

00362
rej 3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**MODOS LOCALES Y DE BRECHA EN HALOGENUROS
ALCALINOS Y SEMICONDUCTORES DEBIDOS A
PARES DE IMPUREZAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
P R E S E N T A :
FIS. SUSANA OROZCO SEGOVIA**

MEXICO, D. F.

ENERO 1987

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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

INTRODUCCION ... (1)

CAPITULO 1 ... (12)

I . LA RED MONOATOMICA . CONDICIONES A LA FRONTERA
CICLICAS

II. UN DEFECTO PUNTUAL EN UNA RED DIATOMICA
REFERENCIAS

CAPITULO 2 ... (29)

A. HALOGENUROS ALCALINOS

I. CALCULO MOLECULAR DE MODOS DE PARES EN HALOGENUROS
ALCALINOS

II. MODOS DE PARES DE IMPUREZAS EN UNA CADENA DIATOMICA
LINEAL

III. MODOS DE PARES DE IMPUREZAS EN UNA CADENA DIATOMICA
LINEAL CON CAMBIOS EN LA CONSTANTE DE INTERACCION

B. SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

I. VIBRACIONES DEBIDAS A DEFECTOS COMPLEJOS EN SEMICON-
DUCTORES ELEMENTALES Y COMPUESTOS

CAPITULO 3 ... (54)

I. INTRODUCCION

II. EL CRISTAL PERFECTO

III. MODELO DE PAREJA DE IMPUREZAS

IV . APLICACION DEL MODELO

A. MODOS EN LA BRECHA DE IODURO DE POTASIO

1. FARES DE CLORO

2. FARES DE SODIO

3. FARES DE BROMO

B. MODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC

1. LITIO COMPLEJO

2. LITIO - ALUMINO

3. LITIO - GALIO

4. LITIO - INDIO

RESUMEN ... (98)

DISCUSION Y CONCLUSIONES .. (102)

APENDICE I .. (107)

APENDICE II .. (113)

REFERENCIAS .. (119)

FIGURAS

ESPECTROS DE ABSORCION EN LA BRECHA DEL IODURO DE
POTASIO . DE WARD Y CLAYMAN FIG. (1) a (3) ... (8)

ESPECTROS DE ABSORCION DEL SULFURO DE ZINC DE KROL
Y COLABORADORES FIG. (4) a (9) ... (9)

COEFICIENTE DE ABSORCION EXPERIMENTAL DEL FOSFURO
DE GALIO SEGUN KLEINMAN FIG. (1) ... (27)

COEFICIENTES DE ABSORCION SEGUN LA TEORIA DE WALLIS
Y MARADUDIN FIG. (2) a (5) ... (27)

MODELO DE OSCILADORES ACOPLADOS DE SOUZA Y LUTY
FIG. (1a)y(1b) ... (49)

MODELOS MOLECULARES DE WARD Y CLAYMAN
FIG. (2a)y(2b)

LA FRECUENCIA COMO FUNCION DE $A\#$ PARA EL $KI:Na-Na$
SEGUN WARD Y CLAYMAN FIG. (3a)y(3b)

LA FRECUENCIA COMO FUNCION DE ϵ SEGUN BEHERA Y
PATNAIK FIG. (4) y (5) ... (50)

MODELO DE PAREJA DE IMPUREZAS DE BEHERA Y PATNAIK
FIG. (6)

MODELOS MOLECULARES DE PAREJAS DE IMPUREZAS EN CRIS-
TALES CON LA ESTRUCTURA DEL DIAMANTE
FIG. (7) a (13)... (51)

ESTRUCTURA DE LA SAL FIG. (1) ... (73)

PLANOS PERPENDICULARES A LA DIRECCION (100)

