

00362

2  
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**NUEVA TEORIA DE POTENCIAL  
COHERENTE PARA ALEACIONES  
AMORFAS**

(APLICACION A LA ESTRUCTURA ELECTRONICA  
DE Ge-Sn, C-Ge, Si-H)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A

**JAIME AVENDAÑO LOPEZ**

MEXICO, D. F.

1992



## **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.

## INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I : SOLIDOS AMORFOS (Generalidades)	7
CAPITULO II : HAMILTONIANO DE ENLACE FUERTE PARA ELEMENTOS DEL GRUPO IV	14
-- Importancia de las interacciones a segundos vecinos en los semiconductores tetraédricos	18
-- Bandas tetraédricas a primeros vecinos	22
CAPITULO III : MAPEO DE UN HAMILTONIANO TETRAEDRICO DE ENLACE FUERTE A SEGUNDOS VECINOS EN UNO DE PRIMEROS VECINOS	29
CAPITULO IV : TEORIA DE POTENCIAL COHERENTE	38
-- Red de Bethe	39
-- Funciones de Green	45
-- Teoría de Campo Medio para sitios simples y Aproximación de Potencial Coherente	47

CAPITULO V :	NUEVA TEORIA DE POTENCIAL COHERENTE	
	CCPA ANIDADADO	56
--	CPA Anidado en Red de Bethe	62
	- Red de Bethe Pura	62
	- Red de Bethe Binaria	65
CAPITULO VI :	APLICACION DEL CPA ANIDADADO	
	A LA ALEACION a-Si:H	73
--	CPA Anidado para el a-Si:H	76
--	Resultados, Discusión y Comparación con Experimentos	82
CAPITULO VII :	APLICACION DEL CPA ANIDADADO	
	A LA ALEACION a-Ge:Sn	91
--	CPA Anidado de Cúmulos en Red de Bethe para el a-Ge:Sn	94
--	Resultados, Discusión y Comparación con Experimentos	101
CAPITULO VIII :	SUMARIO	120
APENDICES		124
	Apéndice A	125
	Apéndice B	127
	Apéndice C	132
	Apéndice D	137
	Apéndice E	139
REFERENCIAS		145

## INTRODUCCION.

En los sólidos amorfos, a diferencia de los cristales, no existe un orden a largo alcance (simetría de traslación). Este es el rasgo fundamental de los sólidos cristalinos. En virtud de las simplificaciones matemáticas relacionadas con esta propiedad, los fenómenos físicos microscópicos en los sólidos cristalinos fueron bien comprendidos, inmediatamente después de la creación de la mecánica cuántica.

El rompimiento de la simetría traslacional en algunos casos, como son la presencia de impurezas y defectos, puede ser considerada como una perturbación al cristal perfecto. Sin embargo, a medida que el desorden en el sólido aumenta, y todo vestigio de simetría traslacional se desvanece, surgen características en el sólido que requieren, para su entendimiento, de una aproximación de orden cero distinta a la cristalina (Mott y Davis 1971, Martínez 1982). Esto ha llevado, desde principios de los años sesentas, a desarrollar una serie de conceptos y técnicas nuevas para estudiar estos sólidos. Incluso, el desarrollo de algunos de los conceptos para los amorfos ha llevado a reconsiderar el papel de la periodicidad en las propiedades de los cristales, como es el caso de las singularidades debidas a la zona de Brillouin.

La evidencia experimental de que los amorfos pueden tener las mismas propiedades eléctricas (metálicas y dieléctricas) que los cristales es lo que ha llevado a reconsiderar el papel de la periodicidad, pues en esta característica se funda la teoría de bandas, que permite explicar las propiedades eléctricas en estos últimos.

El desarrollo de la física de los sólidos amorfos en los últimos años ha sido influenciado en gran parte por el interés tecnológico que la industria de los semiconductores ha mostrado en ellos. Las dos clases de semiconductores amorfos más estudiados hasta ahora son los vidrios calcogenuros y los semiconductores del grupo IV (Chambouleyron et al 1989). Y de éstos, solamente los

Últimos pueden ser preparados como materiales electrónicos, en el sentido de que su conductividad eléctrica pueda ser modulada por un apropiado dopaje químico.

Durante mucho tiempo se creyó que los semiconductores amorfos, a diferencia de los cristalinos, eran insensibles a las impurezas. Los intentos de aliarlos con átomos que en los semiconductores cristalinos son donadores o aceptores no dieron resultados en un principio. Esto es debido a que en los amorfos covalentes existen enlaces sueltos (orbitales sin enlazar), distribuidos por toda la estructura del sólido, que introducen estados localizados en la brecha de energía, por ejemplo, en el Silicio amorfo la densidad de este tipo de estados es del orden de  $10^{19}$  a  $10^{20}$  estados por  $\text{cm}^3$  y eV de energía (Solomon 1978, 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. Ningún tratamiento típico, como lo es el térmico, tiene efecto apreciable para disminuir el número de estos estados. Tales características del Silicio amorfo lo invalidan como sustituto del Silicio cristalino en la aplicación a celdas solares. Sin embargo en 1975 (Spear y Lecomber 1975) se consiguió obtener Silicio amorfo tipo n y tipo p en el proceso de crecimiento por descomposición del Silano ( $\text{SiH}_4$ ). En este caso los enlaces sueltos son saturados por átomos de Hidrógeno formando un par enlazante-antienlazante, limpiando de esta manera la brecha de energía de estados localizados y aumentando la fotoconductividad en varios ordenes de magnitud (Von Roedern 1977), pudiéndose entonces dopar este material con los donadores y aceptores clásicos del Silicio cristalino (Lecomber y Spear 1979) que son el Fósforo y el Boro.

Hoy en día, el Silicio amorfo hidrogenado es un material electrónico de calidad controlable, que ha permitido la construcción de uniones p-n (Spear *et al* 1976), celdas solares (Carlson 1977, Carlson y Wronsky 1979, Panckove 1984), y

fotorreceptores para Xerografía (Shimizu *et al* 1980, Panckove 1984). El hecho de que la sensibilidad de los amorfos a las impurezas extrañas sea bastante menor que la correspondiente de los cristales, da la posibilidad de construir dispositivos amorfos mediante procedimientos más simples y económicos que en el caso de crecimiento de cristales. Todo esto permite asegurar que la utilización de los sólidos no-cristalinos cada vez será más amplia.

La necesidad de materiales eficientes para la conversión fotovoltaica de la energía solar así como la posibilidad de manufacturar celdas solares amorfas de brecha múltiple para un mejor aprovechamiento de la energía solar, (a través de la absorción selectiva de fotones en capas semiconductoras que posean brechas de energía apropiadas) a guiado a los grupos de investigación del campo a la búsqueda de nuevos compuestos semiconductores amorfos, debido a que las propiedades optoelectrónicas de estas aleaciones pueden ser moderadas variando la composición de los elementos que las forman. Por ejemplo la brecha óptica del Silicio amorfo hidrogenado puede aumentarse incorporando Carbón o Nitrógeno a la red (Kuwano y Tsuda 1984). Una situación similar es de esperarse en el Germanio amorfo hidrogenado. Las aleaciones amorfas de Si-Ge poseen propiedades intermedias entre el Silicio amorfo y el Germanio amorfo (Mackenzie *et al* 1985). En lo que respecta a la familia de los semiconductores de brecha pequeña, (que son de interés para uso en las capas más profundas de las celdas solares de brecha múltiple, o para sensores de infrarrojo) se han hecho trabajos en a-Si:Sn:H y a-Ge:Sn:H. Desafortunadamente, las propiedades de transporte electrónico en estas aleaciones se degradan rápidamente conforme el contenido de Sn se incrementa (Kuwano *et al* 1982, Chambouleyron y Marques 1989).

Con el objeto de entender el comportamiento de las aleaciones se han construido diversos métodos teóricos. Entre éstos se encuentra la Aproximación de Potencial Coherente (CPA), desarrollada en el esquema de la teoría de perturbaciones a orden infinito, para estudiar las excitaciones elementales (electrones, fonones, magnones, etc.). La CPA es considerada como la mejor

aproximación de un sólo sitio, por lo tanto no toma en cuenta las correlaciones estadísticas entre varios sitios. Visualizada en el marco de la teoría de dispersión múltiple, esta aproximación no toma en cuenta la dispersión por cúmulos, la cual es de importancia fundamental para comprender la densidad de estados de las excitaciones elementales. Siendo el CPA un método autoconsistente, las numerosas extensiones para tomar en cuenta los cúmulos, en la práctica presentan serios problemas de convergencia (Elliott 1974, Louis y Vérges 1980).

Los objetivos del presente trabajo son dos: Uno de ellos es comprender mejor el comportamiento de los electrones en las aleaciones amorfas. Para ello se propone un método que permita incorporar de manera sencilla y sin problemas de convergencia, la presencia de cúmulos al formalismo del CPA. A este método le hemos denominado "Aproximación de Potencial Coherente Anidado, (NCPAD)". El otro objetivo es aplicar esta nueva teoría a sistemas reales como son: a) El estudio de los cambios en la densidad de estados electrónicos de la aleación  $a\text{-Si}_{1-x}\text{:H}_x$  cuando se aumenta el contenido de Hidrógeno, y b) el comportamiento de la brecha electrónica en la aleación  $a\text{-Ge}_{1-x}\text{:Sn}_x$  como función de  $x$ . Además se pretende que esta tesis sirva como guía introductoria para aquellos estudiantes que comienzan a incursionar en el estudio teórico de los sólidos amorfos; debido a ello se presentan los lineamientos generales, con alguna extensión, de las aproximaciones de Enlace Fuerte (Capítulo II), Red de Bethe y Potencial Coherente (Capítulo IV) ya que éstos forman la base sobre la cual se desarrolla el Método de Potencial Coherente Anidado. Cualquier especialista puede ignorar estos Capítulos, así también el Capítulo I de contenido general, sin perjuicio a la comprensión de la contribución original del trabajo que se presenta en los Capítulos III, V, VI, VII y Apéndice E.

La distribución del trabajo se encuentra de la siguiente manera:

En el capítulo I se examina las principales diferencias entre los estados electrónicos de los sólidos cristalinos y los amorfos, se mencionan resultados experimentales y teóricos, reportados en la literatura especializada, que señalan la existencia de un orden



de corto alcance en los semiconductores amorfos, semejante al encontrado en sus contrapartes cristalinas, y que es responsable de muchas de las propiedades presentes en estos sólidos desordenados.

En el capítulo II se presenta el método de enlace fuerte que permite una descripción del sólido en términos de parámetros de interacción local en el espacio real, lo cual lo hace idóneo para estudiar los sólidos amorfos con orden de corto alcance. Como toda teoría basada en parámetros, obtenidos del ajuste de alguna propiedad del sistema, el método de enlace fuerte no puede dar información del sistema a partir de primeros principios, sin embargo ha demostrado ser muy útil cuando se estudia como varía la densidad de estados con el orden de corto alcance a través de la variación de sus parámetros. Se discute la importancia de los parámetros de interacción a segundos vecinos para entender la banda de conducción.

Dada la importancia de estas interacciones, en el Capítulo III se presenta un mapeo nuevo de un Hamiltoniano de enlace fuerte con interacciones a primeros y segundos vecinos en un Hamiltoniano de enlace fuerte no-hermitiano de primeros vecinos con interacciones renormalizadas, se muestran bandas de energía calculadas usando este hamiltoniano no-hermitiano en el caso cristalino.

En el Capítulo IV se analizan las principales características de la Red de Bethe, que usaremos para modelar la amorficidad de las aleaciones. Se discute la importancia de los cúmulos para entender la estructura de la densidad de estados. Se presentan las ideas centrales de campo medio, particularmente el caso de la Aproximación de Potencial Coherente para Sitios Simples.

En el Capítulo V extendemos el CPA, con objeto de incluir la presencia de cúmulos en el estudio de las aleaciones. Para salvar ciertos problemas que surgen en este proceso se propone un nuevo esquema, que consiste en anidar Potenciales Coherentes. A este esquema teórico le hemos llamado Aproximación de Potencial Coherente Anidado (NCPA). Esta nueva teoría permite incorporar cúmulos de dos átomos, de manera tal que se puede calcular

autoconsistentemente tanto el desorden en la diagonal, fuera de la diagonal, frontera cúmulo-medio efectivo y secuencias de segregación en las aleaciones.

En el Capítulo VI desarrollamos un modelo teórico para la aleación amorfa de Silicio e Hidrógeno que nos permite aplicar el esquema teórico del Capítulo anterior a cúmulos de 5-átomos. Presentamos los resultados del modelo para la estructura de la banda de valencia y los comparamos con datos experimentales de fotoemisión.

En el Capítulo VII aplicamos la nueva teoría al caso en que ninguno de los componentes químicos de la aleación sea un terminador de la red (como el Hidrógeno), como es el caso de la aleación amorfa de Ge-Sn. Presentamos resultados para la brecha de energía en función de la composición. Para apoyar los resultados del CPA Abidado hemos efectuado también los mismos cálculos usando los modelos de cristal virtual y red de Bethe virtual (tal modelo se encuentra descrito en el Apéndice D). A la luz de estos resultados, interpretamos algunos de los datos experimentales reportados para aleaciones de Ge-Sn.

Por último presentamos un sumario de las contribuciones del trabajo.

## **CAPITULO I :**

### **SOLIDOS AMORFOS (GENERALIDADES)**

La invariancia traslacional de los sólidos cristalinos ha permitido la aplicación del conocido teorema de Bloch (Aschroft 1988). Esta simetría permite definir un número cuántico,  $k$ , para identificar los estados propios de las quasipartículas en el cristal. Este número cuántico (multiplicado por la constante de Planck,  $\hbar$ ), se conoce con el nombre de momento cristalino del electrón (o quasimomento), en analogía al momento lineal del electrón, que caracteriza sus eigenestados cuando se encuentra libre.

En los amorfos, las excitaciones electrónicas carecen de un momento cristalino  $k$  bien definido, en otras palabras, en estos sistemas las bandas electrónicas no pueden ser descritas por su relación de dispersión  $E(k)$ . Esto significa que en el caso de los sólidos no ordenados es imposible introducir los conceptos de zonas de Brillouin y su efecto sobre la superficie de Fermi (Elliott et al 1974), que tienen importancia en la teoría ordinaria de las bandas en los cristales. Esto no quiere decir que en los amorfos no existan bandas y regiones de energía prohibida (brechas), una prueba de ello es la existencia de la brecha óptica en los vidrios.

Bajo estas condiciones, debemos esclarecer cuáles de los conceptos familiares en la teoría de los cristales son compartidos por los sistemas no ordenados. La densidad de estados  $\rho(E)$  es uno de estos conceptos, utilizado ampliamente en la teoría del sólido cristalino y además susceptible de ser medido experimentalmente en los amorfos, mediante espectroscopía de fotoemisión entre otros métodos (Von Roedern et al 1977). Esta cantidad se define como el número de estados por unidad de volumen y por unidad de energía, permitidos para un electrón de espín determinado.

Es precisamente en la densidad de estados de los semiconductores tetravalentes donde Denis Weaire y Michael Thorpe (Weaire y Thorpe 1971) demostraron teóricamente, basados en un modelo de enlace fuerte, la existencia de una ventana en la densidad de estados (estructura de bandas), es decir, en el eje de

la energía se encuentran de manera alternada regiones donde existen estados electrónicos y regiones acotadas en las no hay estados permitidos.

La forma de la densidad de estados en los cristales depende de la ley de dispersión  $E = E(k)$  (relación funcional entre la energía y el quasimomento), la cual no está bien definida en los sólidos amorfos. Por lo tanto, no es de extrañar que esta cantidad posea características distintas en un cristal y en un sólido amorfo. Mientras en los cristales la propiedad fundamental de los estados electrónicos es su no localidad en los sólidos no ordenados existen tanto estados extendidos (deslocalizados) como estados localizados, es decir, aquellos en los cuales la función de onda tiene un máximo en algún punto del espacio (dentro del sólido) y a partir del cual decae exponencialmente. Estos estados desempeñan un papel extraordinariamente importante en los sólidos amorfos, y desordenados en general.

De esta manera, en la densidad de estados de los sólidos desordenados coexisten estados extendidos y estados localizados habiendo regiones en la energía en las que los estados son deslocalizados y regiones en las cuales se encuentran localizados (Mott y Davis 1971). En la Fig. (1.1)  $E_c$  y  $E_v$  son las energías que marcan la frontera entre estas dos regiones en la banda de conducción y en la banda de valencia respectivamente. La coexistencia de estados de naturaleza completamente distinta hace que cambien las propiedades electrónicas en estos sólidos con respecto a las de los cristales. Por ejemplo en las propiedades de transporte, si el nivel de Fermi se encuentra en la brecha (Fig. 1.1), la energía de activación para conductividad metálica es  $E_c - E_v$  ( $E_c$  y  $E_v$  son llamados bordes de movilidad). Por debajo de esta energía la conducción se producirá a través de saltos, que es importante a bajas temperaturas. Al mover externamente el nivel de Fermi  $E_f$ , puede llegar a presentarse una transición aislante-metal (transición de Anderson) (Mott y Davis 1971). Este comportamiento es propio de los sólidos desordenados y es debida a la localización de estados producida por el desorden.

Es posible una descripción alterna del cristal, considerándolo como un conjunto de átomos en interacción, tal descripción es complementaria a la anterior (ondas de Bloch).

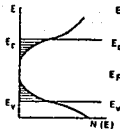


Fig. 1.1).- Densidad de Estados para un Sólido amorfo. Los estados localizados se han rayado.  $E_c$  y  $E_v$  separa las regiones de estados localizados y estados extendidos.

En el caso de los amorfos, la descripción complementaria es útil, por ejemplo, la existencia de un gap óptico en  $\text{SiO}_2$  amorfo (también presente en cuarzo), así como su propiedad aislante, es consecuencia inmediata del orden químico local y no se pierde por el desorden en el vidrio.

Experimentos de difracción de rayos X (George y D'Antonio 1979) muestran que tanto el cuarzo cristalino como el  $\text{SiO}_2$  amorfo consisten de una red en  $\mathbb{R}^3$  de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . También los átomos en el Si amorfo se coordina tetraédricamente, aunque el ángulo diedral  $\phi$  (Fig. 1.2), que es el que mide la orientación relativa entre dos de estos tetraedros, presenta una gran dispersión (Barrio et al 1985), denominándose al desorden en este ángulo con el nombre de desorden topológico, el desorden en el ángulo tetraedral  $\theta$  (Fig. 1.2) es muy pequeño, comparado con el desorden diedral, es decir, la longitud de los enlaces y el entorno tetraédrico del Si se mantiene sin desorden. La red puede considerarse como una estructura de enlaces saturados ("continuous random network"), por lo que no hay electrones disponibles para conducir, y el material deberá comportarse como un aislador. Esto es, fijando la atención en el enlace químico (visión local del sólido) se ha podido dar una respuesta cualitativa o al menos bastante razonable del por qué el óxido de silicio amorfo tiene un comportamiento aislante y el a-Si debiera ser semiconductor.

La amorfografía (estudio de la estructura de las substancias amorfas mediante el empleo de técnicas de difracción ya sea rayos X, electrones, neutrones, etc.) proporciona los datos suficientes como para asegurar que también en los semiconductores

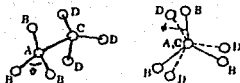


Fig. 1.2). - Ilustración del ángulo diedral  $\phi$ , y el ángulo tetraédral  $\theta$ .

amorfos tetravalentes, sigue existiendo un riguroso orden local (que es llamado orden de corto alcance). Por lo tanto, el entorno local promedio de los átomos de estos semiconductores es muy parecido tanto en su estado cristalino como en su estado amorfo (Moss and Graskzi 1969, Paul et al 1973, Paul and Connell 1978). Se considera que esto es una consecuencia de la covalencia, que hace que los enlaces químicos en estos sólidos sean marcadamente dirigidos y selectivos.

En la Figura (1.3) se muestra la gráfica de la función de distribución radial para el silicio obtenida por Moss y Graskzi (Moss and Graskzi 1969). La función de distribución radial  $f(r)$  es la probabilidad de encontrar un átomo en una esfera de radio  $r$  centrada en algún átomo cualquiera escogido como origen (Ziman 1979), de manera que esta función tendrá máximos en las distancias correspondientes a las interatómicas, y por lo tanto el área bajo el primer pico deberá de ser proporcional al número de primeros vecinos, el segundo al número de segundos vecinos y así sucesivamente. En la Tabla 1.1 que, aparece en la Figura (1.3) estos números son denotados por  $z_i$ ,  $r_i$  es el promedio de la posición de los  $i$ -ésimos vecinos,  $\mu_i$  es el cuadrado de la desviación de la posición promedio de los  $i$ -ésimos vecinos. Observamos que para los primeros vecinos se obtienen prácticamente los mismos resultados para el silicio cristalino que para el silicio amorfo, los segundos vecinos en el silicio amorfo están menos claramente determinados, el valor  $\mu_2$  es aquí mucho mayor que

Tabla 1.1

i	Silicio amorfo			Silicio cristalino		
	$r_i$	$r_i \cdot 10^{-2}$ cm	$\mu_i^2$	$r_i$	$r_i \cdot 10^{-2}$ cm	$\mu_i^2$
1	$4,0 \pm 0,1$	2,35	0,014	4	2,35	0,010
2	$11,0 \pm 0,5$	3,86	0,051	12	3,86	0,020

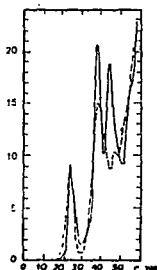


Fig. 1.30.- Función de distribución radial para el Si amorfo (línea punteada) y para el Si cristalino (línea continua). (Tomada de Moss y Graczyk 1970).

en el caso cristalino; para los terceros vecinos ya tenemos una diferencia muy marcada como la podemos ver en la Figura, pues en el caso amorfo el pico correspondiente ha desaparecido por completo mientras en el cristalino se observa con nitidez. Por lo tanto, hablando en rigor, la región en la cual se conserva el orden figurado se limita únicamente a los primeros vecinos.

De esta manera podemos, en primera aproximación, aceptar en los sólidos desordenados, excepto en los metales amorfos, la existencia de un orden de corto alcance, que configura un entorno local común a todos los átomos y muy semejante al cristalino.



Estas observaciones, junto con la explicación cualitativa del comportamiento aislante del óxido de silicio amorfo, nos encaminan a buscar el origen de la estructura de bandas en estos sólidos en el enlace químico local. Esta situación, sumada a las observaciones de Ioffe y Regel (Ioffe y Regel 1960), de que muchas de las propiedades físicas de estos semiconductores están determinadas principalmente por el orden a corto alcance, han hecho que el Método de Enlace Fuerte, para describir las excitaciones electrónicas en los sólidos, sea aplicable y confiable. Este método, que data desde los comienzos de la teoría cuántica del estado sólido (Bloch 1928), permite una descripción de las interacciones electrónicas en el espacio real, lo cual lo ha hecho aplicable al estudio de los materiales amorfos con orden a corto alcance.

A continuación se explicarán las bases de este método, que será usado a lo largo de todo el presente trabajo.

**CAPITULO II :**

**HAMILTONIANO DE ENLACE FUERTE  
PARA  
LOS ELEMENTOS DEL GRUPO IV.**

## APROXIMACION DE ENLACE FUERTE

En el método de enlace fuerte se considera un conjunto completo de funciones de estado ortonormales, centradas en los sitios de la red, para describir los estados de los electrones en el sólido. Por lo tanto la función de estado para los electrones en el sólido se construye mediante una superposición lineal de las funciones de ese conjunto ortonormal.

Es claro que estas funciones no son los orbitales atómicos, pues sabemos que orbitales correspondientes a átomos distintos no forman una base ortogonal, por lo tanto denominaremos a este conjunto de funciones base con el nombre de conjunto de pseudoorbitales.

Habiendo en la literatura excelentes monografías sobre el método (por ejemplo Bullet 1980), se mencionarán aquí únicamente los lineamientos generales del mismo.

Sea  $\phi_{nfi}$  el pseudoorbital en el sitio  $i$  con eigenvalor  $\epsilon_n$  el cual se encuentra  $l$ -veces degenerado,  $f$  enumera los estados degenerados. La función de estado en el sólido deberá ser construida como:

$$\Psi_n = \sum_{f=1}^l A_f \Phi_{nf} \quad (2.1)$$

$$\Phi_{nf} = (N)^{-1/2} \sum_i a_{if} \phi_{nfi} \quad (2.2)$$

donde  $N$  es el número de sitios de la red y  $a_{if}$  es el factor de normalización requerido por las condiciones de completéz y normalización de los pseudoorbitales.

A partir de la ecuación de Schrödinger para el sólido

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.3)$$

podemos calcular los eigenvalores mediante:

$$E_n = \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle \quad (2.4)$$

Esta ecuación, junto con la (2.1) y (2.2), nos lleva al conjunto de ecuaciones

$$\sum_f [H_{ff} - \delta_{ff} E_n] A_f = 0 \quad (2.5)$$

siendo  $H_{ff}$  los elementos de matriz del hamiltoniano en la

representación  $\hat{\Phi}$

$$H_{ff} = \langle \hat{\Phi}_{nf} | \hat{H} | \hat{\Phi}_{nf} \rangle \quad (2.6)$$

Para que existan soluciones distintas de la trivial para el vector  $(A_1, A_2, \dots, A_N)$  el determinante del sistema (2.5) debe anularse

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - E_n & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} - E_n \end{pmatrix} = 0 \quad (2.7)$$

Cuando el nivel de energía  $\epsilon_n$  no se encuentre degenerado, obtenemos el siguiente resultado

$$E_n = \epsilon_n + V_{ii} + \sum_{j \neq i} V_{ji} \quad (2.8a)$$

$$V_{ii} = \int \phi_{ni}^* \langle \hat{V}_i \rangle \phi_{ni} d\mathbf{r} \quad (2.8b)$$

$$V_{ji} = N^{-1} \sum_l a_l^* \int \phi_{nj}^* \langle \hat{V}_l \rangle \phi_{ni} d\mathbf{r} \quad (2.8c)$$

donde  $\langle \hat{V}_i \rangle$  es la diferencia entre el hamiltoniano del sólido y el hamiltoniano local en el sitio  $i$  con eigenvalores  $\epsilon_n$ , llamado potencial dispersor

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_i \quad (2.9)$$

Las integrales del tercer término de la ecuación (2.8a) son llamadas integrales de salto o integrales de interacción. Como las funciones de sitio (pseudoorbitales) se encuentran localizadas en las posiciones atómicas, éstas decaen rápidamente al alejarnos del sitio de localización, por lo que la contribución de las integrales de salto en la ecuación (2.8a y c) disminuye conforme la distancia entre los sitios implicados en el salto aumenta. Por esto se considera como buena aproximación tomar en cuenta únicamente las contribuciones de los vecinos más próximos.

En el bosquejo anterior sobre el método de enlace fuerte se observa que el sólido considerado es arbitrario. Por lo que, en principio, puede ser aplicado tanto al cristal como al sólido no ordenado. En el caso cristalino la función de estado del sólido deberá de ser una función de Bloch (esto determina el valor de  $a_j = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j]$ ), y los pseudoorbitales serán las familiares

funciones de Wannier (Callaway 1964). En el caso desordenado las funciones de onda son desconocidas, por lo que en este caso suelen aproximarse los pseudoorbitales por los orbitales atómicos. Esto puede ser una aproximación aceptable para los electrones de las capas profundas de los átomos, los cuales se ven poco influenciados 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 traslape de sus funciones de onda no puede ser considerado nulo.

La figura (2.1) muestra el comportamiento de los orbitales atómicos de átomos de Sodio, separados una distancia de  $3.7 \text{ \AA}$ , tomada de Hartree D.R. y Hartree W. (1948) en la cual observamos que el traslape de los orbitales  $1s$  es ciertamente ignorable, el traslape de los estados  $2s$  y  $2p$  es realmente pequeño, y es de esperar que estos niveles se vean poco alterados en el sólido. No así los orbitales  $3s$ , que son los orbitales de valencia, en los cuales el traslape es intenso.

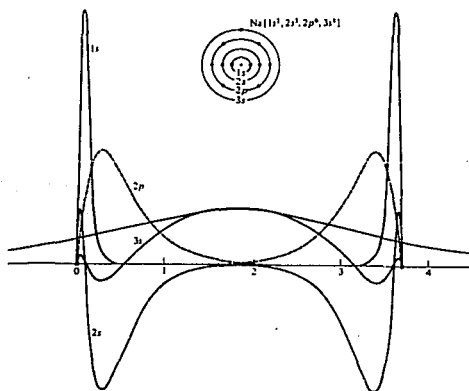


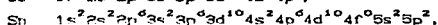
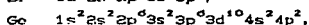
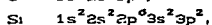
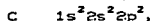
Fig. 2.1). - Funciones de onda para los niveles atómicos del sodio dibujados alrededor de dos núcleos separados una distancia de  $3.7 \text{ \AA}$ . (Tomada de Hartree D.R. y Hartree W. 1948).

En el caso cristalino, la dificultad para conocer las funciones de Wannier a llevado a usar la aproximación llamada combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), y a partir de ellos construir las ondas de Bloch mediante la ecuación (2.1) con  $a_j = \exp[ik \cdot R_j]$ .

Debido a la dificultad de calcular las integrales de salto, Slater y Koster (Slater y Koster 1954) desarrollaron la versión llamada "aproximación de enlace fuerte parametrizada", que será utilizada en este trabajo, en la cual dichas integrales se consideran como parámetros. Estos se determinan con el ajuste de alguna magnitud física a los correspondientes datos experimentales. Esta versión permite transferir los parámetros relativos a un tipo de enlace (por ejemplo covalente) de moléculas a un sólido (Slater y Koster 1954), o de un sólido cristalino a un sólido amorfo (Martínez 1982).

#### IMPORTANCIA DE LAS INTERACCIONES (INTEGRALES DE SALTO) A SEGUNDOS VECINOS EN LOS SEMICONDUCTORES TETRAEDRICOS.

La configuración electrónica de los electrones de valencia en los átomos que son objeto de nuestro interés, es muy parecida:



existen 4 electrones a repartir entre los niveles 2s 2p, 3s 3p, 4s 4p, 5s 5p en el Carbono, Silicio, Germanio y Estafío, respectivamente. Al interactuar estos átomos entre sí o con otros, Pauling y Slater (Pauling 1950) demostraron que es energéticamente más favorable promover uno de los electrones s al nivel p desocupado, formándose así 4 orbitales híbridos  $sp^3$  dirigidos en las direcciones de un tetraedro (esto no es necesariamente cierto en Sn y Pb).

La aproximación que hemos escogido en este trabajo para describir las excitaciones electrónicas, en los modelos que serán desarrollados para las aleaciones de estos átomos, consiste en tomar como base para los estados en el sólido 4 orbitales localizados en cada átomo. Podemos tomar éstos como: 1 orbital s y

3 orbitales p, o 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , indistintamente.

Las integrales de interacción decaen muy rápido conforme la distancia de separación aumenta. Debido a esto, es lógico esperar que las integrales de salto más intensas sean entre primeros vecinos. Por lo tanto, en una primera aproximación, es conveniente considerar únicamente estas integrales de interacción.

A primeros vecinos, entre dos conjuntos de estos orbitales, solamente existen 4 integrales de salto distintas de cero (Slater 1985). En orbitales s y p éstas son  $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{sp\sigma}$ ,  $V_{pp\sigma}$ ,  $V_{pp\pi}$  (Fig. 2.2). En orbitales híbridos  $V_2, V_3, V_4, V_5$  (Fig. 2.3).  $V_1$  es la integral de salto entre híbridos distintos en un mismo sitio y  $U_H$  es la autoenergía del híbrido.

Sin embargo cálculos de Hartree Fock (Callaway 1964), [realizados por el grupo teórico de estado Sólido del Laboratorio de Energía Solar en Tomixco-Morelos-México], en un cúmulo de 29 átomos de Ge, para evaluar la intensidad de las integrales de salto entre orbitales híbridos  $sp^3$ , señalan que existe una integral de interacción a segundos vecinos, que llamaremos  $V_4'$  (Fig. 2.4) más intensa que las integrales  $V_4$  y  $V_5$  a primeros vecinos. En la tabla (2.1) se muestran estos resultados.

TABLA 2.1  
Unidades (Hartree).

$V_2 = -0.4911$	$V_3 = -0.1049$	$V_4 = -0.0287$
$V_5 = 0.061$	$V_4' = -0.1203$	

Como podemos observar,  $V_4'$  es aproximadamente del mismo valor que  $V_3$  y ambas son entre 8 y 10 veces más intensas que  $V_4$  y  $V_5$ . Esto se debe a que el traslape entre las nubes de los híbridos que interactúan mediante  $V_4'$  es mayor que el correspondiente a  $V_4$  y  $V_5$ . Todas las demás integrales a segundos vecinos son menores que  $V_4'$  en un factor de 10.

Este resultado induce a pensar que la aproximación a primeros vecinos es deficiente, pues se están despreciando interacciones más intensas que algunas de las consideradas. En la siguiente sección calculamos las bandas de energía de la estructura del diamante, a lo largo de algunas líneas de simetría en la zona de Brillouin, tomando en cuenta únicamente interacciones a primeros

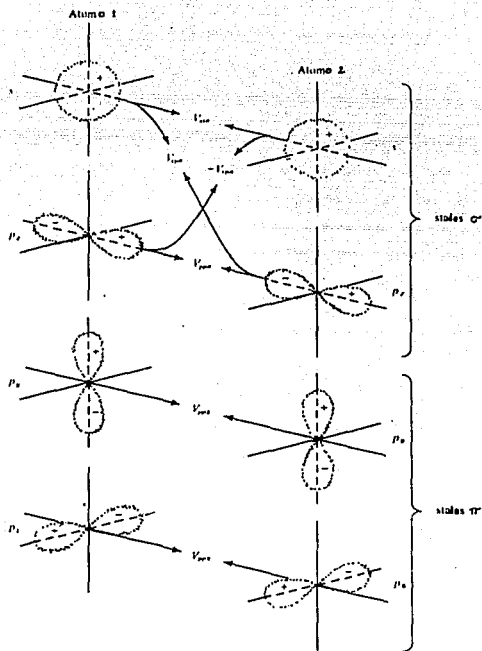


Fig. 2.2). - Esquema de las interacciones posibles entre orbitales s y orbitales p de átomos vecinos.



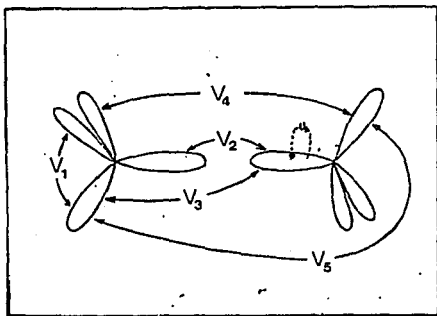


Fig. 2.3). - Esquema de las interacciones posibles entre híbridos  $sp^3$  de átomos vecinos.

