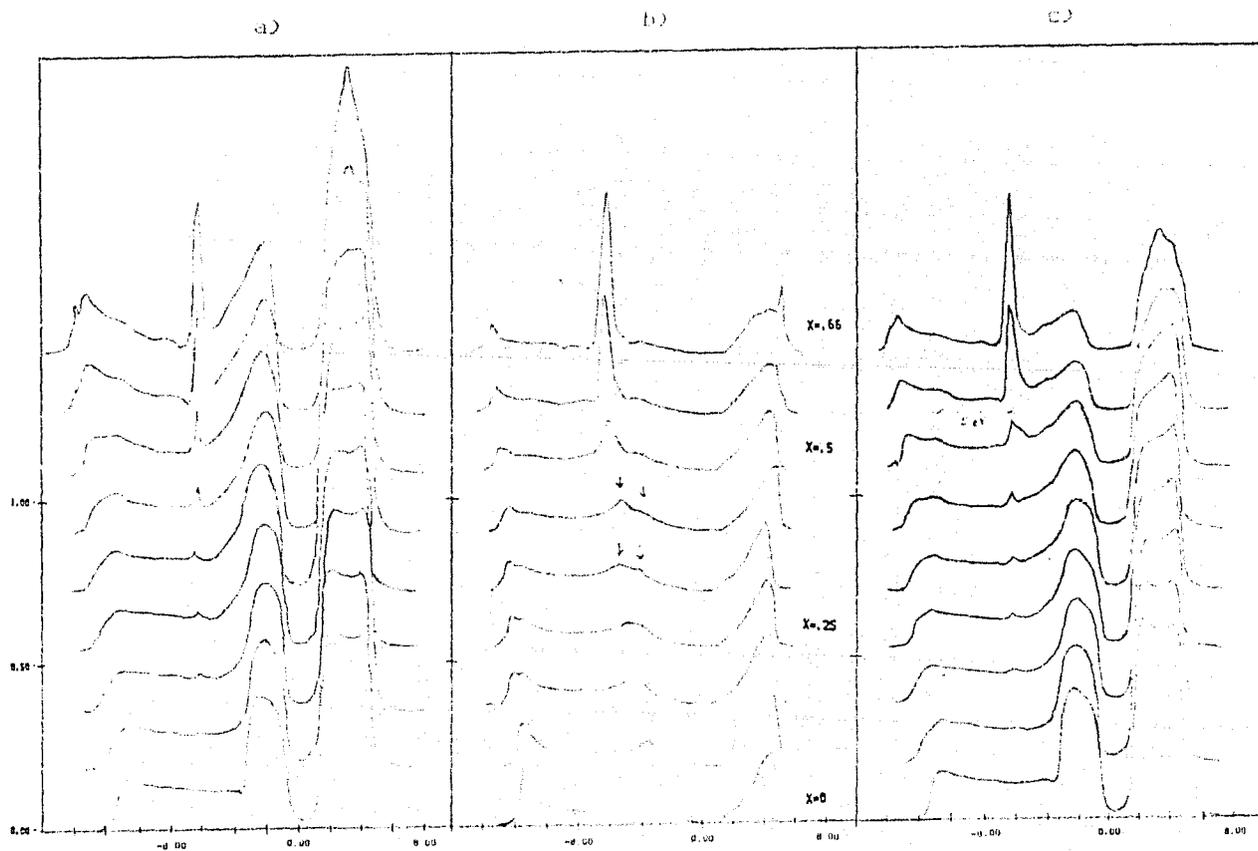


Figura 49

Evolution of the density of states for a system with a parabolic band structure.

Fig. 49

Evolution of the density of states for a system with a parabolic band structure.

cúmulos con el aumento de hidrógeno fuera de ellos : El pico β se recorre a energías más estables mientras el γ a menos estables.

La estructura δ se presenta todos los cúmulos que contienen al menos una interacción Si-Si a primeros vecinos (figuras 38, 39 y las 1, 2,3 y 4 del apéndice D) ; mientras que, cuando esta interacción desaparece como es el caso de la molécula de silano SiH_4 esta estructura también desaparece. Es así como la estructura δ se identifica como debida a la interacción Si-Si.

A la luz de estos resultados podemos interpretar los datos experimentales de Cardona y colaboradores adecuadamente :

El desplazamiento del pico A con el aumento de hidrógeno en la aleación (figura 37.a) está determinado por cúmulos con un hidrógeno (pico β), el máximo de éste por cúmulos con dos y tres hidrógenos (pico c) y los responsables del ensanchamiento del pico A hacia energías menos estables son los cúmulos con dos hidrógenos (pico γ).

La discusión efectuada en torno al pico A nos permite entender el pico experimental B, éste surge debido a la interacción local Si-H presente en los cúmulos con un hidrógeno mientras su corrimiento hacia energías más estables al aumentar el hidrógeno se debe a que al incorporarse más y más hidrógeno a la red amorfa del silicio éste se enlaza a átomos de silicio que ya contienen hidrógeno disminuyendo así la densidad de cúmulos con un hidrógeno y aumentando aquellas con dos y tres hidrógenos.

En muestras depositadas a altas temperaturas (mayor igual a 250 °C) como corresponde a la figura 37.b la incorporación del hidrógeno se efectúa de manera tal que se forman solamente cúmulos con un hidrógeno, pues, los picos experimentales C y D corresponden a los β de los cúmulos con un hidrógeno y a los μ de los cúmulos sin hidrógeno respectivamente. Estos resultados están en perfecto acuerdo con los resultados experimentales de espectroscopía infrarroja y Raman de Brodsky, Cardona y Cuomo

(1977) en los cuales detectan modos vibracionales propios de cúmulos con dos y tres hidrógenos en muestras depositadas a temperaturas por debajo de 250 °C, mientras en muestras depositadas por encima de esta temperatura solamente detectan modos vibracionales propios de cúmulos con un hidrógeno.

En nuestro cálculo de la densidad local de estados total (figura 40.c) observamos el ligero corrimiento del pico A hacia energías más estables deteniéndose en -0.2eV igual que en el experimento. Sin embargo el pico B se desplaza en sentido contrario al experimento, esto se debe a que las probabilidades empleadas para pesar los cúmulos favorecen ampliamente a los cúmulos sin hidrógeno y con un hidrógeno (figura 36). No obstante, es claro que pesando adecuadamente los cúmulos podemos reproducir correctamente el comportamiento experimental. Esto lo podemos hacer : 1) en una forma paramétrica, es decir, tomando las probabilidades como parámetros y ajustando la densidad calculada a la experimental, o bien 2) de manera fundamental, esto es, buscando probabilidades más realistas con base en argumentos físicos como puede ser la entropía (en la sección sobre limitaciones del modelo diremos unas cuantas palabras más acerca de las probabilidades).

En lo que respecta a la brecha energética no podemos decir más que al igual que en las observaciones experimentales en nuestro cálculo la brecha se abre con el incorporación del hidrógeno (figuras 40.c y 41.a). Pedir un acuerdo cuantitativo aceptable es imposible, pues, la incompetencia de la red de Bethe para tratar los bordes de banda así como el hecho demostrado por Soven entre otros (Soven 1969) de que las correcciones de cuarto orden del C.P.A. ignoradas por nosotros afectan precisamente a los bordes de las bandas hacen a nuestro método (C.P.A. para cúmulos en la red de Bethe) inadecuado para simular cuantitativamente la brecha energética. En la figura 41.b sobrepusimos las brechas del

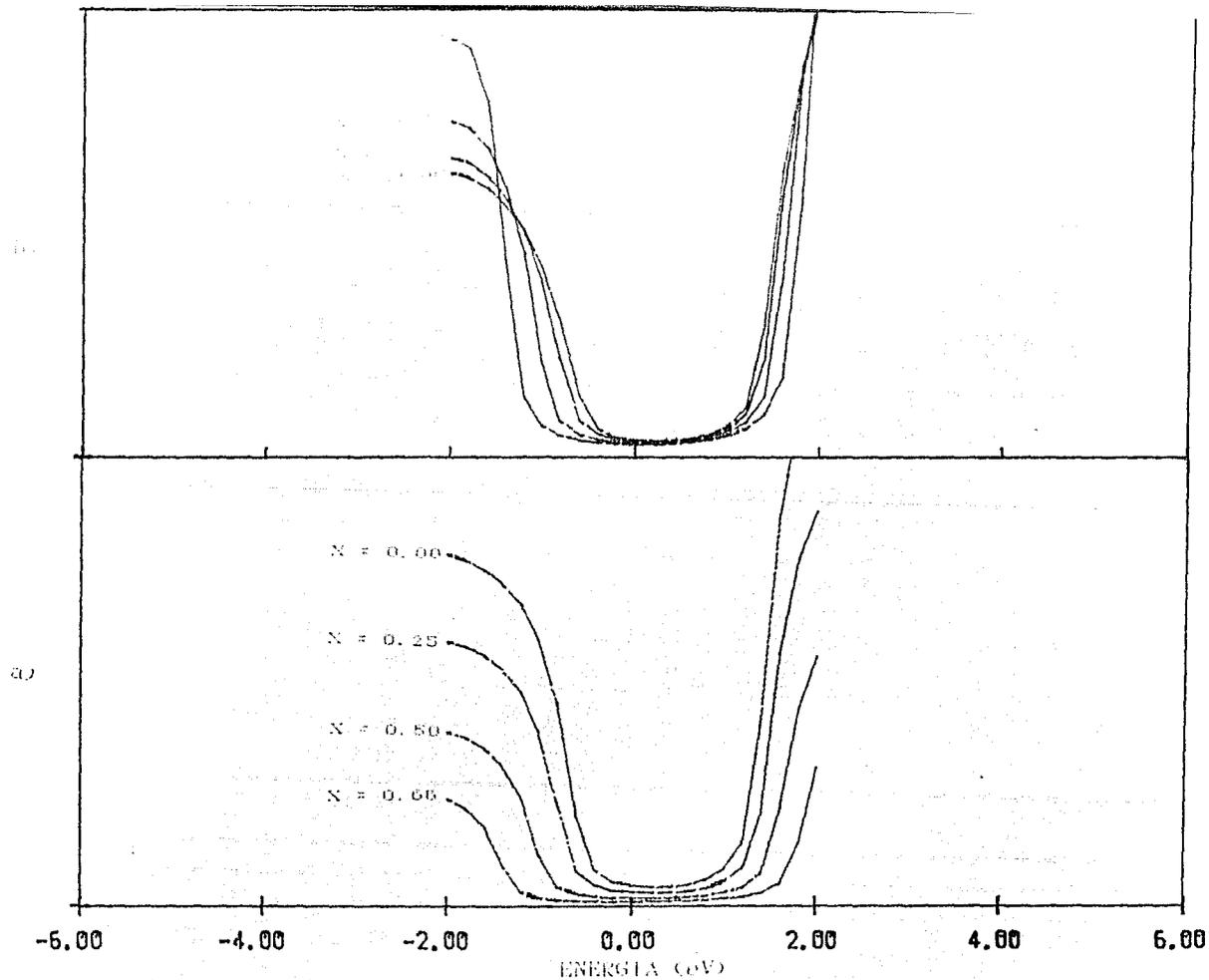


Fig., 41 Evolución de la brecha con la concentración de hidrógeno :
 a) brecha de la aleación α -Si:H. b) brecha del cúmulo con un hidrógeno.

cúmulo con un hidrógeno, para mostrar al compararla con la 4.ª el acuerdo cualitativo con los resultados de Cardona y colaboradores (figura 37) en lo que respecta al retraimiento menor del borde de la banda de valencia cuando en la muestra son favorecidos los cúmulos con un hidrógeno respecto a los cúmulos con tres hidrógenos.