	FIG. (2)	
PLANOS PERPENDICULARES A LA DIRECCION (111)		
	FIG. (3)	
ONDAS LONGITUDINALES A LO LARGO DE (100)		
	FIG. (4)	... (74)
ONDAS TRANSVERSALES PROPAGANDOSE EN (100)		
	FIG. (5)	
ESPECTRO VIBRACIONAL DEL ZnS	FIG. (6)	
ESPECTRO VIBRACIONAL DE UNA CADENA DIATOMICA		
	FIG. (7)	... (75)
MODO OPTICO	FIG. (8)	
MODELO DE PAREJAS	FIG. (9)	
ESTRUCTURA DE LA ZINCBLENDA	FIG. (10) y (11)	... (76)
MODOS EN LA BRECHA DEL IODURO DE POTASIO CON IMPU- REZAS DE CLORO	FIG. (12) a (17)	... (77)
DE SODIO	FIG. (18) a (20)	... (83)
DE BROMO	FIG. (21) a (24)	... (84)
MODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC CON IMPUREZAS DE LITIO	FIG. (27) a (28)	... (89)
LITIO - ALUMINIO	FIG. (29)	... (91)
LITIO - GALIO	FIG. (30)	... (92)
LITIO - INDIO	FIG. (31)	... (93)
REFLEXION Y REFRACCION DE UNA ONDA EN UNA SUPERFICIE		
	FIG. (1)	... (118)

TABLAS

MODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC MEDIDOS POR A. KROL Y COLABORADORES	... (11)
MODOS EN LA BRECHA DE IODURO DE POTASIO CALCULADOS POR BEHERA Y PATNAIK, WARD Y CLAYMAN, GUPTA Y MATHUR	... (52)
MODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC CALCULADOS POR VANDEVYVER Y TALWAR	... (53)
MODOS EN LA BRECHA DEL IODURO DE POTASIO CALCULADOS EN ESTE TRABAJO : CON IMPUREZAS DE	
CLORO	... (94)
BROMO	... (95)
MODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC CALCULADOS EN ESTE TRABAJO : CON IMPUREZAS DE	
LITIO	... (96)
LITIO - ALUMINIO	... (96)
LITIO - GALIO	... (97)
LITIO - INDIO	... (97)

INTRODUCCION

Se ha demostrado con experimentos de absorción infrarroja que la presencia de impurezas en cristales puros induce modos localizados con frecuencias en las regiones prohibidas del espectro vibracional de los cristales limpios y modos resonantes con frecuencias en la banda acústica, algunos de estos modos localizados corresponden al efecto producido por impurezas aisladas, mientras que a altas concentraciones, las interacciones entre los iones defecto se vuelven importantes y aparecen los modos de pares. También algunas de las técnicas de compensación de carga, utilizadas en caso de sustituciones no isoelectrónicas, pueden dar lugar a la formación de defectos más complejos, produciendo modos localizados adicionales.

Las primeras evidencias experimentales de la existencia de modos localizados debidos a parejas de impurezas en halogenuros alcalinos (materiales compuestos por iones de un metal y un halógeno) fueron obtenidas con espectroscopia Raman por W. Moller, R. Kaiser y H. Bitz en 1970 (1*), quienes detectaron un modo resonante producido por parejas de impurezas de Ag^+ en NaCl , con una concentración de alrededor de 7.7×10^{20} iones de plata por cm^3 . Milton de Souza, Antonio Díaz Góngora, Michel Aegerter y Fritz Luty (2*) reportaron la existencia de modos locales debidos a pares de centros U (iones negativos de hidrógeno y deuterio) en KCl , observados con medidas de absorción infrarroja y detectaron la simetría de alineación de la pareja de impurezas utilizando luz polarizada.

En 1971 T. Templeton y B. P. Clayman (3*) reportaron un modo resonante debido a parejas de Na^+ en KCl con absorción infrarroja y un año despues, C. R. Becker y T. P. Martin (4*) encontraron modos resonantes en el espectro de absorción óptica del NaCl debidos a parejas de Fluor . En ese mismo año , Templeton y Clayman (5*) hicieron un estudio experimental de esfuerzos en cristales de KCl con impurezas de Na , a fin de determinar la dirección en la que se alinea el par y señalaron a la dirección (100) como la más probable .

En semiconductores compuestos existe un gran número de reportes de medidas de absorción infrarroja de los modos localizados producidos por parejas de impurezas. En un artículo de revisión de Backer (6*) se encuentran reportados una buena parte de ellos . Dentro de toda la riqueza de información disponible de distintos experimentos con diferentes materiales , en este trabajo nos abocaremos principalmente al estudio de los resultados de dos experimentos ; En el primero de ellos , se detectaron los modos localizados en la brecha del Ioduro de Potasio , producidos por parejas de impurezas de Cloro , Sodio y Bromo . En el segundo , se midieron los modos localizados de parejas de impurezas de litio - Aluminio , Litio Galio y Litio - Indio en Sulfuro de Zinc .