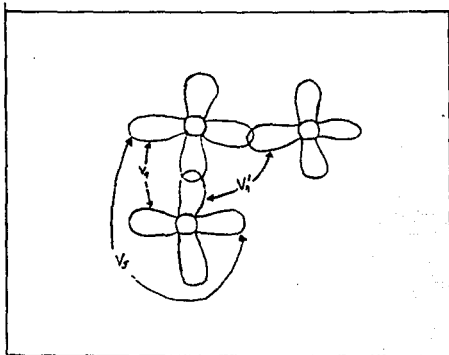


Fig. 2.4). - Esquema que muestra la interacción  $V_4'$  a segundos vecinos comparada con las interacciones  $V_4$  y  $V_5$  a primeros vecinos.

vecinos  $(U_1, V_1, V_2, V_3, V_4, \text{ y } V_5)$ . En el Capítulo siguiente se calculan tomando en cuenta la interacción  $V_4'$ , pero despreciando  $V_4$  y  $V_5$ .

#### BANDAS TETRAEDRICAS A PRIMEROS VECINOS

La estructura de diamante puede verse como dos fcc, una desplazada de la otra  $1/4$  en la diagonal de la celda unitaria, o bien, como una fcc con una base de dos átomos. Esto es, tenemos átomos en los puntos  $n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ ; donde  $a_1 = a(u_x + u_y)$ ,  $a_2 = a(u_y + u_z)$ ,  $a_3 = a(u_x + u_z)$  y los  $n_i$  son números enteros,  $(u_i)$  es la base cartesiana de  $\mathbb{R}^3$  y  $a$  es el parámetro de red. También hay átomos en puntos idénticos a los anteriores pero desplazados por el vector  $1/4(a, a, a)$ . La primera red se etiqueta 1 y la segunda 2. En la (Fig. 2.9) se observa la estructura de diamante y su red recíproca.

La función de estado para los electrones en el cristal en la aproximación de enlace fuerte es, según la ecuación (2.1) y (2.2):

$$\Psi_k(\underline{r}) = (ND)^{-1/2} \sum_{\underline{R}_j^1} \sum_{\underline{r}_1} \sum_{\underline{R}_j^2} \sum_{\underline{r}_2} \left\{ e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{R}_j^1} \phi_{n_f 1_j}(\underline{r} - \underline{R}_j^1) + e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{R}_j^2} \phi_{n_f 2_j}(\underline{r} - \underline{R}_j^2) \right\} \quad (2.10)$$

donde, en el caso que tomemos la base de orbitales 1 s y 3 p en cada átomo, el significado de la notación es la siguiente:

$\sum_{\underline{R}_j^{\nu}}$  es la suma sobre todos los átomos de la red  $\nu$ , ( $\nu = 1, 2$ ).

$\sum_{\underline{r}^{\nu}}$  es la suma sobre los orbitales en cada sitio de la red  $\nu$  (un orbital s y 3 orbitales p), por ejemplo:

$$\sum_{\underline{r}_1} \phi_{n_f 1_j}(\underline{r} - \underline{R}_j^1) = s(\underline{r} - \underline{R}_j^1) + p_x(\underline{r} - \underline{R}_j^1) + p_y(\underline{r} - \underline{R}_j^1) + p_z(\underline{r} - \underline{R}_j^1) \quad (2.11)$$

La ecuación (2.7) para este caso es por lo tanto una matriz de  $8 \times 8$ .

En este caso de primeros vecinos, los 64 elementos de matriz de (2.7) se calculan usando las ecuaciones (2.6) y (2.10), obteniéndose:

$$\begin{pmatrix}
 E_S 1 - E & V_{SS} g_0 & 0 & 0 & 0 & V_{SP} g_1 & V_{SP} g_2 & V_{SP} g_3 \\
 V_{SS} g_0 & E_P 2 - E & -V_{SP} g_1^* & -V_{SP} g_2^* & -V_{SP} g_3^* & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -V_{SP} g_1^* & E_P 1 - E & 0 & 0 & V_{XX} g_0 & V_{XY} g_3 & V_{XY} g_2 \\
 0 & -V_{SP} g_2^* & 0 & E_P 1 - E & 0 & V_{XY} g_3^* & V_{XX} g_0^* & V_{XY} g_1^* \\
 0 & -V_{SP} g_3^* & 0 & 0 & E_P 1 - E & V_{XY} g_2^* & V_{XY} g_1^* & V_{XX} g_0^* \\
 V_{SS} g_0 & 0 & V_{XX} g_0^* & V_{XY} g_3^* & V_{XY} g_2^* & E_P 2 - E & 0 & 0 \\
 V_{SS} g_0 & 0 & V_{XY} g_3^* & V_{XX} g_0^* & V_{XY} g_1^* & 0 & E_P 2 - E & 0 \\
 V_{SS} g_0 & 0 & V_{XY} g_2^* & V_{XY} g_1^* & V_{XX} g_0^* & 0 & 0 & E_P 2 - E
 \end{pmatrix}
 \tag{2.12}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 g_0 &= \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) - i \sin\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_z a\right) \\
 g_1 &= -\cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_z a\right) + i \sin\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) \\
 g_2 &= -\sin\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_z a\right) + i \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) \\
 g_3 &= -\sin\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right) + i \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_z a\right)
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

y  $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z)$  es un vector de la red recíproca.

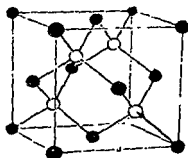


Fig. 2.5).- a) Estructura de diamante (FCC doble), por claridad los átomos pertenecientes a una de las dos FCC se han rellenado. b) 1 zona de Brillouin para la estructura de diamante. El punto  $\Gamma$  es el centro de la zona, los puntos L, X, K son puntos de alta simetría sobre la frontera de la zona.

Las integrales de interacción involucradas en la matriz (2.12) (Chadi y Cohen 1975) se encuentran relacionadas con las integrales mostradas en la figura (2.2) (Slater and Koster 1954) por:

$$\begin{aligned} V_{ss} &= 4V_{ss\sigma} & V_{xx} &= \frac{4}{3}V_{pp\sigma} + \frac{8}{3}V_{pp\pi} \\ V_{sp} &= -(4/\sqrt{3})V_{sp\sigma} & V_{xy} &= \frac{4}{3}V_{pp\sigma} - \frac{2}{3}V_{pp\pi} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$E_s$  y  $E_p$  son las energías propias de los orbitales s y p respectivamente.

La matriz (2.12) que se encuentra en la representación de orbitales s y p puede ser transformada a una base de orbitales híbridos mediante una transformación unitaria. Los orbitales híbridos se construyen mediante combinaciones lineales de orbitales s y p

$$\begin{aligned} h_1^{i(2)} &= \frac{1}{2}[s^{i(2)} \pm p_x^{i(2)} + p_y^{i(2)} + p_z^{i(2)}] \\ h_2^{i(2)} &= \frac{1}{2}[s^{i(2)} \pm p_x^{i(2)} \mp p_y^{i(2)} \mp p_z^{i(2)}] \\ h_3^{i(2)} &= \frac{1}{2}[s^{i(2)} \mp p_x^{i(2)} \pm p_y^{i(2)} \mp p_z^{i(2)}] \\ h_4^{i(2)} &= \frac{1}{2}[s^{i(2)} \mp p_x^{i(2)} \mp p_y^{i(2)} \pm p_z^{i(2)}] \end{aligned} \quad (2.15)$$

correspondiendo el signo inferior al superíndice entre parentesis.

Las 8 ecuaciones (2.15) definen la matriz de hibridización S, tal que el hamiltoniano en la base de híbridos está dada por

$$H' = S^\dagger H S \quad (2.16)$$

En el apéndice A se encuentra indicada la relación que existe entre las integrales de salto en híbridos ( $V_z, V_s, V_x, V_y$ ) y las integrales de salto en s y p ( $V_{ss}, V_{sp}, V_{xx}, V_{xy}$  ó  $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}$ ).

Diagonalizando el hamiltoniano (matriz 2.12) en puntos particulares de la zona de Brillouin se obtiene:

En el punto  $\Gamma$ ,  $k = (0,0,0)$

$$E(\Gamma_1) = E_s + V_{ss} \quad (2.17a)$$

$$E(\Gamma_2) = E_s - V_{ss} \quad (2.17b)$$

$$E(\Gamma_{25}) = E_p - V_{xx} \quad (2.17c)$$

$$E(\Gamma_{15}) = E_p + V_{xx} \quad (2.17d)$$

En el punto X,  $k = (1,0,0)$

$$E(X_4) = E_p \pm V_{xy} \quad (2.18a)$$

$$E(X_1) = E_p + \frac{1}{2}(E_p - E_p) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_p - E_p)^2 + (2V_{sp})^2} \quad (2.18b)$$

En el punto L,  $k = (0, \pi, \pi)$

$$E(L_1) = E_p \pm \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{xy}) \quad (2.19a)$$

$$E(L_1, L_2) = E_p + \frac{1}{2}(E_p - E_p) \pm \frac{1}{4}(V_{xx} - V_{xx} + 2V_{xy}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{xx} + V_{xx} - 2V_{xy})^2 + (E_p - E_p)^2 + 3(V_{sp})^2} \quad (2.19b)$$

aquí los signos superiores que se encuentran señalando las flechas corresponden a  $E(L_1)$  y los inferiores a  $E(L_2)$ . Todo este desarrollo ha sido necesario porque las expresiones para estas energías en los artículos de Chadi y Cohen (Chadi y Cohen 1975) y de Slater y Koster (Slater y Koster 1954) contienen errores tipográficos serios y son los únicos en que se encuentran las ecuaciones completas.

Resolviendo el sistema no lineal de ecuaciones (2.17), (2.18) y (2.19) para valores experimentales de la energía en algunos puntos, por ejemplo  $\langle E(L_1) \rangle$ ,  $\langle E(X_1) \rangle$ ,  $\langle E(\Gamma_1) \rangle$ ,  $\langle E(\Gamma_2) \rangle$ , se ajustan los parámetros de interacción ( $E_s$ ,  $E_p$ ,  $V_{ss}$ ,  $V_{sp}$ ,  $V_{xx}$ ,  $V_{xy}$ ). Una vez efectuado este ajuste, las bandas pueden ser calculadas en cualquier punto de la zona de Brillouin, diagonalizando la matriz (2.12) en tal punto.

En las gráficas de la (Fig. 2.6) se han ajustado los parámetros de interacción para el C, Si y Ge para puntos de las bandas de valencia, y a partir de ellos se han calculado las bandas a lo largo de las trayectorias L- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -X, X-U, K- $\Gamma$  (Fig. 2.5b) dentro de la zona de Brillouin. La tabla (2.2) muestra los parámetros ajustados en eV.

Con estos parámetros a primeros vecinos es posible obtener un buen ajuste de las bandas de valencia, difiriendo en muy poco de las bandas calculadas mediante la aproximación de pseudopotencial empírico (Chelikowsky y Cohen 1976). Sin embargo, las bandas de conducción no pueden ser ajustadas con parámetros de interacción a primeros vecinos.

La (Fig. 2.7) compara las bandas para el Ge obtenidas

mediante esta aproximación de enlace fuerte a primeros vecinos y cálculos de pseudopotencial empírico de Grobman (Grobman et al 1978). En esta comparación observamos que las bandas de valencia son prácticamente las mismas, mientras las bandas de conducción

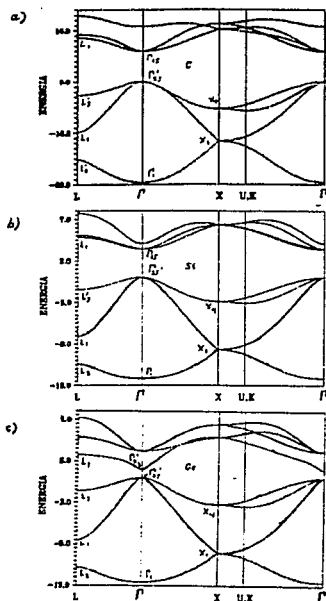


Tabla 2.2  
Cunidades eV)

	C	Si	Ge
U <sub>H</sub>	1.145	0.275	-0.233
V <sub>1</sub>	-1.85	-1.435	-1.85
V <sub>2</sub>	-8.47	-5.16	-4.75
V <sub>3</sub>	-1.01	-0.698	-0.46
V <sub>4</sub>	-0.52	-0.105	-0.185
V <sub>5</sub>	0.81	0.62	0.615

Fig. 2.6). - Bandas de energía para el a) Carbon, b) Silicio y c) Germanio calculadas con parámetros de primeros vecinos. Los parámetros ajustados en eV se muestran en la Tabla 2.2.

difieren en mucho. Cálculos efectuados por Cohen, Singh y Yonezawa (1980) tomando en cuenta interacciones a segundos vecinos, señalan la importancia de éstos para explicar, dentro del esquema de enlace fuerte, al menos las bandas de conducción de menor energía. En la (Fig. 2.8) se muestran sus resultados para el Silicio (línea continua), difiriendo éstos en muy poco de los cálculos de pseudopotencial (línea punteada) de Chelikowsky y Cohen (1976). Un mejor ajuste puede ser logrado incluyendo interacciones a terceros vecinos (Cohen et al 1980).

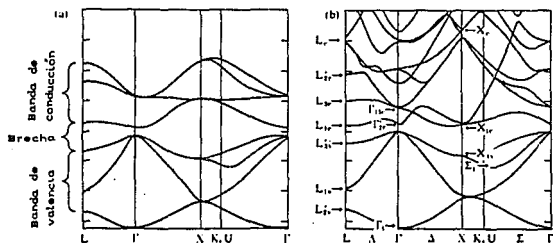


Fig. 2.7).- Bandas de energía para el Ge calculadas en a) aproximación de enlace fuerte y b) aproximación de pseudopotencial empírico. (Tomada de Grobman et al 1975).

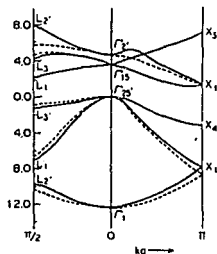


Fig. 2.8).- Bandas de energía para el Si calculadas en a) aproximación de enlace fuerte a segundos vecinos y b) aproximación de pseudopotencial empírico. (Tomada de Cohen et al 1980).

Por lo tanto, si se desea describir la banda de conducción en el esquema de enlace fuerte se deberá tomar en cuenta interacciones a vecinos más lejanos que los primeros.

El incluir interacciones a vecinos más lejanos no presenta ninguna complicación en el caso cristalino (Cohen et al 1980). Sin embargo, cuando se quieren estudiar sistemas amorfos, el desorden diédrico no permite una definición clara de los parámetros entre vecinos lejanos, por lo cual en los amorfos es común usar la aproximación de primeros vecinos. Sin embargo, en el caso de los amorfos tetraédricos, los cálculos *ab-initio* ya mencionados (Tagüeña et al 1989) indican que existe una interacción a segundos vecinos entre híbridos  $sp^3$ , cuya magnitud es superior a algunas otras a primeros vecinos, y por consiguiente no se puede despreciar.

En el siguiente Capítulo exponemos un Hamiltoniano de enlace fuerte que toma en cuenta esta interacción y que, bajo ciertas condiciones, puede ser mapeado a otro no-hermitiano de primeros vecinos.



### CAPITULO III :

#### MAPEO DE UN HAMILTONIANO TETRAEDRICO DE ENLACE FUERTE A SEGUNDOS VECINOS EN UNO DE PRIMEROS VECINOS

Aparte de la aproximación de enlace fuerte, actualmente existen métodos de cálculos electrónicos que describen correctamente las bandas, como son entre otros: Hartree-Fock (Calaway 1964), funcionales de la densidad en al aproximación local (Hohenberg y Kohn 1964) y pseudopotenciales (Chelikowsky y Cohen 1976). Sin embargo, como observamos en el capítulo anterior, el método de enlace fuerte es sumamente útil por su simplicidad para describir sin esfuerzo las bandas.

Además, como indicamos en el capítulo I, la Aproximación de Enlace Fuerte permite una descripción del sólido en términos de las interacciones electrónicas locales en el espacio real, lo cual lo hace muy útil en el estudio de los sólidos amorfos, que preservan orden a corto alcance, como son los elementos del grupo IV. Pero debido a la falta de una definición apropiada de las interacciones a vecinos lejanos, como consecuencia del desorden diédrico se ha empleado solamente la aproximación de primeros vecinos, la cual no puede describir adecuadamente la banda de conducción, y sabemos que los estados de esta banda son importantes en muchas situaciones como por ejemplo, para entender los experimentos de fotoconductividad, absorción óptica, excitones, luminiscencia, etc.

En los sólidos tetraédricos, cálculos *ab-initio* (Tagüeña *et al* 1989) señalan que  $V_4'$  es mayor que algunas de las interacciones a primeros vecinos. Si  $|n, j\rangle$  es el vector en el espacio de Hilbert asociado al híbrido  $j$  ( $j=1,2,3,4$ ) del sitio  $n$ , el Hamiltoniano que describe las interacciones entre híbridos  $sp^3$ , incluyendo la de segundos vecinos  $V_4'$ , escrito en términos de los operadores  $|n, j\rangle\langle m, i|$  de proyección en el espacio de Hilbert es

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_n \sum_j |n, j\rangle U_H \langle n, j| + \sum_n \sum_j \sum_{i \neq j} |n, j\rangle V_1 \langle n, i| + \sum_n \sum_j |n, j\rangle V_2 \langle n_j, j| \\ & + \sum_n \sum_j \sum_{j' \neq j} |n, j\rangle V_3 \langle n_j, j'| + \sum_n \sum_j \sum_{i \neq j} |n, j\rangle V_3 \langle n_i, i| \\ & + \sum_n \sum_j \sum_{k \neq i, j} |n, j\rangle V_4 \langle n_i, k| + \sum_n \sum_{i \neq j} |n, j\rangle V_5 \langle n_i, j| \\ & + \sum_n \sum_j \sum_{k \neq j} |n, j\rangle V_4' \langle n_j, k| \end{aligned} \quad (3.1)$$

El significado de la notación se ilustra en la (Fig. 3.1). Las

interacciones  $U_1, V_1, V_2, V_3, V_4$  y  $V_5$  se encuentran indicadas en la Figura (P.3), la interacción a segundos vecinos es  $V_4'$  (Fig 2.4).

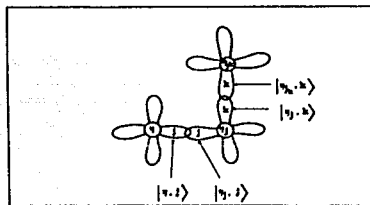


Fig 3.10.- Notación para los orbitales híbridos  $sp^3$ .

Este Hamiltoniano en general no puede resolverse en forma exacta para un amorfo, ya que  $V_4$  y  $V_5$  dependen de la orientación relativa de los enlaces (ángulo diedral). Cuando se desprecian  $V_4$  y  $V_5$  es posible una transformación a un problema de primeros vecinos, soluble incluso en el caso amorfo (Avenidaño *et al* 1980).

En este caso la transformación se deriva como sigue:

El vector de estado  $|\psi\rangle$  para el electrón es, según la ecuación (2.1) y (2.2)

$$|\psi\rangle = \langle N \rangle^{-1/2} \sum_{i,j} a_{n,j} |n,j\rangle \quad (3.2)$$

Proyectando la ecuación de Schrödinger sobre el híbrido  $|n,j\rangle$  se obtiene la ecuación de movimiento para la amplitud de probabilidad  $a_{n,j}$  de que el electrón se encuentre en tal orbital

$$\langle n,j | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle n,j | \psi \rangle \quad (3.3)$$

Sustituyendo en esta ecuación las expresiones (3.1) y (3.2), y usando la hipótesis de que el conjunto de híbridos es una base completa, se obtiene la siguiente expresión:

$$E a_{n,j} = U_H a_{n,j} + V_1 \sum_{i \neq j} a_{n,i} + V_2 a_{n,j} + V_3 \sum_{i \neq j} a_{n,i} + V_4 \sum_{i \neq j} a_{n,i} + V_4' \sum_{k \neq j} a_{n,k} \quad (3.4)$$

Proyectando ahora, la ecuación de Schrödinger sobre el híbrido

$|n_j, j\rangle$  se obtiene la ecuación de movimiento para la amplitud  $a_{n_j, j}$

$$E a_{n_j, j} = U_{II} a_{n_j, j} + V_{1k} \sum_j a_{n_j, k} + V_2 a_{n_j} + V_{3i} \sum_j a_{n_i} + V_{3k} \sum_j a_{n_j, k} + V_{4i} \sum_j a_{n_i, l} \quad (3.5)$$

Es posible eliminar la interacción a segundos vecinos en la ecuación (3.4) sustituyendo el coeficiente de  $V_4$  por su valor obtenido de la ecuación (3.5). Lo mismo se puede hacer ahora en la ecuación (3.5), obteniéndose de esta manera las ecuaciones de movimiento de las amplitudes de probabilidad  $a_{n_j}$  y  $a_{n_j, j}$  con interacciones únicamente a primeros vecinos

$$E a_{n_j} = U_{II} a_{n_j} + v_{1i} \sum_j a_{n_i} + v_2 a_{n_j} + v_{3k} \sum_j a_{n_j, k} + v_{3i} \sum_j a_{n_i, l} \quad (3.6)$$

$$E a_{n_j, j} = U_{II} a_{n_j, j} + v_{1k} \sum_j a_{n_j, k} + v_2 a_{n_j} + v_{3k} \sum_j a_{n_i} + v_{3i} \sum_j a_{n_j, k} \quad (3.7)$$

donde las nuevas interacciones  $v_i$  están dadas en términos de las interacciones originales mediante

$$\begin{aligned} u_{II} &= U_{II} - V_2 V_4 / V_3, & v_1 &= V_1 - V_4, \\ v_2 &= V_2 + V_4 (E - U_{II}) / V_3, & v_3 &= V_3 - V_1 V_4 / V_3, \\ v_{3i} &= V_3 - V_4^2 / V_3. \end{aligned} \quad (3.8)$$

La nueva interacción  $v_2$  aparte de depender de los parámetros de interacción iniciales depende también de la energía. Las interacciones  $v_3$  y  $v_{3i}$  son claramente distintas si  $V_1$  y  $V_4$  lo son, por lo tanto el hamiltoniano renormalizado es no-hermitiano. (Nota: el mapeo preserva los eigenvalores en el eje real, aunque el hamiltoniano mapeado no se hermitiano). En la Fig. 3.2 se muestra la interpretación gráfica de estas interacciones renormalizadas.

Un aspecto peculiar que podemos observar en estas interacciones renormalizadas es que la interacción entre dos orbitales híbridos contiguos se escala linealmente con la diferencia de energías  $(E - U_{II})$ . Por lo tanto, los estados más afectados son los bordes inferior y superior del espectro.

El hamiltoniano no-hermitiano de enlace fuerte, que describe las interacciones efectivas es

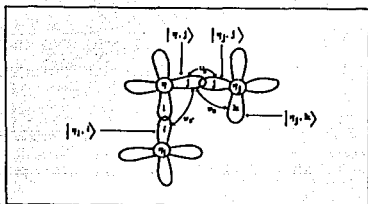


Fig. 3.2). - Esquema de las interacciones renormalizadas entre los híbridos  $sp^3$ .

$$\hat{H}^* = \sum_n \sum_j |n, j\rangle u_H \langle n, j| + \sum_n \sum_j \sum_{i \neq j} |n, j\rangle u_1 \langle n, i| + \sum_n \sum_j |n, j\rangle u_2 \langle n_j, j| \\ + \sum_n \sum_j \sum_{j' \neq j} |n, j\rangle u_3 \langle n_j, j'| + \sum_n \sum_j \sum_{i \neq j} |n, j\rangle u_3 \langle n_i, i| \quad (3.8)$$

Para el caso cristalino, la matriz hamiltoniana (Ec. 3.8) de  $8 \times 8$  se diagonalizó en los puntos  $\Gamma$ ,  $X$  y  $L$  de la zona de Brillouin dando los siguientes resultados para los eigenvalores, después de hacer la transformación dada por (Ec. 3.8)

$$\begin{aligned} E(\Gamma_1) &= U_H + 3V_1 + V_2 + 6V_3 + 3V_4 \\ E(\Gamma_2) &= U_H + 3V_1 - V_2 - 6V_3 + 3V_4 \\ E(\Gamma_{25}) &= U_H - V_1 + V_2 - 2V_3 - V_4 \\ E(\Gamma_{15}) &= U_H - V_1 - V_2 + 2V_3 - V_4 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$E(X_1) = U_H + V_1 + V_4 \pm \sqrt{4(V_1 - V_4)^2 + (V_2 + 2V_3)^2}$$

$$E(X_4) = U_H - (V_1 + V_4) \mp (V_2 - 2V_3)$$

$$E(L_3) = U_H - (V_1 + V_4) \mp (V_2 - 2V_3)$$

$$\begin{aligned} E(L_1) &= U_H + V_1 + V_4 - 2V_3 \\ &\pm \sqrt{[V_2 + 2V_3 - (V_1 + V_4)]^2 + 3[V_1 - V_4]^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(L_2) &= U_H + V_1 + V_4 + 2V_3 \\ &\pm \sqrt{[V_2 + 2V_3 + V_1 + V_4]^2 + 3[V_1 - V_4]^2} \end{aligned}$$

Una vez que los parámetros ( $U_H, V_1, V_2, V_3, V_4'$ ) se ajustan, las bandas cristalinas para cualquier punto de la zona de Brillouin pueden calcularse encontrando los polos de la función de Green (Capítulo IV) del hamiltoniano renormalizado (función de Green renormalizada).

$$G'(E) = (E I - H')^{-1} \quad (3.11)$$

Este método es más adecuado, debido a que el proceso de diagonalización no es lineal, ya que existen funciones de la energía a través del parámetro  $v_z$ . La Figura (3.3) muestra las bandas del hamiltoniano renormalizado a lo largo de las líneas L- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -X, X-U y K-L para dos juegos de parámetros.

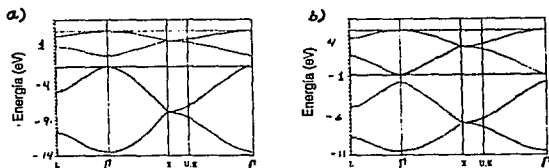
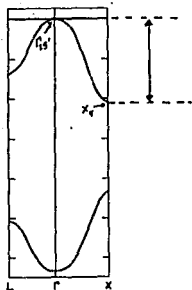


Fig. 3.3).- Bandas de la estructura del diamante calculadas mediante el hamiltoniano no-hermitiano renormalizado. Los parámetros usados fueron a)  $U_H = -0.88$ ,  $V_1 = -1.4$ ,  $V_2 = -3.5$ ,  $V_3 = -0.54$ ,  $V_4' = -0.5$  y b)  $U_H = -1.12$ ,  $V_1 = -1.8$ ,  $V_2 = -3.2$ ,  $V_3 = -0.2$ ,  $V_4' = -0.21$ .

Al comparar estos resultados (Fig. 3.3) con los obtenidos a partir del hamiltoniano de primeros vecinos (Fig. 2.8) se ve que las bandas planas de la (Fig. 3.3) son consecuencia de ignorar las interacciones  $V_4$  y  $V_5$ . De las ecuaciones (A.3e) y (A.3f) del apéndice A se deduce que el considerar  $V_4 = V_5 = 0$  es considerar

la interacción  $V_{pp}$  (Fig. 2.2) idénticamente nula, esto significa ignorar las interacciones degeneradas entre orbitales p (Harrison 1980). Efectivamente, de las ecuaciones (2.17c), (2.18a) y (2.14) es fácil observar que la curvatura del tope de la banda de valencia, a lo largo de la línea  $\Gamma$ -X, se debe a esta interacción (Fig. 3.4).



$$\begin{aligned}
 E(\Gamma'_{25}) - E(X_4) &= 4V_{pp} \\
 &= 4(V_4 - V_5)
 \end{aligned}$$

Fig. 3.4).- Gráfica donde se observa que la curvatura de la banda a lo largo de la línea  $\Gamma$ -X se debe a las interacciones  $V_4$  y  $V_5$  de primeros vecinos.

Por lo tanto, aunque las interacciones  $V_4$  y  $V_5$  sean pequeñas comparadas con  $V_4'$  son fundamentales para entender la dispersión de los estados p en el sólido. Las bandas planas obtenidas al no considerar estas interacciones se reflejan en la densidad de estados como funciones delta de Dirac (Ashcroft y Mermin 1988). Son pues estas interacciones las que provocan el ensanchamiento de los estados p en la densidad de estados (Rajan e Yndurain 1976). Aún cuando al incluir la interacción  $V_4'$  se obtiene una mejor descripción (cuantitativa) de los estados s, el preferir ésta (de manera excluyente) frente a  $V_4$  y  $V_5$  es efectuar una descripción menos realista, en términos generales, de los estados

electrónicos.

Un mapeo semejante al anterior no es posible cuando se incluyen las interacciones  $V_4$  y  $V_5$ , pues al eliminar la interacción  $V_4'$  de las ecuaciones (3.4) y (3.5) correspondientes a este caso (cuando incluimos en el hamiltoniano  $V_4$  y  $V_5$ ) surgen en el hamiltoniano renormalizado interacciones  $\alpha$  y  $\beta$  a segundos vecinos aún más complicadas que  $V_4'$  (Fig. 3.5).

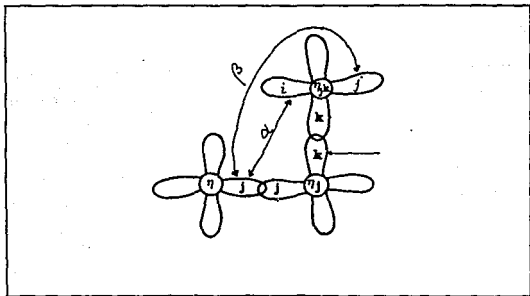


Fig. 3.5).- Al eliminar la interacción  $V_4'$  en un hamiltoniano que incluye  $V_4$  y  $V_5$  el hamiltoniano renormalizado sigue conteniendo parámetros de interacciones a segundos vecinos  $\alpha$  y  $\beta$  que dependen de  $V_4'$ .

El método que proponemos en el presente trabajo (capítulo V, VI y VII) denominado Aproximación de Potencial Coherente Anidado (NCPA), para el estudio de las aleaciones amorfas, considera un Hamiltoniano de enlace fuerte a primeros vecinos, de ahí la importancia de mapear el Hamiltoniano de segundos vecinos en otro de primeros vecinos. Ante la imposibilidad de efectuar tal mapeo del Hamiltoniano completo (aquel que incluye las interacciones  $V_4$ ,  $V_5$  y  $V_4'$ ), y considerando la importancia de las interacciones  $V_4$  y



Vs frente a  $V_4$  nos conformaremos con el Hamiltoniano de primeros vecinos completo. La extensión del método CPA Anidado a segundos vecinos se está llevando a cabo actualmente con el fin de considerar todas las posibles interacciones a segundos vecinos de manera explícita.

En el siguiente Capítulo describimos el medio efectivo (red de Bethe) que simulará la amorficidad de las aleaciones. También se darán las bases de la Aproximación de Potencial Coherente (CPA). El método que proponemos (Capítulo V, VI y VII) es una extensión del CPA.

## CAPITULO IV :

### TEORIA DE POTENCIAL COHERENTE (GENERALIDADES)

Como se ha indicado antes, la amorfografía pone en evidencia un cierto orden de corto alcance en los sólidos amorfos, sin embargo existen desviaciones a este orden local, manifestándose éstas, en la deformación de los tetraedros que forman los enlaces, desorden en la orientación de estos tetraedros, orbitales sin enlazar con otro átomo, etc. Actualmente es bien conocido que el estudio de estas fluctuaciones locales es imprescindible para una interpretación completa de los resultados experimentales de la densidad de estados (Joannopoulos and Cohen 1976, Martínez 1982). En el caso de las aleaciones, la configuración atómica local, entendiéndose por este término los grupos (cúmulos) atómicos formados por un átomo central y sus vecinos cercanos, es primordial para entender la estructura de la densidad de estados (Falicov e Yndurain 1975, Kittler y Falicov 1976, Chaudhuri y Moitra 1978).

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 demasiado grandes para disminuir los efectos espúreos introducidos por la frontera. Un método seguido a menudo es imponer condiciones periódicas de frontera (Henderson 1974, Ching y Ling 1975), 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 espúreos 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 (Domb 1960) nos proporciona este medio efectivo en forma adecuada.

#### RED DE BETHE.

Imaginemos que nos situamos en un átomo de un semiconductor tetravalente; al mirar hacia todos lados podemos imaginar su

estructura como un entramado infinito de átomos de coordinación tetraédrica, donde el desorden local, se encontrará reflejado en la deformación de los ángulos del tetraédro, sus orientaciones, etc. Se elige un pequeño grupo de átomos (cúmulo) que rodeen al átomo en el cual nos encontramos situados (con una flecha en la Fig. 4.1a) para ser tratado en forma exacta. En la frontera de este cúmulo existirán enlaces sueltos, cada uno de ellos será saturado 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. 4.1b). Esta red recibe el nombre de red de Bethe (Domb 1960) o árbol de Cayley (Harary 1967) y es el medio efectivo que simulará el efecto del resto del amorfo sobre el átomo central en que nos encontramos situados (en la literatura este esquema recibe el nombre "Cluster-Bethe Lattice" (CBL), Yndurain *et al* 1974).

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, es decir, en una red infinita con un número infinito de dimensiones (Fig. 4.1b). Lo sorprendente es, que sin importar lo extraña que pueda parecer esta red, sus resultados en el estudio de las propiedades vibracionales (Yndurain *et al* 1976, Barrio *et al* 1982), electrónicas (Yndurain *et al* 1974, Joannopoulos y Cohen 1976, Barrio 1981, Martínez 1982) y magnéticas (Salzberg *et al* 1978) concuerden estrechamente con los hechos experimentales en una variedad amplia de sistemas. Veamos algunas razones por las que este artificio teórico 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 finitas que produzcan estructuras espúreas, como es el caso de las condiciones periódicas de frontera impuesta en algunos modelos a cúmulos atómicos. 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 (Capítulo I), no siendo así el

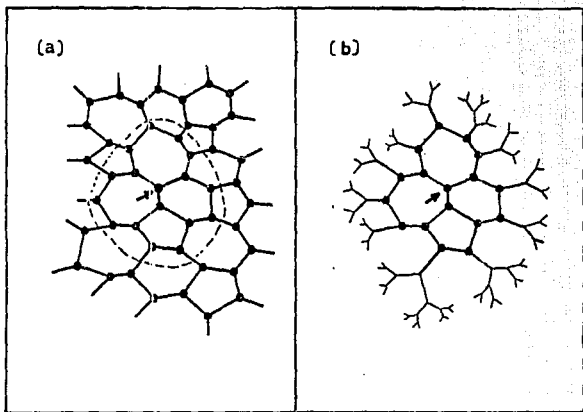


Fig. 4.10.- En una red amorfa elegimos un átomo al azar como punto de referencia y separamos un pequeño cúmulo de átomos que lo rodea. b) Conectamos una red de Bethe a cada enlace suelto de la superficie del cúmulo de átomos. (Tomado de Martínez E. 1982).

caso del orden de largo alcance (no hay simetría de traslación); esto mismo sucede en la red de Bethe, como lo podemos observar a partir de su definición. En tercer lugar, tenemos las siguientes observaciones: 1).- Las principales características de la densidad de estados vienen determinadas por el orden de corto alcance (Ioffe y Regel 1960, Madelung 1978, Heine y Weaire 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 (Rajan e Yndurain 1976, 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 el mínimo es 6).