2).- EXTENSIONES DEL MODELO

En la sección 4 del capítulo anterior mencionamos que el artificio del medio efectivo local puede ser aplicado en forma iterativa a cúmulos de mayor tamaño, cuya explicación quedo pendiente. Esto es precisamente el objetivo de la presente sección.

El cúmulo al cual hemos aplicado este artificio en el capítulo anterior, es el más sencillo posible de nuestro sistema Ca-Si:H. Sin embargo, cuando extendemos el cúmulo al siguiente en la escala de complejidad, esto es, aquel que incluye los segundos vecinos, el número de configuraciones posibles aumenta en mucho. Aunque la idea del medio efectivo local tal y como la hemos expuesto en la sección 5 del capítulo III es aplicable para este nuevo cúmulo así como a cúmulos mayores, no hay nada que lo impida. El número simplemente de ecuaciones para aquellos de estos cúmulos que incluyan tan solo terceros vecinos es extraordinario y tanto más para aquellas aleaciones que contengan un número grande de componentes así como para aquellas cuyos componentes tengan un número de coordinación mayor al de nuestra aleación. Y aún cuando a fin de cuentas estas ecuaciones se puedan escribir, el tiempo de computadora se incrementaría en mucho haciendo incosteable el esfuerzo.

Algo que disminuirá en gran medida el número de ecuaciones es la idea de medios efectivos locales iterativos, que hemos llamado "medios efectivos anidados" o "convergencia

anidada". En la cual introducimos un medio efectivo local para los primeros vecinos, otro para los segundos, uno más para los terceros y así sucesivamente, de tal modo que el medio efectivo local n-ésimo contiene la información de todas las posibles configuraciones de los n-ésimos vecinos.

Así como en nuestro caso el medio efectivo local de los primeros vecinos permite hallar la ecuación iterativa del medio efectivo externo, de la misma manera en este caso el medio efectivo local de los primeros vecinos permite hallar la ecuación iterativa para el medio efectivo local de los segundos y éste a su vez permite encontrar la correspondiente al medio efectivo local de los terceros y así sucesivamente hasta encontrar que el medio efectivo local de los n-ésimos vecinos permite establecer la ecuación iterativa del medio efectivo externo.

La idea de convergencia anidada proviene de lo siguiente: por ejemplo, para encontrar el medio efectivo local de los terceros vecinos necesitamos la convergencia de la ecuación iterativa para el medio efectivo local de los segundos y así sucesivamente. Podríamos equiparar el presente método con la idea, que en el argot de programación computacional, recibe el nombre de loops anidados.

Veamos qué información hemos perdido al efectuar esta aproximación (convergencia anidada), con respecto a tratar en forma exacta el cúmulo de hasta n-ésimos vecinos, para determinar un sólo medio efectivo local que servirá luego como puente para calcular el medio efectivo externo de la misma manera en que lo hemos hecho en nuestro caso del a-Si:H :

El precio que hemos pagado al simplificar el problema mediante la idea de convergencia anidada, es la pérdida en forma explícita de muchos de los anillos estadísticos presentes en el cúmulo, pues, en la aproximación de convergencia anidada solamente podemos incluir en forma explícita los anillos estadísticos

formados por los primeros vecinos y el átomo central, aquellos formados por los segundos vecinos entre ellos mismos y así sucesivamente. Sin embargo, como ya comenzamos a sospechar, el método tiene la ventaja de poder extender, digamos, el primer medio efectivo local hasta aquel número de vecinos necesarios para formar los anillos estadísticos que pareciesen ser los más importantes, por ejemplo en el silicio amorfo puro: los anillos de orden 5o, 6o y 7o. Y así en esta forma hasta que las limitaciones de cómputo nos permitan extender el tamaño de los medios efectivos locales, principalmente del primero.

Queremos recalcar en este momento que la conexión de un medio a otro, al igual como lo hemos hecho en la sección 5 del capítulo VIII, es mediante la condición del C.P.A. Actualmente se trabaja en un proyecto con dos objetivos principales, posiblemente muy ambicioso a estas alturas. El primero es el de formalizar matemáticamente el método, esto es, establecer si hay, las condiciones necesarias y suficientes que deben cumplir las ecuaciones para que, valga la redundancia, converja la convergencia anidada; el segundo es la posibilidad de aplicar esta idea (convergencia anidada) a otros métodos de campo medio que no sean C. P. A.

3).- LIMITACIONES DEL MODELO

Aparte de las que ya han sido señaladas en la sección anterior (ausencia de muchos de los anillos estadísticos) las principales, que no pertenecen propiamente al método de convergencia anidada, son las probabilidades.

Las probabilidades que hemos calculado en la sección 6 del capítulo III se aproximan tanto a las probabilidades reales como la vegetación desértica a la vegetación frondosa del trópico, es decir, estas probabilidades apenas si alcanzan a arañar la

superficie de la realidad. Ellas introducen un orden de corto alcance dependiente exclusivamente del número de coordinación de los elementos químicos de la aleación y de su concentración relativa, y nada más. Es claro que esto es apenas un aspecto de la realidad, al no estar considerando la estabilidad energética de los enlaces estamos olvidando otros aspectos de igual importancia, ahora también, si relajamos el sistema a buscar su estado de menor energía, éste condensará en estructura cristalina y en moléculas de silano (SiH_4), pues, son los estados de agregación más estables del sistema silicio-hidrógeno. Como vemos, el problema de buscar el equilibrio entre la influencia de las concentraciones relativas de los componentes, sus correspondientes coordinaciones, la estabilidad de los enlaces químicos, las constricciones impuestas por los enlaces muy direccionales, etc., para establecer las probabilidades adecuadas del estado amorfo no es en nada trivial. Creemos que gran parte de la solución puede estar en la termodinámica fuera del equilibrio, otro de los problemas en los que actualmente se trabaja es el de buscar una función de entropía adecuada para el sistema, ya que una vez teniendo tal función se podrá calcular probabilidades más realistas y por lo tanto, calcular en forma más realista la densidad de estados con el método aquí presentado o también mediante un proceso de crecimiento del sistema (generación de la aleación) en base a un generador de eventos aleatorios, que puede ser Monte Carlo.

CONCLUSIONES GENERALES.

CONCLUSIONES GENERALES

Al término del presente trabajo podemos hacer las siguientes conclusiones generales :

1) Durante el camino recorrido al tratar de contribuir a la solución del problema que presenta la estructura de la banda de valencia del silicio amorfo hidrogenado empleamos el método aproximado de potencial coherente, mismo que presenta serios problemas de convergencia en su ecuación autoconsistente. Para sortear este problema intermedio (capítulo III), desarrollamos un método que hemos llamado "convergencia anidada" basado en la idea de sumergir medios efectivos dentro de medios efectivos, el cual al salvar el problema de la convergencia da gran fuerza al G.P.A. para tratar aleaciones (amorfos o cristalinos) no solamente binarias como el silicio amorfo hidrogenado sino de cualquier orden entendiéndose por orden el número de elementos químicos de la aleación. Por último para terminar este primer punto solo nos resta decir que el concepto de convergencia anidada es susceptible de ser extendido a otros métodos de campo medio distintos al G.P.A. para sortear los problemas de convergencia (trabajo en proceso).

2) La incorporación de cúmulos tan sencillos (es en esto donde reside la fuerza del modelo desarrollado en el capítulo III) que constan de un átomo central de silicio y sus cuatro primeros vecinos al formalismo del G.P.A. para tratar la aleación a-Si:H explica en forma cualitativa (completamente) los resultados experimentales de fotoemisión de la banda de valencia realizados por Cardona *et al* 1977 y en forma cuantitativa bastantes aproximados en lo que respecta a la posición de los picos llamados A y B.

3) La ausencia de anillos en estos cúmulos y en el medio efectivo, pues, hemos empleado como medio efectivo la red de Bethe cuya principal característica es la ausencia de anillos cerrados nos permiten eliminar la dispersión en la densidad de estados producida por ellos y concluir que las estructuras principales (picos A y B experimentales) son debidas esencialmente a las interacciones silicio-hidrógeno local, hidrógeno-hidrógeno mediado por silicio (esto es, una interacción H-H a segundos vecinos) y la coexistencia de cúmulos locales (cúmulos con un átomo central de silicio y sus cuatro primeros vecinos : cúmulo local sin hidrógeno, con un hidrógeno, con dos hidrógenos y con tres hidrógenos).

4) El punto 3 es sumamente importante, pues, nos permite concluir que la densidad de estados nos da información de la topología del material. Nuestros resultados dan información únicamente de la topología local (configuraciones atómicas locales) debido a la pequeñez de los cúmulos empleados en el modelo (capítulo III), tal información se encuentra en completa concordancia con resultados experimentales de espectroscopia infrarroja y Raman acerca de la existencia de complejos atómicos (cúmulos) con uno, dos, tres y ningún hidrógeno (Brodsky, Cardona y Cuomo 1977). Sin embargo la extensión del modelo a cúmulos mayores (capítulos III y IV) nos da la posibilidad de estudiar la influencia en la densidad de estados de todas las posibles configuraciones de estos cúmulos y seleccionar aquellas en acuerdo con la evidencia experimental y desechar aquellas en no acuerdo obteniendo así información de una topología de mayor longitud y no solamente local.

5) A pesar del hecho conocido de que tanto la red de Bethe como el G.P.A. son inadecuados para tratar bordes de bandas y por

lo tanto brechas energéticas, nuestros resultados (Capítulo IV) muestran un buen acuerdo cualitativo con los experimentales de fotoemisión (Cardona *et al* 1977) en el retraimiento del borde de la banda de valencia con el aumento de la cantidad de hidrógeno en la aleación.

APENDICES.

GRUPO DE TRASLACIONES Y ESPACIO-K

Sea $t_n : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ una traslación de coordenadas espaciales definida mediante la ecuación

$$t_n \vec{r} = \vec{r}' = \vec{r} + \vec{n}, \quad (A.1)$$

\vec{n} es un vector de la forma dada por la ecuación (A.1), es decir,

$$\vec{n} = \sum_{l=1}^3 u_l \vec{a}_l, \quad u_l \in \mathbb{Z} \quad (A.2)$$

\vec{a}_l es un vector de la celda unitaria.