El espectro de frecuencias del KI ha sido ampliamente estudiado , ya que posee una brecha relativamente grande entre las bandas óptica y acústica . Medidas de dispersión inelástica de neutrones realizadas por Dolling (7*) revelan que ésta se extiende de 69.7 a 95.6 cm^{-1} . Los primeros modos de impureza encontrados en la brecha de este material fueron de impurezas sencillas de cloro . Sievers y Maradudin (8*) en-

contraron un pico centrado en 77 cm^{-1} , y un conjunto de picos dentro de la banda acústica compuesto al menos de tres líneas centradas en 61 cm^{-1} . En 1967 Nolt, Westwing, Alexander y Sievers (9*) mejoraron la precisión de estas medidas y descubrieron que el pico en la brecha era un doblete de forma asimétrica, con frecuencias centradas en 77.1 y 76.79 cm^{-1} , atribuidos a la mezcla isotópica del Cl_{35} y Cl_{37} .

En un experimento realizado en 1974 en KI con alta concentración de impurezas, (1% molar) a 80 K de temperatura, Ward y Clayman (10*) encontraron tres nuevas líneas en la brecha del KI con impurezas de cloro, con frecuencias en 72.02 , 80.26 y 82.84 cm^{-1} . Fig (1), en todas éstas se comprobó la dependencia de la intensidad de línea con el cuadrado de la concentración, la que caracteriza a este tipo de modos. En éste mismo trabajo, Ward y Clayman descubrieron que un modo en la brecha del KI con frecuencia de 73.8 cm^{-1} atribuido a impurezas sencillas de bromo por Nolt y colaboradores (9*) era en realidad un modo de pares.

Además encontraron un nuevo pico de absorción a 88.7 cm^{-1} , que al aumentar la resolución experimental pudieron desdoblar en dos líneas con frecuencias a 88.46 y 88.94 cm^{-1} , adjudicadas al efecto isotópico de la mezcla de iones 79 y 81 del Br, la mayor intensidad de este pico, aproximadamente en un factor de 10 de la del encontrado en 73.8 cm^{-1} , determinó que el doblete se atribuyera a impurezas aisladas. A 86.7 cm^{-1} , se encontró una tercera línea de intensidad aproximadamente igual a la de 73.8 cm^{-1} , la que no pudo ser separada del doblete al aumentar la concentración de las impurezas, por lo que no se pudo dilucidar si se trataba de un modo de pares o no. Se observaron otros picos de absorción a 85.78 , 87.44 , 89.73 ,

90.45 y 91.56 cm^{-1} , posiblemente debidos a parejas de iones más separadas fig(2).

En el KI con impurezas de Na, Clayman y Ward encontraron dos picos bien definidos centrados en 76.18 y 84.20 cm^{-1} , cuyas intensidades variaron linealmente con el cuadrado de la concentración por lo que éstos también fueron asociadas a los modos de parejas. Se detectaron otros picos a 82.66, 85.2, 85.75, 86.21, 86.61, 87.19 y 88.25 cm^{-1} , todos extremadamente débiles por lo que su identificación fue difícil de hacer fig (3).

El estudio de la dinámica de redes en los semiconductores compuestos de los grupos II-VI y III-V que poseen la estructura de la Zincblenda ha recibido una considerable atención en los últimos diez años. Los semiconductores compuestos de los grupos III-V, como el GaAs y el GaP son los dos materiales más utilizados para el estudio de los modos locales producidos por impurezas sustitucionales ya que tanto el Ga como el As, son lo suficientemente pesados como para que puedan ser reemplazados por un gran número de impurezas ligeras e introducir así, modos locales detectables con absorción infrarroja. Las medidas de modos con absorción infrarroja son numerosas y una buena parte de éstas se encuentran reportadas en el artículo de revisión de Barcker y Sievers (6†).

En el caso de sustituciones no isoelectrónicas es necesario introducir otro tipo de impureza para realizar la compensación de carga, lo que provoca modos localizados adicionales a los de pares de una misma impureza. Los compuestos de los grupos II-VI, presentan algunas dificultades en la introducción de impurezas y en su mayoría presentan picos de

absorción producidos por impurezas desconocidas, por lo que su estudio es más difícil (6*). Recientemente se han realizado experimentos con pares de impurezas en ZnS en los que se observó una tendencia del Al a asociarse con vacancias de Zn y a formar impurezas complejas con Cu, Ag y Au como reportan A. Krol, M. J. Kozielski y W. Nazarewicz (11*).