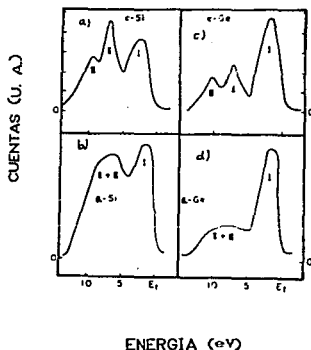


Fig. 4.2).- Densidad de estados de la banda de valencia obtenida mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X en: a) Silicio cristalino, b) Silicio amorfo, c) Germanio cristalino y d) Germanio amorfo. (Tomado de Yonezawa y Cohen 1981).

En la figura (4.2) mostramos datos del espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia del Silicio y Germanio cristalinos (Fig. 4.2a y 4.2c), y amorfos (Fig. 4.2b y 4.2d). En las figuras para la fase cristalina vemos estructura (picos nítidos) en el cuerpo medio de la banda de valencia, producida por la coherencia de la fase de la función de onda a lo largo de los anillos (Rajan e Yndurain 1976), mientras en la fase amorfa vemos una estructura más suavizada. En la red aleatoria de un sólido amorfo aparecen muchos anillos de orden distinto a 0, 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 anillos como lo podemos observar en la Figura (4.3) que muestra la densidad de estados para la red de Bethe de Ge calculada por Rajan e Yndurain (1976).

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

$$n_s/n_T = (z - 2)/(z - 1) \quad , \quad (4.1)$$

donde  $z$  es el número de coordinación.

Tomando en consideración 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

$$n_s = (z - 2)n_v \quad . \quad (4.2)$$

Esta ecuación nos está diciendo que el número de átomos de volumen es menor al número de átomos de superficie, excepto en la cadena lineal ( $z = 2$ ). En nuestro caso  $z = 4$ , lo cual implica que el número de átomos de superficie es el doble del número de átomos

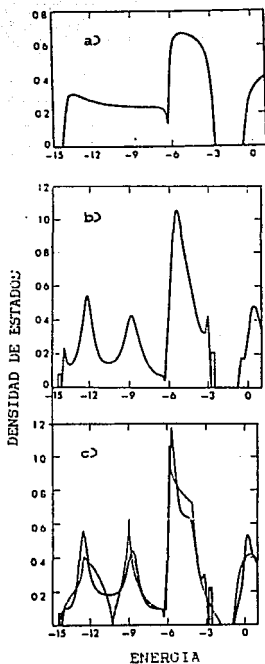


Fig 4.3).- a) Densidad de estados de la red de Bethe para el Ge. Densidad de estados para la red de Bethe que contiene un cúmulo cristalino con estructura de diamante de b) 29 átomos y c) 35 átomos. La línea punteada en (c) es la densidad de estados para el Ge cristalino. (Tomado de Rajan e Yndurain 1976).



de volumen. Esto hace que la superficie no pueda despreciarse frente al volumen. Veamos como repercute esto en la densidad de estados: Para un hamiltoniano de enlace fuerte con interacciones a primeros vecinos en una base de orbitales  $s$ , se demuestra que su espectro energético para cualquier estructura real de coordinación  $z$  está comprendido en una banda que va desde  $-zV$  hasta  $zV$  siendo  $V$  la integral de salto a primeros vecinos (Zimman 1979), mientras en una red de Bethe de la misma coordinación y base su banda (Yndurain *et al* 1983) está confinada al intervalo de energía

$$-2\sqrt{z-1}V \leq \epsilon \leq 2\sqrt{z-1}V \quad (4.3)$$

esta banda es más estrecha que la del sólido real. Martínez (1982) y Straley (1972) demuestran que esta imposibilidad de la red de Bethe para saturar los bordes de banda es consecuencia de no poder despreciar la superficie respecto al volumen. Para mayor información sobre las limitaciones de la red de Bethe puede verse: Barrio (1982 y 1983) en cálculos de espectros Raman y dispersión inelástica de neutrones; y Martínez (1982) menciona la falla total de la red de Bethe en los intentos de calcular propiedades termodinámicas. Sin embargo el reproducir cantidades locales muy bien (como la densidad local de estados) es una de sus virtudes (Rajan e Yndurain 1976, Yndurain *et al* 1983, Barrio *et al* 1982).

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 (aleaciones amorfas) emplearemos el método llamado Aproximación de Potencial Coherente (CPA), en el cual se calcula el medio efectivo autoconsistentemente. Antes de ocuparnos del CPA diremos unas cuantas palabras acerca de las funciones de Green, para poder describir el CPA dentro de ese formalismo.

#### 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 Weaire 1979). El operador de Green (greeniano) para la ecuación de Schrödinger es el resolvente (Kolmogorov y Fomin 1978)

$$\hat{G}(z) = (z\hat{1} - \hat{H})^{-1} \quad (4.4)$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano,  $\hat{1}$  es el operador idéntico del espacio de Hilbert y  $z$  es un número complejo. El conjunto de  $z$ 's para los cuales el operador de Green es singular son los eigenvalores del hamiltoniano. El conjunto de eigenvectores de este operador forma una base completa para el espacio de Hilbert asociado. Usando la condición de completéz (Dirac 1947) de esta base, dada por

$$\sum_n |\xi_n\rangle\langle\xi_n| + \int |\xi'\rangle\langle\xi'|d\xi' = \hat{1} \quad (4.5)$$

se puede escribir la ecuación (4.4) en términos de los operadores de proyección sobre los subespacios generadores

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\xi_n\rangle\langle\xi_n|}{E - E_n} + \int \frac{|\xi'\rangle\langle\xi'|}{E - E'} dE' \quad (4.6)$$

de donde observamos que el operador de Green como una función de  $z$  es analítica en los semiplanos superior e inferior teniendo polos simples sobre el eje real, en los eigenvalores discretos del Hamiltoniano y polos continuos (línea singular) en el espectro continuo del Hamiltoniano.  $z$  es entonces la energía compleja, esto es, la energía extendida al plano complejo de la manera

$$z = E + i\eta \quad (4.7)$$

El greeniano, como una función de la energía real puede obtenerse mediante un proceso de límite

$$\hat{G}^\pm(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \hat{G}^\pm(E + i\eta) \quad (4.8)$$

A partir de la ecuación (4.6), la (4.8) puede ser escrita como

$$\hat{G}^\pm(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \left\{ \sum_n \frac{|\xi_n\rangle\langle\xi_n|}{(E - E_n) \pm i\eta} + \int \frac{|\xi'\rangle\langle\xi'|}{(E - E') \pm i\eta} dE' \right\} \quad (4.9)$$

y usando el resultado

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp \delta(x) \quad (4.10)$$

donde  $P$  es el valor principal de Cauchy de la integral y  $\delta(x)$  la delta de Dirac (Churchil 1978, Merzbacher 1970) escribimos la Ecuación (4.9) de la siguiente manera

$$\hat{G}^+(E) = P \left\{ \sum_n \frac{|\xi_n\rangle\langle\xi_n|}{E - E_n} + \int \frac{|\xi'\rangle\langle\xi'|}{E - E'} dE' \right\} \\ \mp i\pi \left\{ \sum_n \delta(E - E_n) |\xi_n\rangle\langle\xi_n| + \int \delta(E - E') |\xi'\rangle\langle\xi'| dE' \right\} \quad (4.11)$$

al tomar la traza de este operador se obtiene

$$\text{Tr}\{\hat{G}^+(E)\} = P \left\{ \sum_n \frac{1}{E - E_n} + \int \frac{1}{E - E'} dE' \right\} \\ \mp i\pi \left\{ \sum_n \delta(E - E_n) + \int \delta(E - E') dE' \right\} \quad (4.12)$$

La cantidad  $\sum_n \delta(E - E_n) + \int \delta(E - E') dE'$  es la densidad de estados  $\rho(E)$ , por lo tanto

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}(\text{Tr}\hat{G}^+(E)) \quad (4.13)$$

esto es, la parte imaginaria de la traza de la función de Green dividida por  $\pi$  nos da la densidad de estados local (teorema espectral).

De manera que en el formalismo de Green, el cálculo de la densidad de estados es inmediato. 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.

#### TEORIA DE CAMPO MEDIO PARA SITIOS SIMPLES Y APROXIMACION DE POTENCIAL COHERENTE

Las aleaciones con desorden celular, tomando por ejemplo las binarias  $A_{1-x}B_x$ , son aquellas en las que la estructura (la red) sigue siendo cristalina, pero no sabemos con precisión cuales sitios de la red están ocupados por átomos A y cuales por átomos B. Si además de tener esta indeterminación de las especies químicas en los sitios, la red no es cristalina, es decir, existe también desorden topológico, se tiene una aleación amorfa. Debido a esto, el estudio teórico de las aleaciones amorfas desordenadas tiene que ser hecho a través de modelos estocásticos. Construir este modelo es de hecho el problema fundamental y en general es

muy difícil, ya que el arreglo de átomos en el sólido real depende de muchos factores, como son las energías de los enlaces químicos, el tamaño de los átomos, la temperatura, etc. Una vez construido el modelo estocástico, éste define a su vez un ensamble completo de posibles realizaciones (arreglos atómicos) del desorden. Las propiedades físicas macroscópicas de interés en la aleación estarán relacionadas con cantidades promediadas sobre el ensamble de realizaciones, como es el caso de la densidad de estados, que esta relacionada con la traza del promedio del operador de Green sobre el ensamble estadístico. Para clarificar esto consideraremos a continuación un modelo simple: Supóngase que la distribución de átomos A y B es estadísticamente independiente y homogénea en el espacio, de tal modo que la probabilidad de encontrar un átomo A de energía  $\epsilon_A$  en un sitio escogido al azar es  $x$  (concentración de átomos A) y la correspondiente a un átomo B con energía  $\epsilon_B$  en el mismo sitio es  $1-x$  (concentración de átomos B). Por lo tanto la distribución conjunta de probabilidades estará dada por el producto de las distribuciones de probabilidad para cada sitio:

$$P[\langle \epsilon(R_i) \rangle] = \prod_i p[\epsilon(R_i)] \quad (4.14a)$$

donde  $p[\epsilon(R_i)] = x \delta(\epsilon(R_i) - \epsilon_A) + (1-x) \delta(\epsilon(R_i) - \epsilon_B)$ , (4.14b) entonces la densidad de estados estará dada por la parte imaginaria del promedio de la función de Green,

$$\langle \hat{G}^+(E) \rangle = \int \hat{G}^+(E) P[\langle \epsilon(R_i) \rangle] d\mu[\langle \epsilon(R_i) \rangle] \quad (4.15)$$

en la expresión (4.13).  $d\mu[\langle \epsilon(R_i) \rangle]$  es la medida del espacio de probabilidades.

Como la aleación se encuentra representada mediante un ensamble de posibles realizaciones del desorden, la ecuación de Schrödinger para la aleación

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (4.16)$$

$$\text{con } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \quad ,$$

también estará representada por un ensamble de ecuaciones de Schrödinger

$$\left\{ \hat{H}^r |\Psi^r\rangle = E |\Psi^r\rangle \right\} \quad (4.17)$$

con  $\hat{H}^r = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}^r$ , el superíndice  $r$  etiqueta un miembro de ensamble, esto es,  $\hat{V}^r$  es el potencial que "siente" el electrón en una realización específica del desorden.

Por lo tanto, los estados electrónicos en la aleación estarán determinados por el ensamble,  $\{|\Psi^r\rangle\}$ , de estados de todas las posibles realizaciones del desorden.

A través del promedio sobre el ensamble del operador de Green,  $\langle\hat{G}(E)\rangle$ , podemos definir un hamiltoniano efectivo,  $\hat{H}_{ef}$ , esto es

$$\langle\hat{G}(E)\rangle = (E\hat{I} - \hat{H}_{ef}) = \hat{G}_{ef} \quad (4.18)$$

Este hamiltoniano efectivo a su vez define un campo medio, es decir, un potencial efectivo,  $\hat{\Sigma}$ , que representará el ensamble de potenciales estocásticos

$$\hat{H}_{ef} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{\Sigma} \quad (4.19)$$

Las eigenfunciones de este hamiltoniano representan los estados electrónicos promedio. Nos referiremos a éstos con el nombre de funciones de onda efectivos (estados efectivos).

El propagador para la función de onda de un electrón moviéndose en el potencial de una posible realización del desorden, esto es, en un miembro arbitrario del ensamble definido en (4.17) es

$$\hat{G}^r = (E\hat{I} - \hat{H}_{ef} - \hat{W}^r)^{-1} \quad (4.20)$$

siendo  $\hat{W}^r$  el potencial dispersor entre el potencial del campo medio y el potencial de la realización del desorden considerado

$$\hat{W}^r = \hat{H} - \hat{H}_{ef} = \hat{V}^r - \hat{\Sigma} \quad (4.21)$$

y esto vale para cualquier  $r$  (realización del desorden), de forma que nos ahorraremos el superíndice en lo siguiente.

A partir de las definiciones (4.18) y (4.20) es inmediato observar que se satisface la ecuación de Dyson

$$\hat{G} = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef}\hat{W}\hat{G} \quad (4.22)$$

iterando esta ecuación se obtiene

$$\hat{G} = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef}\hat{W}\hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef}\hat{W}\hat{G}_{ef}\hat{W}\hat{G}_{ef} + \dots \quad (4.23)$$

Introduciendo el operador de transición (Zimman 1969),  $\hat{T}$ ,

para la dispersión

$$\hat{T} = \hat{W}\hat{C}1 - \hat{G}_{ef}\hat{W}^{-1} \quad (4.24)$$

la ecuación de Dyson se puede escribir de manera alternativa

$$\hat{G} = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef}\hat{T}\hat{G}_{ef} \quad (4.25)$$

Al considerar todas las posibles realizaciones del desorden, esto es, al promediar el operador de Green (Ec. 4.25) sobre el ensamble estocástico obtenemos

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef}\langle \hat{T} \rangle \hat{G}_{ef} \quad (4.26)$$

pues,  $\hat{G}_{ef}$  no es estocástica. No siendo éste el caso para el operador  $\hat{T}$ , ya que depende del potencial dispersor (ecuación 4.24) que es una variable estocástica. La relación (4.18) implica que el operador  $\hat{T}$  promediado sobre el ensamble se debe anular

$$\langle \hat{T} \rangle = \hat{O} \quad (4.27)$$

Esta expresión, conocida como condición de autoconsistencia, en principio nos permite calcular autoconsistentemente el campo medio (potencial efectivo  $\hat{\Sigma}$ ).

Sin embargo, resolver la ecuación (4.27) en la práctica es sumamente complicado. Enmarcando esta teoría de campo medio en la teoría de dispersión múltiple se aprecia con toda claridad tal complejidad. La teoría de dispersión múltiple supone que el potencial dispersor  $\hat{W}$  se puede descomponer en una suma de potenciales dispersores asociados con cada sitio, esto es

$$\hat{W} = \sum_n \hat{W}_n \quad (4.28)$$

De las ecuaciones (4.22), (4.24) y (4.25) obtenemos

$$\hat{T} = \hat{W}\hat{C}1 + \hat{G}_{ef}\hat{T} \quad (4.29)$$

Combinando (4.28) y (4.29) se obtiene una expresión para  $\hat{T}$  como suma de dispersores- $\hat{Q}$  asociados a cada sitio

$$\hat{T} = \sum_n \hat{W}_n(\hat{C}1 + \hat{G}_{ef}\hat{T}) \equiv \sum_n \hat{Q}_n \quad (4.30)$$

Definamos ahora el operador de transición  $\hat{T}_n$  asociado al sitio  $n$ -ésimo con potencial dispersor  $\hat{W}_n$  (análogamente a  $\hat{T}$  en 4.24)

$$\hat{T}_n = \hat{W}_n(\hat{C}1 - \hat{G}_{ef}\hat{W}_n)^{-1} \quad (4.31)$$

Este operador define la dispersión individual del sitio  $n$  de la misma manera como si estubiese aislado.

De la definición de  $\hat{Q}_n$  en la ecuación (4.30) y de la definición de  $\hat{T}_n$  en la ecuación (4.31) se obtiene la siguiente relación

$$\hat{Q}_n = \hat{T}_n \hat{c}_1 + \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} \hat{Q}_m \quad (4.32)$$

iterando esta ecuación obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{Q}_n = & \hat{T}_n \hat{c}_1 + \sum_{m \neq n} \hat{G}_{ef} \hat{T}_m + \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq m} \hat{G}_{ef} \hat{T}_m \hat{G}_{ef} \hat{T}_l \\ & + \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq m} \sum_{k \neq l} \hat{G}_{ef} \hat{T}_m \hat{G}_{ef} \hat{T}_l \hat{G}_{ef} \hat{T}_k + \dots \end{aligned} \quad (4.33)$$

donde podemos observar que el operador  $\hat{Q}_n$  contiene, aparte de la dispersión individual del sitio  $n$ , el efecto de la dispersión múltiple sobre el sitio  $n$ . Esto es, el operador  $\hat{Q}_n$  es el que transforma una onda no perturbada que incide en el sitio  $n$  en una onda resultante, que es el producto de la dispersión individual del sitio  $n$  y de la dispersión múltiple entre el sitio  $n$  y todos los demás sitios del sólido.

Introduciendo la Ecuación (4.33) en la (4.30) y luego en la (4.25) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{G} = & \hat{G}_{ef} + \sum_n \hat{G}_{ef} \hat{T}_n \hat{G}_{ef} + \sum_n \sum_{m \neq n} \hat{G}_{ef} \hat{T}_n \hat{G}_{ef} \hat{T}_m \hat{G}_{ef} \\ & + \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq m} \hat{G}_{ef} \hat{T}_n \hat{G}_{ef} \hat{T}_m \hat{G}_{ef} \hat{T}_l \hat{G}_{ef} \\ & + \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq m} \sum_{k \neq l} \hat{G}_{ef} \hat{T}_n \hat{G}_{ef} \hat{T}_m \hat{G}_{ef} \hat{T}_l \hat{G}_{ef} \hat{T}_k \hat{G}_{ef} + \dots \end{aligned} \quad (4.34)$$

de donde observamos que la propagación de la onda ( $\hat{G}$  es el propagador) en el potencial  $\hat{V}$  de la realización del desorden escogido es igual a la propagación de la onda efectiva en el campo medio, más dispersiones simples de la onda efectiva en cada sitio asociadas al potencial dispersor  $\hat{W}_n$  en tales sitios, más dispersiones múltiples (de dos, tres, cuatro, etc... sitios). La dispersión múltiple está dada por el segundo término de la ecuación (4.32). Escribiendo la dispersión múltiple (ecuación 4.34) en forma cerrada

$$\hat{G} = \hat{G}_{ef} + \sum_n \hat{G}_{ef} \hat{T}_n \hat{c}_1 + \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} \hat{Q}_m \hat{G}_{ef} \quad (4.35)$$

y promediando a todo el ensamble de posibles realizaciones del desorden obtenemos

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{ef} + \sum_n \hat{G}_{ef} \langle \hat{T}_n \rangle \langle \hat{1} + \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} \hat{Q}_m \rangle \hat{G}_{ef} \quad (4.36)$$

sumando y restando el término  $\hat{G}_{ef} \langle \hat{T}_\alpha \rangle \hat{G}_{ef} \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{Q}_\beta \rangle \hat{G}_{ef}$  se obtiene

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{ef} + \sum_n \hat{G}_{ef} \langle \hat{T}_n \rangle \langle \hat{1} + \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} \langle \hat{Q}_m \rangle \rangle \hat{G}_{ef} \\ + \sum_n \hat{G}_{ef} \langle \hat{T}_n \rangle \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} (\hat{Q}_m - \langle \hat{Q}_m \rangle) \hat{G}_{ef} \quad (4.37)$$

Comparando (4.37) y (4.35) y de acuerdo con la interpretación de esta última, el segundo término de (4.37) es el promedio sobre el ensamble de la onda resultante de las dispersiones múltiples y el tercer término representa entonces las fluctuaciones estocásticas de la onda resultante de dispersión múltiple. Este término es extremadamente complicado, pues contiene las correlaciones estocásticas entre el sitio  $n$  y todos los demás  $m \neq n$ . Estas correlaciones son de dos clases: Una que proviene del orden de corto, mediano y largo alcance, el cual está modelado por la distribución conjunta de probabilidades, propia del ensamble estocástico; y las otras que provienen de la dispersión múltiple y que están presentes siempre, independientemente del modelo estocástico.

Por lo tanto, resolver la ecuación  $\langle \hat{T} \rangle = \hat{O}$  para el campo medio es prácticamente imposible debido a toda la complejidad que contiene esta ecuación. Hasta aquí, la única suposición es que el potencial de dispersión puede ser construido como una superposición de potenciales de dispersión asociados a cada sitio; por lo demás el formalismo de campo medio es exacto. La aproximación de potencial coherente (Soven 1967, Taylor 1967, Hubbard 1964) no es más que un método para resolver esta ecuación.

La Aproximación de Potencial Coherente (CPA) propone que el operador de dispersión  $\hat{T}$  asociado a cada sitio se anule al efectuar el promedio sobre el ensamble

$$\langle \hat{T}_n \rangle = \hat{O} \quad (4.38)$$

introduciendo esta condición en la ecuación (4.37) se obtiene

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{ef} + \sum_n \hat{G}_{ef} \langle \hat{T}_n \rangle \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} (\hat{Q}_m - \langle \hat{Q}_m \rangle) \hat{G}_{ef} \quad (4.39)$$

Este resultado indica que la condición de CPA no satisface en forma exacta la condición de campo medio (ecuación 4.27). Por lo que la aproximación de potencial coherente consiste en aproximar



$\langle \hat{G} \rangle$  a  $\hat{G}_{ef}$  en la Ec.(4.39)

$$\langle \hat{G} \rangle \approx \hat{G}_{ef} \quad (4.40)$$

ignorando las fluctuaciones dadas por el segundo término de la ecuación (4.39). Esto es considerar que

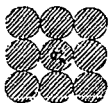
$$\langle \hat{T}_n \hat{G}_{ef} \sum_{m \neq n} (\hat{Q}_m - \langle \hat{Q}_m \rangle) \rangle = 0 \quad (4.41)$$

no tomando en cuenta las correlaciones estadísticas entre el sitio  $n$  y los demás sitios  $m \neq n$ . Soven (1967), Taylor (1967) y Yonezawa (1963), entre otros, han probado que en ausencia de correlaciones de orden de corto alcance, las correcciones introducidas por el término fluctuante de la ecuación (4.39) son de orden mayor o igual al cuarto, esto es

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{ef} + \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq m} \sum_{k \neq l} \hat{G}_{ef} \langle \hat{T}_n \hat{G}_{ef} \hat{T}_m \hat{G}_{ef} \hat{T}_l \hat{G}_{ef} \hat{T}_k \rangle \hat{G}_{ef} + \dots \quad (4.42)$$

Volviendo al caso de la aleación binaria, en el cual la distribución de átomos es estadísticamente independiente y homogénea en el espacio, podemos visualizar de manera sencilla la autoconsistencia para calcular el campo medio a través de la condición del CPA (ecuación 4.38). El campo medio  $\hat{\Sigma}$  (ecuación 4.19) dentro de la teoría de dispersión múltiple puede ser visualizado como una suma de potenciales efectivos iguales situados en cada sitio

$$\hat{\Sigma} = \sum_n \hat{\sigma}_n \quad , \quad \hat{\sigma}_n = \hat{\sigma}_m \quad \forall m \neq n \quad (4.43)$$



MEDIO EFECTIVO QUE SIMULA LA ALEACION  $A_x B_y$

al introducir una impureza en el sitio  $n$ , se está colocando allí un potencial estocástico pues la impureza puede ser un átomo A o un átomo B, el primero con una probabilidad  $x$  y el segundo con probabilidad  $y$  ( $x+y=1$ ). Por lo tanto, el potencial dispersor  $\hat{W}$  de la ecuación (4.21) estará dado por  $\hat{V}_A - \hat{\sigma}$  para el primer caso y por  $\hat{V}_B - \hat{\sigma}$  en el segundo, llamaremos a éstos  $\hat{W}_A$  y  $\hat{W}_B$  respectivamente. Por consiguiente el operador de dispersión  $\hat{T}$  para el sitio  $n$  será:

$$\hat{T}_n^i = \hat{W}_n^i (\hat{1} - \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^i)^{-1}, \quad i = A, B \quad (4.44)$$

de manera que el promedio sobre el ensamble (ecuación 4.38) es

$$\langle \hat{T}_n^i \rangle = x \hat{W}_n^A (\hat{1} - \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^A)^{-1} + y \hat{W}_n^B (\hat{1} - \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^B)^{-1} = \hat{0} \quad (4.45)$$

La ecuación de Dyson (Ec. 4.22) es para los potenciales dispersores  $\hat{W}_A$  y  $\hat{W}_B$ , respectivamente

$$\hat{G}_A = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^A \hat{G}_A \quad (4.46a)$$

$$\hat{G}_B = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^B \hat{G}_B \quad (4.46b)$$

donde  $\hat{G}_A(\hat{G}_B)$  es la función de Green del sistema perturbado, esto es, cuando se introduce una impureza (A/B) en el medio efectivo. Estas ecuaciones pueden reescribirse inmediatamente de la siguiente manera

$$(\hat{1} - \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^A)^{-1} = \hat{G}_A \hat{G}_{ef}^{-1} \quad (4.47a)$$

$$(\hat{1} - \hat{G}_{ef} \hat{W}_n^B)^{-1} = \hat{G}_B \hat{G}_{ef}^{-1} \quad (4.47b)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la (4.45) se obtiene

$$x \hat{W}_n^A \hat{G}_A + y \hat{W}_n^B \hat{G}_B = \hat{0} \quad (4.48)$$

despejando  $\hat{W}_A \hat{G}_A$  y  $\hat{W}_B \hat{G}_B$  de (4.46) y sustituyéndolas en (4.48) se puede escribir esta última como

$$\hat{G}_{ef} = x \hat{G}_A + y \hat{G}_B \quad (4.49)$$

Una representación simbólica de esta ecuación (ecuación de CPA) la vemos en la Figura (4.4). Donde se vé que el medio efectivo representado por  $\textcircled{\otimes}$  puede ser determinado de manera autoconsistente, la Fig. (4.4) es la Ecuación (4.49) en graficas cuando el número de coordinación en la aleación es 4.

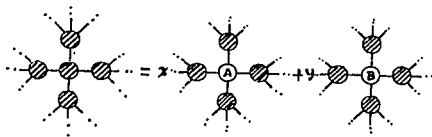


Fig. 4.4).- Esquema simbólico de la idea de aproximación de medio efectivo.

De esta manera vemos que el potencial efectivo (llamado potencial coherente en el CPA) viene determinado autoconsistentemente. Esto puede observarse de la expresión (4.49), la cual es una ecuación para  $\hat{G}_{ef}$  en función de ella misma, pues  $G_A$  como  $G_B$  dependen de  $\hat{G}_{ef}$  como puede verse de las ecuaciones (4.46). Este proceso nos señala una manera de interpretar la condición de CPA,  $\langle \hat{T}_n \rangle = \hat{0}$ .

Podemos hallar una expresión alterna, que nos será de mucha utilidad posteriormente para la condición de CPA, sumando y restando el potencial coherente  $\hat{\sigma}$  a la Ecuación (4.45) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} &= \langle \hat{W}_n^l [ \hat{1} - \hat{G}_{ef}(\hat{W}_n^l - \hat{\sigma}) ]^{-1} \rangle \\ &= x \hat{W}_n^A [ \hat{1} - \hat{G}_{ef}(\hat{W}_n^A - \hat{\sigma}) ]^{-1} + y \hat{W}_n^B [ \hat{1} - \hat{G}_{ef}(\hat{W}_n^B - \hat{\sigma}) ]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Lo más importante aquí es notar que el potencial coherente  $\hat{\sigma}$  es estrictamente local, lo cual indica que el CPA considera la respuesta de un electrón a las fluctuaciones del potencial en un solo sitio. Por consiguiente las propiedades de la aleación dependerá solo de la concentración de los constituyentes de la aleación.

Con el objeto de tomar en cuenta efectos de correlación entre sitios se ha desarrollado el método de cúmulos, el cual consiste en considerar un pequeño cúmulo sumergido en un medio efectivo; el cúmulo es tratado de manera exacta y el medio efectivo es calculado de alguna manera que en determinado caso puede ser a través de un CPA. El medio efectivo escogido usualmente para los sólidos amorfos es una red de Bethe conectada a la frontera del cúmulo (Falicov et al 1974).

En el siguiente Capítulo desarrollamos un método que hemos llamado Aproximación de Potencial Coherente Anidado ("Nested CPA", NCPA), el cual es una extensión del CPA que permite incluir la dispersión por cúmulos en el estudio de las aleaciones amorfas.

## **CAPITULO V :**

### **NUEVA TEORIA DE POTENCIAL COHERENTE (CPA ANIDADOS)**

Al final del capítulo anterior notamos que la necesidad de extender las teorías de un solo sitio para incorporar los efectos de correlación entre sitios distintos ha dado origen a los métodos de cúmulos. En este capítulo desarrollamos uno denominado CPA Anidado.

Para ello comenzamos escogiendo un cúmulo al azar, que denotaremos con el símbolo  $\{nc\}$ , y que especifica el número de átomos contenidos en el cúmulo, el tipo de átomos y la posición de cada átomo respecto a una referencia. El subíndice  $c$  es usado para diferenciar una configuración posible del cúmulo con respecto a otra.

Para incorporar la presencia de un cúmulo específico en el formalismo de CPA, el potencial  $\hat{V}$  de una realización posible del desorden debe ser descompuesto en dos contribuciones: una correspondiente al cúmulo  $\{nc\}$  que denotaremos  $\hat{V}^{\{nc\}}$  y otra correspondiente al resto de los átomos (fuera del cúmulo) que se denotará  $\hat{V}^{\{N\}-\{nc\}}$ , donde  $\{N\}$  representa el sistema completo.

$$\hat{V} = \hat{V}^{\{nc\}} + \hat{V}^{\{N\}-\{nc\}} \quad (5.1)$$

El potencial  $\hat{V}^{\{nc\}}$  es fijo para cada cúmulo, no así su complemento  $\hat{V}^{\{N\}-\{nc\}}$ , que tiene que incorporar todas las variaciones estadísticas en los sitios fuera del cúmulo debidas al desorden. Entonces el promedio configuracional fuera del cúmulo define un medio efectivo  $\hat{\Sigma}^{\{nc\}}$ . Este puede ser el potencial coherente del CPA, si para calcular  $\hat{\Sigma}^{\{nc\}}$  se impone la condición de autoconsistencia apropiada. El potencial dispersor fuera del cúmulo con respecto al medio efectivo  $\hat{W}^{\{nc\}} = \hat{V}^{\{N\}-\{nc\}} - \hat{\Sigma}^{\{nc\}}$  es ahora

$$\hat{W}_i^{\{nc\}} = \sum_{\{c\{nc\}\}} \hat{W}_i^{\{nc\}} = \sum_{\{c\{nc\}\}} (\hat{V}_i - \sigma_i^{\{nc\}}) \quad (5.2)$$

donde  $\hat{W}_i^{\{nc\}}$  es el potencial dispersor asociado al sitio  $i$ -ésimo fuera del cúmulo,  $\sigma_i^{\{nc\}}$  es el potencial efectivo en el sitio  $i$ .

Por lo tanto, para calcular el medio efectivo mediante CPA seguiremos los mismos pasos del formalismo anterior. La matriz de transición (operador de dispersión- $\hat{T}$ ) asociada al potencial dispersor  $\hat{W}^{\{nc\}}$  es

$$\hat{T}^{\{nc\}} = \hat{W}^{\{nc\}} \hat{c}_1 - \hat{G}_{ef}^{\{nc\}} \hat{W}^{\{nc\}} \quad (5.3)$$

que relaciona  $\hat{G}^{[nc]}$  y  $\hat{G}_{ef}^{[nc]}$  en la misma forma que la ecuación (4.25)

$$\hat{G}^{[nc]} = \hat{G}_{ef}^{[nc]} + \hat{G}_{ef}^{[nc]} \hat{T}_i^{[nc]} \hat{G}_{ef}^{[nc]} \quad (5.4)$$

$\hat{G}_{ef}^{[nc]}$  es la función de Green correspondiente al Hamiltoniano efectivo que consiste del cúmulo [nc] sumergido en el campo medio.  $\hat{T}_i^{[nc]}$  es la función de Green de la aleación en la cual se mantiene fijo el cúmulo [nc].

La condición de autoconsistencia de campo medio es ahora

$$\langle \hat{T}_i^{[nc]} \rangle = \hat{0} \quad (5.5)$$

Esto es, al promediar sobre el ensamble estocástico fuera del cúmulo [nc] la matriz de transición debe anularse, es decir el medio efectivo no dispersa.

Al igual que en el capítulo anterior, a partir de las ecuaciones (5.2) y (5.3), podemos aquí obtener una expresión para  $\hat{T}_i^{[nc]}$  en términos de las matrices de transición de sitio  $\hat{T}_i^{[nc]}$  fuera del cúmulo. La expresión para  $\hat{T}_i^{[nc]}$  es enteramente análoga a la Ecuación (4.31):

$$\hat{T}_i^{[nc]} = \hat{W}_i^{[nc]} \langle \hat{1} - \hat{G}_{ef}^{[nc]} \hat{W}_i^{[nc]} \rangle^{-1} \quad (5.6)$$

La expresión (5.4), que relaciona  $\hat{G}^{[nc]}$  y  $\hat{G}_{ef}^{[nc]}$ , puede ser escrita en términos de los operadores  $\hat{T}_i^{[nc]}$  para cada cúmulo posible, en forma análoga a la ecuación (4.37).

Po lo tanto, la ecuación de CPA para cúmulos es

$$\langle \hat{T}_i^{[nc]} \rangle = \hat{0} \quad \forall i \notin [nc] \quad (5.7)$$

es decir, la matriz de transición asociada a un sitio fuera del cúmulo se anula al efectuar el promedio sobre el ensamble estocástico fuera del cúmulo.

Una vez más, la condición de CPA (Ec. 7) es más restringente que la condición de campo medio (Ec. 5.5), ya que las fluctuaciones estocásticas de la dispersión múltiple [análogas a (Ec. 4.41)] se ignoran. En otras palabras, las fluctuaciones estadísticas entre el sitio i-ésimo fuera del cúmulo y los demás sitios también fuera del cúmulo no se toman en cuenta.

Podemos escribir la condición de CPA para cúmulos (Ec. 5.7) de manera análoga a la ecuación (4.50)

$$\sigma_i^{[nc]} = \langle \hat{V}_i [\hat{1} - \hat{G}_{ef}^{[nc]} \langle \hat{V}_i - \sigma_i^{[nc]} \rangle]^{-1} \rangle \quad (5.8)$$

donde  $\sigma_i^{[nc]}$  es el potencial coherente en cada sitio fuera del cúmulo. En esta ecuación observamos que el potencial coherente depende del cúmulo considerado, ya que  $\hat{G}_{ef}^{[nc]}$  contiene esta información. Por lo tanto, al considerar una configuración diferente del cúmulo, el potencial coherente asociado a él será también diferente.

Con el fin de obtener un potencial coherente que contenga información no solamente de una configuración específica del cúmulo sino de todas las posibles configuraciones, efectuaremos un CPA de potenciales coherentes. A través de este CPA obtendremos el potencial coherente de los potenciales coherentes de cada configuración específica del cúmulo.