A partir de las ecuaciones (A.1), (A.2) y de las propiedades de cerradura, asociativa, conmutativa, existencia del elemento unitario y del inverso aditivo de los vectores y de los números enteros, es inmediato probar que el conjunto de las traslaciones forman un grupo abeliano, esto es, cumplen las propiedades de cerradura, asociatividad, existencia del elemento unitario, del elemento inverso (aditivo) y conmutatividad que definen un grupo abeliano.

Si existe un homomorfismo que mapee el grupo A en el grupo B, entonces se dice que B es una representación del grupo A. Si no existe C subgrupo de B, tal que el homomorfismo mapee el grupo A en el C se dice entonces que B es una representación irreducible del grupo A. Y hay un teorema que no probaremos aquí dentro de la teoría de grupos que nos dice que hay tantas representaciones irreducibles de un grupo abeliano como tantos elementos contenga el grupo (puede verse Marshall 1979 para una revisión de los conceptos básicos de la teoría de grupos).

Definimos la transformación T que va del grupo de traslaciones al conjunto de operadores que actúan sobre funciones en general complejas de variable real como las funciones de estado definidos por

$$\hat{T}_n \psi(\vec{r}') \equiv (\psi \circ t_n)(\vec{r}') = \psi(t_n \vec{r}') = \psi(\vec{r}' + \vec{a}_n) \quad (A.10)$$

Es directo probar a partir de la definición (A.10) y de las propiedades de composición de funciones la linealidad de los operadores \hat{T}_n , así también a partir de la misma definición y de las propiedades de las traslaciones t_n que los operadores forman un grupo bajo la operación de composición de funciones. Es así como el conjunto de operadores \hat{T}_n es una representación del grupo de traslaciones periódicas y además una representación irreducible.

En el capítulo I sección 3B.4 basados en argumentos físicos de simetría cristalina obtuvimos los eigenvalores de estos operadores, los cuales definen un vector E único para todo el conjunto de operadores, en otras palabras decimos que el vector E caracteriza una representación irreducible del grupo de traslaciones. Y como el grupo de traslaciones es un grupo abeliano hay tantos vectores E (para cada representación irreducible hay un vector E) como traslaciones de coordenadas tenga el cristal.

Supongamos un cristal finito constituido por N celdas unitarias. Evidentemente la frontera del cristal finito rompe la invariación traslacional. Sin embargo al estudiar propiedades de bulk (volumen) en el cristal podemos despreciar la influencia de la superficie (frontera) si las dimensiones del cristal son lo suficientemente grandes en comparación con las dimensiones de la celda unitaria. En estos casos, para cuestiones del formalismo matemático lo usual es introducir condiciones a la frontera que preserven la invariación traslacional, estas condiciones reciben el nombre de condiciones de Born-Karman o condiciones de frontera cíclicas y están definidas por:

$$\hat{T}_N \psi(\vec{r}') = \psi(\vec{r}' + \vec{N}') = \psi(\vec{r}' + \sum_{i=1}^3 N_i \vec{a}_i) \equiv \psi(\vec{r}'), \quad (A.11)$$

esto significa que trasladar por el vector $\vec{N}' = \sum_{i=1}^3 N_i \vec{a}_i$ es regresar al mismo punto, en una imagen pictórica equivaldría a la serpiente que se muerde la cola (principio y fin, uno mismo).

Por la ecuación 1.17 sabemos que los eigenvalores del

operador \hat{T}_N es $\exp(-iK' \cdot N')$, el cual por la ecuación (A.4) es 1, esto es

$$\frac{-iK' \cdot N'}{e} = \frac{-iK' \cdot \sum_{l=1}^3 N_l \bar{a}_l'}{e} = 1 \quad (\text{A.5})$$

$$\Rightarrow \frac{-iK' \cdot N_1 \bar{a}_1'}{e} = \frac{-iK' \cdot N_2 \bar{a}_2'}{e} = \frac{-iK' \cdot N_3 \bar{a}_3'}{e} = 1 \quad (\text{A.6})$$

Cada una de estas igualdades a la unidad la podemos ver como un número complejo elevado a la N_l -ésima potencia, es decir

$$\left[\frac{-iK' \cdot \bar{a}_l'}{e} \right]^{N_l} = 1 \quad (\text{A.7})$$

la cual sabemos tiene exactamente N_l raíces linealmente independientes (Cluser 1973) que están dadas por

$$\frac{-iK' \cdot \bar{a}_l'}{e} = e^{i\eta} \quad \text{con } \eta \in \left[-CN_l - 1, N_l - 1 \right] \quad (\text{A.8})$$

Estas soluciones nos indican que

$$K' \cdot \bar{a}_l' = \frac{2\pi}{N_l} \eta \quad (\text{A.9})$$

Estos resultados nos permiten definir una red llamada red recíproca o equivalentemente un espacio tridimensional discreto nombrado espacio-k de la siguiente manera:

$$\text{Espacio-k} = \left\{ G' \in \mathbb{E}^3 / G' = \sum_{l=1}^3 g_l \bar{b}_l' : g_l \in \mathbb{Z} \right\} \quad (\text{A.10})$$

donde los vectores de la base de este espacio (vectores de la celda unitaria de la red recíproca) están definidos por

$$\begin{aligned} \bar{b}_1' &= \frac{2\pi}{V} (\bar{a}_2' \times \bar{a}_3') & \bar{b}_2' &= \frac{2\pi}{V} (\bar{a}_3' \times \bar{a}_1') \\ \bar{b}_3' &= \frac{2\pi}{V} (\bar{a}_1' \times \bar{a}_2') \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

donde V es el volumen de la celda unitaria en el espacio real

$$V = \bar{a}_1' \cdot (\bar{a}_2' \times \bar{a}_3') \quad (\text{A.12})$$

De las definiciones (A.11) es inmediato probar que

$$\bar{a}_i' \cdot \bar{b}_j' = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{A.13})$$

Las ecuaciones (A.9) y (A.13) implican que

$$K' = \sum_{l=1}^3 \frac{h_l}{N_l} \bar{b}_l' \quad (\text{A.14})$$

es decir, el vector que caracteriza una de las representaciones irreducibles del grupo de traslaciones es un vector del espacio-k.

Tomemos el vector \vec{k}' del espacio-k definido como

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (A.15)$$

donde \vec{G} es un vector arbitrario del espacio-k. A partir de las ecuaciones (A.2), (A.14) y (A.15) es inmediato probar que se cumple

$$\frac{\partial}{\partial \vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} = \frac{\partial}{\partial \vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (A.16)$$

esto nos dice que los vectores \vec{k} y \vec{k}' son equivalentes respecto al eigenvalor $\frac{\partial}{\partial \vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}}$ del operador de traslación $T_{\vec{R}}$.

Este resultado nos indica que los vectores \vec{k} no equivalentes se encuentran solamente dentro de una celda unitaria, pues, para todo $\vec{G} \neq 0$ la ecuación (A.15) lo mínimo que hace es trasladar una celda unitaria al vector \vec{k} , como el vector \vec{k} lo podemos tomar como un vector en la celda unitaria, la ecuación (A.16) nos dice que todos los vectores del espacio-k que se encuentran fuera de la celda unitaria son equivalentes respecto a los eigenvalores de los operadores de traslación a algunos de los situados dentro de la celda unitaria, éstos son llamados vectores \vec{k} reducidos.

Para terminar consideremos el operador de traslación en el espacio libre, en este espacio, a diferencia del cristal, el electrón puede desplazarse una distancia arbitraria y tan infinitamente pequeña como queramos.

Sea $\delta\vec{r}$ un vector infinitesimal, veamos cómo actúa el operador de traslación $T_{\delta\vec{r}}$ sobre la función de estado del electrón libre

$$T_{\delta\vec{r}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \delta\vec{r}) \quad (A.17)$$

por el carácter analítico de la función de estado del electrón en el espacio libre podemos desarrollar el segundo término de la ecuación (A.17) en serie de Taylor, esto es,

$$\psi(\vec{r} + \delta\vec{r}) = \psi(\vec{r}) + \sum_{j=1}^3 \delta r_j \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \right) \psi(\vec{r})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \langle \partial \Gamma_l | \partial \Gamma_l - \frac{\partial^2}{\partial x_l^2} \rangle \psi(\vec{r}) + \dots \quad (\text{A.18})$$

la cual la podemos escribir como

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \delta \vec{r}) &= \left[1 + i \delta \vec{r} \cdot \vec{p} / \hbar + \frac{1}{2!} (i \delta \vec{r} \cdot \vec{p} / \hbar)^2 + \dots \right] \psi(\vec{r}) \\ &= e^{i \delta \vec{r} \cdot \vec{p} / \hbar} \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

donde \vec{p} es el operador de momento diferencial

$$\vec{p} = -i \hbar \nabla \quad \nabla \text{ es el operador gradiente.} \quad (\text{A.20})$$

Generalizando a una traslación arbitraria de un vector \vec{a} y usando la relación de De Broglie $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ que asocia una onda con vector de propagación \vec{k} a una partícula de momento \vec{p} obtenemos

$$T_{\vec{a}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i \vec{a} \cdot \vec{k}} \psi(\vec{r}) \quad (\text{A.21})$$

Esta ecuación nos dice que los eigenvalores del operador de traslación en el espacio libre están determinados por el momento lineal de la partícula o equivalentemente por su vector de onda.

Debido a la completa analogía entre las ecuaciones (A.18) y (A.17) al vector \vec{k} reducido lo podemos asociar con un vector momento \vec{p} definido por la relación

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (\text{A.22})$$

Este momento que acabamos de definir suele llamarse cuasimomento debido a que no es el momento diferencial \vec{p} de la ecuación (A.20), existen diferencias esenciales entre ellos. En primer lugar el cuasimomento toma valores discretos puesto que los vectores de onda reducidos \vec{k} los toman, además debido a la equivalencia entre los vectores \vec{k} y $\vec{k} + \vec{G}$ el cuasimomento se determina con una exactitud de hasta el sumando $\hbar \vec{G}$, debido también a esta equivalencia la ley de conservación del cuasimomento se escribe:

$$\Delta \vec{p} = \begin{cases} \vec{0} \\ \hbar \vec{G} \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

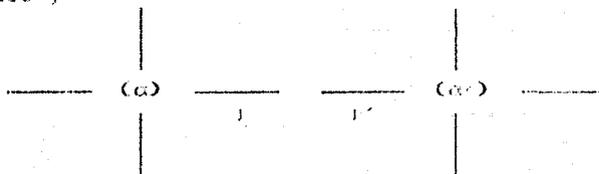
Con todo esta interpretación que clarifica el significado del vector \vec{k} que caracteriza a una de las representaciones irreducibles del grupo de traslaciones en el cristal.

ESPECTRO ENERGÉTICO DEL HAMILTONIANO ZÁBA.

Por simplicidad usaremos la notación siguiente

$$|\phi_{\alpha i}\rangle \equiv |i, \alpha\rangle \quad (B.1)$$

α átomo i
 $\frac{\alpha}{j}$ enlaces j



En esta notación los operadores de las ecuaciones (11.10) toman la forma

$$\hat{A} = z^{-1} \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^z |i, \alpha\rangle \langle \alpha, j| \quad (B.2a)$$

$$\hat{B} = \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^z |i, \alpha\rangle \langle \alpha, j| \quad (B.2b)$$

$$z\hat{A}\hat{B}\hat{A} = \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^z |i, \alpha\rangle \langle \alpha, j| \quad (B.3)$$

Definamos la función por sitio $|i\rangle$ como

$$|i\rangle \equiv \sum_{j=1}^z |i, \alpha\rangle \quad (B.4)$$

donde z es el número de coordinación ($z = 4$); estas funciones pueden ser consideradas normalizadas.

Por lo tanto, sustituyendo (B.4) en (B.3) obtenemos

$$z\hat{A}\hat{B}\hat{A} = \sum_{\alpha} |i\rangle \langle \alpha| \quad (B.5)$$

La función de estado del sistema es la combinación lineal de las funciones de sitio, esto es,

$$|i\rangle \equiv \sum_j a_j |i\rangle \quad (B.6)$$

La condición de normalización nos dice

$$\sum_{\gamma} |a_{\gamma}|^2 = 1 \quad (B.7)$$

La energía del sistema cuando se encuentra en el estado $|\psi\rangle$ está dada por

$$\varepsilon = \langle \psi | \hat{Z} | \psi \rangle \quad (B.8)$$

de las ecuaciones (B.5) y (B.6) obtenemos

$$\varepsilon = \sum_{\beta} a_{\beta}^* \langle \beta | \sum_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | \sum_{\gamma} a_{\gamma} | \gamma \rangle = \sum_{\beta} a_{\beta}^* \langle \beta | \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} a_{\gamma} | \alpha \rangle \langle \alpha | \gamma \rangle$$

puesto que hay z α distintos por cada α , la suma sobre α contiene z sumandos distintos de cero, es decir

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_{\beta} a_{\beta}^* \langle \beta | \sum_{\alpha} z a_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | \gamma \rangle = \sum_{\beta} a_{\beta}^* \sum_{\alpha} z a_{\alpha} \langle \beta | \alpha \rangle \\ &= z \sum_{\beta} a_{\beta}^* a_{\beta} \end{aligned} \quad (B.9)$$

Analizemos el término $\sum_{\beta} a_{\beta}^* a_{\beta}$. Sean $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ dos vectores distintos de norma uno en el espacio de Hilbert generado por los vectores (B.4), entonces

$$|\psi_1\rangle = \sum_{\beta} a_{\beta} |\beta\rangle \quad (B.10)$$

$$|\psi_2\rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle$$

es inmediato que el producto interno de estos dos vectores es

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \sum_{\beta} a_{\beta}^* a_{\beta} \quad (B.11)$$

La desigualdad de Schwartz nos dice

$$|\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle| \leq \|\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle\| \cdot \|\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle\| \quad (B.12)$$

donde $\|\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle\|$ y $\|\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle\|$ son las normas de los vectores $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$.

$$\therefore \quad |\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle| \leq 1 \quad (B.13)$$

Al tomar valor absoluto de la ecuación (B.9) y emplear las ecuaciones (B.11) y (B.14) obtenemos

$$|\varepsilon| = z \left| \sum_{\beta} a_{\beta}^* a_{\beta} \right| \leq z \quad (B.15)$$

cómo la energía es un número real la desigualdad (B.15) implica

$$-z \leq \varepsilon \leq z \quad (B.16)$$

DENSIDAD DE ESTADOS

Por las propiedades de la delta de Dirac, el número de estados electrónicos se puede escribir mediante la siguiente expresión

$$N = \sum_n \int \delta(E - E_n) dE \quad (C.1)$$

es decir, en cada eigenvalor de la energía E_n hay un estado disponible sin tomar en cuenta el espín. Al considerar esta la expresión (C.1) se multiplica simplemente por dos.

La expresión (C.1) puede ser escrita en la forma

$$N = \int \sum_n \delta(E - E_n) dE \quad (C.2)$$

donde podemos percatar que la cantidad $\sum_n \delta(E - E_n)$ juega el papel de una densidad, por tal motivo es llamada densidad de estados electrónicos y denotada por $\rho(E)$.

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (C.3)$$

APENDICE D

ECUACION EQUIVALENTE A LA CONDICION DE C.P.A.

Para ilustrar el método, consideremos el caso sencillo de una aleación binaria con orbitales s en sus componentes.

Sean x y y las concentraciones de la aleación binaria $A_x B_y$, tal que

$$x + y = 1 \quad (D.1)$$

Sea σ la autoenergía del medio efectivo que se encuentra simulando tal aleación

$$\left\{ \begin{array}{cccc} \bar{A} & \bar{B} & \bar{A} & \bar{B} \\ \bar{B} & \bar{A} & \bar{A} & \bar{B} \\ \bar{B} & \bar{B} & \bar{B} & \bar{A} \\ \bar{A} & \bar{B} & \bar{A} & \bar{A} \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{cccc} \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \end{array} \right\}$$

aleación $A_x B_y$ medio efectivo σ
simulando la aleación

Si embebemos una impureza en el medio efectivo, la condición del C.P.A. nos dice que su matriz de dispersión promediada a todo el sistema es nula, es decir, el propagador del medio efectivo \bar{G}_0 tiene una autoenergía σ ajustada de tal manera que la matriz de dispersión de la impureza se anule al promediarla sobre todo el sistema (medio efectivo más impureza).

$$\left\langle \left\{ \begin{array}{cccc} \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{I} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \end{array} \right\} \right\rangle = \left\{ \begin{array}{cccc} \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \\ \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} & \bar{\sigma} \end{array} \right\}$$

En esta figura, los paréntesis angulares representan un promedio sobre los parámetros estadísticos del sistema (impureza

más medio efectivo). La figura es una forma pictórica de representar la ecuación

$$\langle \hat{S}_I \rangle = 0 \quad (D.2)$$

donde \hat{S}_I es la matriz (operador) de dispersión de la impureza.

Ahora bien, la impureza puede ser un átomo A o un átomo B, la probabilidad de que sea uno u otro es x y y respectivamente (ecuación D.1).

=

$$\langle \hat{S}_I \rangle = x\hat{S}_A + y\hat{S}_B = 0 \quad (D.3)$$

donde \hat{S}_A y \hat{S}_B son las matrices de dispersión de un átomo A y B respectivamente sumergidos en el medio efectivo.

La función de Green perturbada, es decir, aquella que pertenece al sistema compuesto por el medio efectivo y la impureza embebida está dada por

$$\hat{G}_I = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{S}_I \hat{G}_{ef} \quad (D.4)$$

de tal manera que

$$\langle \hat{G}_I \rangle = \langle \hat{G}_{ef} \rangle = \langle \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \langle \hat{S}_I \rangle \hat{G}_{ef} \rangle \quad (D.5)$$

Sustituyendo la ecuación (D.3) en (D.5)

$$\begin{aligned} \hat{G}_{ef} &= \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} (x\hat{S}_A + y\hat{S}_B) \hat{G}_{ef} \\ &= x(\hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{S}_A \hat{G}_{ef}) + y(\hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{S}_B \hat{G}_{ef}) \\ &= x\hat{G}_A + y\hat{G}_B \end{aligned} \quad (D.6)$$

donde $\hat{G}_A = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{S}_A \hat{G}_{ef}$ (D.7a)

y $\hat{G}_B = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{S}_B \hat{G}_{ef}$ (D.7b)

son las funciones de Green perturbadas cuando en el medio efectivo se encuentra embebido un átomo A o un átomo B respectivamente.

La ecuación (D.6) es consecuencia de la ecuación (D.3), es fácil comprobar que partiendo de la ecuación (D.6) llegamos a la (D.3), esta equivalencia nos permite considerar también a la ecuación (D.6) como la condición del C.P.A.

Siguiendo el mismo procedimiento podemos generalizar la ecuación (D.6) para el caso de una aleación de n componentes con orbitales s .

$$G_{\text{al}} = \sum_{i=1}^n x_i G_{A_i} \quad (D.6)$$

donde A_i son los componentes (elementos químicos) de la aleación y x_i es la concentración del componente A_i , tal que se cumple

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (D.6)$$

ECUACION EQUIVALENTE A LA CONDICION DE C.P.A. PARA CÚMULOS

La demostración es exactamente análoga a la efectuada en el apéndice anterior. En este caso, el medio efectivo, consta del cúmulo más la autoenergía efectiva fuera del cúmulo (ver Figura)

$$\left\{ \begin{array}{cccc} (\bar{A}) & (\bar{B}) & (\bar{A}) & (\bar{B}) \\ (\bar{B}) & (\bar{A}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{A}) & (\bar{B}) \\ (\bar{B}) & (\bar{A}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{B}) & (\bar{A}) \\ (\bar{A}) & (\bar{B}) & (\bar{A}) & (\bar{B}) & (\bar{A}) \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{cccc} (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \end{array} \right\}$$

aleación binaria A-B,
en la cual hemos escogido
un cúmulo fnl

medio efectivo conteniendo
el cúmulo elegido

En esta figura hemos escogido, para ilustrar en forma pictórica la idea del medio efectivo para cúmulos, el caso de una aleación binaria por facilidad.

Al embeter una impureza en el medio efectivo fuera del cúmulo, el C.P.A. para cúmulos exige el desvanecimiento de su matriz de dispersión (ecuación II.99) al promediar sobre los parámetros estadísticos fuera del cúmulo. En la figura representamos en forma pictórica la ecuación

$$\langle \hat{S}_{(a)}^{(1)} \rangle = 0, \quad (E.1)$$

el promedio se efectúa sobre los parámetros fuera del cúmulo.

$$\left\langle \left\{ \begin{array}{cccc} (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \end{array} \right\} \right\rangle = \left\{ \begin{array}{cccc} (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & \left[\begin{array}{c} \text{Cúmulo} \\ \text{Cúmulo} \end{array} \right] & (\bar{\omega}) \\ (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) & (\bar{\omega}) \end{array} \right\}$$

Para el caso de la aleación binaria, la ecuación (E.1)

toma la forma

$$\langle \hat{S}_{(n)}^{(1)} \rangle = P_A \hat{S}_{(n)}^{(A)} + P_B \hat{S}_{(n)}^{(B)} \quad (E.2)$$

o si se trata de una aleación con m componentes

$$\langle \hat{S}_{(n)}^{(1)} \rangle = \sum_X P_X \hat{S}_{(n)}^{(X)} \quad (E.3)$$

aquí el índice X representa un componente de la aleación, P_X es la probabilidad de que la impureza sea el X -ésimo componente; éstas cumplen

$$\sum_X P_X = 1 \quad (E.4)$$

Si los orbitales de enlace de los componentes de la aleación son orbitales s , las probabilidades P_X son simplemente las concentraciones de estos mientras que si hay orbitales p y demás, como en nuestro caso, las probabilidades toman expresiones más complicadas siendo totalmente distintas de uno a otro caso.