El procedimiento es simplemente formar una aleación con los potenciales coherentes específicos de cada configuración. Si  $\hat{G}$  describe a esta "aleación",  $\hat{G}_{ef}$  al medio efectivo que representa a esta "aleación" y  $\hat{T}$  la matriz de transición para el potencial dispersor de esta "aleación", entonces

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_{ef} + \hat{G}_{ef} \langle \hat{T} \rangle \hat{G}_{ef}, \quad (5.9)$$

donde el promedio es ahora sobre el ensamble estocástico de potenciales coherentes, hay tantos de estos como configuraciones posibles del cúmulo.

La condición de CPA para esta "aleación" es entonces

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle \langle \sigma_j^{[nc]} - \hat{\omega} \rangle [\hat{1} - \hat{G}_{ef} \langle \sigma_j^{[nc]} - \hat{\omega} \rangle]^{-1} \rangle = \hat{\omega}, \quad (5.10)$$

o bien

$$\hat{\omega} = \langle \sigma_j^{[nc]} [\hat{1} - \hat{G}_{ef} \langle \sigma_j^{[nc]} - \hat{\omega} \rangle]^{-1} \rangle, \quad (5.11)$$

donde  $\hat{T}_j$  es la matriz de transición asociada la configuración  $j$ ,  $\hat{\omega}$  es el potencial coherente resultante. Este potencial coherente es común a todas las posibles configuraciones del cúmulo, así que al sumergir el cúmulo con una configuración específica dentro de este medio efectivo resultante y calcular las propiedades de este sistema, estamos considerando no sólo la influencia de la configuración específica, sino de todas las posibles configuraciones. A este potencial coherente resultante le hemos denominado Potencial Coherente Anidado de sitio.

Es importante resaltar aquí que para calcular este potencial coherente anidado se ha efectuado un CPA de sitio fuera del

cúmulo. El cual no toma en cuenta dispersión múltiple (fuera del cúmulo), solamente la dispersión en sitios individuales es considerada (dispersión local). Debido a esto y a falta de un término mejor, diremos que este potencial coherente anidado tiene carácter local, esperando no se preste a confusión.

Un punto importante de resaltar, es la frontera entre el cúmulo y el medio efectivo (Fig.5.1). Esto es, debido a que cada sitio fuera del cúmulo está siendo substituido por una autoenergía  $\sigma$  (potencial coherente) las interacciones (integrales de salto)  $V_{IO}$  entre los átomos de la frontera del cúmulo [que en una aleación binaria pueden ser de dos clases A o B ( $I = A, B$ )] y los "átomos" del medio efectivo, no se encuentran bien definidas. Una primera aproximación es tratar estas interacciones a la manera de VCA (Aproximación de Cristal Virtual). Esto es, consideremos por ejemplo un átomo de especie química A, entonces la interacción  $V_{AO}$  estará dada por:

$$V_{AO} = P_{AA} V_{AA} + P_{AB} V_{AB} \quad (5.12)$$

donde estamos suponiendo que el átomo de autoenergía  $\sigma$  (átomo efectivo) puede ser un átomo de tipo A con una cierta probabilidad que hemos denotado por  $P_{AA}$  o bien un átomo B con probabilidad  $P_{AB}$ , en el primer caso la interacción es  $V_{AA}$  y en el segundo  $V_{AB}$ . En este sentido la interacción  $V_{AO}$  es una interacción promedio. Por supuesto las probabilidades  $P_{AA}$  y  $P_{AB}$  cumplen la condición de normalización ( $P_{AA} + P_{AB} = 1$ ). Si el átomo de frontera es un átomo B entonces  $V_{BO}$  estará dado en forma análoga por:

$$V_{BO} = P_{BA} V_{BA} + P_{BB} V_{BB} \quad (5.13)$$

con  $P_{BA} + P_{BB} = 1$  (probabilidad de pares condicionada).

A través de estas probabilidades podemos introducir una correlación de corto alcance, de modo que las probabilidades que aparecen en las Ecuaciones (5.12) y (5.13) sean dadas en términos de un parámetro de corto alcance que favorezca la vecindad de ciertas parejas de átomos. Aunque estas interacciones definen un campo medio en la frontera del cúmulo con el medio efectivo, este campo medio en la frontera es calculado de manera directa (interpolación pesada) y no autoconsistentemente como el potencial coherente (medio efectivo). Ahora bien, dentro del medio efectivo



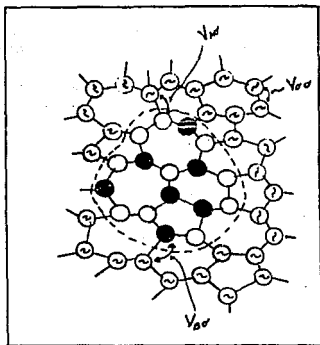


Fig. 5.1).- Se muestra un cúmulo de una aleación binaria embebido en un medio efectivo coherente anidado de sitio. (Átomo  $\odot$ ).  $V_{\sigma\sigma'}$  es la interacción de un átomo de frontera de clase ACB) con el potencial coherente anidado de sitio  $\sigma$ . Y  $V_{\sigma\sigma}$  es la interacción entre dos sitios efectivos.

tenemos también un problema semejante y es la interacción (Integral de salto)  $V_{\sigma\sigma}$  (Fig. 5.1) entre dos sitios a primeros vecinos de autoenergía  $\sigma$ . Podemos introducir también como primera aproximación una interacción efectiva a la manera en que introducimos las interacciones en la frontera, esto es, la interacción  $V_{\sigma\sigma}$  entre dos sitios vecinos estará dada por:

$$\begin{aligned}
 V_{\sigma\sigma} &= P_A (C_{AA} V_{AA} + P_{AB} V_{AB}) + P_B (C_{BA} V_{BA} + P_{BB} V_{BB}) \\
 &= P_A V_{A\sigma'} + P_B V_{B\sigma'}
 \end{aligned}
 \tag{5.14}$$

donde  $P_A$  y  $P_B$  son las probabilidades de sitio, en este caso  $P_A (C_{AA})$  es la probabilidad de encontrar en el sitio  $n$  un átomo ACB). Una vez más el campo medio que define las integrales de salto dentro del medio efectivo es no-autoconsistente.

Hemos observado hasta aquí la necesidad de un potencial coherente anidado (común a todas las configuraciones posibles del cúmulo), sin embargo debido al carácter local (de sitio) de este potencial coherente existen serias limitaciones para tratar de

manera autoconsistente las interacciones entre el cúmulo y el medio efectivo así como también las interacciones entre sitios distintos fuera del cúmulo. A continuación extendemos estas ideas para desarrollar un CPA Anidado que no se limite a un sitio en el caso en el que el medio efectivo que rodea al cúmulo son redes de Bethe.

#### CPA ANIDADO EN RED DE BETHE

Para ser precisos, desarrollaremos la idea en aleaciones binarias tetraédricas. El Hamiltoniano que se usará para describir las excitaciones electrónicas es el Hamiltoniano de enlace fuerte estudiado en el Capítulo II, que consiste de una base de orbitales híbridos  $sp^3$  en cada átomo. La extensión a sistemas en los cuales hay  $n$  orbitales por sitio con  $n$  arbitrario es directa.

Antes de considerar los cúmulos embebidos en la red de Bethe y calcular ésta mediante CPA, haremos un paréntesis para hacer algunas observaciones referentes a la red de Bethe, que serán las bases para el desarrollo del CPA Anidado en esta red.

#### RED DE BETHE PURA.

Consideremos una red de Bethe con una coordinación  $z$  arbitraria descrita por un Hamiltoniano de enlace fuerte a primeros vecinos (Fig. 5.2, para claridad de la Figura se ha escogido una  $z = 3$ ).

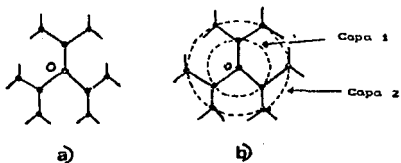


Fig. 5.2).- a) Red de Bethe con coordinación  $z=3$ , el átomo marcado con O es el átomo de referencia. b) Definición de las capas de la Red de Bethe.

Escojamos de manera arbitraria un átomo en la red de Bethe que etiquetaremos como átomo 0 (Fig. 5.2), este átomo será de ahora en adelante nuestro átomo de referencia. Por definición de red de Bethe solamente existe un camino a través de los enlaces dentro de esta red que nos regresa al átomo 0 desde cualquier otro átomo de la red. Por lo tanto, cada átomo  $(n,i)$  en la red de Bethe vendrá etiquetado por la capa  $n$  ("distancia" al átomo central) y el tipo de enlace  $i$  con la capa anterior (Fig 5.2b). Entonces la información de la red de Bethe entera fuera del átomo central se tiene que propagar hacia éste a través de los enlaces independientes  $i=1,2,\dots,z$  (en la Fig. 5.2a  $i=1,2,3$ ), por consiguiente el efecto de cada rama de la red de Bethe sobre el átomo central puede ser reemplazado por un apropiado "campo efectivo" o matriz de transferencia  $\phi_i$ ,  $i=1,2,\dots,z$  (Fig.3a).

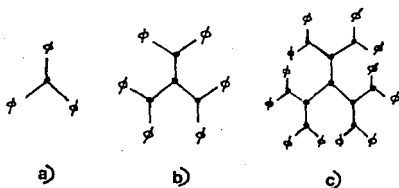


Fig. 5.3) - El campo efectivo  $\phi$  substituye a la Red de Bethe infinita, la definición de  $\phi$  es tal que las tres Figuras son equivalentes. Agregar una capa no modifica el medio efectivo  $\phi$ .

Las ecuaciones para los elementos de matriz de la función de Green  $\hat{E}\hat{G} = \hat{1} + \hat{H}\hat{G}$  en la base de enlace fuerte son:

$$(E1 - H_{00})G_{00} = 1 + \sum_i H_{0i}^i G_{i0}^i \quad (5.15a)$$

$$(E1 - H_{11})G_{10}^1 = H_{01}^1 G_{00} + \sum_{j \neq 1} H_{12}^j G_{20}^j \quad (5.15b)$$

$$(E1 - H_{22})G_{20}^2 = H_{12}^2 G_{10}^1 + \sum_{k \neq 2} H_{23}^k G_{30}^k \quad (5.15c)$$

$$(E1 - H_{33})G_{30}^3 = H_{23}^3 G_{20}^2 + \sum_{l \neq 3} H_{34}^l G_{40}^l \quad (5.15d)$$

Obtenemos así para la red de Bethe, un conjunto infinito de ecuaciones. En estas ecuaciones todas las cantidades son matrices de  $z \times z$ , así  $H_{01}^i$  representa los elementos de matriz del Hamiltoniano entre los orbitales del átomo central y del átomo que se encuentra en la capa 1 unido al átomo central; mediante el enlace  $i$ -ésimo.  $G_{no}^i$  son los elementos de matriz de la función de Green entre los orbitales del átomo central y los del átomo  $(n,1)$  a través de la trayectoria única que existe entre ellos.  $H_{nn}$  son los elementos de matriz del Hamiltoniano entre los orbitales de un mismo átomo, es el término de autointeracción. Los campos efectivos (matrices de transferencia)  $\phi_i$  son definidos mediante:

$$G_{10}^i = \phi_i G_{00} \quad (5.16)$$

Por lo tanto, por definición la función de Green  $G_{00}$  (Ec. 5.15a) para el sitio central con la red de Bethe completa (infinita) debe de ser idénticamente igual a la función de Green para el sitio central donde se ha reemplazado la red de Bethe por los campos efectivos  $\phi_i$  (Fig. 5.2a = Fig. 5.3a), esta función de Green es, de (Ec. 5.15a) y (Ec. 5.16):

$$G_{00} = (E1 - H_{00} - \sum_i H_{01}^i \phi_i)^{-1} \quad (5.17)$$

Si conocemos  $\phi_i$  podemos calcular  $G_{00}$  y a partir de ésta, propiedades locales como la densidad de estados, por ejemplo. Para calcular  $\phi_i$  añadimos una capa de átomos como muestra la Fig. (5.3b). Puesto que

$$G_{20}^j = \phi_j G_{10}^i \quad (5.18)$$

podemos escribir la ecuación (5.15b) como

$$G_{10}^i = (E1 - H_{11} - \sum_{j \neq i} H_{12}^j \phi_j)^{-1} H_{01}^i G_{00} \quad (5.19)$$

comparandola con (Ec. 5.16) obtenemos

$$\phi_i = (E1 - H_{11} - \sum_{j \neq i} H_{12}^j \phi_j)^{-1} H_{01}^i \quad (5.20)$$

Debido a que cada enlace en la red de Bethe puede ser transformado en cualquier otro (Rajan e Yndurain 1978, Joannopoulos 1977) mediante un conjunto fijo de transformaciones, podemos transformar  $\phi_j$  en  $\phi_i$ . Entonces, la Ecuación (5.20) es una ecuación matricial de segundo grado para  $\phi_i$  que puede en principio ser resuelta análiticamente, sin embargo la manera común de resolverla es en forma numérica iterativa comenzando con alguna

condición física. Si Comenzamos con  $\phi_i = 0$ , cada iteración corresponde físicamente a añadir una capa de átomos alrededor del átomo central, por ejemplo para las primeras 3 iteraciones que se muestran en las figuras (5.3a, 5.3b y 5.3c) dadas por las Ecuaciones (5.15):

$$\begin{aligned} \phi_i^{(1)} &= (E1 - H_{00})^{-1} H_{01}^{i1} \\ \phi_i^{(2)} &= [E1 - H_{00} - \sum_{j \neq i} H_{12}^j (E1 - H_{00})^{-1} H_{01}^{j1}]^{-1} H_{01}^{i1} \\ \phi_i^{(3)} &= [E1 - H_{00} - \sum_{j \neq i} H_{12}^j (E1 - H_{00} - \sum_{k \neq j} H_{23}^k)^{-1} H_{12}^{jk}]^{-1} H_{01}^{i1} \end{aligned} \quad (5.21)$$

corresponden a una, dos y tres capas de átomos por supuesto. La convergencia ideal de la ecuación iterativa (Ec. 5.20) deberá ocurrir para un número infinito de capas.

#### RED DE BETHE BINARIA (Aleaciones Binarias)

Ahora bien, volviendo al problema de la aleación, escojamos un cúmulo que conste solamente de un átomo, al que rodeamos de redes de Bethe. Supongamos que el átomo escogido es de clase A. Entonces, el efecto de cada rama infinita de la red de Bethe sobre el cúmulo (en este caso sobre el átomo A) puede ser reemplazado por un campo efectivo apropiado, tal como fue descrito anteriormente (Fig. 5.4), el problema a resolver ahora es que el campo efectivo  $\phi_i$  que reemplaza a la red de Bethe deberá ser

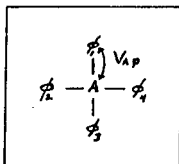


Fig. 5.4). - Red de Bethe rodeando un átomo A.  $V_{Ap}$  es la interacción entre el átomo A y la Red de Bethe.

representativo de la aleación, para cada concentración de los componentes. Es obvio que la ecuación para determinar  $\phi_i$  no es la Ecuación (5.20), ya que ésta determina una red de Bethe homogénea y no heterogénea como queremos que sea en la aleación. La manera en que determinaremos este campo efectivo es a través de un CPA,

es decir, este campo efectivo será determinado como un potencial coherente, pero no es un potencial coherente de sitio (carácter local) sino que se trata ahora de un potencial coherente con carácter no-local (asociado no a un sitio sino a la red de Bethe infinita), ya que  $\phi_i$  representa el efecto de la red de Bethe infinita.

Podemos escribir la Ecuación (5.17), correspondiente a la Figura (5.4) como:

$$G_{00}^A = [E1 - a_A - \sum_i V_{Ap}^i \phi_i]^{-1} \quad (5.22)$$

donde  $a_A$  son los elementos de matriz del hamiltoniano entre los orbitales del átomo A,  $V_{Ap}^i$  es la matriz de interacción entre el átomo A y el medio efectivo  $\phi$  a lo largo del enlace i. Debido a que la interacción  $V_{Ap}^i$  es desconocida definamos el campo efectivo  $\tilde{\phi}_i^A$  como:

$$\tilde{\phi}_i^A \equiv V_{Ap}^i \phi_i \quad (5.23)$$

el cual contiene tanto información de la red de Bethe infinita como de la frontera entre el cúmulo y el medio medio efectivo (en este caso frontera átomo A-Red de Bethe). Es importante recalcar que la diferencia entre  $\tilde{\phi}_i^A$  y  $\phi_i$  es únicamente la frontera. Por lo tanto

$$G_{00}^A = [E1 - a_A - \sum_i \tilde{\phi}_i^A]^{-1} \quad (5.24)$$

Para determinar el campo  $\tilde{\phi}_i^A$  autoconsistentemente mediante las ideas de CPA, colocamos una impureza en uno de los enlaces del átomo A (Fig. 5.5a), esta impureza puede ser un átomo A (Fig. 5.5b) o un átomo B (Fig. 5.5c). Las funciones de Green  $G_{00}$  para estas dos últimas Figuras denotadas por  $G_{00}^{AA}$  y  $G_{00}^{AB}$  respectivamente son:

$$(E1 - a_A - \sum_{i \neq 1} \tilde{\phi}_i^A) G_{00}^{AA} = 1 + V_{AA}^1 G_{10}^{1AA} \quad (5.25a)$$

$$(E1 - a_A - \sum_{i \neq 1} \tilde{\phi}_i^A) G_{00}^{AB} = 1 + V_{AB}^1 G_{10}^{1AB} \quad (5.25b)$$

donde  $V_{AB}^1$  y  $V_{AA}^1$  son las matrices de interacción a través del enlace 1 de un átomo A con un átomo B y con un átomo A respectivamente.  $G_{10}^{1AA}$  y  $G_{10}^{1AB}$  están dadas por

$$(E1 - a_A - \sum_{j \neq 1} \tilde{\phi}_j^A) G_{10}^{1AA} = V_{AA}^1 G_{00}^{AA} \quad (5.26a)$$

$$(E1 - a_B - \sum_{j \neq 1} \tilde{\phi}_j^B) G_{10}^{1AB} = V_{BA}^1 G_{00}^{AB} \quad (5.26b)$$

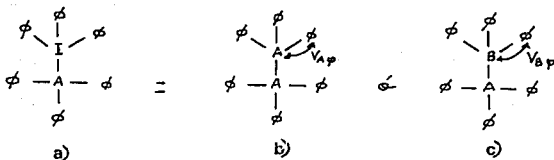


Fig. 5.5) - a) Esquema que representa una impureza (átomo I) en la frontera entre el átomo A y el medio efectivo. b) Cuando la impureza es un átomo A. c) Cuando la impureza es un átomo B.

donde  $\tilde{\Phi}_j^B \equiv V_{Bp}^j \phi_j$  y  $V_{Bp}^j$  es la interacción del átomo B con el medio efectivo  $\phi$  a través del enlace j. Por lo tanto

$$G_{00}^{AA} = [E1 - a_A - \sum_{i \neq 1} \tilde{\Phi}_i^A - V_{AA}^1 (E1 - a_A - \sum_{j \neq 1} \tilde{\Phi}_j^A)^{-1} V_{AA}^1]^{-1} \quad (5.27a)$$

$$G_{00}^{AB} = [E1 - a_A - \sum_{i \neq 1} \tilde{\Phi}_i^A - V_{AB}^1 (E1 - a_B - \sum_{j \neq 1} \tilde{\Phi}_j^B)^{-1} V_{BA}^1]^{-1} \quad (5.27b)$$

Podemos definir un potencial dispersor no-local<sup>1</sup> (puesto que contiene la red de Bethe infinita) equivalente al potencial dispersor de sitio (dispersor local) de la ecuación (4.21) mediante:

$$W_i^{AI} \equiv \tilde{\Phi}_i^{AI} - \tilde{\Phi}_i^A, \quad I = A, B \quad (5.28)$$

donde  $\tilde{\Phi}_i^{AI}$  esta dado por

$$\tilde{\Phi}_i^{AI} \equiv V_{AI}^1 [E1 - a_I - \sum_{j \neq 1} \tilde{\Phi}_j^I]^{-1} V_{IA}^1, \quad I = A, B \quad (5.29)$$

Entonces, la matriz de transición para este potencial análoga a la matriz de transición de sitio del CPA simple (4.44) está dada por:

$$T_i^A \equiv W_i^{AI} (1 - G_{00}^A W_i^{AI})^{-1} \quad (5.30)$$

La condición de CPA sobre esta matriz de transición es por lo tanto

<sup>1</sup>Nota.- Se ha usado el término no-local a falta de uno mejor, esperando no se preste a confusión.

$$\langle T_i^A \rangle = \langle (\tilde{\Phi}_i^{AI} - \Phi_i^A) [1 - G_{00}^A (\tilde{\Phi}_i^{AI} - \Phi_i^A)]^{-1} \rangle = 0 \quad (5.31)$$

sumando y restando la matriz unidad a esta expresión obtenemos

$$1 = \langle [1 - G_{00}^A (\tilde{\Phi}_i^{AI} - \Phi_i^A)]^{-1} \rangle \\ = P_{AA} [1 - G_{00}^{AA} (\tilde{\Phi}_i^{AA} - \Phi_i^A)]^{-1} + P_{AB} [1 - G_{00}^{AB} (\tilde{\Phi}_i^{AB} - \Phi_i^A)]^{-1} \quad (5.32)$$

multiplicando por el lado izquierdo por  $G_{00}^A$  y usando las expresiones (5.27) y (5.29) podemos escribir

$$G_{00}^A = P_{AA} G_{00}^{AA} + P_{AB} G_{00}^{AB} \quad (5.33)$$

donde  $G_{00}^A$ ,  $G_{00}^{AA}$  y  $G_{00}^{AB}$  están dadas por las ecuaciones (5.22), (5.27a) y (5.27b) respectivamente. Las probabilidades  $P_{AA}$  y  $P_{AB}$  son las probabilidades condicionadas ya discutidas anteriormente. Al examinar la Ecuación (5.33) observamos que ésta es una ecuación para  $\Phi_i^A$  en función de ella misma y de  $\Phi_i^B$ , representaremos esta ecuación pictóricamente mediante el diagrama de la Fig. (5.6). Es importante observar que  $\Phi_i^A = V_{AP}^i \phi_i$  y  $\Phi_i^B = V_{BP}^i \phi_i$  son distintas pues contienen información de la frontera entre el cúmulo y la red de Bethe (en un caso la frontera es un átomo A y en el otro un átomo B). Por lo tanto, esta ecuación no puede ser resuelta iterativamente, puesto que tenemos como incógnitas las interacciones de los átomos A y B con el medio efectivo coherente  $\phi_i$ , así como también el mismo  $\phi_i$ . Por lo tanto para poder



Fig. 5.6). -- Representación pictórica de la Ecuación (5.33).

solucionar este problema debemos de hallar otra ecuación



independiente que relacione estas mismas incgnitas  $\phi_i$ ,  $V_{Ap}^i$  y  $V_{Bp}^i$ . Esto lo hacemos encontrando un sistema análogo al de la Figura (5.6) pero ahora con un átomo B como átomo central (Fig. 5.7). Siguiendo los mismos pasos del desarrollo del CPA anterior obtenemos la ecuación correspondiente

$$G_{oo}^B = P_{BB} G_{oo}^{BB} + P_{BA} G_{oo}^{BA} \quad (5.34a)$$

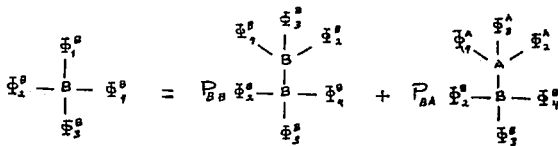


Fig. 5.7). - Representación pictórica de la Ecuación (5.34).

explícitamente

$$\begin{aligned} [E1 - a_B - \sum_i \bar{\phi}_i^B]^{-1} &= \\ &= P_{BB} [E1 - a_B - \sum_{i \neq 1} \bar{\phi}_i^B - V_{BB}^i (E1 - a_B - \sum_{j \neq 1} \bar{\phi}_j^B)^{-1} V_{BB}^i]^{-1} \\ &+ P_{BA} [E1 - a_B - \sum_{i \neq 1} \bar{\phi}_i^B - V_{BA}^i (E1 - a_A - \sum_{j \neq 1} \bar{\phi}_j^A)^{-1} V_{AB}^i]^{-1}. \quad (5.34b) \end{aligned}$$

Las Ecuaciones (5.33) y (5.34) forman un sistema completo de ecuaciones simultáneas para  $\bar{\phi}_i^A = V_{Ap}^i \phi_i$  y  $\bar{\phi}_i^B = V_{Bp}^i \phi_i$ , el cual puede ser resuelto para las incógnitas  $V_{Ap}^i$  y  $V_{Bp}^i$  en el caso de ser conocido  $\phi_i$ ; el cual deberá calcularse mediante un proceso iterativo, mismo que depende de las interacciones  $V_{Ap}^i$  y  $V_{Bp}^i$ . Es decir, las interacciones  $V_{Ap}^i$ ,  $V_{Bp}^i$  y el medio efectivo coherente  $\phi_i$  dependen entre sí de manera autoconsistente. Por lo tanto podemos considerar el sistema de ecuaciones (5.33) y (5.34) como un sistema de ecuaciones simultáneas autoconsistentes para  $\bar{\phi}_i^A$  y  $\bar{\phi}_i^B$  que deberá ser resuelto de manera iterativa, comenzando por ejemplo con  $\bar{\phi}_i^A = 0 = \bar{\phi}_i^B$  hasta obtener convergencia simultánea.

Concluimos que hemos podido resolver el problema que plantea la frontera anidando dos CPA. Este CPA Anidado tiene carácter no-local.

Como vemos, estas ecuaciones del CPA Anidado en Red de Bethe trata de manera autoconsistente sin problemas de convergencia tanto el complemento del cúmulo (medio efectivo  $\phi$ ) como la frontera entre ellos (integrales de salto entre el cúmulo y el medio efectivo  $V_{Ap}^t$  y  $V_{Bp}^t$ ) y por lo tanto también las integrales de salto dentro del medio efectivo. Anteriormente, se habían hecho intentos de tratar autoconsistentemente las integrales de salto en el esquema tradicional del CPA de sitio, pero con graves problemas de convergencia (Elliott et al 1974, Gomez-Colino 1979). Una vez conociendo  $\xi_i^A$  y  $\xi_i^B$ , a partir de la ecuación (5.24) para  $G_{00}^A$  y de la equivalente para  $G_{00}^B$  podemos calcular la densidad de estados local (DOS) en cada componente químico de la aleación a través de

$$\rho^I(E) = -\frac{i}{\pi} \text{Im} \langle \text{tr} G_{00}^I \rangle, \quad I = A, B \quad (5.35)$$

Y la densidad de estados en la aleación es entonces

$$\rho(E) = x_A \rho^A(E) + x_B \rho^B(E) \quad (5.36)$$

donde  $x_A$  ( $x_B$ ) es la concentración de átomos de clase A(B) en la aleación. Conociendo la densidad de estados de la aleación podemos conocer la brecha de energía simplemente tomando la diferencias de energía entre el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia.

Además de las bonanzas ya mencionadas de este CPA, se han introducido correlaciones de orden a corto alcance (entre dos átomos vecinos) a través de las probabilidades  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BB}$  y  $P_{BA}$ . A través de ellas podemos estudiar una serie de correlaciones de orden en las aleaciones amorfas como son aquellas en que cada átomo tiende a rodearse de átomos de especie química contraria (aleación en secuencia binaria), o por el contrario que cada átomo tienda a rodearse de átomos de su misma especie (aleación en secuencia de segregación) así como también toda una serie de correlaciones intermedias entre estas extremas incluyendo la ausencia de correlación (secuencia aleatoria), que pueden tener efectos bien definidos en la densidad de estados y, por supuesto, en las cantidades que dependan de ella, como por ejemplo la brecha

de energía prohibida.

Hasta aquí hemos considerado únicamente pares de átomos, al extender este método a cúmulos mayores, podremos incorporar de manera explícita y transparente, a través de las funciones de Green correspondientes, el efecto de estas correlaciones de orden y no solamente de manera indirecta a través de las probabilidades condicionadas.

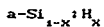
La correlación de orden a corto alcance se introdujo en un principio en la aproximación de cúmulos con red de Bethe ("Cluster Bethe Lattice" CBL) para aleaciones binarias con desorden diagonal (de sitio) y estructuras de coordinación fija (Falicov e Yndurain 1975), poco después se introdujo la aproximación de Kittler y Falicov (1978) basada en la anterior, con la ventaja que esta última permite introducir esta correlación en el medio efectivo (red de Bethe) dentro del esquema CBL, incluyendo desorden no-diagonal y cualquier tipo de topología. Esta aproximación se ha usado para estudiar transiciones de orden-desorden (Kittler y Falicov 1978), segregación de aleaciones metálicas (Robbins y Falicov 1982) y excitaciones vibracionales en Si-Ge (Martínez 1982). Sin embargo, este método se ha usado con algún recelo, ya que se ha encontrado que en algunos sistemas, como la aleación Si-SiO<sub>2</sub> produce estados espurios en la DOS (Martínez e Yndurain 1981), Tagüeña, Barrio y Castillo (1987) han mostrado que tales estados espurios se deben a la forma en que se efectúa el promedio configuracional en este método (promedio sobre las matrices de transferencia). La aproximación de Chaudhuri y Moitra (1978) permite calcular dentro del esquema CBL de manera autoconsistente mediante CPA solamente el desorden diagonal (de sitio) dentro de la red de Bethe y la correlación de corto alcance dentro de la red de Bethe se introduce a través de las integrales de salto a la manera de VCA (Ec. 5.14), una extensión directa de esta aproximación es el CPA Anidado de Sitio (desarrollado en la sección anterior), pero contiene las limitaciones ya comentadas. El método de CPA Anidado en red de Bethe (con carácter no-local) supera todas las dificultades o limitaciones que presentan todos estos métodos, ya que se pueden incluir en el cálculo autoconsistente, de manera simultánea, el desorden diagonal, el

no-diagonal (integrales de salto), la frontera cúmulo-medio efectivo y las secuencias de correlación de orden (binaria, segregación, etc.).

En el siguiente Capítulo se extiende esta teoría a cúmulos mayores y se aplica al Silicio amorfo hidrogenado.

## CAPITULO VI :

### APLICACION DEL CPA ANIDADO A LA ALEACION



En la introducción se habló de la importancia del Hidrógeno como agente pasivador de las trampas electrónicas en el Silicio amorfo, sin embargo, la presencia del Hidrógeno en la red amorfa del Silicio no se limita únicamente a limpiar la brecha de enlaces sueltos, sino que además la abre, empujando el borde de la banda de valencia a energías más bajas, y además introduce una nueva estructura en esta banda. Nuestro principal interés estriba en entender esta nueva estructura observada en experimentos de fotoemisión, mediante la teoría de CPA Anidado. En la Fig. (6.1) reproducimos los datos experimentales de fotoemisión (Von Roedern *et al* 1977), donde observamos estructuras bien definidas, que se corren como función de la concentración de Hidrógeno en la red amorfa. El origen de estas estructuras, marcadas A, B, C y D en la Fig. 6.1, han sido motivo de controversia en la literatura (Allan y Joannopoulos 1980, Papaconstantopoulos y Economou 1981, Tagüeña *et al* 1987).

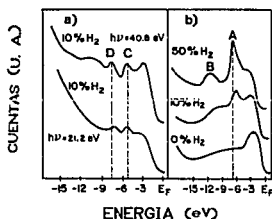


Fig. 6.1). - Espectro de fotoemisión (Tomado de B. Von Roedern *et al* 1977) que muestra la banda de valencia del a-Si(1-x):Hx para varios valores de X y para dos diferentes temperaturas del sustrato de deposición: (a) 350 °C, (b) temperatura ambiente.

En el intento de tener un conocimiento fundamentado del origen de esta estructura se han efectuado cálculos de la DOS dentro del esquema CBL, en el cual se embeben cúmulos locales en redes de Bethe homogéneas (Allan y Joannopoulos 1980). Sin embargo, las aleaciones casi como materiales con muchas vacancias no pueden ser descritas por redes de Bethe simples (Vergés 1984, Tagüeña *et al* 1987), ya que sistemas como éstos, no pueden ser tratados como una matriz pura con una impureza aislada Cel

cúmulo). También se han efectuado cálculos numéricos en cúmulos finitos (Tagüeña et al 1983), método que tiene la limitante del tamaño del cúmulo, así como su frontera.

Vergés (1984) desarrolla un esquema para el a-Si:H que denomina red de Bethe aleatoria "Random Bethe Lattice (RBL)", en el cual la red de Bethe no tiene coordinación fija, en este método la matriz de transferencia (Ec. 5.20) es gobernada por una ecuación probabilística que también es resuelta iterativamente pero no converge a una solución única, sino a un conjunto de soluciones, interpretándose cada una de ellas como una posible configuración del entramado aleatorio (Vergés 1984). Con este método se obtiene una estructura a la energía del pico experimental A, sin embargo en la teoría el pico A permanece fijo al aumentar la concentración de H, en desacuerdo con el experimento. El corrimiento del borde de la banda de valencia se logra reproducir con esta teoría, aunque el inconveniente es que el cálculo es altamente costoso, en lo que al esfuerzo numérico se refiere. Louis y Vergés (1986), basados en las ideas de White y Economou (1977) sobre la autoconsistencia condicionada, proponen un método autoconsistente para el a-Si:H, que proporciona resultados semejantes al método RBL, este método como un método autoconsistente resulta ser un CPA en red de Bethe sin anidamiento como lo demuestran Tagüeña, Barrio y Castillo (1987).

Con el objeto de introducir el efecto de cúmulos mayores no presentes en el método de Louis y Vergés y que la evidencia experimental muestra que los hay (Knights 1979) Tagüeña, Barrio y Castillo (1987) estudian esta aleación con el método de Kittler-Falicov (K-F) encontrando que configuraciones locales alrededor de un sitio de Si como  $SiH_2$ , y  $SiH_3$  son necesarias para entender la estructura que introduce el Hidrógeno en la banda de valencia, sin embargo sus resultados no se encuentran libres de estados espurios, propios del método (K-F), que tienden a confundir la interpretación de los mismos.

A continuación aplicamos el CPA Anidado al a-Si:H y lo extendemos para incluir la presencia de los distintos cúmulos a primeros vecinos.

#### CPA ANIDADO PARA EL a-Si:H

Experimentos de absorción infrarroja y efecto Raman revelan que, en las muestras de Silicio amorfo hidrogenado el Hidrógeno se enlaza al Silicio, saturando uno, dos o tres enlaces de los cuatro disponibles en un mismo átomo de Silicio (Brodsky *et al* 1977, Martínez 1982). Estos experimentos no muestran moléculas de Silano  $\text{SiH}_4$ . En el modelo teórico para esta aleación no consideramos la presencia de Hidrógeno molecular  $\text{H}_2$  intersticial ni enlaces sueltos en el Silicio. Por lo tanto, los cúmulos de primeros vecinos a considerar para esta aleación son:

Un átomo de Silicio central rodeado de

- i).- cuatro átomos de Silicio (SS)
- ii).- tres átomos de Silicio y un átomo de Hidrógeno (SH1)
- iii).- dos átomos de Silicio y dos de Hidrógeno (SH2)
- iv).- un átomo de Silicio y tres de Hidrógeno (SH3).

El Hamiltoniano escogido (Apéndice B) para esta aleación es uno de enlace fuerte a primeros vecinos (Capítulo II). La base elegida consiste de 4 orbitales híbridos  $\text{sp}^3$  en cada átomo de Silicio y un orbital s en cada átomo de Hidrógeno. Las integrales de interacción entre dos átomos de Si se han calculado ajustando datos de la banda de valencia (Apéndice B) puesto que estamos interesados en su estructura detallada. Las integrales de interacción entre un átomo de Si y uno de H se han tomado de Papaconstantopoulos y Economou (1981). En el Apéndice B se detalla este Hamiltoniano.

Como punto de partida antes de considerar todos estos cúmulos en el formalismo de CPA Anidado, aplicaremos a esta aleación el CPA anidado tal y como fue desarrollado en el capítulo anterior (CPA Anidado de pares):

Debido a que estamos considerando en este modelo que el Hidrógeno solamente se encuentra enlazado al Si, las dos ecuaciones del CPA Anidado (Ecuaciones S.33 y S.34a) correspondientes a una aleación binaria se reduce a una sola, puesto que el medio efectivo únicamente se encuentra saturando los enlaces de átomos de Si. Por lo tanto, la ecuación correspondiente



a esta aleación es Canónica a 5.33)

$$G_{oo}^S = P_{SS} G_{oo}^{SS} + P_{SH} G_{oo}^{SH} \quad (6.1)$$

que corresponde al diagrama de la Figura (6.2)



Fig. 6.2). - Representación pictórica de la Ecuación (6.1).

donde  $G_{oo}^S$ ,  $G_{oo}^{SS}$  y  $G_{oo}^{SH}$  están dadas por

$$G_{oo}^S = [E1 - a_s - \sum_i \tilde{x}_i]^{-1} \quad (6.2a)$$

$$G_{oo}^{SS} = [E1 - a_s - \sum_{i \neq i} \tilde{x}_i - V_{SS}^i (E1 - a_s - \sum_{j \neq i} \tilde{x}_j)^{-1} V_{SS}^i]^{-1} \quad (6.2b)$$

$$G_{oo}^{SH} = [E1 - a_s - \sum_{i \neq i} \tilde{x}_i - V_{SH}^i (E1 - a_H)^{-1} V_{HS}^i]^{-1} \quad (6.2c)$$

aquí  $a_s$ ,  $V_{SS}^i$ ,  $V_{SH}^i$ ,  $V_{HS}^i$ ,  $a_H$  son matrices de  $4 \times 4$  (Apéndice B), y  $\tilde{x}_i$  es el medio efectivo coherente único, que está definido (de acuerdo a 5.25) como  $\tilde{x}_i = V_{S\phi}^i \phi_i$ , siendo  $V_{S\phi}^i$  la interacción del átomo de Si con el medio efectivo coherente  $\phi_i$  (que es la red de Ectho y el medio efectivo del CPA).  $P_{SS}$  y  $P_{SH}$  son las probabilidades condicionadas para esta aleación calculadas en el Apéndice B.

Esta ecuación (Ec. 6.1) contiene dos incógnitas  $V_{S\phi}^i$  y  $\phi_i$ , pero cada una de ellas depende de la otra autoconsistentemente (Capítulo V). De manera que al definir  $\tilde{x}_i = V_{S\phi}^i \phi_i$ , la Ecuación se convierte en una ecuación de solo una incógnita ( $\tilde{x}_i$ ). Por lo tanto, puede ser resuelta de manera iterativa.

Sin embargo, ella no contiene el efecto explícito de los cúmulos. Con objeto de incorporar tal efecto extendemos esta ecuación de manera directa. Recordemos que para establecer esta ecuación provocamos una perturbación (introduciendo una impureza) en uno de los enlaces del Si central, de manera tal que esta perturbación (impureza) puede ser un átomo de Si con probabilidad

Pss o un átomo de H con probabilidad Psh. Por lo tanto, la extensión directa es provocar una perturbación no solamente en uno de los enlaces del Si central sino en los cuatro enlaces simultáneamente, es decir, introducimos impurezas en cada uno de los enlaces del Si central. Donde estas impurezas podrán ser: SS, SH1, SH2 y SH3. Cada una de estas posibilidades (configuración local) vendrá determinada por una probabilidad condicionada  $P_{SH_i}$  (Apéndice B).

Siguiendo exactamente los mismos pasos que en el Capítulo anterior obtenemos la ecuación de CPA correspondiente al cúmulo de 5 átomos

$$G_{00}^S = \sum_{i=0}^3 P_{iH} G_{SH_i}^S \quad (8.3)$$

que corresponde al diagrama de la Fig. (8.3).

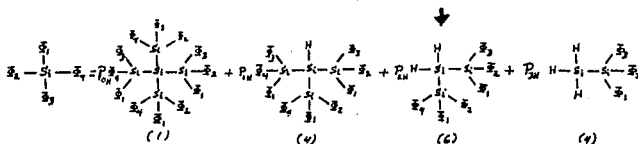


Fig. 8.3). - Representación pictórica de la Ecuación (8.3). los números debajo de cada diagrama representa el número de permutaciones de los cuatro átomos que rodean al central.

donde  $G_{00}^S$  esta dada por Ec. (8.2a) y las  $G_{SH_i}^S$  son las funciones de Green de las distintas posibilidades del cúmulo de 5 átomos, por ejemplo para la configuración SH2 (marcada con una flecha en la Fig. 8.3) la función de Green correspondiente ( $G_{SH_2}^S$ ) puede ser deducida siguiendo los pasos del Capítulo anterior, y está dada por

$$G_{SH_2}^S = \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^4 \langle E1 - a_S - V_{SH}^l (E1 - a_H)^{-1} V_{HS}^l - V_{SH}^m (E1 - a_H)^{-1} V_{HS}^m - \sum_{k \neq l, m} V_{SS}^k (E1 - a_S - \sum_{j \neq k} V_{SS}^j)^{-1} V_{SS}^k \rangle^{-1} \quad (8.4)$$

aquí las sumas son sobre los cuatro enlaces del Si. Ecuaciones similares pueden ser escritas para todas las otras funciones de Green de la Ec. (6.3).

Las probabilidades  $P_{SH}$  corresponden a las distintas configuraciones del cúmulo de 5 átomos y han sido calculadas en términos de  $P_{SS}$  y  $P_{SH}$  usando independencia estadística para las cuatro ramas de la red de Bethe (Apéndice B).

La Ec. (6.3) es una ecuación autoconsistente para el medio efectivo  $\xi$  mucho más complicada que la ecuación autoconsistente correspondiente a pares (Ec. 6.1), ya que contiene información explícita de todas las posibles configuraciones locales de primeros vecinos. La claridad y sencillez, así como el incremento en la información de la Ec. (6.3), se ve oscurecida en la práctica por las serias dificultades en el proceso de convergencia, al contrario de la Ec. (6.1) cuya convergencia es muy suave.

Las razones de esto no son del todo claras, sin embargo consideramos que una razón física puede ser que la Ec. (6.3) define no una red de Bethe binaria como la Ec. (6.1), sino una red de Bethe que además, de ser binaria con respecto a la composición química (Si y H), representa también a una "aleación" de configuraciones del cúmulo de 5-átomos, y cada cúmulo define su propio medio efectivo coherente (red de Bethe). De manera que en esta ecuación el desorden no solo modifica la interacción efectiva sino también las distintas redes de Bethe. El concepto de CPA Anidado (Capítulo anterior) nos permitirá salvar estos problemas de convergencia. En este caso el método consiste en separar el desorden en un enlace del desorden en las redes de Bethe, definiendo para ello un medio efectivo coherente intermedio ( $\chi$ ) que se obtendrá autoconsistentemente mediante la condición de CPA en un solo enlace cuando la red de Bethe se encuentra fijada por  $\xi$  en los otros enlaces (Fig. 6.4).

La ecuación de CPA correspondiente es análoga a (Ec. 6.1) con la diferencia que ahora  $\xi$  se encuentra atado a todos los enlaces excepto a uno, al que se ha atado el medio efectivo variacional  $\chi$ , por lo tanto, tal ecuación es

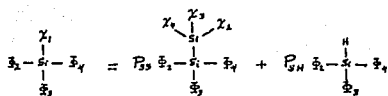


Fig. 6.4). - Representación pictórica de la Ecuación (6.5).

$$\begin{aligned} G_{00}^S &= (E1 - a_s - \chi - \sum_{j=2}^4 \bar{x}_j)^{-1} = \\ &= P_{SS} (E1 - a_s - \sum_{j \neq 1} \bar{x}_j - V_{SS}^1 (E1 - a_s - \sum_{i \neq 1} \chi_i)^{-1} V_{SS}^1)^{-1} \\ &+ P_{SH} (E1 - a_s - \sum_{j \neq 1} \bar{x}_j - V_{SH}^1 (E1 - a_H)^{-1} V_{HS}^1)^{-1}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

esta ecuación nos proporciona una solución  $\chi(\bar{x})$ , que depende de la red de Bethe  $\bar{x}$ . Existe otra ecuación similar a (Ec. 6.3) que toma en cuenta solamente el desorden en la red de Bethe, la cual se obtiene imponiendo la condición de CPA sobre el medio efectivo  $\bar{x}$  y manteniendo fijo  $\chi$  (Fig. 6.5). La ecuación correspondiente al

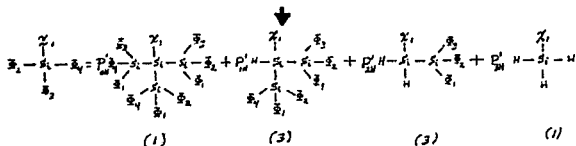


Fig. 6.5). - Representación pictórica de la Ecuación (6.6), los números debajo de cada diagrama representa el número de permutaciones de los cuatro átomos que rodean al central.

diagrama de la Figura (6.5) es

$$G_{00} = \sum_{i=0}^2 P_{i0} G_{SH_i}^x. \quad (6.6)$$

donde  $G_{SH_i}^x$  son las funciones de Green para las distintas configuraciones dentro de medio  $\Phi$  (Fig. 6.5), por ejemplo la configuración marcada con una flecha en la Fig. (6.5) tiene por función de Green  $G_{SH_i}^x$

$$G_{SH_i}^x = \sum_{l=1}^n \langle E1 - a_S - \chi - V_{SH}^l (E1 - a_H)^{-1} V_{HS}^l - \sum_{\substack{l=1, l \\ l \neq i}}^n V_{SS}^l (E1 - a_S - \sum_{j=1}^n \Phi_j)^{-1} V_{SS}^l \rangle^{-1} \quad (6.7)$$

La solución de (Ec. 6.6)  $\Phi = \Phi(\chi)$  es una función del desorden en un enlace  $\chi$ . El par de Ecuaciones (6.5) y (6.6) forman un sistema de ecuaciones simultáneas autoconsistentes completo, el cual anida 2 CPA. Este es el método de CPA Anidado para Cúmulos (CNPA) (Avendaño *et al* 1991). La solución final se obtiene mediante una autoconsistencia anidada de dos pasos (en  $\Phi$  y en  $\chi$ ) hasta obtener la convergencia adecuada ( $\Phi = \chi$ ).

Una vez obtenida la convergencia, mediante las Ec. (6.35 y 6.36) obtenemos la densidad de estados local de la aleación. La función de Green local para el Si que aparece en (6.35) es  $G_{00}^S$ , y está dada por la Ec. (6.5) o la Ec. (6.6). Puesto que todo átomo de H se encuentra amarrado a un Si, la función de Green local para el H se encuentra definida por el diagrama de la Fig. (6.6) y su expresión explícita, como puede deducirse inmediatamente, es

$$G_{00}^H = \left\{ E1 - a_H - V_{HS}^1 (E1 - a_S - \sum_{j=2}^4 \Phi_j)^{-1} V_{SH}^1 \right\}^{-1} \quad (6.8)$$

aquí  $V_{HS}^1$  es la transpuesta de  $V_{SH}^1$  (definida en el Apéndice B).

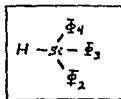


Fig. 6.6). - Representación pictórica de la Ecuación (6.8).

## RESULTADOS, DISCUSION Y COMPARACION CON EXPERIMENTOS

Presentamos ahora los resultados de nuestro modelo teórico para la densidad local de estados electrónicos de esta aleación (a-Si:H), y comparamos con resultados experimentales de fotoemisión (Fig. 6.1). El hamiltoniano de enlace fuerte a primeros vecinos no es suficiente para ajustar la banda de conducción del Si (Capitulos II y III), por lo cual no podemos hacer un estudio confiable de la brecha prohibida de esta aleación en base a este hamiltoniano. Los resultados que presentamos aquí se restringen a la banda de valencia.

Cálculos teóricos de absorción del Hidrógeno en superficies cristalinas (Pandey et al 1975), así como experimentos de espectroscopia infrarroja y Raman permiten asociar los picos A y B (Fig. 6.1b) a la presencia de cúmulos con tres Hidrógenos y los picos C y D (Fig. 6.1a) a cúmulos con un Hidrógeno (Von Roedern et al 1977). Sus resultados experimentales les permiten también concluir cualitativamente que el ancho de los picos A y B (Fig. 6.1b), así como su separación, dependen de la interacción Hidrógeno-Hidrógeno.

Como indicamos antes, Vergés (1984) y. Louis y Vergés (1986) en sus cálculos teóricos para la densidad de estados electrónicos del a-Si:H, identifican la estructura A, la cual no se mueve al aumentar la cantidad de Hidrógeno. Mientras la estructura B no se presenta en sus resultados. Sin embargo, los resultados de nuestro modelo (Figuras 6.7, 6.8, y 6.9), dan solución tanto al problema del origen de estas estructuras, como al de su corrimiento con la concentración de Hidrógeno. En las Figuras (6.7a, b, c y d) mostramos la densidad de estados electrónicos local para los cúmulos SS, SH1, SH2 y SH3 respectivamente, sumergidos en una red de Bothe de Silicio puro. En tanto, la Figura (6.8) muestra, en la dirección vertical, la evolución de estas densidades de estados al aumentar el Hidrógeno fuera del cúmulo (las graficas horizontales para  $X = 0$  son las mismas que en Fig. 6.7); en la dirección horizontal podemos interpretar las graficas de esta Figura 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\lambda$  para su fácil referencia (Fig. 6.7).

Se varía la concentración de Hidrógeno únicamente desde cero hasta 86%, ya que esta última es el límite de percolación de la red de Bethe para la aleación a-Si:H. Esto es, a partir de esta concentración de Hidrógeno la red de Bethe se corta y no es infinita. Esto se debe a que, en cada punto de la red de Bethe donde hay un Hidrógeno ésta se termina; por lo tanto, para que en una red de Bethe tetraédrica un electrón situado en un punto de la red se propague al infinito se requiere que de los tres canales posibles de propagación (se ha exceptuado el canal de llegada) al menos uno no se encuentre bloqueado por Hidrógenos, por lo cual la concentración crítica de átomos de Hidrógeno debe ser  $2/3 = .66$ .

En las Figuras (6.9a y 6.9b) hemos calculado la densidad local de estados de la aleación en un átomo de Silicio y en un átomo de Hidrógeno respectivamente. La Figura (6.9c) es la densidad local total.

Pasemos ahora al análisis de los resultados. La estructura  $\lambda$  se encuentra presente en todos los cúmulos que contienen Hidrógeno, como lo podemos notar en las Figuras (6.7) y (6.8). Con el aumento de Hidrógeno dentro del cúmulo esta estructura se recorre a energías menores. Mientras que para una configuración dada (número de Hidrógenos fijo dentro del cúmulo), notamos un ensanchamiento de esta estructura al aumentar el Hidrógeno fuera del cúmulo (de abajo a arriba de la Fig. 6.8), mismo que es menor cuanto más Hidrógeno haya dentro del cúmulo (de izquierda a derecha en la Fig. 6.8). En el cúmulo sin Hidrógeno (columna izquierda de la Fig. 6.8) notamos también como los estados del fondo de la banda de valencia sufren también este desdoblamiento, llamado ensanchamiento del pico  $\lambda$  en los cúmulos con Hidrógeno. El pico  $\lambda$  se desdobra en estados que se recorren a energías bajas (estados  $\mu$ ) y estados que se desplazan a energías altas (estados  $\nu$ ). Este ensanchamiento o desdoblamiento se parecen a los estados propios de las moléculas  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  y  $\text{Si}_2\text{H}_6$  en los cúmulos SS, SH1, SH2 y SH3, respectivamente (Figuras 6.10a, b, c, d). Estos fueron calculados con el mismo Hamiltoniano cortando la

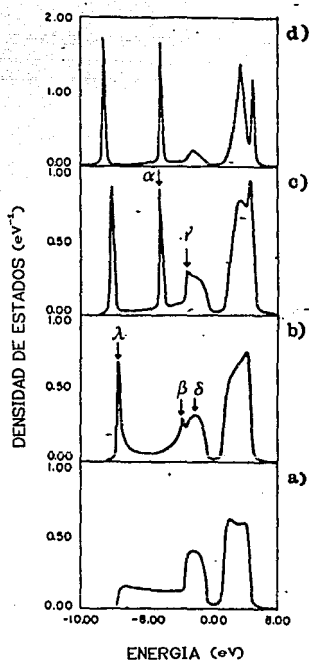


Fig. 6.7).- Densidad de estados en un cúmulo sumergido en la red de Bethe de Si puro: a) Cúmulo sin Hidrógeno, b) con un Hidrógeno c) con dos Hidrógenos y d) con tres Hidrógenos.



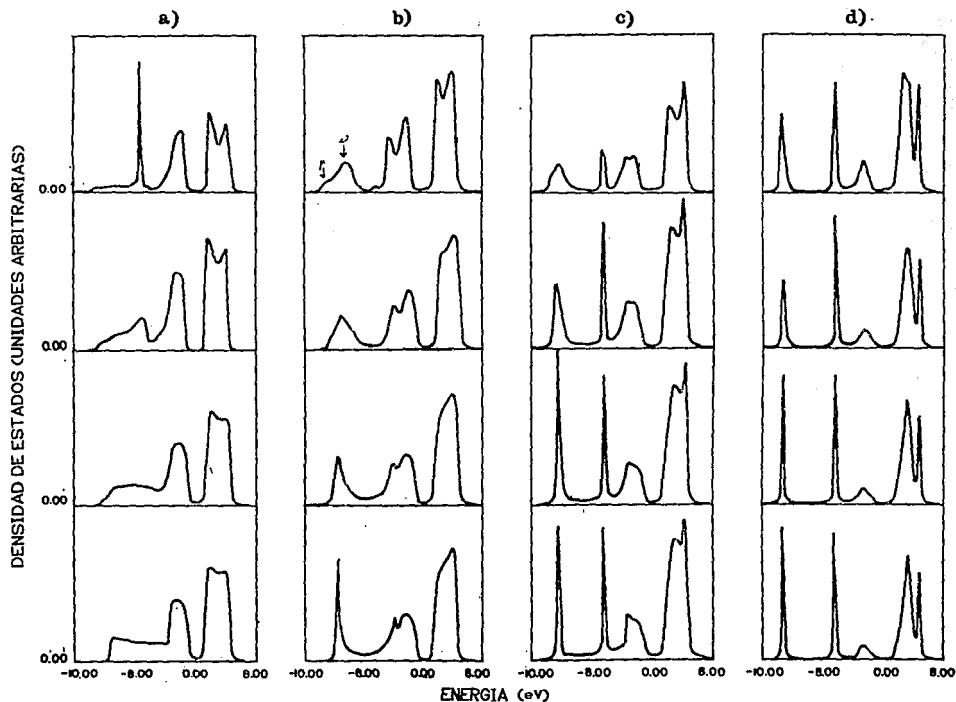


Fig. 8.8).- Evolución de la densidad de estados de los cúmulos de la aleación amorfa de Silicio e Hidrógeno al aumentar la concentración de Hidrógeno: a) Cúmulo sin Hidrógeno, b) con un Hidrógeno, c) con dos Hidrógenos y d) con tres Hidrógenos.

red de Bethe. Podemos concluir que el pico  $\lambda$  proviene de la interacción enlazante Si-H.

La estructura  $\alpha$  surge únicamente en cúmulos con dos o más Hidrógenos como lo podemos observar en las Figuras (6.7), (6.8) y en la correspondiente a la molécula de silano SiH<sub>4</sub> (Fig. 6.10e) lo cual indica que es originada por la interacción Hidrógeno-Hidrógeno mediada por Silicio. Además es una estructura fuertemente localizada, pues, su posición en la escala energética (-8.2 eV) no varía como la del pico  $\lambda$  al incorporarse más Hidrógeno dentro del cúmulo. Llamamos a ésta la resonancia del Hidrógeno.

En la secuencia de gráficas de la Figura (6.9b) observamos la formación de la resonancia  $\alpha$ . En la gráfica inferior de la Fig. (6.9b), correspondiente a una concentración de cero Hidrógeno observamos solamente la estructura  $\beta$ , conforme la concentración de Hidrógeno aumenta, comienza a formarse la estructura  $\alpha$  de manera independiente a la estructura  $\beta$ , como lo podemos observar claramente a partir de la cuarta gráfica del panel que corresponde a una concentración de Hidrógeno del 25%. Podemos interpretar aquí que la estructura  $\alpha$  es debida a la interacción del átomo de Hidrógeno con el medio efectivo mediada por un átomo de Silicio; esta estructura se recorre en el eje de la energía tendiendo a -6.2eV a medida que el medio efectivo contiene mayor cantidad de Hidrógeno, es decir, conforme el medio efectivo se asemeja más al Hidrógeno.

De nuestros resultados podemos observar que las estructuras  $\beta$  y  $\gamma$  son propias de los cúmulos con uno y dos Hidrógenos respectivamente al estudiar cuidadosamente la evolución de las densidades de estados de estos cúmulos con el aumento de Hidrógeno fuera de ellos (Figuras 6.7 y 6.8): El pico  $\beta$  se recorre a energías bajas mientras el  $\gamma$  a energías altas.

La estructura  $\delta$  se presenta en todos los cúmulos que contienen al menos una interacción Si-Si a primeros vecinos (Figuras 6.7, 6.8 y las 6.10a, b, c y d); mientras que, cuando esta interacción desaparece como es el caso de la molécula de silano SiH<sub>4</sub>, esta estructura también desaparece. Es así como la estructura  $\delta$  se identifica como debida a la interacción Si-Si. Y

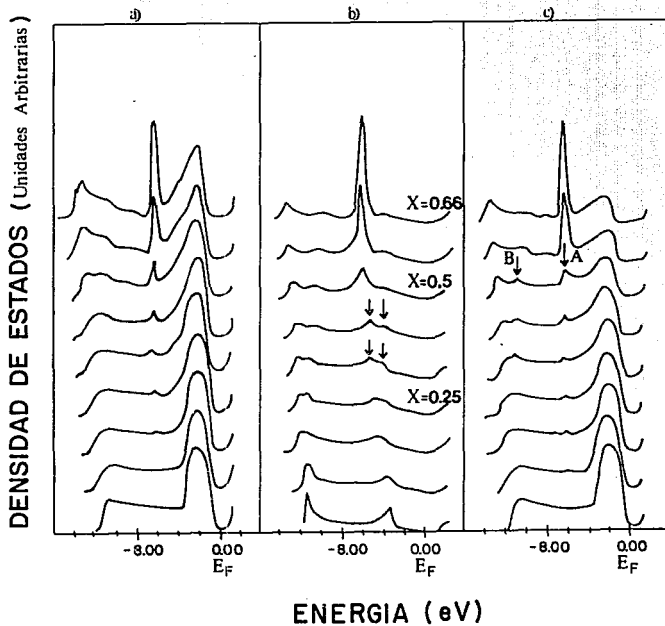


Fig. 8.9).- Evolución de la densidad de estados con la concentración de Hidrógeno: a) proyectada sobre un átomo de Si. b) sobre un átomo de H y c) densidad de estados local de la aleación Silicio amorfo hidrogenado.

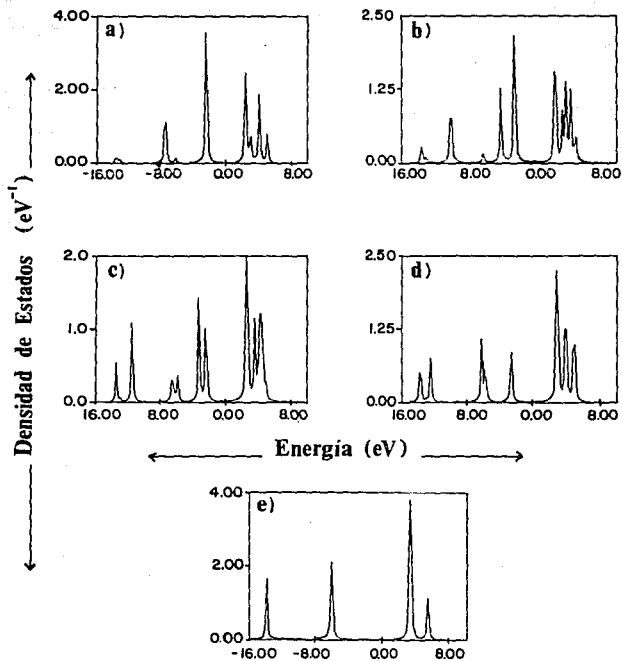


FIG. 6.10). DENSIDAD DE ESTADOS LOCAL EN LA MOLECULA : a)  $\text{Si}_3\text{H}_{12}$ , b)  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$   
 c)  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , d)  $\text{Si}_3\text{H}_6$  y e)  $\text{SiH}_4$  (SILANO).

es el origen del borde de banda de estados p del a-Si.

A la luz de estos resultados podemos interpretar los datos experimentales de Von Roedern *et al* (1977) adecuadamente:

El desplazamiento del pico A con el aumento de Hidrógeno en la aleación (Fig. 6.1b) está determinado por cúmulos con un Hidrógeno (pico  $\beta$ ), la posición central de éste por cúmulos con dos y tres Hidrógenos (pico  $\omega$ ) y los responsables del ensanchamiento del pico A hacia energías altas son los cúmulos con dos Hidrógenos (pico  $\gamma$ ).

La discusión efectuada en torno al pico  $\lambda$  nos permite entender el pico experimental B. Este surge debido a la interacción local Si-H presente en los cúmulos con un Hidrógeno, mientras su corrimiento hacia energías bajas 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 (6.1a) 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  $\beta$  de los cúmulos con un Hidrógeno y a los  $\mu$  de los cúmulos sin Hidrógeno respectivamente. Estos resultados están en perfecto acuerdo con los resultados experimentales de espectroscopia 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 que en muestras depositadas por encima de esta temperatura solamente detectan modos vibracionales propios de cúmulos con un Hidrógeno.

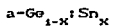
En nuestro cálculo de la densidad local de estados total (Fig. 6.9c) observamos el ligero corrimiento del pico A hacia energías bajas deteniéndose en -6.2eV igual que en el experimento. Sin embargo el pico B se desplaza en sentido contrario al experimento, esto se debe a que las probabilidades empleadas para pesar los cúmulos favorecen ampliamente a los cúmulos sin Hidrógeno y con un Hidrógeno (Apéndice B). 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.

En suma, hemos podido interpretar totalmente el comportamiento experimental de la banda de valencia del a-Si:H como función de la composición. Esto nos proporciona confianza en la teoría de CPA Anidado que hemos propuesto en éste y en el Capítulo anterior, como un esquema teórico para el estudio de los electrones en aleaciones amorfas. En el Capítulo siguiente abordamos el estudio de la aleación a-Ge:Sn en este marco teórico, esta aleación nos permitirá extender la teoría al caso de aleaciones amorfas en las cuales ninguno de los componentes químicos terminan la red (en la aleación tratada en este Capítulo el Hidrógeno es un terminador de la red).

## CAPITULO VII :

### APLICACION DEL CPA ANIDADO A LA ALEACION



Como fue señalado en la introducción, el Sn añadido a los semiconductores del grupo IV reduce la brecha de energía. Sin embargo, el uso del Sn con objeto de obtener semiconductores de brecha variable se ha visto inhibido por las dificultades de incorporarlo en la matriz cristalina de Si o Ge (Temkin R.J *et al* 1972, Williamson y Deb 1983, Chambouleyron y Marques 1989). En matrices amorfas de Si o Ge es posible añadir más Sn que en los respectivos cristales (Temkin R.J. *et al* 1972), abriéndose entonces la posibilidad de controlar las propiedades optoelectrónicas de estas aleaciones variando su composición, y por consiguiente ampliando las aplicaciones tecnológicas de los semiconductores amorfos.

Prácticamente todo el trabajo desarrollado ha sido en el sistema Sn en Si, en el cual se ha encontrado que las propiedades electrónicas se degradan rápidamente conforme la concentración de Sn aumenta en la aleación (Kuwano Y. *et al* 1982). El Sn en Ge es un campo prácticamente virgen, tanto experimentalmente como teórico (Barrio *et al* 1990, Tagüeña *et al* 1991). Esta aleación fue preparada por vez primera por Temkin *et al* (1972), estos autores lograron preparar, mediante espurreo a bajas temperaturas (-10 °C), películas amorfas conteniendo una alta concentración de Sn (50%). Bajo estas condiciones de preparación, mediciones de la función de distribución radial, indican que estas películas son excesivamente defectuosas y existe un entorno tetraédral aleatorio (Temkin *et al* 1972).

Recientes estudios con espectroscopía Mössbauer en muestras de a-Ge:Sn preparadas a altas temperaturas (180 °C) indican que no hay defectos estructurales en una densidad mayor a  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> en los sitios de Sn. La señal Mössbauer obtenida corresponde a un corrimiento isomérico perteneciente a Sn coordinado tetraédricamente con átomos de Ge (Chambouleyron y Marques 1989, Nanver *et al* 1982).

En muestras hidrogenadas de Ge-Sn amorfo (a-Ge:Sn:H) preparadas a altas temperaturas, el espectro Mössbauer no es muy diferente del encontrado en muestras no hidrogenadas, ni tampoco es muy diferente del correspondiente a Sn en sitios



substitucionales de Ge cristalino. El efecto del Hidrógeno en la respuesta Mössbauer es disminuir el ancho de la resonancia Mössbauer con corrimiento isomérico que corresponde a átomos de Sn en coordinación tetraédrica (Chambouleyron *et al* 1989). Esto es un indicativo de que el entorno químico de los átomos de Sn es el mismo en los tres casos. Por lo tanto podemos decir, que en los sitios de Sn de las muestras amorfas de Ge-Sn y Ge-Sn:H no hay defectos con respecto al entorno tetraédrico en una densidad  $\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Estudios de infrarrojo han detectado modos vibracionales correspondientes a Ge-H y Ge-H<sub>2</sub>, en cambio ninguna traza de enlaces Sn-H o de alguna otra acumulación de H en torno al Sn se han encontrado en ninguna de las muestras (Chambouleyron y Marques 1989). Razonando de manera estricta estos resultados nos indican que de haber enlaces Sn-H, la densidad de éstos estará por debajo de la densidad límite de sensibilidad de la técnica experimental (que es del  $1\% - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Sin embargo Mössbauer nos señala que variaciones al entorno tetraédrico en los sitios de Sn deben estar por debajo de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , de lo cual concluimos que de existir enlaces Sn-H, deberá de ser en una cantidad menor en 4 ordenes de magnitud que la cantidad de enlaces Ge-H. Lo cual nos resulta incomprensible tomando en cuenta que las energías de estos enlaces son muy similares, 2.7 eV para el enlace Ge-H y 3 eV para el Sn-H (Rochow *et al* 1975). Además, manteniendo fijo el contenido de H y variando las concentraciones de Ge y Sn la señal infrarroja correspondiente a Ge-H y Ge-H<sub>2</sub> no cambia.

Para entender estos resultados experimentales suponemos que en el Sn no hay ligaduras sueltas. Ya que de haberlas, no encontramos ninguna razón física para que el H prefiera formar enlaces Ge-H en una cantidad al menos 4 ordenes de magnitud mayor al número de enlaces Sn-H, y si este es el caso no entendemos porque la señal infrarroja no se modifica al variar el contenido de Ge y Sn manteniendo fija la de H.

En las muestras no hidrogenadas, mediciones de absorción óptica, muestran que la brecha semiconductor del Ge es continuamente reducida, llegando a cerrarse al valor (extrapolado) de 66% de Sn. Una aparente variación lineal de la brecha con la

concentración de Sn fue medida (Chambouleyron y Marques 1989).

Las mediciones de conductividad en obscuro señalan un transporte activado a temperaturas altas, ligeramente mayor que en el Ge amorfo puro para concentraciones de Sn bajas (aumentando de la conductividad con el Sn). Estas mediciones muestran también que a una temperatura dada el transporte electrónico comienza a mostrar un comportamiento de conducción a saltos. Esta temperatura crítica y el aumento de la contribución de la conducción a saltos al transporte eléctrico se incrementa conforme el contenido de Sn en la aleación aumenta, sugiriendo que el Sn introduce estados localizados en la brecha.

Con el propósito de entender estos hechos experimentales de una manera coherente, aplicamos ahora las ideas teóricas desarrolladas en los dos capítulos anteriores al estudio de los electrones en la aleación amorfa de Ge-Sn.

#### CPA ANIDADO DE CUMULOS EN RED DE BETHE PARA EL $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Es ampliamente conocido (Brodsky 1979) que la cantidad de enlaces sueltos en un sólido amorfo es altamente dependiente de las condiciones de preparación y por lo tanto muchas de sus propiedades, en particular las de transporte, también lo serán. La degradación de las propiedades de transporte observada experimentalmente en las muestras amorfas de Ge-Sn con el aumento del Sn es una severa limitante al desarrollo tecnológico de las celdas solares de multicapas en base a esta aleación. Nuestro objetivo al emprender el estudio teórico de esta aleación es entender si la causa de esta degradación tiene un carácter fundamental que no pueda ser salvada mejorando las condiciones de preparación.

Una posible causa de la degradación puede ser la existencia de enlaces sueltos. Pero debido a que la densidad de estos puede ser reducida mejorando las técnicas de crecimiento de las muestras (las cuales pueden incluir la incorporación de saturadores como el Hidrógeno), el modelo simple que presentamos aquí para esta aleación se caracterizará por la ausencia de tales enlaces. En cambio estarán presentes aspectos más fundamentales, como son la

amorficidad, la presencia de cúmulos, el desorden químico, y un orden de corto alcance.

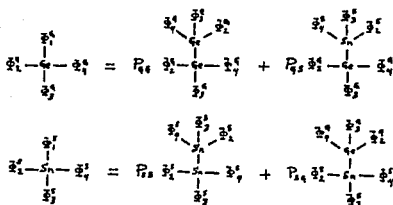
El modelo para esta aleación consiste de un Hamiltoniano de enlace fuerte a primeros vecinos, con una base de orbitales híbridos  $sp^3$  en cada átomo de cada especie química (Apéndice C), esto implica que en este modelo se considera que el Sn solamente se encuentra en sitios tetraédricos, como en el  $\alpha$ -Sn. El desorden topológico de la aleación (amorficidad) estará representado por una red de Bethe perfectamente tetraédrica, los cúmulos que considera el modelo son únicamente las configuraciones locales de cada átomo, esto es, solamente se consideran los cúmulos que consisten de un átomo central (que puede ser un átomo de Ge o de Sn) y sus cuatro primeros vecinos, el desorden químico y el orden de corto alcance estarán representados por probabilidades de sitio y probabilidades condicionadas respectivamente.