La función de Green perturbada; aquella que contiene el cúmulo, al medio efectivo de autoenergía σ y a la impureza está dada por

$$\hat{G}_{(n)}^{(1)} = \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} + \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} \hat{S}_{(n)}^{(1)} \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} \quad (E.5)$$

tal que $\langle \hat{G}_{(n)}^{(1)} \rangle = \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} = \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} \langle \hat{S}_{(n)}^{(1)} \rangle \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} \quad (E.6)$

Usando las ecuaciones (E.3) y (E.4), siguiendo los pasos del apéndice anterior, obtenemos la ecuación equivalente a la condición del C.P.A. para cúmulos dada por la ecuación (II.99)

$$\hat{G}_{\sigma f}^{(n)} = \sum_X P_X \hat{G}_{(n)}^{(X)} \quad (E.7)$$

donde $\hat{G}_{(n)}^{(X)} = \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} + \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} \hat{S}_{(n)}^{(X)} \hat{G}_{\sigma f}^{(n)} \quad (E.8)$

es la función de Green perturbada cuando un átomo X se encuentra embebido en el medio efectivo.

METODO DE LOUIS Y VERGES

En este apéndice probaremos que el método sugerido por Louis y Verges (1966) es C.P.A. para cúmulos.

En su artículo proponen la siguiente ecuación para la función de Green promediada de la aleación α -Si₁H

$$\langle G \rangle = \Gamma_{SS} G_{SS} + \Gamma_{SH} G_{SH} \quad (F.1)$$

donde

$$G_{SS} = (E - a_S - \sum_{j=2}^4 o_j - \Sigma_{Si}^I)^{-1} \quad (F.2)$$

$$G_{SH} = (E - a_S - \sum_{j=2}^4 o_j - \Sigma_{H}^I)^{-1}$$

aquí o_j son las matrices de autoenergía del medio efectivo que están conectadas al enlace j , Σ_{Si}^I (Σ_H^I) es la autoenergía introducida en la función de Green del silicio cuando hay un enlace silicio-silicio (silicio-hidrógeno) a lo largo del enlace l .

Ahora bien, escojamos el cúmulo compuesto por un átomo de silicio únicamente. Al sumergir este pequeño cúmulo en el medio efectivo sus cuatro enlaces se encontrarán saturados por la autoenergía o del medio efectivo.

La función no perturbada, correspondiente al átomo de silicio embebido en el medio efectivo o , de acuerdo a nuestro modelo del capítulo III es

$$G_{Si}^{(n)} = (E - a_S - \sum_{j=1}^4 o_j)^{-1} \quad (F.3)$$

En es el cúmulo escogido, en este caso un átomo de silicio solamente.

Ahora, en el enlace l colocamos una impureza que puede

ser un átomo de silicio con probabilidad P_{SS} o un átomo de hidrógeno con probabilidad P_{SH} . Al aplicar la condición del C.P.A. para cúmulos (ecuación E.7) la función de Green perturbada, aquella que contiene la impureza y que llamaremos $G_{(1,1)}^I$ cumple

$$\langle G_{(1,1)}^I \rangle = G_{ef}^I = P_{SS} G_{(1,1)}^{(S)} + P_{SH} G_{(1,1)}^{(H)} \quad (E.8)$$

donde $G_{(1,1)}^{(S)}$ y $G_{(1,1)}^{(H)}$ son las funciones de Green perturbadas cuando en el enlace 1 hay un átomo de silicio y de hidrógeno respectivamente.

De acuerdo a nuestro modelo del capítulo III

$$G_{(1,1)}^{(S)} = \left\{ (E - a_S - \sum_{j=2}^4 \sigma_j) - W_{SS}^I (E - a_S - \sum_{j=2}^4 \sigma_j)^{-1} \right\}^{-1} \quad (E.9)$$

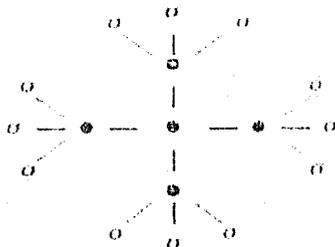
$$G_{(1,1)}^{(H)} = \left\{ (E - a_H - \sum_{j=2}^4 \sigma_j) - W_{SH}^I (E - a_H)^{-1} \right\}^{-1}$$

donde podemos identificar los términos $W_{SS}^I (E - a_S - \sum_{j=2}^4 \sigma_j)^{-1} W_{SS}^I$ y $W_{SH}^I (E - a_H)^{-1} W_{HS}^I$ con los de Louis y Verges Z_{SS}^I y Z_{SH}^I respectivamente.

Con esto hemos demostrado que el método sugerido por Louis y Verges es C.P.A. para cúmulos.

FUNCIÓNES DE GREEN PARA LOS CÚMULOS

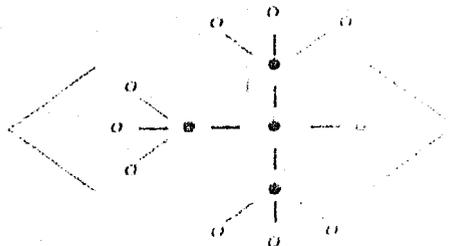
Siguiendo los pasos del capítulo III encontramos que la función de Green para el cúmulo



es

$$G_{00} = \left\{ E - a_S - \sum_{s=1}^4 W_{SS}^s (E - a_S - \sum_{j \neq i} z_j)^{-1} W_{SS}^s \right\}^{-1} \quad (G.1)$$

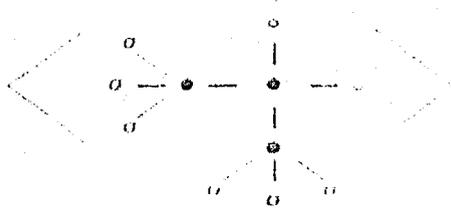
Para el cúmulo



donde los parentesis angulares indican los cuatro posibles arreglos, su función de Green es

$$G_{00} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \left\{ E - a_S - W_{SH}^i (E - a_H)^{-1} W_{HS}^i - \sum_{j \neq i} W_{SS}^j (E - a_S - \sum_{k \neq j} z_k)^{-1} W_{HS}^j \right\}^{-1} \quad (G.2)$$

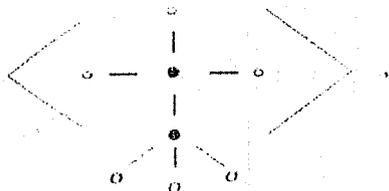
Para el cúmulo



donde los paréntesis angulares denotan los seis posibles arreglos, su función de Green es

$$\begin{aligned}
 G_{00} = \frac{1}{6} & \left\{ \left[E - a_S - \sum_{\mu=1}^2 W_{SH}^{\mu} (E - a_H)^{-1} W_{HS}^{\mu} \right. \right. \\
 & \left. \left. - \sum_{\mu=1}^4 W_{SS}^{\mu} (E - a_S - \sum_{\nu=1}^2 W_{SH}^{\nu})^{-1} W_{SS}^{\mu} \right]^{-1} \right. \\
 & + \left[E - a_S - \sum_{\mu=1}^2 W_{SH}^{\mu} (E - a_H)^{-1} W_{HS}^{\mu} \right. \\
 & \left. - \sum_{\mu=1}^2 W_{SS}^{\mu} (E - a_S - \sum_{\nu=1}^2 W_{SH}^{\nu})^{-1} W_{SS}^{\mu} \right]^{-1} \\
 & + \left[E - a_S - \sum_{\mu=1}^2 W_{SH}^{\mu} (E - a_H)^{-1} W_{HS}^{\mu} \right. \\
 & \left. - \sum_{\mu=1}^2 W_{SS}^{\mu} (E - a_S - \sum_{\nu=1}^2 W_{SH}^{\nu})^{-1} W_{SS}^{\mu} \right]^{-1} \\
 & + \left[E - a_S - \sum_{\mu=1}^2 W_{SH}^{\mu} (E - a_H)^{-1} W_{HS}^{\mu} \right. \\
 & \left. - \sum_{\mu=1}^2 W_{SS}^{\mu} (E - a_S - \sum_{\nu=1}^2 W_{SH}^{\nu})^{-1} W_{SS}^{\mu} \right]^{-1} \\
 & + \left[E - a_S - \sum_{\mu=1}^2 W_{SH}^{\mu} (E - a_H)^{-1} W_{HS}^{\mu} \right. \\
 & \left. - \sum_{\mu=1}^2 W_{SS}^{\mu} (E - a_S - \sum_{\nu=1}^2 W_{SH}^{\nu})^{-1} W_{SS}^{\mu} \right]^{-1} \\
 & + \left[E - a_S - \sum_{\mu=1}^2 W_{SH}^{\mu} (E - a_H)^{-1} W_{HS}^{\mu} \right. \\
 & \left. - \sum_{\mu=1}^2 W_{SS}^{\mu} (E - a_S - \sum_{\nu=1}^2 W_{SH}^{\nu})^{-1} W_{SS}^{\mu} \right]^{-1} \left. \right\} \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

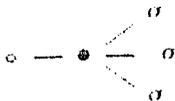
Y para el cúmulo



donde los paréntesis angulares indican los cuatro posibles arreglos, su función de Green es

$$G_{00} = \frac{1}{4} \sum_{l=1}^4 \left\{ E - a_S - \sum_{\nu \neq l} W_{Sl}^{\nu} (E - a_H)^{-1} W_{Hl}^{\nu} - W_{SS}^l (E - a_S - \sum_{j \neq l} Z_j)^{-1} W_{Sj}^l \right\}^{-1} \quad (G.4)$$

Tomemos ahora un cúmulo cuyo átomo central es hidrógeno, esto es, el cúmulo constará de un átomo de hidrógeno y un átomo de silicio.



Su función de Green es

$$G_{00} = \left\{ E - a_S - W_{HS}^1 (E - a_S - \sum_{j=2}^4 Z_j)^{-1} W_{S1}^1 \right\}^{-1} \quad (G.5)$$

LÍMITE DE PERCOLACIÓN PARA LA RED DE BETHE DE CaSi:H

En una red de Bethe para el silicio puro en la cual no permitimos enlaces sueltos, la continuidad de tal red se transmite a infinito isotrópicamente (ver figura 22). Cuando permitimos que los enlaces se rompan, esto ya no es válido, habrá puntos (cúodos de la red) en los cuales la continuidad se interrumpa, esto mismo sucede cuando permitimos la presencia de hidrógeno, pues como ya hemos mencionado, el hidrógeno actúa como un saturador de la red de Bethe. En el presente apéndice calcularemos la densidad crítica de hidrógeno, para hacer que la continuidad transmitida a un átomo arbitrario se interrumpa en algún lado en cualquier dirección que escojamos del espacio infinito de infinitas dimensiones que es la red de Bethe de coordinación 4.

Construyamos un espacio de probabilidades de la siguiente manera:

Sea p el evento de que la continuidad transmitida a un átomo arbitrario de esta red de Bethe (Ca-Si:H) se propague a infinito.

Sea q el evento de que la continuidad transmitida a un átomo cualquiera de la red se rompa en algún lado.