Las ecuaciones del CPA Anidado de pares para este modelo del  $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  están dadas (Capítulo V) por las ecuaciones

$$G_{oo}^o = P_{oo} G_{oo}^{oo} + P_{os} G_{oo}^{os} \quad (7.1a)$$

$$G_{oo}^s = P_{ss} G_{oo}^{ss} + P_{so} G_{oo}^{so} \quad (7.1b)$$

que corresponden al diagrama de la Figura (7.1)



7.1.- Representación pictórica de las Ecuaciones (7.1)

donde  $G_{oo}^{oo}$ ,  $G_{oo}^{os}$ ,  $G_{oo}^{so}$ ,  $G_{oo}^{ss}$ ,  $G_{oo}^{oo}$  están dadas (Capítulo V) por:

$$G_{oo}^I = [E I - a_I - \sum_{j \neq I} \xi_j^I]^{-1} \quad (7.2a)$$

$$G_{oo}^{II} = [E I - a_I - \sum_{j \neq I} \xi_j^I - V_{II}^I (E I - a_I - \sum_{j \neq I} \xi_j^I)^{-1} V_{II}^I]^{-1} \quad (7.2b)$$

$$G_{oo}^{IJ} = [E I - a_I - \sum_{j \neq I} \xi_j^I - V_{IJ}^I (E I - a_J - \sum_{j \neq I} \xi_j^J)^{-1} V_{JI}^I]^{-1} \quad (7.2c)$$

con  $I = \text{Ge, Sn}$  y  $J = \text{Ge, Sn}$ .

aquí  $V_{II}^I$ ,  $V_{IJ}^I$ ,  $V_{JI}^I$  ( $I, J = \text{Ge, Sn}$ ) son los correspondientes elementos de matriz del Hamiltoniano entre sitios vecinos y  $a_I$  entre un mismo sitio. Debido a que en cada sitio hay 4 híbridos  $sp^3$  estos elementos de matriz son a su vez matrices de  $4 \times 4$  (en el Apéndice C se muestran de manera explícita), y los  $\xi^I$  ( $I = \text{Ge, Sn}$ ) son los medios efectivos coherentes anidados (también matrices de  $4 \times 4$ ).  $P_{oo}$ ,  $P_{os}$ ,  $P_{ss}$  y  $P_{so}$  son las probabilidades condicionadas para esta aleación (Calculadas en el Apéndice C), que son aquellas tales que al escoger un par de átomos vecinos, sabiendo que uno de ellos es Ge(Sn), nos dan la probabilidad de que el otro sea de la misma clase Ge(Sn) o de distinta clase Sn(Ge). Mediante estas probabilidades podemos modelar en la aleación la tendencia al ordenamiento químico introduciendo un parámetro de orden a corto alcance  $\eta$ , de manera tal que si  $\eta = 1$  la probabilidad de enlaces Ge-Sn es nula, significando esto una total segregación, y si  $\eta = -1$  esta probabilidad es la unidad significando que no hay enlaces Ge-Ge ni Sn-Sn, encontrándose entonces la aleación ordenada en sentido estricto. El caso totalmente desordenado es obtenido para  $\eta = 0$ .

Las cuatro probabilidades condicionadas están dadas como función de  $\eta$  (Apéndice C) mediante:

$$P_{oo} = (1 - \eta) + \eta \quad (7.3a)$$

$$P_{os} = \eta(1 - \eta) \quad (7.3b)$$

$$P_{ss} = \eta + (1 - \eta)\eta \quad (7.3c)$$

$$P_{so} = (1 - \eta)(1 - \eta) \quad (7.3d)$$

Al igual que en el caso del a-Si:H, la extensión del formalismo para incorporar los cúmulos de S-átomos es inmediata, obteniéndose el par de ecuaciones generalizadas que substituyen

las Ecuaciones (7.1):

$$G_{00}^{\alpha} = \sum_I \sum_J \sum_K \sum_L P_{IJKL}^{\alpha} G_{IJKL}^{\alpha} \quad (7.4a)$$

$$G_{00}^{\beta} = \sum_I \sum_J \sum_K \sum_L P_{IJKL}^{\beta} G_{IJKL}^{\beta} \quad (7.4b)$$

que corresponden al diagrama de la Figura (7.2), aquí  $G_{IJKL}^{\alpha}$  son las funciones de Green correspondientes a los cúmulos que tienen como átomo central un átomo de clase  $\alpha$  ( $\alpha = \text{Ge}, \text{Sn}$ ), tal que en el enlace 1 hay un átomo de clase I, en el enlace 2 se encuentran un átomo J, en el enlace 3 hay un átomo K y en el enlace 4 un átomo L (véase Fig. 7.2). I, J, K y L todas ellas tienen dos posibilidades: ser un átomo de Ge o un átomo de Sn. Las expresiones explícitas para estas funciones de Green son análogas a la Ec. 6.4 (Capítulo VI). Las  $P_{IJKL}^{\alpha}$ 's son las probabilidades correspondientes a los distintos cúmulos descritos.

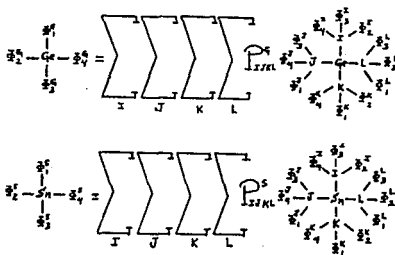


Fig. 7.2). - Representación pictórica de las Ecuaciones (7.4).

De manera análoga que en el Capítulo anterior, las Ecuaciones (7.4) para cúmulos definen una red de Bethe, que representa una aleación binaria (de Ge y Sn), pero también representa una aleación de configuraciones del cúmulo de S-átomos, esto es, representa una "aleación" de redes de Bethe, puesto que cada

configuración posible tiene su propio medio efectivo (red de Bethe) (Capítulo V y VI), y como en el caso anterior (Ec. 6.3 para el a-Si:H) hay problemas de convergencia en este par de ecuaciones. Para salvar estos problemas empleamos nuevamente el método que consiste en separar el desorden binario (representado por las interacciones Ge-Ge, Ge-Sn y Sn-Sn a lo largo de un enlace) del desorden en las redes de Bethe. Para ello definimos dos medios coherentes intermedios ( $\chi^G$  y  $\chi^S$ ), que se obtendrán autoconsistentemente mediante la condición de CPA Anidado, en un solo enlace cuando la red de Bethe se encuentra fijada por  $\Phi^G$  y  $\Phi^S$  en los otros enlaces de los átomos de Ge y Sn respectivamente (Fig. 7.3). El par de ecuaciones de CPA Anidado correspondiente al diagrama de la Figura (7.3) es análogo a (Ec. 7.1) pero con la diferencia que ahora el medio coherente  $\Phi^G(\Phi^S)$  se encuentra atado a todos los enlaces del átomo de Ge(Sn) excepto a uno, al que se ha atado el medio coherente  $\chi^G(\chi^S)$ , de manera que el sistema de ecuaciones es:

$$\begin{aligned}
 G_{00}^S &= (E1 - a_G - \chi^G - \sum_{j=2}^4 \Phi_j^G)^{-1} = \\
 &= P_{G0}(E1 - a_G - \sum_{j \neq 1} \Phi_j^G - V_{G0}^1(E1 - a_G - \sum_{i \neq 1} \chi_i^G)^{-1} V_{G0}^1)^{-1} \\
 &+ P_{GS}(E1 - a_G - \sum_{j \neq 1} \Phi_j^G - V_{GS}^1(E1 - a_S - \sum_{i \neq 1} \chi_i^S)^{-1} V_{GS}^1)^{-1} \quad (7.5a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G_{00}^G &= (E1 - a_S - \chi^S - \sum_{j=2}^4 \Phi_j^S)^{-1} = \\
 &= P_{S0}(E1 - a_S - \sum_{j \neq 1} \Phi_j^S - V_{S0}^1(E1 - a_S - \sum_{i \neq 1} \chi_i^S)^{-1} V_{S0}^1)^{-1} \\
 &+ P_{SG}(E1 - a_S - \sum_{j \neq 1} \Phi_j^S - V_{SG}^1(E1 - a_G - \sum_{i \neq 1} \chi_i^G)^{-1} V_{SG}^1)^{-1}. \quad (7.5b)
 \end{aligned}$$

Este sistema de ecuaciones nos proporciona una solución  $\chi^G = \chi^G(\Phi^G, \Phi^S)$  y  $\chi^S = \chi^S(\Phi^G, \Phi^S)$ , que depende de la red de Bethe fija  $\Phi^G$  y  $\Phi^S$  en los átomos de Ge y Sn respectivamente. Existe otro sistema de ecuaciones similar al de las Ecuaciones (7.4a y 7.4b) que toma en consideración solamente el desorden en las redes de Bethe, como es el caso de la Ecuación 6.6 para la aleación a-Si:H

$$\begin{array}{c}
 \chi_1^c \\
 | \\
 \Phi_2^c - \Phi_4^c \\
 | \\
 \Phi_3^c
 \end{array} = P_{14c} \begin{array}{c}
 \chi_4^c \\
 | \\
 \Phi_2^c - \Phi_4^c \\
 | \\
 \Phi_3^c
 \end{array} + P_{14s} \begin{array}{c}
 \chi_4^s \\
 | \\
 \Phi_2^s - \Phi_4^s \\
 | \\
 \Phi_3^s
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \chi_1^s \\
 | \\
 \Phi_2^s - \Phi_4^s \\
 | \\
 \Phi_3^s
 \end{array} = P_{13s} \begin{array}{c}
 \chi_4^s \\
 | \\
 \Phi_2^s - \Phi_4^s \\
 | \\
 \Phi_3^s
 \end{array} + P_{13c} \begin{array}{c}
 \chi_4^c \\
 | \\
 \Phi_2^c - \Phi_4^c \\
 | \\
 \Phi_3^c
 \end{array}$$

Fig. 7.3).- Representación pictórica de las Ecuaciones (7.5). Anidamiento de los medios efectivos coherentes  $\chi^s$  y  $\chi^c$  manteniendo fijos  $\Phi^s$  y  $\Phi^c$ .

(Capítulo VI). Este sistema de ecuaciones se obtiene imponiendo la condición de CPA Anidado sobre los medios efectivos  $\Phi^c$  y  $\Phi^s$ , manteniendo fijo el desorden binario  $\chi^c$  y  $\chi^s$  (Fig. 7.4)

$$\begin{array}{c}
 \chi_1^c \\
 | \\
 \Phi_2^c - \Phi_4^c \\
 | \\
 \Phi_3^c
 \end{array} = \begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \text{J} \\
 \text{K}
 \end{array} \begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \text{J} \\
 \text{K}
 \end{array} \begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \text{J} \\
 \text{K}
 \end{array} \begin{array}{c}
 \Phi_2^c \\
 | \\
 \Phi_3^c
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \chi_1^s \\
 | \\
 \Phi_2^s - \Phi_4^s \\
 | \\
 \Phi_3^s
 \end{array} = \begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \text{J} \\
 \text{K}
 \end{array} \begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \text{J} \\
 \text{K}
 \end{array} \begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \text{J} \\
 \text{K}
 \end{array} \begin{array}{c}
 \Phi_2^s \\
 | \\
 \Phi_3^s
 \end{array}$$

Fig. 7.4).- Representación pictórica de las Ecuaciones (7.6). Anidamiento de los medios efectivos coherentes  $\Phi^s$  y  $\Phi^c$  manteniendo fijos  $\chi^s$  y  $\chi^c$ .

Si siguiendo el procedimiento indicado en el Capítulo anterior obtenemos las ecuaciones correspondientes al diagrama de la Fig. (7.4):

$$G_{00}^0 = (E1 - a_0 - \chi_1^0 - \sum_{j=2}^4 \tilde{\Phi}_j^0)^{-1} = \sum_{i_1} \sum_j \sum_k P_{ijk}^0 G_{ijk}^0 \quad (7.6a)$$

$$G_{00}^s = (E1 - a_s - \chi_1^s - \sum_{j=2}^4 \tilde{\Phi}_j^s)^{-1} = \sum_{i_1} \sum_j \sum_k P_{ijk}^s G_{ijk}^s \quad (7.6b)$$

donde  $G_{ijk}^0$  ( $G_{ijk}^s$ ) son las funciones de Green para las distintas configuraciones locales consideradas en el medio efectivo  $\tilde{\Phi}^0$  ( $\tilde{\Phi}^s$ ) y las  $P_{ijk}^0$  ( $P_{ijk}^s$ ) son las probabilidades de ocurrencia de estas configuraciones. El significado de la notación es el mismo que en las Ecuaciones (7.4), con la salvedad que ahora en el enlace 1 se fija el medio efectivo  $\chi$  ( $\chi^s$  o  $\chi^0$ ). De esta manera,  $G_{sos}^0$  es la función de Green correspondiente al diagrama de la Fig. (7.5), el cual corresponde a una de las 24 posibilidades del diagrama de la Fig. (7.4), la expresión explícita para esta función de Green es:

$$G_{sos}^0 = \left\{ E1 - a_0 - \chi_1^0 - v_{00}^0 (E1 - a_0 - \sum_{i \neq 0} \tilde{\Phi}_i^0)^{-1} v_{00}^0 \right. \\ \left. \sum_{k \neq 1, 8} v_{0s}^k (E1 - a_s - \sum_{j \neq k} \tilde{\Phi}_j^s)^{-1} v_{s0}^k \right\}^{-1} \quad (7.7)$$

(La forma de obtenerla es enteramente igual a la manera en que se obtiene la Ec. 8.7 del Capítulo anterior). Las probabilidades  $P_{ijk}^0$  ( $P_{ijk}^s$ ) se encuentran dadas en términos de las probabilidades  $P_{00}^0$ ,  $P_{0s}^0$ ,  $P_{ss}^0$  y  $P_{s0}^0$  que aparecen en la Ecuaciones (7.3a, 7.3b, 7.3c, 3d), y por consiguiente en términos del parámetro de orden  $\eta$  (Apéndice C).

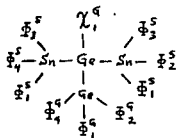


Fig. 7.5). - Diagrama que corresponde a la Ecuación (7.7).



El sistema de Ecuaciones (7.6a y 7.6b) nos proporciona una solución  $\Phi^0 = \Phi^0(\chi^0, \chi^S)$  y  $\Phi^S = \Phi^S(\chi^0, \chi^S)$  que es función del desorden binario  $\chi^0$  y  $\chi^S$ . Las cuatro Ecuaciones (7.5a, 7.5b, 7.6a y 7.6b) forman juntas un sistema completo de ecuaciones simultaneas autoconsistentes, en el se encuentran anidados cuatro CPA. Por lo tanto la solución es obtenida mediante un procedimiento de iteración anidada de 4 pasos, hasta obtener la convergencia adecuada ( $\Phi^0 = \chi^0$  y  $\Phi^S = \chi^S$ ). Podemos observar que cuando uno de los componentes químicos de la aleación sea un terminador de la red como el Hidrógeno o el Fluor, el sistema de cuatro Ecuaciones (7.5a, 7.5b, 7.6a y 7.6b) se reducirá al sistema de dos Ecuaciones (6.5 y 6.6 del Capitulo anterior).

Una vez que la convergencia ha sido alcanzada, la densidad de estados local en cada componente químico es calculado mediante las Ecuaciones (5.35) y la densidad de estados de la aleación (DOS) mediante la Ec. (5.36). La brecha de energía prohibida es calculada tomando la diferencia entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción de la DOS de la aleación. En la siguiente sección presentamos y discutimos los resultados teóricos del modelo y los comparamos con resultados experimentales.

#### RESULTADOS, DISCUSION Y COMPARACION CON EXPERIMENTOS

En la Fig. (7.6a) presentamos los resultados para la brecha de energía prohibida en función de la concentración de Sn calculados mediante el CPA Anidado para Cúmulos de S-átomos para el caso completamente desordenado (valor del parámetro de orden a corto alcance igual a cero,  $\eta=0$ ). La forma de calcular esta magnitud (brecha de energía) se encuentra explicada de manera explícita en el último parrafo de la sección anterior, las ecuaciones resueltas mediante el proceso iterativo anidado fueron las Ecuaciones (7.5a, 7.5b, 7.6a y 7.6b). En la Fig. (7.6b) (línea punteada) la brecha ha sido calculada mediante el CPA Anidado de pares (Capitulo V), las ecuaciones mucho más simples empleadas en este caso durante el proceso iterativo han sido las (7.1a y 7.1b), la línea continua es la misma que la gráfica de la Fig. (7.6a) y

se ha superpuesto aquí para comparación.

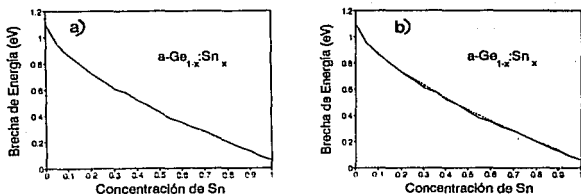


Fig. 7.6). - a) Dependencia de la brecha de energía de la aleación Ge-Sn amorfo en función de la concentración de Sn calculada mediante CPA ANIDADADO PARA CUHULOS DE 5-ATOMOS. B) Comparación de la brecha prohibida calculada con CPA ANIDADADO DE PARES (línea punteada) y CPA ANIDADADO PARA CUHULOS DE 5-ATOMOS (línea continua).

Podemos observar que los resultados de estos cálculos son esencialmente iguales, indicándonos de esta manera que la brecha de energía es insensible al desorden configuracional. En cambio es altamente sensible a la intensidad de las interacciones locales, por ejemplo, en la Fig. (7.7a) mostramos el comportamiento de la brecha cuando varía el valor de la interacción  $V_2$  (Fig. 7.7b) entre los híbridos  $sp^3$  que se apuntan del Ge. En estas gráficas (Fig. 7.7a) vemos que la brecha es muy sensible a las interacciones químicas locales. Idénticos resultados (Fig. 7.7a)

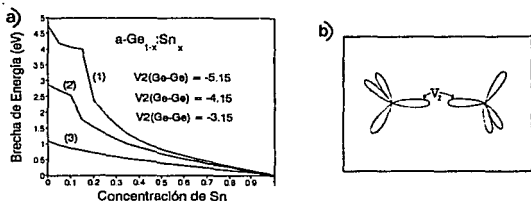


Fig. 7.7). - a) Dependencia de la brecha de energía de la aleación Ge-Sn amorfo en función de la concentración de Sn para 3 valores distintos de la interacción  $V_2$  entre átomos de Ge. b) Ilustración de la interacción  $V_2$ .

se obtienen empleando ya sea el CPA Anidado para cúmulos de 5-átomos (Ecuaciones 7.5 y 7.6), que el CPA Anidado de pares (Ecuaciones 7.1). Estos resultados están en acuerdo con los resultados de Weaire y Thorpe (1971) y Heine (1971) que señalan que en el espectro de un sólido amorfo tetraédrico cristalino o amorfo existe una ventana que depende principalmente de las interacciones locales, la única suposición que estos autores han hecho (al igual que nosotros) es que el sólido en cada sitio mantenga una coordinación tetraédrica perfecta.

Como podemos observar de las Figuras (7.6a) y (7.6b), el comportamiento de la brecha con la concentración de Sn presenta una curvatura. De acuerdo a un ajuste de mínimos cuadrados sobre los datos de esta curva, ésta se aleja de la linealidad en un 1.5%. En cambio, la brecha óptica extrapolada a partir de la región de absorción intrínseca en muestras de a-Ge:Sn depositadas a 180 °C sigue un comportamiento aparentemente lineal (ley de Vegard), cerrándose a razón de -12 meV/(% de Sn) (Chambouleyron y Marqués 1989), en las Figuras (7.8a) y (7.8b) se reproducen estos resultados experimentales.

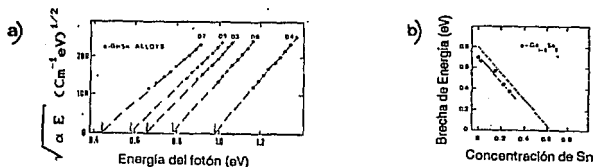


Fig. 7.8). - a) Absorción óptica en muestras amorfas de Ge-Sn,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica y E es la energía del fotón. b) Dependencia de la brecha óptica en las muestras amorfas de Ge-Sn como función de la composición. (Tomada de Chambouleyron y Marques 1989).

Si efectuamos un cálculo de VCA en red de Bethe (Aproximación de Cristal Virtual en red de Bethe, Apéndice D) para esta aleación

se obtiene el resultado predicho por la ley de Végard (Fig. 7.9), la cual señala que las propiedades de una aleación son simplemente una interpolación lineal entre las propiedades de los componentes de la aleación. Sin embargo, la realidad es que muchas aleaciones se desvían fuertemente de la ley de Végard (Dekker 1981).

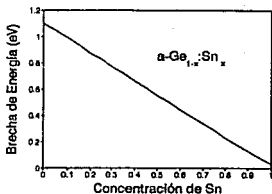


Fig. 7.9).- Dependencia de la brecha de energía de la aleación Ge-Sn amorfo en función de la concentración de Sn calculada mediante la Aproximación de Red de Bethe Virtual.

El hecho de que la aproximación de red de Bethe virtual (CVCA en red Bethe, VBLA) obtenga una ley de Vegard para la brecha de energía la podemos entender puesto que el Hamiltoniano de esta aproximación es una combinación lineal de los Hamiltonianos de los sistemas puros (Apéndice D). Por lo tanto las propiedades del Hamiltoniano de la red de Bethe virtual son un promedio lineal de las propiedades de los Hamiltonianos puros. En cambio, el Hamiltoniano de CPA Anidado (en general del CPA), es decir, el Hamiltoniano Coherente se relaciona con los Hamiltonianos de los sistemas puros de una manera altamente no lineal (Capítulo IV, Capítulo V, Capítulo VI).

Ahora bien, ¿Cuál de los dos cálculos, el de CPA Anidado o el de red de Bethe Virtual está más cerca de reproducir la realidad en esta aleación? ¿porqué sí en general el CPA es una aproximación mucho mejor que la aproximación Virtual (CVCA), comprobada en una gran cantidad de situaciones (Elliott et al 1974), en este caso (brecha prohibida del a-Ge:Sn) la aproximación Virtual parece dar un mejor resultado que el CPA?. Al observar detenidamente los

datos experimentales (Chambouleyron y Marques 1989) vemos que el error experimental es de alrededor del 3%, y como el porcentaje que la curva del CPA Anidado se aleja de la linealidad es menor que el error experimental no puede entonces concluirse que tal teoría no reproduce la experiencia. En cambio, si nos permite pensar y sugerir (basados en nuestra confianza en el método) que si se minimiza el error experimental se encontrará la curvatura predicha por el CPA Anidado. No obstante, hay razones físicas y teóricas para creer que en estas aleaciones tetraédricas la aproximación Virtual es una buena aproximación para la magnitud estudiada (brecha prohibida):

-- Es un hecho conocido (Yonezawa y Cohen 1981) que los semiconductores tetraédricos retienen las características gruesas de la densidad de estados de sus contrapartes cristalinas, debido a que éstas dependen fundamentalmente del orden a corto alcance, que en estos semiconductores se mantiene al pasar del estado cristalino al estado amorfo, debido a la rigidez del enlace covalente. Por lo tanto podemos considerar que la simple interpolación lineal entre las brechas de los componentes en estado cristalino puede ser un punto de partida apropiado para cualquier especulación posterior sobre el comportamiento de la brecha prohibida de las aleaciones amorfas tetraédricas. Esta aseveración deberá tener más validez mientras menos diferentes sean las brechas entre los componentes cristalinos, por ejemplo en el caso de la aleación de Si-Ge. Aún en el caso que nos interesa a nosotros la interpolación lineal entre la brecha del Ge cristalino y la del  $\alpha$ -Sn (línea punteada en la Fig. 7.10) al compararla con la experimental reportada (adaptada en la Fig. 7.10, línea continua), la coincidencia es notable. Por lo tanto la Aproximación de Cristal Virtual (en una red cristalina, aleación con desorden celular), que es mejor aproximación que la interpolación directa anterior, deberá de ser una buena aproximación para esta magnitud (brecha prohibida). Esta última declaración es reforzada por un resultado que hemos encontrado y que mostramos en el Apéndice E y que es el siguiente: El comportamiento de la brecha prohibida exhibida por el Cristal Virtual (aleación con desorden celular únicamente) se conserva al

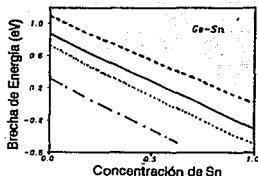


Fig. 7.10).- Dependencia de la brecha de energía de la aleación amorfa de Ge-Sn en: aproximación de Cristal Virtual (línea a puntos), aproximación de Red de Bethe Virtual (línea punteada). Dependencia experimental de la brecha óptica (línea formada con puntos y rayas). La línea continua es la interpolación directa entre las brechas del Ge cristalino y el  $\alpha$ -Sn. Para claridad de la Figura, la brecha óptica (línea a puntos y rayas) se encuentra desplazada hacia abajo una distancia de 0.44 eV con respecto a su posición dada en la Fig. (7.8b), y la interpolación lineal (línea continua) se ha desplazado hacia arriba una distancia de 0.142 eV con respecto a su posición dada por los parámetros de la Tabla C.12.

substituir el Cristal Virtual por la red de Bethe Virtual (aleación con desorden celular y topológico), siempre y cuando el comportamiento mencionado no provenga de singularidades de la zona de Brillouin, existentes en el Cristal Virtual pero no en la red de Bethe Virtual. Esta invariancia de la brecha se debe a la simetría (Carácter  $s$  o  $p$ ) de los estados del borde de la banda de conducción (Apéndice E).--

Ahora, esto no quiere decir que la aproximación de red de Bethe Virtual proporcione la explicación completa de la brecha óptica de la aleación  $\alpha$ -Ge:Sn, sino solamente como un punto de partida. Por lo tanto, regresando a la diferencia que predice el CPA Anidado para el comportamiento de la brecha con respecto al de la red de Bethe virtual, la pregunta obligatoria es ¿cuál es la razón física que toma en cuenta el CPA Anidado que obviamente no contiene el método de red de Bethe virtual?.

Con objeto de contestar esta pregunta en la Fig. (7.11) observamos la densidad de estados alrededor de la brecha prohibida para una concentración de Sn del 15% (Fig. 7.11a) y del 25% (Fig. 7.11b). la línea continua corresponde al cálculo de CPA Anidado y la línea punteada al cálculo de red de Bethe virtual. En estas

gráficas observamos que el CPA Anidado modifica los bordes con respecto al cálculo de la red de Bethe virtual. Esto está de acuerdo con las consideraciones teóricas de Velicky *et al* (1968) quienes, en el caso del CPA de sitio aplicado a una aleación

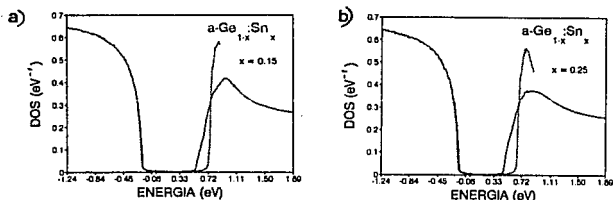


Fig. 7.11).- Densidad de estados alrededor de la brecha en la aleación Ge-Sn amorfo calculada mediante CPA ANIDADADO (línea continua) y Red de Bethe Virtual (línea punteada) para una concentración de Sn del (a) 15% y (b) 25%.

binaria descrita por un Hamiltoniano de una banda, han probado que esta teoría permite calcular hasta el momento de orden 8 de la densidad de estados, mientras que el VCA de sitio solamente hasta el momento de orden 3; Y mientras más alto es el orden de los momentos, su contribución a los bordes de banda es más importante (Cyrot-Lackmann 1970, Velicky *et al* 1968), lo cual nos dice que el CPA hace correcciones a los bordes que el VCA ignora.

Son precisamente estas correcciones a los bordes (principalmente al de la banda de conducción) los que hacen que la brecha del CPA Anidado se cierre más rápido, provocando así la curvatura respecto a la linealidad que predice la aproximación de red de Bethe virtual (VBLA).

En la Figura (7.12) hemos superpuesto a la Fig (7.11b) la densidad de estados local de una impureza de Sn embebida en una matriz de Ge amorfo (línea continua con puntos) identificando de esta manera que las correcciones o estados adicionales que introduce el CPA Anidado son estados que pertenecen al Sn principalmente. Sin embargo, estos estados no se encuentran

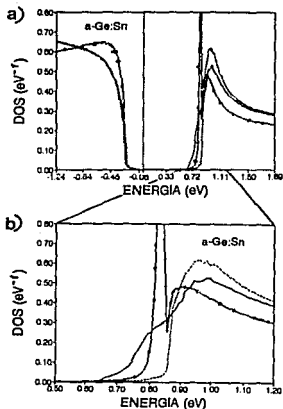


Fig. 7.12).- a) Densidad de estados alrededor de la brecha en la aleación Ge-Sn amorfo calculada mediante CPA ANIDADO (línea continua) para una concentración de Sn del 5%. Densidad de estados del Ge amorfo puro (línea punteada). La línea continua con puntos es la densidad de estados en una impureza de Sn sumergida en una matriz de Ge amorfo. b) es una ampliación de la vecindad alrededor del borde de la banda de conducción.

separados de la banda y por consiguiente no forman bandas de impureza aisladas en la brecha prohibida, como es el caso si cambiamos el Sn por el Carbón. Es decir, si formamos la aleación a-Ge:C, el CPA Anidado detecta bandas de impureza (Fig. 7.13a y 7.13b, línea continua), en tanto que en la aproximación de red de Bethe Virtual no se forman estos estados de impureza (línea punteada). En la Fig. (7.13c) graficamos el comportamiento de la brecha para esta aleación (a-Ge:C) predicho por el CPA Anidado (línea continua) y por la red de Bethe Virtual (línea punteada), observándose en estos dos cálculos, una gran diferencia debida a la existencia de bandas de impurezas ("vistas" por el CPA Anidado y no detectadas por el VBLA). La aleación a-Ge:C solamente nos ha servido aquí para ilustrar el hecho de que el CPA Anidado es capaz de predecir bandas de impureza y la red de Bethe Virtual no.

Al efectuar la aproximación de red de Bethe virtual, el desorden se toma en cuenta solamente de manera estática, puesto que al construir la red de Bethe virtual (Apéndice D) definiendo



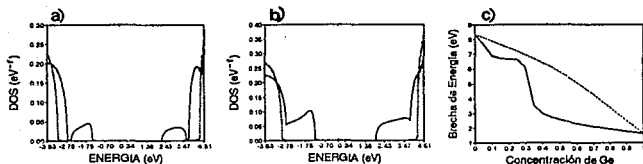


Fig. 7.13). - Densidad de estados alrededor de la brecha en la aleación C-Ge amorfo para una concentración de Ge del (a) 5% y (b) 15% calculada en la aproximación CPA ANIDADADO (línea continua) y aproximación de red de Bethe virtual (línea punteada). (c) Dependencia de la brecha de energía de la aleación C-Ge amorfo en función de la concentración de Ge calculada mediante: CPA ANIDADADO (línea continua), y red de Bethe virtual (línea punteada).

una energía de sitio promedio e interacciones promedio que dependen de la concentración, los electrones observan una red de Bethe homogénea para toda energía una vez fijada la concentración, es decir, para cada concentración fija en cualesquiera de los puntos de la red estas interacciones son las mismas independientemente de la energía de los electrones. En cambio en el CPA Anidado, el potencial coherente (que incluye tanto las autoenergías efectivas como las interacciones efectivas entre sitios distintos), dependen tanto de la concentración, del orden de corto alcance como de la energía (esto lo podemos ver observando detenidamente las ecuaciones del CPA Anidado en los Capítulos V, VI y VII). Es decir, los electrones con energía distintas "ven" una red de Bethe distinta aunque la concentración se mantenga fija o bien si el electrón cambia su energía "ve" otra red de Bethe. El CPA Anidado calcula una autoenergía efectiva e interacciones efectivas (entre sitios distintos) para cada concentración y cada energía, ajustadas de manera tal que la dispersión asociada a fluctuaciones en estas interacciones efectivas, promedian a cero en todo el sólido efectivo. Los estados que observamos en CPA Anidado y que no son detectados en VBLA los denominaremos estados de coherencia.

Veamos si las Figuras siguientes aclaran un poco más el punto

anterior, La Fig (7.14) nos muestra la evolución de la brecha prohibida del a-Ge:Sn como función de la composición para varios valores negativos del parámetro de orden  $\eta$  (tendencia hacia el

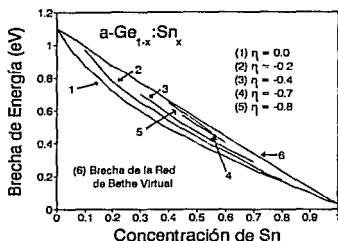


Fig. 7.14).- Dependencia de la brecha de energía de la aleación Ge-Sn amorfo en función de la concentración de Sn calculada mediante CPA ANIDADO para valores negativos del parámetro de orden a corto alcance  $\eta$ .

ordenamiento químico) (Apéndice C), es decir, conforme  $\eta$  tiende a  $-1$  los enlaces Ge-Sn son favorecidos y los enlaces Ge-Ge y Sn-Sn son desfavorecidos. El intervalo de concentraciones para el cual las probabilidades son no-negativas se va reduciendo conforme  $\eta$  se acerca a  $-1$  (Apéndice C), de manera que el caso límite  $\eta=-1$  solamente es válido para una concentración del 50% de cada especie de átomos. En la Figura (7.14) observamos que al tender a un ordenamiento químico, el comportamiento de la brecha de energía tiende al comportamiento de la brecha de la red de Bethe virtual. Esta tendencia es clara debido a que conforme la red de Bethe se ordena químicamente, podrá ser sustituida por una red de Bethe promedio, que es precisamente el caso de la red de Bethe virtual.

La figura (7.15) muestra la evolución de la brecha de energía conforme la aleación se segrega, es decir, cuando el parámetro de orden  $\eta$  tiende a  $+1$  (Apéndice C). En esta Figura observamos que conforme el material se segrega, el comportamiento de la brecha tiende a una percolación de brechas, es decir, a una competencia entre las brechas del Ge y del Sn y por supuesto que prevalecerá

la brecha del elemento mayoritario.

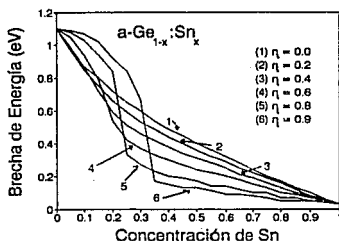


Fig. 7.15).- Dependencia de la brecha de energía de la aleación Ge-Sn amorfo en función de la concentración de Sn calculada mediante CPA ANIDADO para valores positivos del parámetro de orden a corto alcance  $\eta$ .

Hasta aquí hemos observado, de nuestros resultados teóricos, que en la aleación sustitucional a-Ge:Sn no hay estados localizados en la brecha.

En las Figuras (7.16a y 7.16b) mostramos algunos de los resultados experimentales de Chambouleyron y Marques (1989) para la conductividad en obscuro de muestras de a-Ge:Sn y a-Ge:Sn:H, los cuales indican que hay estados localizados en la brecha. Las causas para la localización de estos estados pueden ser de naturaleza variada.

En la Figura (7.16a) se grafica la conductividad en obscuro del a-Ge y a-Ge:H Vs el inverso de la temperatura en escala semilogarítmica. Los resultados presentados en esta gráfica confirman simplemente el efecto que produce la hidrogenación en las propiedades de transporte del a-Ge ampliamente reportado en la literatura (Connel y Pawlik 1976, Lewis 1976) y, explicado en términos de la saturación de enlaces sueltos y relajamiento de la red amorfa del Ge al incorporar H. Estos resultados serán usados como base de comparación al analizar el efecto en las propiedades de transporte al añadir Sn (Fig. 7.16b). En todo el intervalo de temperaturas medido, el a-Ge:H posee una conducción activada cuya

energía de activación esta dada por la pendiente de la curva # 2 de la Fig. (7.16a).

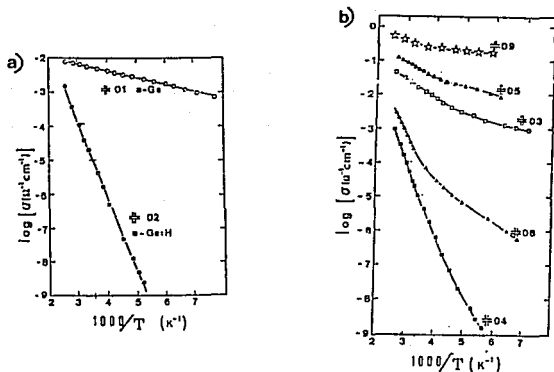


Fig. 7.16). - a) Conductividad en obscuro del Ge amorfo (curva #1) y del Ge amorfo hidrogenado (curva #2). b) Conductividad en obscuro en muestras amorfas de Ge-Sn (muestras #9, #5, #3) y Ge-Sn:H (Germanio-Estano hidrogenado amorfo) (muestras #4 y #6). (Tomadas de Chambouleyron y Marques 1989).

La Fig. (7.16b) muestra resultados experimentales para la conductividad en obscuro en muestras de Germanio-Estano amorfo hidrogenado (muestras: #4 con 9% de H y 1% de Sn, #6 con 5% de H y 10% de Sn) y muestras no hidrogenadas (#9 con 20% de Sn, #5 con 10% de Sn y #3 con 1% de Sn). El benéfico efecto sobre la conductividad al incorporar el hidrógeno a la red, como puede observarse de manera clara en estas gráficas, indica la presencia de enlaces sueltos (trampas electrónicas) que generan estados localizados dentro de la brecha. Al saturar el hidrógeno estos enlaces sueltos, y por lo tanto remover estados localizados de la brecha, la variación de la conductividad en un intervalo fijo de temperaturas aumenta en varios ordenes de magnitud. Estas observaciones son consistentes con los resultados de infrarrojo ya

comentados, los cuales detectan enlaces Ge-H. Las muestras no hidrogenadas (#3, #5 y #9 de la Fig. 7.18b) presentan un comportamiento de la conductividad típico de conducción electrónica a través de estados localizados o bien a través de bandas de impureza en la brecha, la adición de Sn en cualquier proporción incrementa la cantidad de defectos fuertemente.

Podemos observar que las muestras hidrogenadas (curvas #4 y #8 de la Fig. 7.18b) a temperaturas altas, presentan un transporte activado a través de estados extendidos  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ , cuya energía de activación disminuye conforme se incrementa la cantidad de Sn incorporado a la red. Por supuesto que esta energía de activación también depende de la concentración de H.

Al comparar la gráfica #2 de la Fig. 7.18a con la #4 de la Fig. 7.18b en la región de temperatura ambiente, observamos que la incorporación de un porcentaje pequeño de Sn a la red de a-Ge:H da como resultado una disminución pequeña de la conductividad a temperatura ambiente. Siendo esta disminución debida a un incremento de alrededor de 30meV en la energía de activación, lo cual indica que el nivel de Fermi sufre un corrimiento a energías menores, corrimiento que está asociado al Sn definitivamente.

Podemos observar que las muestras hidrogenadas presentan dos regiones de conducción, una de ellas ya comentada antes (temperaturas altas) donde el logaritmo de la conductividad Vs el inverso de la temperatura presenta un comportamiento lineal, y otro en el cual el comportamiento es no-lineal (curvas #4 y #8 de la Fig. 7.18b). El comportamiento global de la conductividad a lo largo de todo el intervalo de temperaturas medido puede ser entendido en base a los siguientes esquemas:

Esquema 1).- En este modelo, la curvatura que presentan las gráficas puede ser explicado como una gradual transición entre dos mecanismos de conducción, uno dominante a temperaturas altas (conducción activada a través de estados extendidos en las bandas) y otro que prevalece a bajas temperaturas (conducción a saltos entre estados localizados en las colas de las bandas o bien a través de bandas de impureza en la brecha). La energía de activación del primer mecanismo de conducción es mayor que la energía de activación para los saltos entre estados localizados,

también el factor preexponencial  $\sigma_0$  ( $\sigma = \sigma_0 \exp[E_a/kT]$ ) de la conducción en estados extendidos es mayor (2 o 3 ordenes de magnitud) que el asociado a la conducción por saltos  $\sigma'_0$ , el cual depende de la longitud de localización de los estados de defecto. Esquema 2). - Este esquema para explicar la curvatura de la gráfica semilogarítmica de la conductividad, está basado en las ideas sugeridas por datos experimentales en a-Si:H dopado, de que la distribución de los estados electrónicos que controlan la conductividad se encuentra en equilibrio térmico por arriba de una cierta temperatura crítica (Street et al 1987, Overhof 1987), y por lo tanto el nivel de Fermi tendrá un corrimiento dependiente de la temperatura. Este modelo supone únicamente un mecanismo de conducción, en el cual el factor preexponencial  $\sigma_0$  depende exponencialmente de la energía de activación (ley de Meyer-Neldel, Carlson y Wronsky 1979), la cual varía debido a un corrimiento estadístico con la temperatura del nivel de Fermi (Street et al 1987). Para entender mejor esto supongamos la siguiente relación de acuerdo a Rehm et al (1977) para el nivel de Fermi  $E_F(T) = E_F^* - T\gamma(T)$ , donde  $E_F^*$  es el valor extrapolado a  $T = 0$  en la relación anterior. Tendremos entonces para  $\sigma(T)$ :

$$\sigma(T) = \sigma_0^* \exp[(E_c - E_F(T))/kT] = \sigma_0 \exp[E_a/kT] ,$$

$$\text{con } E_a \equiv E_c - E_F^* \text{ y } \sigma_0 \equiv \sigma_0^* \exp(-\gamma(T)/kT)$$

De donde observamos que si  $\gamma(T)$  es una constante, entonces la conductividad puede ser descrita por una simple energía de activación. De no ser así, la gráfica semilogarítmica para la conductividad Vs  $T^{-1}$  presentara curvatura.

Hay un extenso trabajo experimental en a-Si:H dopado que indica que la temperatura crítica para que la densidad de estados localizados se encuentre en equilibrio térmico en estas muestras es alrededor de 110 °C (Street et al 1987). Sin embargo en a-Si:H no-dopado hay controversia si los estados sueltos se encuentran o no en equilibrio térmico. Smith y Wagner (1985) señalan que a temperaturas de depositación de 500 K, la densidad de estados sueltos en equilibrio térmico en muestras no-dopadas de a-Si:H deberá de estar alrededor de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , la cual solo la presentan las mejores muestras. En cambio Muller et al (1986) reportan que

tal densidad de equilibrio deberá ser de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la cual es significativamente menor que el valor observado, por lo tanto ellos concluyen que los estados sueltos no se encuentran en equilibrio, y atribuyen su presencia a esfuerzos locales en la red amorfa de Si, por lo cual la distribución de estados localizados corresponderá a una distribución congelada.

Las muestras de a-Ge:H que se están considerando en este trabajo presentan densidades de estados localizados por arriba de las mencionadas anteriormente para el equilibrio térmico (Chambouleyron y Marques 1989). La conductividad y la energía de activación están en perfecto acuerdo con el modelo para la distribución de estados en la brecha propuesto por Stutzmann *et al* (1983). Por lo tanto, consideramos que el esquema 1 es el adecuado para interpretar los resultados de las muestras consideradas en el presente trabajo.

De acuerdo a este esquema, observamos que la temperatura de transición de la región de conducción activada a la región de conducción a través de estados localizados aumenta conforme se incrementa el Sn en la red, lo cual nos indica que los estados que aparecen en la brecha son debidos al Sn. Otra evidencia de esto son los resultados que observan Chambouleyron y Marques (1989) en experimentos de fotoconductividad, en los cuales al añadir Sn (incluso en pequeñas cantidades) al a-Ge:H desaparece la fotoconductividad que presenta este último, esto señala que la densidad de estados localizados es bastante considerable.

En las muestras no hidrogenadas con alto contenido de Sn ( $\approx 20\%$ ), el mejor ajuste del espectro Mössbauer requiere un acoplamiento de dos resonancias, la principal posee un corrimiento isomérico correspondiente a átomos de Sn en coordinación tetraédrica, lo cual es una indicación de que la mayoría de los átomos de Sn se encuentran de manera substitucional en la red amorfa de Ge. La segunda resonancia posee un corrimiento isomérico no muy diferente al correspondiente al  $\beta$ -Sn ( $\delta_{\beta\text{-Sn}} = 2.56 \text{ mm/s}$ ), sin embargo la anchura es mucho menor que aquella debida al desdoblamiento cuadrupolar correspondiente al  $\beta$ -Sn ( $\Delta_{\beta\text{-Sn}} = 1.3 \text{ mm/s}$ ). En la Fig. (7.17) reproducimos algunos de los resultados Mössbauer de Chambouleyron *et al* (1989).

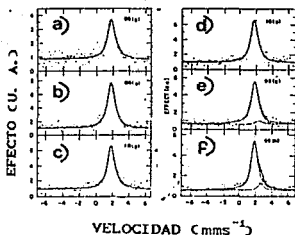


Fig. 7.17). - Espectro Mössbauer de muestras de  $\alpha$ -Ge:Sn y  $\alpha$ -Ge:Sn:H. a) 10% Sn, 0% de H, depositada sobre vidrio. b) 10% Sn, 5% H, depositada sobre vidrio. c) 20% Sn, 1/2 de H no determinado, depositada sobre vidrio. d) misma muestra que la (c). e) 20% de Sn, 0% de H, depositada sobre vidrio. f) 20% de Sn, 0% de H, depositada sobre cristal. La línea continua es el ajuste Lorentziano sobre los datos experimentales. (Tomadas de Chambouleyron et al 1989).

Estos resultados experimentales y los teóricos (Sn tetraédrico no produce estados localizados), nos llevan a la conclusión de que la segunda resonancia deberá corresponder a átomos de Sn poseyendo un entorno químico diferente al tetraédrico, aunque aproximadamente simétrico como en éste (configuración octaédrica simétrica, por ejemplo). Pudiéndose entonces entender el incremento en la energía de activación (mencionado anteriormente) como consecuencia de la presencia de estados de defectos en la parte baja de la brecha, ocasionados por átomos de Sn en una configuración de enlace que requiera más electrones. Bajando así la posición del nivel de Fermi. Esta especulación es consistente con los resultados de Walkins (1975), quien mediante resonancia de espín encuentra que el par vacancia-átomo de Sn en Si cristalino produce un nivel localizado en .35 eV arriba de la banda de valencia, el análisis del espectro de EPR lo lleva a la conclusión de que el átomo de Sn deberá recidir en el centro de una divacancia de Si.

En el sistema Ge-Sn, Tagüña et al (1991) han efectuado cálculos de energía elástica en un cúmulo (29 átomos) de Ge en la estructura de diamante, en el cual se han substituido dos átomos centrales contiguos (divacancia de Ge) por un átomo de Sn encontrándose que: (a) Cuando al Sn se le permite situarse en el centro de la divacancia en coordinación octaédrica (enlazado a los



6 átomos de Ge que rodean la divacancia). la configuración después del proceso de relajación de la red es una en la que el Sn permanece aún en el centro y los 6 átomos vecinos de Ge se relajan simétricamente hacia el Sn, la ganancia en la energía elástica es de un 55% con respecto a la posición inicial encontrando que esta posición relajada es mucho más estable que la creación de tres enlaces sueltos. Además el entorno relajado del átomo de Sn es muy parecido al encontrado en  $\beta$ -Sn. (b) Cuando el Sn es forzado a estar inicialmente en posición tetraédrica, la configuración final es una en la que el átomo de Sn se encuentra fuera del centro de la divacancia con una distorsión en los ángulos de 15%. Concluyendo ellos que en el cristal, la rigidez de la estructura del diamante podría permitir tan alta distorsión local pero en la red amorfa, mucho más relajada, se podría pensar que es muy difícil encontrar esta configuración (átomo de Sn en un entorno tetraédrico adyacente a una vacancia).

Se ha encontrado experimentalmente también que dependiendo de la temperatura y naturaleza del sustrato, segregación de Sn metálico puede ocurrir en la superficie de las muestras (Paul et al 1972, Chambouleyron y Marques 1989). En las muestras depositadas a 180 °C (objeto de nuestro estudio) el mecanismo de segregación comienza para concentraciones de Sn alrededor de 20%. La presencia del Hidrógeno también estimula la segregación.

Nuestros resultados teóricos de que el Sn en sitios sustitucionales en la aleación a-Ge:Sn no produce estados localizados en la brecha, y la observación experimental de que en las muestras preparadas a 180 °C los hay (conductividad en oscuro) y que además están asociados al Sn (fotoconductividad) y que no hay evidencia que se deban a enlaces sueltos en el Sn (discusión anterior entorno a los experimentos de infrarrojo y Mössbauer), apoyados también por los cálculos de relajamiento elástico de Taquëña et al (1991), nos llevan al siguiente esquema para la incorporación del Sn en la red amorfa de Ge: El Sn se introduce en la red principalmente de manera sustitucional (tetraédrica) produciendo una expansión local de la red dado que el Sn es un átomo más grande que el Ge (Taquëña et al 1989). Conforme el Sn aumenta en la red, el esfuerzo de compresión en la

red aumenta y comenzará por lo tanto a inducirse la formación de vacancias (Fig. 7.18). Cuando un átomo de Sn se encuentra con una vacancia cambia su coordinación tetraédrica a octaédrica simétrica enlazándose a seis átomos de Ge, produciendo entonces una contracción local de la red y por lo tanto una relajación del esfuerzo de compresión.

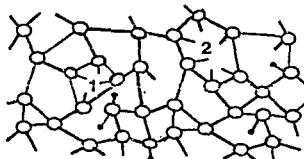


Fig. 7.18).- La región marcada con el número 1, que es una vecindad de cuatro átomos en la cual cada uno contribuye con una ligadura suelta, es lo que llamamos una vacancia (en un amorfo tetraédrico). Una divacancia es una región como la marcada con el número 2.

Este esquema es consistente con: (a) El hecho que la red amorfa de Ge tolera más átomos de Sn que la red cristalina de Ge. (b) Con el hecho experimental de que el Hidrógeno induce la segregación de Sn metálico, puesto que al saturar el H enlaces sueltos de Ge se inhibe la formación de Sn en coordinación octaédrica, y al no formarse estos sitios el esfuerzo de compresión en la red no se reduce. Eventualmente esta compresión, igual que en el cristal, termina por segregar Sn en la superficie para liberar el esfuerzo de compresión. (c) La ausencia de enlaces Sn-H en los espectros de transmisión infrarroja es consistente con la ausencia de una señal Mössbauer atribuible a enlaces sueltos en el Sn y esto es consistente con el esquema propuesto que contempla la coordinación octaédrica para el par vacancia-átomo de Sn como la más estable. (d) Por último, es consistente con la degradación de las propiedades de transporte debido a la creación de trampas electrónicas en la brecha.

En muestras con un contenido bajo de Sn, la espectroscopia Mössbauer indica que todos los átomos de Sn se encuentran en coordinación tetraédrica. Esta declaración es válida, por

supuesto, solamente dentro de los límites de sensibilidad experimental de la espectroscopia, de acuerdo a los datos de Chambouleyron et al (1989) este límite es  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , el cual está por arriba de la concentración de defectos necesaria para degradar las propiedades de transporte en un semiconductor. Por lo tanto el esquema propuesto de incorporación no es invalidado por las mediciones Mössbauer en las cuales no aparece la resonancia parecida a la del  $\beta$ -Sn (segunda resonancia).

Nuestro objetivo al emprender el estudio de la aleación a-Ge:Sn mediante la teoría CPA Anidadada propuesta en este trabajo fue fundamentalmente entender si la degradación de las propiedades de transporte puede ser controlada cambiando las condiciones de preparación o se debe a una causa más fundamental. Nuestros resultados hasta aquí parecen indicar que lo último es lo correcto, siendo el origen de la degradación la formación de Sn en coordinación octaédrica para estabilizar la red.

Esta conclusión es realmente importante puesto que limita fuertemente el desarrollo tecnológico de las celdas solares de brecha variable (en base a esta aleación), debido a que la causa de la degradación no puede ser eliminada depurando la técnica de fabricación. Es un mecanismo de la naturaleza para permitir la formación estable de la aleación a-Ge:Sn.

## CAPITULO VIII :

## SUMARIO

## SUMARIO

Al finalizar este trabajo podemos resumir las contribuciones originales de la siguiente manera:

1).- Se presentó un mapeo exacto de un Hamiltoniano tetraédrico de enlace fuerte a segundos vecinos en uno no-hermitiano de primeros vecinos con interacciones renormalizadas. Este mapeo se puede efectuar solamente cuando el Hamiltoniano original no contiene interacciones que dependan del ángulo diedral. Por lo cual el mapeo será de utilidad en aquellos casos en que se pretenda estudiar estados con simetría tipo s como el fondo de la banda de conducción del Ge y el Sn (Capítulo II).

2).- Se desarrolló una nueva teoría de potencial coherente que hemos llamado CPA Anidado ("Nested CPA", NCPA), que extiende el CPA (Capítulos V, VI y VII). Este nuevo esquema teórico permite estudiar el efecto de cúmulos de tamaño arbitrario en aleaciones modeladas mediante redes de Bethe, tratando de manera autoconsistente y sin problemas de convergencia simultáneamente el complemento del cúmulo (energía de sitio efectiva e interacciones efectivas entre sitios distintos) y la frontera cúmulo-medio efectivo, e incorpora también secuencias de segregación (segregación binaria, aleatoria, etc).

3).- Se aplicó la nueva teoría a la aleación  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$  encontrándose que el desorden configuracional es fundamental para comprender la estructura de la densidad de estados de esta aleación (Capítulo VI). El CPA anidado muestra que es suficiente considerar cúmulos sencillos que consisten de un átomo central de Silicio y sus cuatro primeros vecinos para explicar, en forma cualitativa, completamente los resultados experimentales de fotoemisión. La ausencia de anillos en estos cúmulos y en el medio efectivo (red de Bethe) nos permite eliminar la dispersión producida por ellos de la densidad de estados y concluir que las estructuras principales en la densidad de estados son debidas esencialmente a las interacciones Silicio-Hidrógeno local, Hidrógeno-Hidrógeno mediada por Silicio y a 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 anterior es 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 debido a la pequeñez de los cúmulos considerados, 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 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 (entorno de un sitio).

5).- Se aplicó la teoría CPA Anidado a la aleación  $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , y los resultados de la nueva teoría muestran que el desorden configuracional no es importante para la evolución de la brecha de energía con la composición en esta aleación. Sin embargo es altamente sensible a las fluctuaciones de las interacciones locales (Capítulo VII).

6).- Para una aleación binaria tetraédrica hemos encontrado que los bordes de bandas de la red de Bethe virtual heredan características de los bordes de banda del cristal virtual cuando éstas provienen de la simetría de los estados. Por tanto el comportamiento de la brecha con respecto a la composición en la red de Bethe virtual depende exclusivamente de la simetría de los estados de borde (Apéndice E).

7).- El modelo de red de Bethe virtual propuesto para la aleación  $a\text{-Ge:Sn}$  predice un comportamiento prácticamente lineal para el comportamiento de la brecha de energía en función de la composición análogo al que se observa para la brecha óptica en experimentos de absorción óptica (Capítulo VII).

8).- El CPA anidado hace correcciones a los bordes de banda, principalmente al de la banda de conducción, que hacen que la

brecha se cierre más rápido que lo que predice la aproximación virtual. Esto provoca una curvatura en la gráfica de la brecha como función de la composición (Capítulo VII). La confianza en el método propuesto nos lleva a predecir que si el error experimental es reducido, la curvatura predicha por el CPA Anidado deberá observarse.

9).- El CPA Anidado predice que el Sn sustitucional (Sn tetraédrico) no introduce estados localizados en la brecha prohibida del a-Ge:Sn. Este resultado teórico y los experimentos de transmisión infrarroja, espectroscopía Mössbauer, conductividad en oscuro y fotoemisión nos lleva a proponer que la causa de la degradación de las propiedades de transporte observada en experimentos de fotoconductividad se debe a átomos de Sn en configuración octaédrica (Capítulo VII).

Como extensión a este trabajo se encuentra en proceso un modelo de CPA Anidado para la aleación amorfa de Ge-Sn que contiene Sn tetraédrico y Sn octaédrico.

## APENDICES



APENDICE A

TRANSFORMACION DE ORBITALES S Y P EN HIBRIDOS  $sp^3$

La transformación de orbitales s y p en orbitales híbridos  $sp^3$  (Ec. 2.15 y 2.16) escrita explícitamente es

$$\begin{pmatrix} h_1^1 \\ h_2^1 \\ h_3^1 \\ h_4^1 \\ h_1^2 \\ h_2^2 \\ h_3^2 \\ h_4^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s^1 \\ s^2 \\ p_x^1 \\ p_y^1 \\ p_z^2 \\ p_x^2 \\ p_y^2 \\ p_z^2 \end{pmatrix} \quad (A.1)$$

Los híbridos  $sp^3$ , denotados en (A.1) por  $h_j^\alpha$ , se encuentran representados en la figura (A-1).

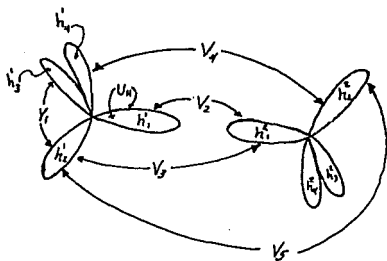


Fig. A-1). - Interacciones posibles entre dos conjuntos de híbridos  $sp^3$  ( $h_1^1, h_2^1, h_3^1, h_4^1$ ) y ( $h_1^2, h_2^2, h_3^2, h_4^2$ ).

La transformación dada por (Ec. A.1) permite relacionar las integrales de salto en híbridos  $sp^3$  (Fig. A-1) con las integrales de salto en orbitales s y p involucradas en la matriz dada por (Ec. 2.12) (Chadi y Cohen 1975)

$$U_H = \int h_1^{1*} \hat{H} h_1^1 dV = \frac{1}{4} [E_S + 3E_P] \quad (A.2a)$$

$$V_1 = \int h_2^{1*} \hat{H} h_1^1 dV = \frac{1}{4} [E_S - E_P] \quad (A.2b)$$

$$V_2 = \int h_1^{1*} \hat{H} h_1^2 dV = (1/4\sigma) [V_{ss} + 3V_{xx} - 6V_{xy} - 6V_{sp}] \quad (A.2c)$$

$$V_3 = \int h_2^{1*} \hat{H} h_1^2 dV = (1/4\sigma) [V_{ss} + V_{xx} + 2V_{xy} - 2V_{sp}] \quad (A.2d)$$

$$V_4 = \int h_4^{1*} \hat{H} h_2^2 dV = (1/4\sigma) [V_{ss} + V_{xx} - 2V_{xy} + 2V_{sp}] \quad (A.2e)$$

$$V_5 = \int h_2^{1*} \hat{H} h_2^2 dV = (1/4\sigma) [V_{ss} - 3V_{xx} + 2V_{xy} + 2V_{sp}] \quad (A.2f)$$

De las ecuaciones (A.2) y de las ecuaciones (2.14) se obtiene

$$U_H = \frac{1}{4} [E_S + 3E_P] \quad (A.3a)$$

$$V_1 = \frac{1}{4} [E_S - E_P] \quad (A.3b)$$

$$V_2 = \frac{1}{4} [V_{ss\sigma} + 2\sqrt{3} V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma}] \quad (A.3c)$$

$$V_3 = \frac{1}{4} [V_{ss\sigma} + (2\sqrt{3}/3)V_{sp\sigma} + V_{pp\sigma}] \quad (A.3d)$$

$$V_4 = \frac{1}{4} [V_{ss\sigma} - (2\sqrt{3}/3)V_{sp\sigma} - (1/3)V_{pp\sigma} + (4/3)V_{pp\pi}] \quad (A.3e)$$

$$V_5 = \frac{1}{4} [V_{ss\sigma} - (2\sqrt{3}/3)V_{sp\sigma} - (1/3)V_{pp\sigma} - (8/3)V_{pp\pi}] \quad (A.3f)$$

De las expresiones anteriores podemos observar que solamente  $V_4$  y  $V_5$  dependen de la interacción  $V_{pp\pi}$ , que es la que define los estados moleculares  $\pi$  degenerados (Fig. 2.2, estados tipo p atómicos). Las otras interacciones  $V_3$  y  $V_4$  dependen solo de interacciones simétricas  $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{sp\sigma}$  y  $V_{pp\sigma}$  (Fig. 2.2).

## APENDICE B

### HAMILTONIANO Y MODELO ESTOCÁSTICO PARA EL $a\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$

El Hamiltoniano que emplearemos para describir los estados electrónicos en la aleación  $a\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$  es un Hamiltoniano de enlace fuerte parametrizado a primeros vecinos. La base en la cual está descrito 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.

Las interacciones entre dos átomos de Silicio ( $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ , y  $V_5$ ) descritas en la Figura 2.6 (Capítulo II), o bien en la Figura A-1 (Apéndice A), son los elementos de matriz del Hamiltoniano entre los híbridos de los dos átomos de Silicio. En estas Figuras  $U_H$  es la energía propia del híbrido y  $V_1$  es la interacción entre híbridos  $sp^3$  distintos en el mismo átomo (autointeracción). Entre el conjunto de híbridos  $sp^3$  y el orbital  $s$  del Hidrógeno únicamente consideramos dos integrales de interacción (Papaconstantopoulos y Economou 1981):  $\gamma$  y  $\gamma'$  (Figura B-1).  $U_a^H$  es la energía propia del orbital  $s$  del Hidrógeno. Por lo tanto, este Hamiltoniano semiempírico contiene nueve parámetros de interacción distintos.

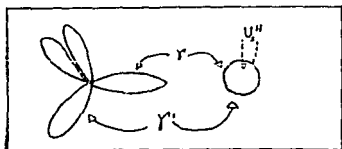


Tabla B.1  
(unidades eV)

$U_a^H$	= -3.38
$\gamma$	= -5.65
$\gamma'$	= -1.35

Fig. B.1).- Esquema de las interacciones consideradas de un átomo de Silicio con una base de híbridos  $sp^3$  y un átomo de Hidrógeno con un orbital  $s$ .

Ya que en cada sitio ocupado por átomos de Si hay cuatro orbitales, podemos representar la autoenergía de un sitio de Si

mediante la matriz  $a_s$  de 4x4

$$a_s = \begin{pmatrix} U_H & V_1 & V_1 & V_1 \\ V_1 & U_H & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_1 & U_H & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_1 & U_H \end{pmatrix} \quad (B.1)$$

Y la autoenergía de un sitio de Hidrógeno mediante la matriz

$$a_H = \begin{pmatrix} U_H^H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (B.2)$$

puesto que solamente hay un orbital en el átomo de Hidrógeno.

Una vez etiquetadas las direcciones tetraédricas de los enlaces (Fig. A-1), llamaremos  $V_{ss}^j$  a la matriz de interacción entre dos átomos de Silicio vecinos, el superíndice  $j$  indica que la interacción se lleva a cabo a través del enlace  $j$  ( $j=1,2,3,4$ ), es decir, cuando los enlaces que se apuntan mutuamente son los etiquetados con  $j$  (véase Figura A-1,  $j = 1$ ). La matriz  $V_{ss}^1$  es de la forma:

$$V_{ss}^1 = \begin{pmatrix} V_2 & V_3 & V_3 & V_3 \\ V_3 & V_5 & V_4 & V_4 \\ V_3 & V_4 & V_5 & V_4 \\ V_3 & V_4 & V_5 & V_5 \end{pmatrix} \quad (B.3)$$

Las demás matrices de interacción  $V_{ss}^j$  (para  $j=2,3,4$ ), se obtienen a partir de ésta por medio de las transformaciones tetraédricas (Heine 1960, Rajan y Yndurain 1976)

$$V_{ss}^j = U_j^\dagger V_{ss}^1 U_j \quad (B.4)$$

donde las  $U_j$  son las matrices de rotación tetraédricas, dadas por (Heine 1960, Martínez 1982):

$$U_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad U_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (B.5)$$

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

La matriz de la interacción Silicio-Hidrógeno a través del enlace  $i$  del Silicio (Fig. B-1) está dada por:

$$V_{SH}^i = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & 0 \\ \gamma' & 0 & 0 & 0 \\ \gamma'' & 0 & 0 & 0 \\ \gamma''' & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.6})$$

Y las demás nuevamente se obtienen mediante las rotaciones tetraédricas (Ec. B.4 y B.5).

Los valores de los parámetros de interacción Silicio-Silicio se han calculado ajustando la banda de valencia del Si cristalino (como se ha indicado en el Capítulo II). Los parámetros ajustados se muestran en la Tabla B.2, y la Figura B-2 muestra las bandas cristalinas del Si a lo largo de las líneas de alta simetría de la zona de Brillouin del diamante: L- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -X, X-U y K-L. Los valores correspondientes a los parámetros de la interacción Silicio-Hidrógeno los hemos tomado de Papaconstantopoulos y Economou (1981), se muestran en la tabla B.1.

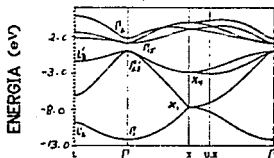


Tabla B.2  
(unidades eV)  
Si

$U_H$	= -0.885
$V_1$	= -1.435
$V_2$	= -3.5315
$V_3$	= -0.5413
$V_4$	= -0.2612
$V_5$	= 0.4588
Brecha	= 1.1

Fig. B.2). - Bandas a primeros vecinos para el Si ajustadas de manera que el fondo de la banda de conducción sea un estado p. Los parámetros de Enlace Fuerte se muestran en la Tabla (B.2).

MODELO ESTOCASTICO PARA EL a-Si:H.

En el modelo para esta aleación no estamos considerando la presencia de Hidrógeno molecular, ni de enlaces sueltos en el Silicio (Capítulo VI). Por lo tanto, si  $P_{SH}$  denota la probabilidad de que uno de los orbitales  $sp^3$  de un átomo de Silicio se encuentre saturado por un átomo de Hidrógeno (enlaces Silicio-Hidrógeno) y  $P_{SS}$  la probabilidad de que se sature por otro átomo de Silicio (enlace Silicio-Silicio), entonces las condiciones del modelo se satisfacen al imponer la condición de normalización a estas probabilidades

$$P_{SH} + P_{SS} = 1 \quad (B.7)$$

Estas probabilidades se han calculado en la aproximación de probabilidades iguales a priori, esto es, la probabilidad de que un átomo de Hidrógeno sature un orbital  $sp^3$  de un átomo de Silicio es la misma para cualquiera de los  $4N_S$  orbitales que existen en la aleación ( $N_S$  es el número de átomos de Si que hay en la aleación). Por lo tanto, si  $N_H$  es el número de átomos de Hidrógeno en la aleación y  $N = N_S + N_H$  el número total de átomos, la probabilidad de saturar un orbital  $sp^3$  de un átomo de Silicio con un átomo de Hidrógeno,  $P_{SH}$ , es

$$P_{SH} = \frac{N_H}{4N_S} = \frac{x}{4(1-x)} \quad (B.8)$$

$x$  es la concentración de átomos de Hidrógeno.

$P_{SS}$  puede ser obtenida inmediatamente de (Ec. B.7) y (Ec. B.8)

$$P_{SS} = \frac{4-5x}{4(1-x)} \quad (B.9)$$

En este modelo estadístico los enlaces de un átomo de Si son estadísticamente independientes uno de otro, por ejemplo, la probabilidad de que el enlace 3 sea saturado por un átomo de H es independiente de que el enlace 1 sea saturado por un átomo de Si. Por lo tanto, esta característica del modelo y la condición de probabilidades iguales a priori para saturar los enlaces del Silicio nos permite calcular las probabilidades de los cúmulos considerados en el Capítulo VI como el producto de las probabilidades  $P_{SH}$  y  $P_{SS}$ . Por ejemplo la probabilidad correspondiente al cúmulo que consta de 3 átomos de H y un átomo de Si rodeando al átomo central de Si es:

$$P_{SH}^3 P_{SS} \quad (B.10)$$

Las probabilidades para todos los cúmulos considerados en el Capitulo VI se calculan de la misma manera.

**APENDICE C**  
**HAMILTONIANO Y MODELO ESTOCÁSTICO**  
**PARA EL  $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$**

El Hamiltoniano que emplearemos para describir los estados electrónicos en la aleación  $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  es un Hamiltoniano de enlace fuerte parametrizado a primeros vecinos. La base en la cual está descrito consiste de cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  ortogonales, dirigidos a lo largo de las direcciones del tetraedro (estructura del diamante) en cada átomo de Ge y en cada átomo de Sn.

Por lo tanto, la autointeracción y la interacción entre dos átomos vecinos vienen dadas por matrices idénticas a (Ec. B.1), (Ec. B.3 y Ec. B.4) respectivamente.

Los valores de los parámetros del Hamiltoniano para la interacción Germanio-Germanio y Estaño-Estaño se han calculado ajustando los estados electrónicos alrededor de la brecha de energía para el Ge cristalino y el  $\alpha\text{-Sn}$ . La Tabla C.1 muestra los parámetros ajustados para obtener la brecha indirecta adecuada para el Ge cristalino y para el  $\alpha\text{-Sn}$  cristalino; las Figuras C-1a y C-1b muestran las bandas cristalinas del Ge y  $\alpha\text{-Sn}$  respectivamente a lo largo de las líneas L- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -X, X-U y K-L.

Tabla C.1  
(unidades eV)

Ge	Sn
$U_H = -1.12$	$U_H = 0.14$
$V_1 = -1.8$	$V_1 = -2.0$
$V_2 = -3.15$	$V_2 = -2.85$
$V_3 = -0.2$	$V_3 = -0.02$
$V_4 = -0.46$	$V_4 = -0.5$
$V_5 = 0.05$	$V_5 = -0.05$

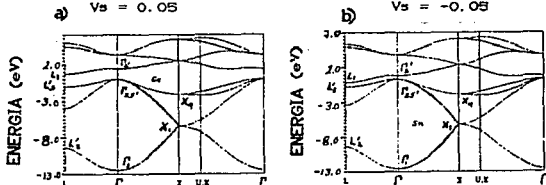


Fig. C.1).- Bandas ajustadas alrededor de la brecha con parámetros de interacción a primeros vecinos para el a) Ge y b)  $\alpha\text{-Sn}$ . Los parámetros se muestran en las Tablas (C.1a y C.1b) respectivamente.