Sean P y Q las probabilidades de que los eventos p y q ocurran, respectivamente.

Sean x y y las concentraciones de átomos de hidrógeno y de silicio respectivamente, tal que

$$x + y = 1 \quad (II.1)$$

El evento q es debido a la unión de dos eventos incompatibles:

- a) qué el átomo escogido arbitrariamente sea hidrógeno y
- b) qué el átomo escogido sea silicio pero que la continuidad

se rompa en alguna etapa.

La probabilidad del evento a es por supuesto c (concentración de átomos de hidrógeno), la probabilidad de que ocurra el evento b la llamaremos B .

Como el evento q es la unión de los eventos estadísticamente independientes a y b ($q = a \cup b$), la probabilidad del evento q es la suma de las probabilidades de los eventos a y b , esto es

$$Q = c + B \quad (II.2)$$

El evento b lo podemos construir como la intersección de dos eventos estadísticamente independientes:

Uno que llamaremos evento c es el siguiente: el átomo escogido es un átomo de silicio y el otro que llamaremos evento d es que la continuidad en alguna etapa en cada uno de los canales que proporciona el átomo de silicio (cada enlace del silicio es un canal que transmite o recibe la continuidad).

La probabilidad del evento c es por supuesto g (concentración de átomos de silicio) y la probabilidad del evento d la llamaremos B . Como el evento b es la intersección de los eventos estadísticamente independientes c y d ($b = c \cap d$), la probabilidad del evento b es el producto de las probabilidades de los eventos c y d , es decir

$$B = gB \quad (II.3)$$

Analicemos ahora el evento d , para lo cual debemos recordar y tener muy presente que nos encontramos en una red de Bethe y que por lo tanto, los enlaces (ramas de la red de Bethe) que surgen en un átomo de silicio (nudo de la red de Bethe) son independientes uno de otro. Debemos tener presente también la siguiente observación:

Uno de los cuatro enlaces del silicio es el canal por el cual dicho átomo "recibe" la continuidad de la red, quedándole tres canales (enlaces) por los cuales transmitir la continuidad de la red.

Una vez teniendo todo esto en mente podemos construir el evento d como la intersección de tres eventos estadísticamente independientes, donde cada uno de estos eventos nos dice que la continuidad que transmite uno de los tres canales de transmisión del silicio se interrumpe en alguna etapa. Decimos que son eventos independientes porque los canales (enlaces) a través de los cuales se transmite la continuidad son independientes uno de otro y decimos que son tres por la observación que hemos hecho acerca de los cuatro canales (enlaces) proporcionados por el silicio.

Ahora bien, el evento de que la continuidad se interrumpa en alguna etapa es q como ya lo hemos indicado al principio, por lo tanto, el evento d esta formado por la intersección de tres eventos q que son estadísticamente independientes.

∴ La probabilidad del evento d es

$$D = qqq = q^3 \quad (II.4)$$

Usando las ecuaciones (II.1), (II.2), (II.3) y (II.4) obtenemos

$$Q = x + (1 - x)Q^3 \quad (II.5)$$

que es la ecuación que nos describe la probabilidad de que la continuidad de la red de Bethe para el α -SiH se interrumpa en alguna parte en términos de la concentración de hidrógeno. O bien, usando el hecho de que los eventos p y q son complementarios y por lo tanto

$$P + Q = 1 \quad (II.6)$$

podemos escribir la ecuación (II.5) como

$$1 - P = 1 - y + y(1 - P)^3 \quad (II.7)$$

la cual podemos considerar ahora como la ecuación para la probabilidad de que la continuidad transmitida a un átomo arbitrario se transmita a infinito en términos de la concentración de silicio.

Desarrollando el binomio y reacomodando términos obtenemos

$$(yP^2 - 3yP + 3y - 1)P = 0 \quad (II.8)$$

Claramente $P = 0$ es una solución de la ecuación (II.7), pero, estamos interesados en soluciones $P \neq 0$.

$$y^2 - 3yP + 3y - 1 = 0 \quad (\text{II.9})$$

la cual tiene por solución

$$P(y) = \frac{3}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{y} - \frac{3}{4}} \quad (\text{II.10})$$

o en términos de la concentración de hidrógeno

$$P(x) = \frac{3}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{1-x} - \frac{3}{4}} \quad (\text{II.11})$$

ésta es la función de distribución de la probabilidad de que la continuidad de la red se transmita infinitamente.

Estamos interesados en calcular el valor crítico de x , x_c , tal que $P(x) = 0$.

Calculando el valor x_c para la condición $P(x) = 0$ obtenemos

$$x_c = 2/3 = 0.6\bar{6} \quad (\text{II.12})$$

este valor dentro de la teoría de percolación es llamado valor umbral de percolación o límite de percolación.

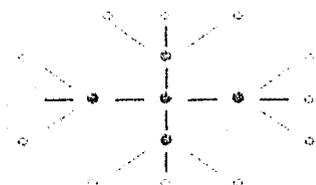
De la ecuación (II.11) observamos que

$$\text{para } x > x_c \quad P(x) < 0 \quad (\text{II.13})$$

Por lo tanto, para $x > x_c$ la ecuación (II.11) no tiene sentido físico.

APENDICE I

En este apéndice mostramos en la Figuras I-1, I-2, I-3, I-4 y I-5 las densidades de estados de las moléculas Si_5H_{12} , Si_4H_{10} , Si_3H_8 , Si_2H_6 y SiH_4 respectivamente, calculadas a partir del hamiltoniano parametrizado de acoplamiento fuerte del capítulo III.



molécula Si_5H_{12}



molécula Si_4H_{10}



molécula Si_3H_8



molécula Si_2H_6



molécula SiH_4 (SiH-no)

- átomo de silicio
- átomo de hidrógeno.