Las matrices de interacción entre átomos distintos (interacción Ge-Sn), denotadas por  $V_{s0}^j$  y  $V_{0s}^j$  (los subíndices s y o significan Sn y Ge respectivamente, j significa que los híbridos que se apuntan son los etiquetados con j), se han calculado mediante interpolación lineal

$$V_{IK}^j(i,j) = \frac{1}{2} [V_{II}^j(i,j) + V_{KK}^j(i,j)] \quad (C.1)$$

con  $i=o,s$ ;  $k=o,s$  pero  $i \neq k$ .

No hemos podido hacer un ajuste mejor de estos parámetros, como en el caso de la interacción de elementos del mismo tipo, debido que, al no ser posible la formación estable de las aleaciones cristalinas de estos materiales, no hay resultados experimentales en este límite (cristalino) que ajustar.

De acuerdo a la Ec. (C.1)

$$V_{IK}^j(i,j) = V_{KI}^j(i,j) \quad (C.2)$$

Los elementos de la diagonal de las matrices de autointeracción del Ge y del Sn ( $U_H^G$  y  $U_H^S$  respectivamente), simplemente definen el cero de la energía (Chadi y Cohen 1975), el cual es arbitrario en principio para el material puro. Sin embargo, la posición relativa de las bandas en una aleación es muy importante. El tope de la banda de valencia del Sn se encuentra 0.38 eV por arriba del tope de la banda de valencia del Ge (Rochow et al 1971).

#### MODELO ESTOCÁSTICO PARA EL a-Ge:Sn

La probabilidad de encontrar un átomo de especie química I (I=Ge,Sn) en el sitio  $\alpha$  de la red de una aleación uniforme desordenada es en general

$$P_{\alpha}^I = N_I / N \quad (C.3)$$

donde  $N_I$  es el número de átomos de clase I y N es el número total de átomos en la aleación ( $N=N_S+N_G$ ). Si  $x$  denota la concentración de átomos de Sn, entonces

$$\begin{aligned} P_{\alpha}^S &= x \\ P_{\alpha}^G &= 1 - x \end{aligned} \quad (C.4)$$

En este modelo no se permitirá la presencia de enlaces sueltos, lo cual implica que al hablar de enlaces siempre estaremos involucrando un par de átomos localizados en sitios

primeros vecinos (ya que el hamiltoniano usado solamente incluye interacciones a estos vecinos). Las probabilidades de pares  $P_{\alpha\beta}^{IJ}$  (probabilidad de hallar simultaneamente un átomo de clase I en el sitio  $\alpha$  y un átomo de clase J en el sitio  $\beta$ ) nos permitirán introducir al modelo la ausencia de enlaces sueltos a través de la condición de normalización, esto es

$$\sum_I \sum_J P_{\alpha\beta}^{IJ} = P_{\alpha\beta}^{SS} + P_{\alpha\beta}^{SU} + P_{\alpha\beta}^{US} + P_{\alpha\beta}^{UU} \quad (C.5)$$

donde  $\beta$  es un sitio vecino de  $\alpha$ .

Cuando los enlaces son estadísticamente independientes, es decir, cuando un átomo J puede encontrarse en el sitio  $\beta$  independientemente de que en el sitio  $\alpha$  se encuentre un átomo I, la probabilidad de este par es simplemente el producto de las probabilidades de sitios

$$P_{\alpha\beta}^{IJ} = P_{\alpha}^I P_{\beta}^J \quad (C.6)$$

Sin embargo, en la aleación real éste no es el caso, ya que el enlace de un par de átomos dependerá tanto de la abundancia relativa de las especies químicas involucradas en la aleación como de la energía de formación de los enlaces, y en general también dependerá de la temperatura y de la forma de preparación de la muestra. La dependencia con estos eventos es sumamente complicada, por lo que en este modelo simularemos esta dependencia a través de un parámetro, que se denominará parámetro de corto alcance, puesto que estará introduciendo una correlación estocástica entre primeros vecinos.

En el caso límite en el que no exista correlación estadística se cumple

$$P_{\alpha\beta}^{SU} + P_{\alpha\beta}^{US} = P_{\alpha}^S P_{\beta}^U + P_{\alpha}^U P_{\beta}^S = 2x(1-x) \quad (C.7)$$

o bien

$$1 - \frac{P_{\alpha\beta}^{SU} + P_{\alpha\beta}^{US}}{2x(1-x)} = 0 \quad (C.8)$$

Para el caso general (en el que hay correlación estadística) esta ecuación (Ec. C.8) no se anula. Definiremos entonces la correlación estadística (parámetro  $\eta$ ) como

$$\eta = 1 - \frac{P_{\alpha\beta}^{SU} + P_{\alpha\beta}^{US}}{2x(1-x)} \quad (C.9)$$

de tal manera que cuando  $\eta = 0$  tengamos el caso estadísticamente

independiente (o totalmente desordenado).

Cuando  $P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = P_{\alpha\beta}^{G\alpha} = 0$  no existen enlaces de átomos de distinta especie y  $\eta$  tendrá el valor de 1. Por lo tanto  $\eta = 1$ , representa el caso segregado, esto es, cuando cada átomo se rodea de átomos de su misma especie química.

Cuando  $P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = 1$ , la ecuación (Ec. C.5) indica que

$$P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = P_{\alpha\beta}^{G\alpha} = P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = 0 \quad , \quad (C.10)$$

en este caso tenemos una situación que hemos llamado químicamente ordenado en sentido estricto, es decir, sabemos con certeza que tipo de átomo está en los sitios  $\alpha$  y  $\beta$  (átomo Sn y Ge respectivamente) y además que cada átomo se encuentra rodeado de átomos de especie química diferente. Debido a que los Sn y Ge tienen la misma coordinación, esta ordenación solamente puede darse en el caso cuando la concentración de átomos Sn es igual a la de átomos Ge, es decir, cuando  $x = 1/2$ . Esta condición y las ecuaciones (C.10) y (C.9) implican que  $\eta = -1$ .

Puesto que cada enlace involucra dos átomos (no hay enlaces sueltos), podemos escribir las concentraciones de átomos A y B respectivamente por

$$x = \frac{1}{2} [P_{\alpha\beta}^{S\alpha} + P_{\alpha\beta}^{S\alpha} + P_{\alpha\beta}^{G\alpha}] \quad , \quad (C.11a)$$

$$1-x = \frac{1}{2} [P_{\alpha\beta}^{G\alpha} + P_{\alpha\beta}^{G\alpha} + P_{\alpha\beta}^{S\alpha}] \quad . \quad (C.11b)$$

La probabilidad de encontrar un átomo de Sn(Ge) en el sitio  $\alpha$  la podemos expresar mediante las probabilidades de pares como

$$P_{\alpha}^S = P_{\alpha\beta}^{S\alpha} + P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = x \quad , \quad (C.12a)$$

$$P_{\alpha}^G = P_{\alpha\beta}^{G\alpha} + P_{\alpha\beta}^{G\alpha} = 1-x \quad (C.12b)$$

A partir de éstas y de la definición para  $\eta$  (Ec. C.9), es inmediato obtener las expresiones explícitas para las probabilidades de pares  $P_{\alpha\beta}^{i,j}$

$$P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = x^2 + x(1-x)\eta \quad , \quad (C.13a)$$

$$P_{\alpha\beta}^{S\alpha} = x(1-x)(1-\eta) \quad , \quad (C.13b)$$

$$P_{\alpha\beta}^{G\alpha} = x(1-x)(1-\eta) \quad , \quad (C.13c)$$

$$P_{\alpha\beta}^{G\alpha} = (1-x)^2 + x(1-x)\eta \quad . \quad (C.13d)$$

Podemos ahora calcular las probabilidades condicionadas,

aquellas probabilidades tales que, al escoger un par de átomos vecinos sabiendo que uno de ellos es Sn(Ge), nos dan la probabilidad de que el otro sea Sn(Ge) o Ge(Sn)

$$P_{ss} = P_{\alpha\beta}^{ss} / P_{\alpha}^s = x + (1-x)\eta \quad , \quad (C.14a)$$

$$P_{so} = P_{\alpha\beta}^{so} / P_{\alpha}^s = (1-x)(1-\eta) \quad , \quad (C.14b)$$

$$P_{os} = P_{\alpha\beta}^{os} / P_{\alpha}^s = x(1-\eta) \quad , \quad (C.14c)$$

$$P_{oo} = P_{\alpha\beta}^{oo} / P_{\alpha}^s = 1-x + x\eta \quad . \quad (C.14d)$$

Para calcular las probabilidades de los cúmulos considerados en el Capítulo VII se hará la aproximación de que los cuatro enlaces del cúmulo (al igual que en el caso del  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ ) son estadísticamente independientes. Por lo tanto, la probabilidad de que un átomo de Ge se encuentre rodeado de dos átomos de Sn y dos de Ge es simplemente el producto de las probabilidades condicionales correspondientes de los enlaces

$$P_{\alpha\alpha} P_{\alpha\alpha} P_{\alpha s} P_{\alpha s} = P_{\alpha\alpha}^2 P_{\alpha s}^2 \quad . \quad (C.15)$$

Las probabilidades para todos los cúmulos considerados en el Capítulo VII se calculan de la misma manera.

APENDICE D

CRISTAL VIRTUAL Y RED DE BETHE VIRTUAL

En la aproximación de cristal virtual (Elliott *et al* 1974) para una aleación cuyas componentes tienen la misma estructura se considera un cristal promedio con la misma estructura e interacciones promedio. Por lo tanto, en nuestro caso de aleaciones binarias tetraédricas construimos un cristal promedio (Cristal virtual) en estructura de diamante con interacciones efectivas que dependen de las probabilidades de sitio (Ec. C.4) y de las probabilidades condicionales (Ec. C.14), es decir, las integrales de salto en el Cristal Virtual (parámetros de enlace fuerte del hamiltoniano efectivo) se han calculado mediante

$$U_H = x U_H^A + (1-x) U_H^B \quad (D.1a)$$

$$V_1 = x V_1^A + (1-x) V_1^B \quad (D.1b)$$

$$V_2 = x (P_{AA} V_2^{AA} + P_{AB} V_2^{AB}) + (1-x) (P_{BA} V_2^{BA} + P_{BB} V_2^{BB}) \quad (D.1c)$$

$$V_3 = x (P_{AA} V_3^{AA} + P_{AB} V_3^{AB}) + (1-x) (P_{BA} V_3^{BA} + P_{BB} V_3^{BB}) \quad (D.1d)$$

$$V_4 = x (P_{AA} V_4^{AA} + P_{AB} V_4^{AB}) + (1-x) (P_{BA} V_4^{BA} + P_{BB} V_4^{BB}) \quad (D.1e)$$

$$V_5 = x (P_{AA} V_5^{AA} + P_{AB} V_5^{AB}) + (1-x) (P_{BA} V_5^{BA} + P_{BB} V_5^{BB}) \quad (D.1f)$$

donde  $V_k^{IJ}$  ( $I, J = A, B; k = 2, 3, 4, 5$ ) están dadas por (EC. C.1). Aquí hemos considerado una aleación binaria tetraédrica general (componentes arbitrarios A y B).

Las expresiones (2.17), (2.18) y (2.19) para las bandas en puntos de alta simetría de la zona de Brillouin siguen siendo válidas para este hamiltoniano promedio de enlace fuerte con sólo sustituir los parámetros efectivos. Obteniéndose de esta manera expresiones para las bandas en función de la composición.

$$E(\Gamma_1) = U_H + 3V_1 + V_2 + 6V_3 + 3V_4 + 3V_5 \quad (D.2a)$$

$$E(\Gamma_{2'}) = U_H + 3V_1 - V_2 - 6V_3 - 6V_4 - 3V_5 \quad (D.2b)$$

$$E(\Gamma_{25}) = U_H - V_1 + V_2 - 2V_3 - 2V_4 + 3V_5 \quad (D.2c)$$

$$E(\Gamma_{15}) = U_H - V_1 - V_2 + 2V_3 + 2V_4 - 3V_5 \quad (D.2d)$$

$$E(X_1) = U_H + V_1 \pm \sqrt{4V_1^2 + (V_2 + 2V_3 - 2V_4 - V_5)^2} \quad (D.2e)$$

$$E(X_4) = U_H - V_1 \mp (V_2 - 2V_3 + 2V_4 - V_5) \quad (D.2f)$$

$$E(L_3) = U_H - V_1 \mp (V_2 - 2V_3 + V_5) \quad (D.2g)$$

$$E(L_1) = U_H + V_1 - 2V_3 - 2V_5 \\ \pm \sqrt{[V_2 + 2V_3 - V_5 + V_1]^2 + 3[2V_4 + V_1]^2} \quad (D.2h)$$

$$E(L_2) = U_H + V_1 + 2V_3 + 2V_5 \\ \pm \sqrt{[V_2 + 2V_3 - V_5 - V_1]^2 + 3[2V_4 - V_1]^2} \quad (D.2i)$$

De la misma forma, la aproximación de red de Bethe Virtual para las aleaciones tetrédricas considera una red de Bethe promedio (red de Bethe virtual) con interacciones efectivas dadas por (D.1). Las ecuaciones de movimiento iterativas para la red de Bethe virtual están dadas por las ecuaciones (5.15) a (5.20) del Capítulo V con las matrices de interacción efectivas correspondientes. Los bordes de las bandas de valencia y de conducción de la red de Bethe Virtual pueden ser obtenidos a partir de la parte imaginaria de la traza de la función Green ya que ésta es proporcional a la densidad de estados (Ec. 5.35), o bien a partir de la parte real de la traza de la función de Green puesto que esta última presenta discontinuidades en los bordes de banda (Economou 1979).

## APENDICE E

### PROPIEDADES DE SIMETRIA DE LA BRECHA PROHIBIDA DE ALEACIONES TETRAEDRICAS EN LA APROXIMACION VIRTUAL

La brecha prohibida está determinada por los estados de los bordes (fondo de la banda de conducción y tope de la banda de valencia). En este Apéndice estudiamos, para una aleación binaria tetraédrica, el comportamiento de estos estados (y por consiguiente la brecha) ante el desorden celular (Aproximación de Cristal Virtual, VCA) primeramente, después agregamos desorden topológico (Aproximación de red de Bethe Virtual, VBLA) y observamos los cambios en el comportamiento de los bordes de banda.

Una característica de los estados, muy importante por su sensibilidad al desorden, es su simetría (Yonezawa y Cohen 1981, Joannopoulos 1977). El tope de la banda de valencia es un estado tipo  $p$  ( $\Gamma'_{25}$ ) en el Carbón, Silicio, Germanio y Estaño (Capítulo II, Apéndice B y Apéndice C respectivamente); en cambio el fondo de la banda de conducción en algunos tiene carácter  $p$  y en otros carácter  $s$ .

Hemos escogido la aleación  $Si_{1-x}:Sn_x$  para estudiar la influencia de la simetría de los estados de borde en la evolución de la brecha con la composición en aleaciones binarias tetraédricas amorfas. La razón de ello es que hemos podido parametrizar al Si de dos maneras distintas. En ambas parametrizaciones se ha ajustado la banda de valencia, pero en una de ellas el fondo de la banda de conducción tiene simetría  $p$  (Apéndice B, Tabla B.2 y Fig. B-2) y en la otra la simetría de este borde es  $s$  (Tabla E.1 y Fig. E-1), de manera que el tamaño de la brecha permanezca constante; en un caso mide 1.1 eV y en el otro 1.089 eV (Tablas B.1 y E.1 respectivamente). De esta manera podemos estudiar, en la evolución de la brecha con la composición, el efecto del cambio de simetría, aislado del efecto que pudiese introducir la diferencia del tamaño de las brechas al cambiar la simetría.

Como primer paso se han efectuado cálculos de la brecha en un Cristal Virtual (VCA), para ello se ha construido un cristal

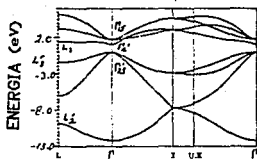


Tabla E.1  
(Unidades eV)  
Si

$U_1$	= -0.725
$V_1$	= -1.805
$V_2$	= -3.61
$V_3$	= -0.428
$V_4$	= -0.289
$V_5$	= 0.428
Brecha	= 1.089

Fig. E.1). - Bandas a primeros vecinos para el Si ajustadas de manera que el fondo de la banda de conducción sea un estado s. Los parámetros de Enlace Fuerte se muestran en la Tabla (E.1).

virtual con estructura de diamante e interacciones efectivas que dependen de la concentración de Silicio y de Estaño (Apéndice D), los resultados para la evolución de algunas de las bandas en función de la concentración de Sn se presentan en las figuras (E.2a) y (E.2c) para el caso cuando el fondo de la banda de conducción es tipo p y cuando es tipo s respectivamente. Las figuras (E.2b) y (E.2d) muestran la evolución de la brecha con la concentración de Sn en ambos casos de la simetría considerada. En los dos casos vemos un cambio brusco en el comportamiento de la brecha a cierta concentración crítica, en las figuras (E.2b) y (E.2d) este cambio divide el espacio de la concentración en dos regiones etiquetadas mediante I y II. En el caso cuando el fondo de la banda de conducción del Silicio tiene simetría p (Fig. E.2b), la brecha en la región I se presenta entre las bandas  $\Gamma_{25'}$  (tope superior de la banda de valencia) y  $\Gamma_{15}$  (fondo de la banda de conducción) que es un estado p (Fig. E.2a), al pasar a la región II la brecha se forma ahora entre las bandas  $\Gamma_{25'}$  y  $\Gamma_2$  que es un estado s (Fig. E.2a). Mientras en el otro caso, cuando el fondo de la banda de conducción del Silicio tiene simetría s, en la región I la brecha se presenta entre las bandas  $\Gamma_{25'}$  (banda de valencia) y  $\Gamma_2$  (banda de conducción) que es un estado s y en la



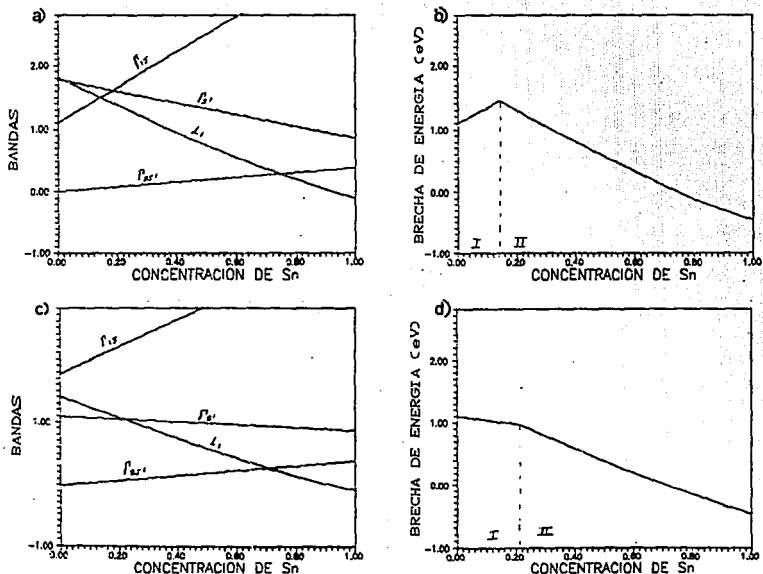


Fig. E.20.- Dependencia de algunas bandas y de la brecha de la aleación Si-Sn amorfo en función de la concentración de Sn calculadas en la aproximación de cristal virtual en los casos cuando la simetría del fondo de la banda de conducción del Si es p ó s. a) Bandas en el caso de simetría p, b) brecha de energía en el caso de simetría p, c) bandas en el caso de simetría s, d) brecha en el caso de simetría s.

región II entre  $\Gamma_{25}$  y  $L_1$  que también es un estado s. Por lo tanto, en el primer caso tenemos que el cambio brusco en el comportamiento de la brecha se debe a que el fondo de la banda de conducción del cristal virtual cambia de simetría, esto es, de ser un estado p ( $\Gamma_{15}$ ) en la región I a ser un estado s ( $\Gamma_2$ ) en la región II, mientras que en el segundo el cambio brusco se debe a que el fondo de la banda de conducción pasa de ser directa ( $\Gamma_2$ ) a ser indirecta ( $L_1$ ) con respecto a la banda de valencia (que en todo momento es  $\Gamma_{25}$ ). aún cuando  $\Gamma_2$  y  $L_1$  tienen la misma simetría (estados s) su evolución con respecto a la composición es diferente (Apéndice D y Ec. 2.17b y 2.19b).

Como segundo paso, se ha efectuado el cálculo de la brecha en una red de Bethe Virtual (VBLA), para ello se ha construido una red de Bethe Virtual con interacciones efectivas (Apéndice D). En las figuras (E.3a) y (E.3c) se muestran los resultados para el comportamiento de la brecha en función de la concentración de Sn en los casos en que la simetría del fondo de la banda de conducción del silicio es p y en el que es s respectivamente.

En la figura (E.3b) vemos que tanto el borde de la banda de valencia como el de conducción tienen el mismo comportamiento cualitativo en la red de Bethe virtual como en el cristal virtual, y por lo tanto, también la brecha de energía (Figuras E.3a, E.2b). Esto es, en el borde de la banda de conducción de la red de Bethe virtual como función de la concentración (línea continua superior de la Fig. E.3b) observamos el mismo cambio que en el cristal virtual, provocado por el cambio en la simetría de este estado (fondo de la banda de conducción), con la diferencia que en la red de Bethe tal cambio no es tan abrupto como en el cristal. La banda de valencia en la red de Bethe, al igual que en el cristal, no tiene ningún cambio en la tendencia de su comportamiento, es importante recalcar que la simetría del borde de la banda de valencia no cambia a lo largo del intervalo de concentración completa.

La figura (E.3d) nos muestra la comparación entre las bandas de valencia y conducción del cristal virtual (línea punteada) y de la red de Bethe virtual (línea continua) para el caso cuando el fondo de la banda de conducción del Silicio tiene simetría s, en

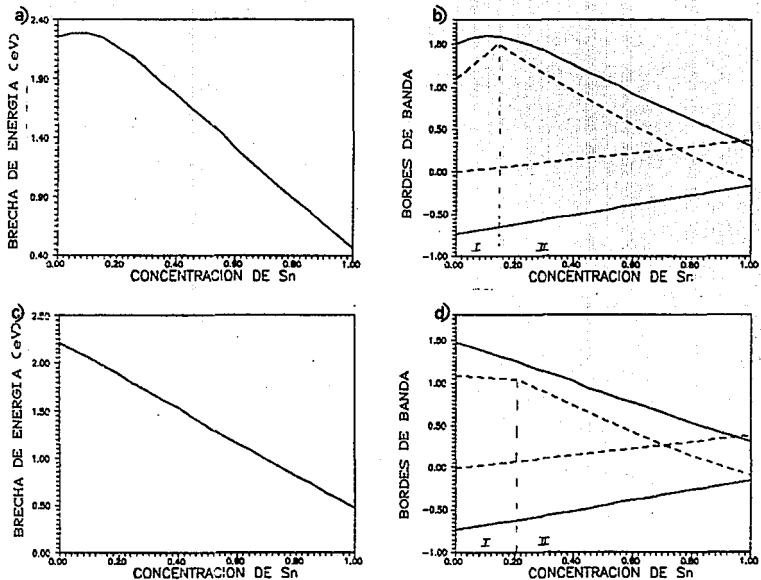


Fig. E.3). - Dependencia de de la brecha de energía en la aleación Si-Sn amorfo en función de la concentración de Sn calculada en la aproximación de red de Bethe virtual cuando la simetría del fondo de la banda de conducción del Si es: a) p y c) s. b) y d) comparan la dependencia de los bordes de banda en función de la composición en las aproximaciones de red de Bethe virtual (línea continua) y cristal virtual (línea punteada) cuando la simetría del fondo de la banda de conducción del Si es p y s respectivamente.

este caso observamos que la red de Bethe no preserva el cambio observado en el comportamiento del borde de conducción del cristal, cambio debido a que la brecha pasa de ser directa (en el punto  $\Gamma$ ) a ser indirecta (en el punto L). Ahora bien, sabemos que la característica de una brecha de ser directa o indirecta es una manifestación de la existencia de zonas de Brillouin, las cuales existen solamente cuando la red es invariante ante traslaciones espaciales. Sin embargo, en la red de Bethe con número de coordinación 4 las zonas de Brillouin no se definen y por lo tanto no tiene sentido hablar de brecha directa e indirecta en esta red. Por lo mismo, es de esperar que aquellas características que dependan de las zonas de Brillouin no sean heredadas por la red de Bethe, como precisamente lo estamos viendo en la figura (E.3d) en el comportamiento de la banda de conducción en ambas redes (Bethe virtual y cristal virtual), es decir, la red de Bethe solamente "sabe" que el borde de la banda de conducción es un estado s en todo momento y al igual que el borde de la banda de valencia en todo el intervalo de variación de concentraciones la tendencia de su comportamiento no cambia. Esto nos dice que los bordes de banda de la red de Bethe heredan características de los bordes de bandas del cristal siempre y cuando estas características dependan de la simetría de los estados de borde.

## REFERENCIAS

#### REFERENCIAS

- Avendaño López J., F.L. Castillo-Alvarado, y R.A. Barrio, Superficies y Vacío 2, 91 (1990)
- Avendaño López J., F.L. Castillo-Alvarado, and R.A. Barrio, J. Non-Cryst. Solids 137 & 138, 299 (1991).
- Allan D.C. and Joannopoulos J.D., Phys. Rev. B 25, 1065 (1982).
- Ashcroft N.M. and Mermin N.B., Solid State Physics, (New York 1988).
- Barrio R.A., Tesis Doctoral (Oxford Inglaterra 1981).
- Barrio R., R.J. Elliot and M.F. Thorpe, Kinam, 4, Serie C, 55 (1982).
- Barrio R.A., Kinam 5, 337 (1983).
- Barrio R.A., F.L. Galeener, and E. Martínez, Phys. Rev. B 31, 7779 (1985).
- Barrio R.A., Tagüeña-Martínez J., and F.L. Castillo-Alvarado, Solid State Commun. 74, 103 (1990).
- Bloch F., Z. Physik 52, 555 (1928).
- 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).
- Bullet D.W., Solid State Phys. 35, 129 (1980).
- Callaway J., Energy Band Theory, (Academic Press, New York and London 1964).
- Carlson D.E., IEEE Trans. Electron Devices Ed-24, 449 (1977).

- Carlson D.E. And C.R. Wronski, in Amorphous Semiconductors, Edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, 1979).
- Chadi J.P. and Cohen M.L., Phys. Status Solidi (b) 68, Vol 1, 405 (1975).
- Chambouleyron I. and Marques F.C., J. Appl. Phys. 65, 1501(1989).
- Chambouleyron I., F.C. Marques, P.H. Dionisio, I.J.L. Baumbol, and R.A. Barrio, J. Appl. Phys. 66(5), 2083 (1989).
- Chaudhuri P. and Moitra R.K., Phys. Rev. B 18, 8694 (1978).
- Chelikowsky J.R. and Cohen M.L., Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- Ching W.Y. and C.C. Ling, Phys. Rev. B 12, 5536 (1975).
- Churchil R.V., J.W. Brown and R.F. Verhey, Variables Complejas y sus Aplicaciones, 2- ed. (McGraw-Hill de Mexico, 1978).
- Cohen M.H., Singh J. and Yonezawa F., J. Non-Cryst. Solids 35 & 36, 55 (1980).
- Connel G.A.N., and J.R. Pawlik, Phys. Rev. B 13, 787 (1976).
- Cyrot-Lackmann F., J. Phys., Paris Suppl. C 1, 87 (1968).
- Dirac P.A.M., Quantum Mechanics, 4\* ed. (Claredon Press, Oxford, 1959).
- Dekker A.J., Solid State Physics (Macmillan Student Editions 1981).
- Domb C., Advan. Phys. 9, 145 (1960).
- Economou E.N., Green Functions in Quantum Mechanics (Springer-Verlag, Berlin 1979).
- Elliot R.J., J.A. Krumhansl and P.L. Leath, Rev. Mod. Phys. 46, 465 (1974).
- Falicov L.M. and F. Yndurain, Phys. Rev. B 12, 5684 (1975).
- George C.F. and D'Antonio P., J. Non-Crystalline Solids 34, 323 (1979).
- Grobman W.D., Eastman D.E. and Freeouf J.L., Phys. Rev. B 12, 4405 (1975).

- Harary F., Graph Theory and Theoretical Physics (Academic Press, London 1987).
- Harrison W.A., Electronic Structure and The Properties of Solids (Dover Publications, INC., New York 1989).
- Hartree D.R. and Hartree W., Proc. Roy. Soc. A193, 299 (1948).
- Heine V., Group Theory in Quantum Mechanics, (Pergamon, New York 1960).
- Heine V. and D. Weaire, Solid St. Phys. 24, 249 (1970).
- Heine V., J. Phys. C 4, L221 (1971).
- Henderson D., J. Non-Crystalline Solids 18, 317 (1974).
- Hohenberg P., and Kohn W., Phys. Rev. 130, B884 (1964).
- Hubbard J., Proc. Roy. Soc. A281, 401 (1964).
- Iofel A.F. and A.R. Regel, Prog. Semiconductors 4, 239 (1960).
- Joannopoulos J.D. and M.L. Cohen, Solid State Phys. 31, 71 (1976).
- Joannopoulos J.D., Phys. Rev. B 16, 2784 (1977).
- Kittler R.C. and Falicov L.M., J. Phys. C: Solid State Phys. 9, 4259 (1976).
- Kittler R.C. and Falicov L.M., Phys. Rev. B 18, 2506 (1978).
- Knights J.C., AIP Conf. Proc. 31, 205 (1970).
- Kolmogórov A.N. y Fomin S.V., Elementos de la Teoría de Funciones Y del Análisis Funcional (Editorial Mir Moscú, 1978).
- Kramer B. and D. Weaire, in Amorphous Semiconductors, Edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979).
- Kuwano Y., Ohnishi M., Nishiwaki H., Tsuda S., Fukatsu T., Nakashima Y. and Tauri H., Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists confenece. Ed. IEEE, New York 1338 (1982).
- Kuwano Y. and Tsuda S. in Amorphous Semiconductor Technologies and Devices. Edited by Hamakawa Y. COHM-North Holland, Tokyo, 1984).
- LeComber P.G. and W.E. Spear, in Amorphous Semiconductors, Edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979).



- Lewis A. J., Phys. Rev. B 14, 888 (1976).
- Louis E., J.A. Vergés, Solid State Commun. 60, 157 (1986).
- Madelug O., Introduction to Solid State Theory (Springer-Verlag, Berlin 1978).
- Mackenzie K.D., Eggert J.R., Leopold D.F., Li Y.M., Lin S. and Paul W., Phys. Rev. B 31, 2198 (1985)
- Martínez G.E., Tesis Doctoral, (Universidad Autónoma de Madrid 1982).
- Martínez G.E., and F. Yndurain, Phys. Rev. B 24, 5718 (1981).
- Merzbacher E., Quantum Mechanics, 2<sup>o</sup> ed. C.J. Wiley, New York, 1970).
- Moss S.C. and J.F. Graczyk, Phys. Rev. Lett. 23, 1167 (1969).
- Mott N.F. and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, (Clarendon Press, Oxford 1971).
- Muller G., S. Kalbitzer, and H. Mannsperger, J. Appl. Phys A39, 243 (1986).
- Papaconstantopoulos D.A. and Economou E.N., Phys. Rev. B 23, 2042 (1981); 24, 7233 (1981).
- Pandey K.C., T Skurai, and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. 35, 1728 (1975).
- Paul W., Temkin R. y Connel G.A.N., Advan. Phys. 22, 581 (1973).
- Paul W. and G.N. Connell, in Physics of Structurally Disordered Solids, ed. S.S. Mitra (Plenum Press, New York 1978).
- Pauling L., Nature of Chemical Bond, 3<sup>o</sup> ed. (Cornell Univ. 1960).
- Panckove J., Editor. Hydrogenated Amorphous Silicon. Semiconductors an Semimetal Series, Vol 21 (A-D) (Academic Press INC., 1984).
- Rajan V.T. and F. Yndurain, Solid State Commun. 20, 309 (1976).
- Rehm W., R. Fischer, J. Stuke, and H. Wagner, Phys Stat. Sol (b) 79, 539 (1977).

- Robbins M.O., and L.M. Falicov, Phys. Rev. B 25, 2343 (1982)
- Rochow E.G. and Abel E.W., The Chemistry of Ge, Sn and Pb. Text in Inorganic Chemistry, Vol. 14 (Pergamon Press, U.K., 1975).
- Salzberg J.B., L.M. Falicov, and C.E.T. Goncalves Da Silva, Solid State Commun. 18, 1077 (1976).
- Shimizu J., T. Komatsu, K. Saito and E. Inoue, J. Non-Crystalline Solids 35, 773 (1980).
- Slater J.C. and Koster G.F., Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- Slater J.C., Quantum Theory of Molecules and Solids (McGraw Hill, New York, 1969).
- Smith Z., and S. Wagner, Phys. Rev. B 32, 5510 (1985).
- Solomon I., in Amorphous Semiconductors, edited by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979), p. 189.
- Soven P., Phys. Rev. 156, 809 (1967); Phys. Rev. B 178, 1136 (1969); 2, 4715 (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. 26, 105 (1976).
- Straley J.P., Phys. Rev. B 6, 4086 (1972).
- Street R.A., J. Kakalios, C.C. Tsai, and T.M. Hayes, Phys. Rev. B 35, 316 (1987).
- Stutzmann M., J. Stuke, and H. Dersh, Phys. Stat. Sol. (b) 115, 141 (1983).
- Tagüeña-Martínez J., Sansores L.E., and E.A. Cetina, Phys. Rev. B 27, 2435 (1983).
- Tagüeña-Martínez J., Barrio R.A., Sansores L.E., Liés A. and Ortega-Blake I., J. Non-Crystalline Solids 111, 178 (1989).
- Tagüeña-Martínez J., R.A. Barrio, and I. Chambouleyron in Disorder in condensed Matter Physics. Edited by J.A. Balckman and J. Tagüeña (Oxford Science Publications 1991).
- Taylor D.W., Phys. Rev. 156, 1017 (1967).

Temkin R.J., C.A.N. Connel, and W. Paul, Solid State Commun. 11, 1591 (1972).

Velicky B., S. Kirckpatric, and H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, 747 (1968).

Vergés J.A., Phys. Rev. Lett. 53, 2270 (1984).

Von Roedern W.B., L. Ley and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. 39, 1576 (1977).

Watkins G.D., Phys. Rev. 12, 4383 (1975).

Weaire D. and M.F. Thorpe, Phys. Rev. B 4, 2508 (1971a); 4, 3518 (1971b).

White C.T., and E.N. Economou, Phys. Rev. B 15, 3742 (1977)

Williamson D.L., and S.K. Deb, J. Appl. Phys. 54(5), 2588 (1983).

Yndurain F., J.D. Joannopoulos, M.L. Cohen and L. Falicov, Solid State Commun. 15, 617 (1974).

Yndurain F. and R.N. Sen, Phys. Rev. B 13, 4387 (1976).

Yndurain F., Barrio R., Elliot R.J. and Thorpe M.F., Phys. Rev. B 28, 3576 (1983).

Yonezawa F. and Morigaki K., Suppl. Prog. Theor. Phys. 53, 1 (1973).

Yonezawa F. and M.H. Cohen, in Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors, Editor F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin 1981).

Ziman J.M., Elements of Advanced Quantum Theory (Cambridge University Press, 1969).

Ziman J., Models of Disorder, (Cambrig Univ., London 1979).