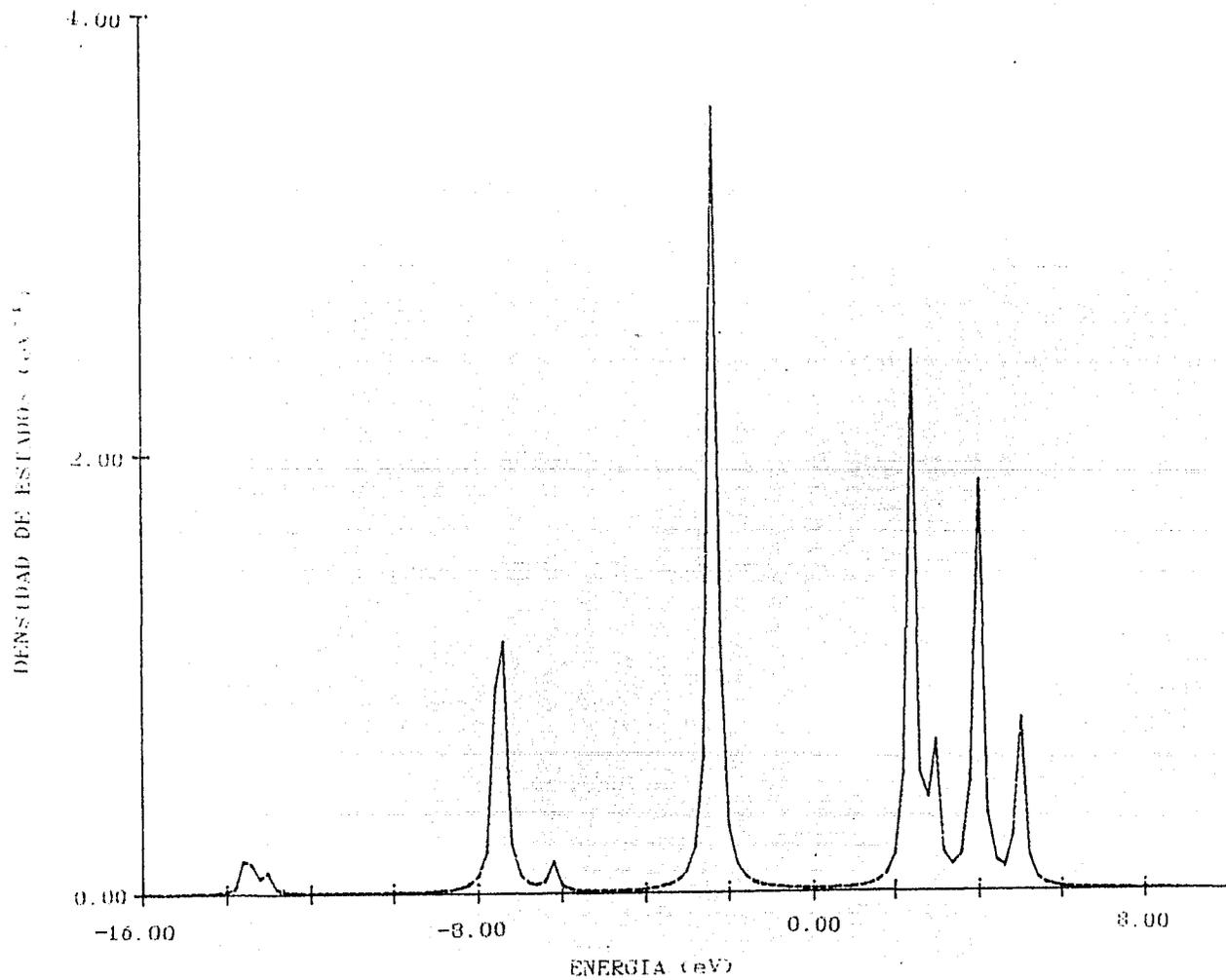


Fig. 1 - 1

Densidad de estados local de la molécula Si₅H₁₂

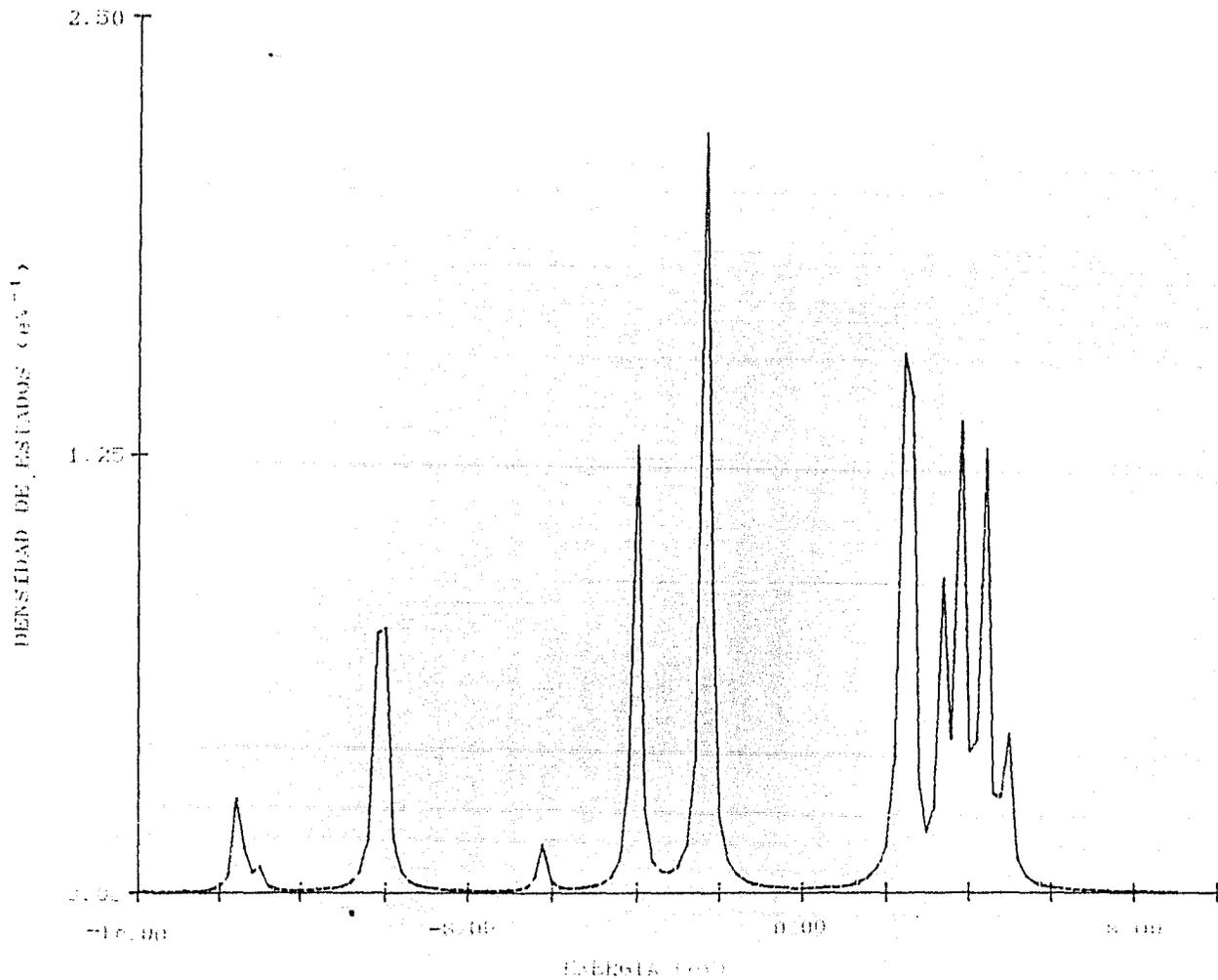


Fig. 4 - a

Densidad de estados local de la molécula C₁₄H₁₀

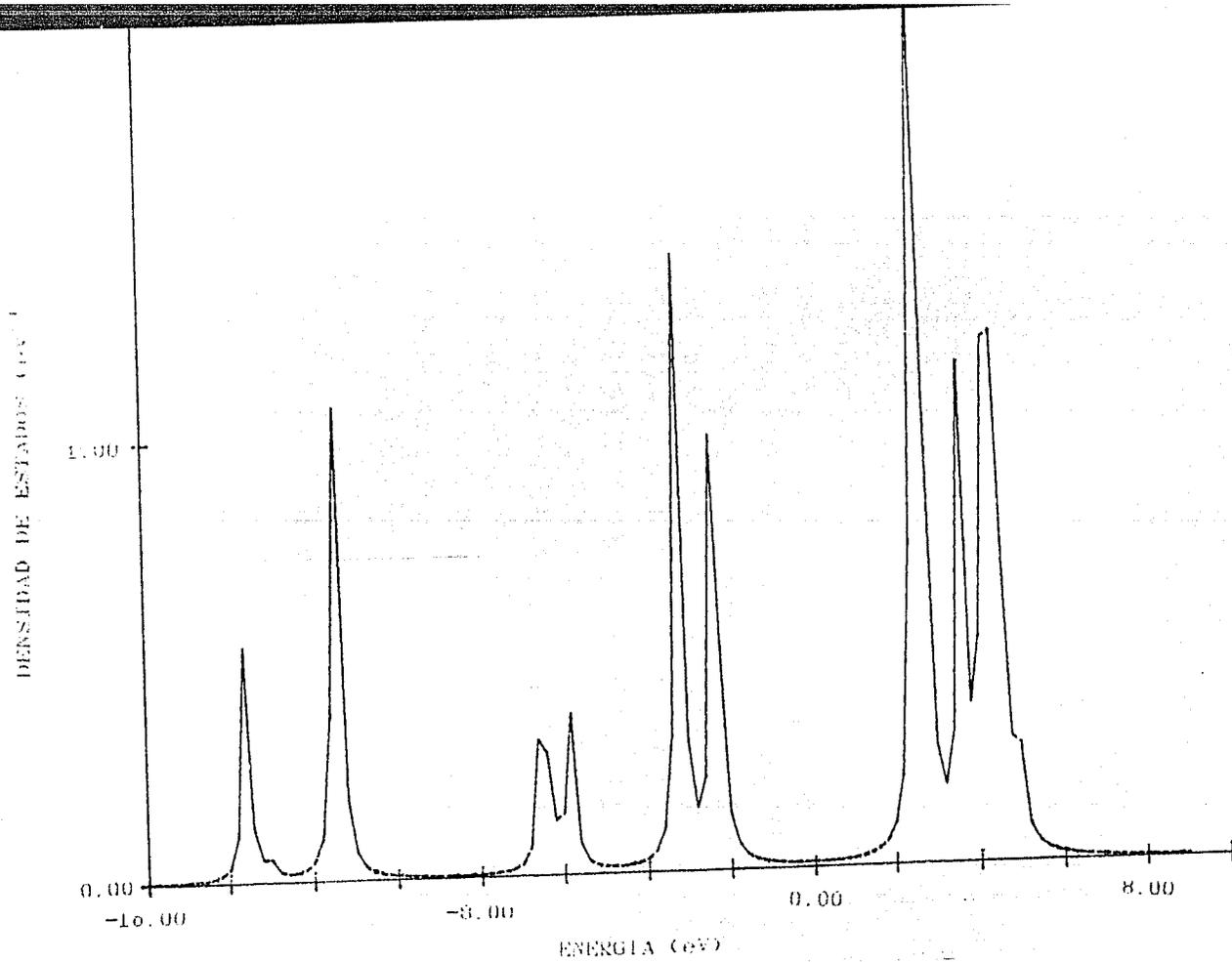


Fig. 1 - 3

Densidad de estados local de la molécula Si₃H₈

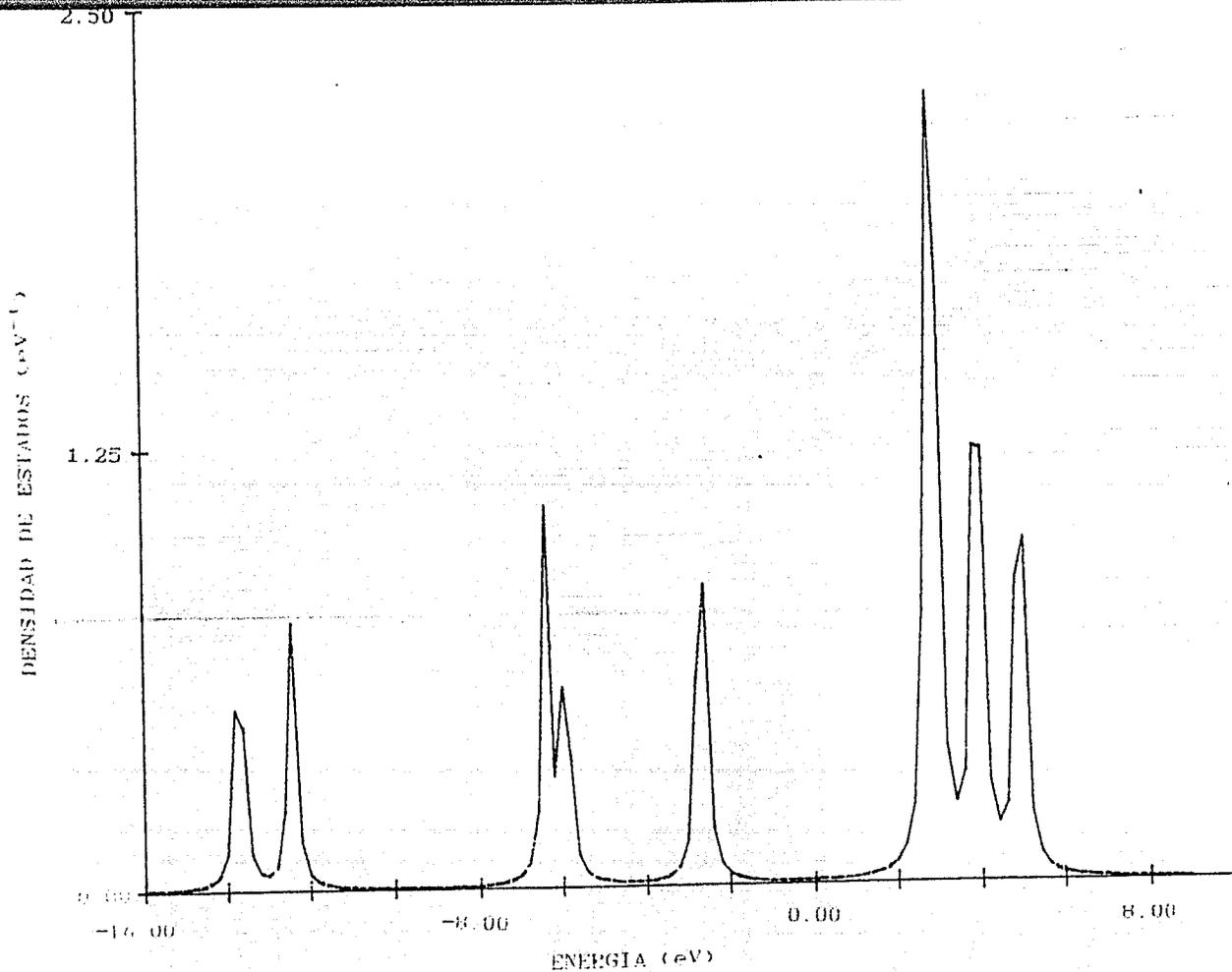


Fig. 1 - 4

Densidad de estados local de la molécula Si₂H₆

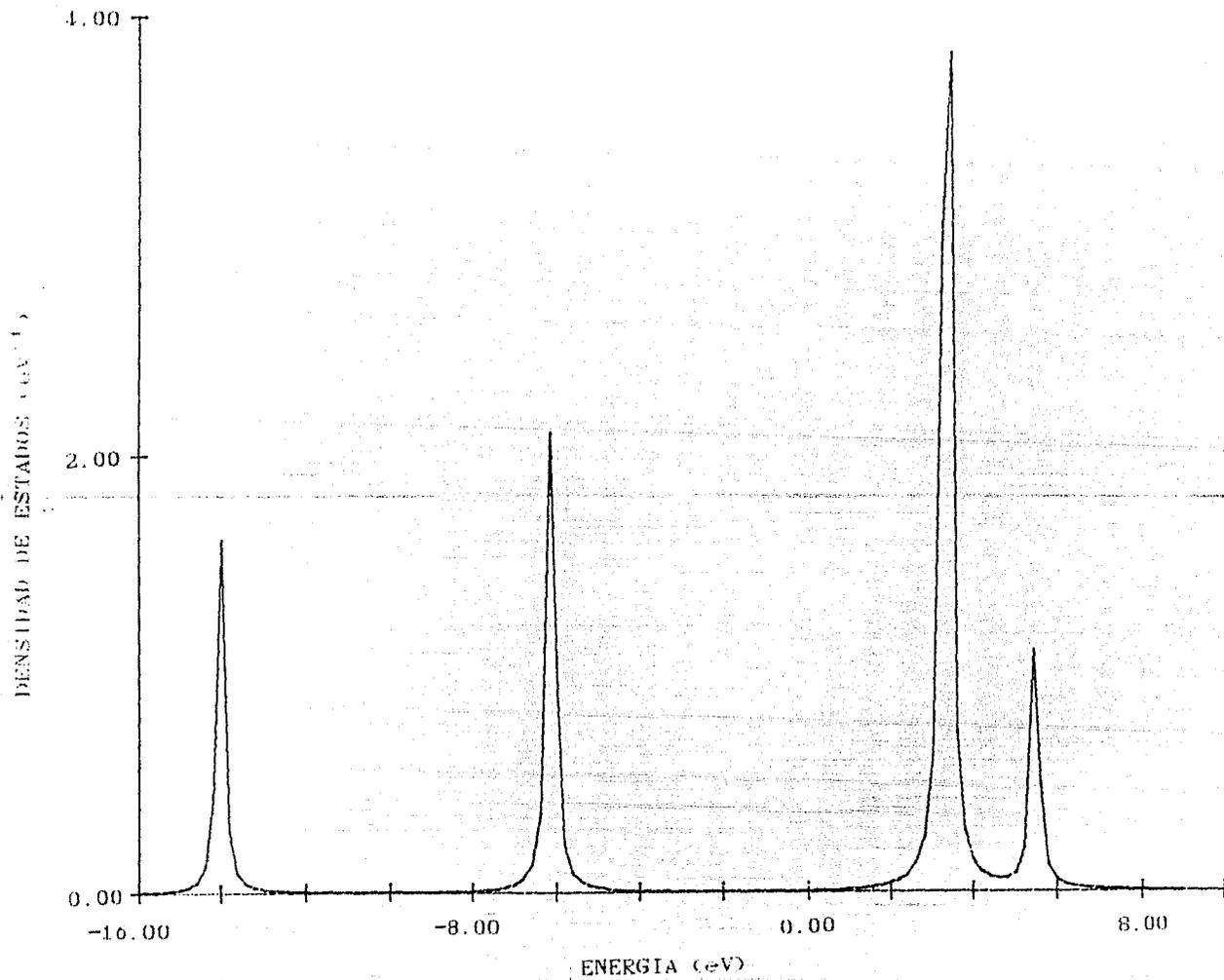


Fig. 1 - 5

Densidad de estados local de la molécula de silano SiH₄

REFERENCIAS.

REFERENCIAS.

Allan D.C. and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 44, 43 (1980).

Apostol T.M., Calculus Vol.2, 2^a ed. (Editorial Reverté, España 1980).

Barrio R.A. in Proceedings of the Second Winter Meeting on Low Temperature Physics, Editors V.M. Chapela, J.L. Heiras and Tatsuo Akachi (Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, México 1981) p. 201.

Barrio R.A., Kinam 5, 337 (1983).

Barrio R., R.J. Elliot and M.F. Thorpe, Kinam. 4, Serie C, 55 (1982).

Denitez P.J.I., Tesis de Licenciatura, (Universidad Autónoma de México 1985).

Brodsky M.H., M. Cardona and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).

Brodsky M.H., Editor Amorphous Semiconductors, (Springer-Verlag, Berlin 1979).

Brodsky M.H., in Fundamental Physics of amorphous Semiconductors, Edited By F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin 1981).

- Carlson D.E., IEEE Trans. Electron Devices 1D-21, 119 (1977).
- Carlson D.E. And G.R. Vronski, in Amorphous Semiconductors, Edited by H.H. Brodsky (Springer-Verlag, 1979).
- Carrico A.S., R.J. Elliot and R.A. Barrio, Phys. Rev. B 31, 372 (1986).
- Chaudhari P., B. Gieson and D. Trumbull, Scientific American 242, 98 (1980).
- Ching W.Y. and C.G. Ling, Phys. Rev. B 12, 5536 (1975).
- Clark A.H., Phys. Rev. 151, 750 (1970).
- Callaway J., Energy Band Theory, (Academic Press, New York and London 1964).
- Connell G.A.M. and R.J. Temkin, Phys. Rev. B 9, 3323 (1974).
- Courant-Hilbert, Methods of Mathematical Physics Vol 1, (Wiley, New York 1953).
- Davidov A.S. Teoría del sólido, (Editorial Mir, Moscú 1981).
- De La Peña L., Introducción a la Mecánica Cuántica, 2^a ed. (C.E.G.S.A., 1980).
- Domb G., Advan. Phys. 9, 145 (1960).
- Donavan T.M. and W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 21, 1372 (1968).

- Donovan T.H., W.F. Spicer and J.M. Bennett, Phys. Rev. Lett. 22, 1058 (1969).
- Economou E.N. and D.A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 23, 2042 (1981); 24, 7233 (1981).
- Economou E.N., Green Functions in Quantum Physics, Springer-Verlag, Berlin 1979).
- Elliott R.J., J.A. Krumhansl and P.L. Leath, Rev. Mod. Phys. 40, 465 (1971).
- Falicov L.M. and F. Yndurain, Phys. Rev. B 12, 3661 (1975).
- Frölich H., Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- Galindo A. y P. Pascual, Mecánica Cuántica, Editorial Alhambra, España 1978).
- Harary F., Graph Theory and Theoretical Physics, Academic Press, London 1967).
- Heine V., J. Phys. C 4, L221 (1971).
- Heine V. and D. Weaire, Solid St. Phys. 21, 249 (1970).
- Heine V., Group Theory in Quantum Mechanics, (Pergamon, New York 1960).
- Henderson D., J. Non-Crystalline Solids 15, 317 (1974).
- Joffe A.F. and A.K. Egel, Prog. Semiconductors 4, 339 (1960).

Joannopoulos J.D. and M.L. Cohen, Solid State Phys. 31, 71 (1975).

Kittel G., Quantum Theory of Solids, (Wiley, New York 1963);
Introducción a la Física del Estado Sólido, 2^a ed. (Editorial Reverté 1981).

Kramer B. and D. Weaire, in Amorphous Semiconductors, Edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979).

Kreider D.L., R.G. Fuller y D. Ostberg, Ecuaciones Diferenciales, (Fondo Educativo Interamericano, México 1980).

LeComber P.G. and W.E. Spear, in Amorphous Semiconductors, Edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979).

Ley L., S. Kowalczyk, R. Pollak and D.A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 29, 1088 (1972).

Lucovsky G. and T.H. Hayes, in Amorphous Semiconductors, Edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979).

McKelvey J., Física del Estado Sólido y Semiconductores, (Editorial Limusa 1980).

Martínez G.E., Tesis Doctoral, (Universidad Autónoma de Madrid 1982).

Martínez M., Kinam, 4, Serie G. 291 (1982).

Moss S.G. and J.F. Graczyk, Phys. Rev. Lett. 23, 1161 (1969).

Mott N.F. and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, (Clarendon Press, Oxford 1981).

Pandey K.C., T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. 35, 1728 (1975).

Pandey K.C., Phys. Rev. B 14, 1557 (1976).

Paul W. and G.N. Connell, in Physics of Structurally Disordered Solids, ed. S.S. Mitra (Plenum Press, New York 1976).

Paul W., in Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors, Edited by F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin 1981).

Pauling L., Nature of Chemical Bond, 3rd ed. (Cornell Univ. 1960).

Peterson C.W., J.H. Dinan and T.E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 25, 861 (1970).

Polk D. E. and D.S. Boudreaux, Phys. Rev. Lett. 31, 92 (1973).

Rajan V.T. and F. Yndurain, Solid State Commun. 20, 309 (1976).

Roedern B. Von, L. Ley and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. 39, 1576 (1977).

Salzberg J.B., L.M. Falicov, and G.E.T. Goncalves Da Silva, Solid State Commun. 18, 1077 (1976).

Schalinova K.V., Física de los Semiconductores, (Editorial Mir, Moscú 1975).

Schwartz L. and H. Ehrenreich, Phys. Rev. B 6, 4066 (1972).

Schwinger J. and P. Martin, Phys. Rev. 115 N. 5, 1312 (1959).

Shevchik N., J. Tejeda and M. Cardona, Phys. Rev. B 2, 2625 (1971).

Shimizu J., T. Komatsu, K. Saito and E. Inoue, J. Non-Crystalline Solids 35, 773 (1980).

Solomon L., in Amorphous Semiconductors, edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979), p. 139.

Soven P., Phys. Rev. 156, 809 (1957); Phys. Rev. B 1B, 1136 (1969); 2, 1715 (1970).

Spear W. and P. LeComber, Solid State Commun. 17, 1193 (1975).

Spear W., P. LeComber, S. Kimmond and M.H. Brodsky, Appl. Phys. Lett. 20, 105 (1976).

Spivak N., Calculus, Editorial Reverté, España 1973.

Tagüena P.J., en Las Ciencias en el Siglo XX (La Física Contemporánea), (Universidad Autónoma de México, 1983).

Tagüena-Martínez J., R.A. Barrio and F.L. Castillo-Alvarado, J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 1679 (1987).

Taylor D.W. Phys. Rev. 156, 1011 (1967).

Thouless D.J., Kinam, 1, Serie G, 65 (1982).

Vergés J.A., Phys. Rev. Lett. 53, 2270 (1974).

Weaire D., Phys. Rev. Lett. 26, 1541 (1971); Kinam 4, Serie G, 33 (1982).

Weaire D. and M.F. Thorpe, Phys. Rev. B 4, 2508 (1971a); 4, 3518 (1971b).

Weaire D. and M.F. Thorpe, in Computational Methods for Large Molecules and Solids, ed. F. Herman, A.D. Maclean and R.K. Nester (Plenum, New York 1972).

Vigner E.P., Group Theory, ed. H.S.W. Massey (Academic Press, New York and London 1959).

Yndurain F., J.D. Joannopoulos, M.L. Cohen and L. Falicov, Solid State Commun. 15, 617 (1974).

Yndurain F. and K.N. Sen, Phys. Rev. B 13, 4387 (1976).

Yndurain F., E. Barrio, R.J. Elliot and M.F. Thorpe, Phys. Rev. B 28, 3576 (1983).

Yonezawa F. and M.L. Cohen, in Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors, Editor F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin 1981).

Ziman J., Models of Disorder, (Cambrig Univ., London 1979).

Zubarev D.N., Sov. Phys. Uspekhi 3, 320 (1960).