En un experimento más reciente, A. Krol, W. Nazarewicz, L. Bluzinski y M. J. Kozielski (12*) estudiaron la absorción infrarroja a 80 K, de defectos complejos de Li-Al, Li-Ga y Li-In. En estas redes el Litio se comporta como un aceptor y las impurezas del grupo III como donadoras, dando lugar a defectos sustitucionales en los sitios del Zn por lo que la simetría más probable es la Cs. Para interpretar cualitativamente los modos localizados del espectro de absorción A. Krol y colaboradores utilizan un modelo según el cual todos los átomos de la red, excepto la impureza misma están fijos, la impureza es considerada como un oscilador tridimensional y las frecuencias de los modos localizados satisfacen la regla de suma:

$$\omega^2(AI_{2n}) = \frac{1}{3} \sum_i \omega_i^2$$

donde $\omega(AI_{2n})$ denota la frecuencia del modo localizado del Al sencillo y ω_i son las frecuencias de los modos localizados del Al en un complejo.

El Litio fue adicionado en dos composiciones isotópicas diferentes 1) Litio natural conteniendo 92.5% Li 7 y 7.5% de Li 6 y 2) Litio enriquecido conteniendo 96% de Li 6 y 4% de Li 7. Las medidas de Absorción infrarroja se hicieron en muestras de ZnS con impurezas de Li y una impureza del grupo III. Los resultados de las medidas para parejas de Li-Al

,Li₇-Al , Li₆-Ga , Li₇-Ga , Li₆-In y Li₇-In se muestran en la tabla I y los espectros en las figuras (4) a (6) .La asignación propuesta fue con base en la regla de suma que se mencionó anteriormente.

En los experimentos realizados con halogenuros alcalinos se sugieren dos posibles configuraciones en las que se da el acoplamiento de la pareja : la tetragonal , en la que las impurezas se colocan en posiciones de segundos vecinos y la ortorrómbica en la que las impurezas ocupan posiciones de vecinos más cercanos . En lo que respecta a semiconductores , los experimentales se valen de los estudios realizados con teoría de grupos , con los cuales es posible predecir el número de -modos localizados que debe aparecer para una simetría dada , para interpretar sus resultados . En ausencia de otros estudios tales como absorción infrarroja polarizada ó medidas de compresibilidad , la validez de las sugerencias en las configuraciones puede ser puesta a prueba haciendo cálculos teóricos de estos modos .

El objetivo de este trabajo es proponer un modelo en el cual el par de impurezas se alinea en la dirección (100) , en el que se han considerado los cambios en los potenciales de los iones extraños a la red y sus primeros vecinos . Las frecuencias de los modos localizados son obtenidas en la aproximación armónica con la técnica de operadores en ecuaciones de diferencias . El problema contemplado como un problema de física matemática es en sí ya interesante pues se trata de un modelo que no se encuentra resuelto en la literatura , sin embargo en este trabajo no nos abocaremos a la solución teórica completa del modelo , sino a su aplicación a

los sistemas formados por el Ioduro de Potasio y el Sulfuro de Zinc con altas concentraciones de impurezas .

En el capítulo 1 se muestran algunos de los modelos teóricos más relevantes en los que se ha abordado el problema de la absorción de los modos de la banda y los modos localizados

En el capítulo 2 , se hace un breve revisión de los modelos teóricos que se han planteado con el fin de predecir las frecuencias a las que se presentan los modos localizados debidos a parejas de impurezas en la brecha del Ioduro de Potasio y se describe también un modelo que fue utilizado para estudiar los modos localizados en diferentes semiconductores , aunque en éste no se interpretan teóricamente los resultados del experimento que hemos descrito , ya que este trabajo fue realizado antes que aparecieran los reportes del experimento

En el capítulo 3 se muestra nuestro modelo , su solución con la técnica de operadores y la aplicación de éste a modos en la brecha producidos por pares de Cloro, Sodio y Bromo en las red del Ioduro de Potasio y a los modos locales producidos por parejas de Litio - Aluminio , Litio - Galio y Litio - Indio en Sulfuro de Zinc y se comparan los resultados obtenidos con los experimentales .

En la parte final del trabajo se hace un breve resumen del mismo antes de exponer las conclusiones .

El estudio de la interacción de la radiación con los modos vibracionales de un cristal , en la región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra en el apéndice I y en el apéndice II se ha incluido el estudio de la propagación de ondas planas en un cristal .

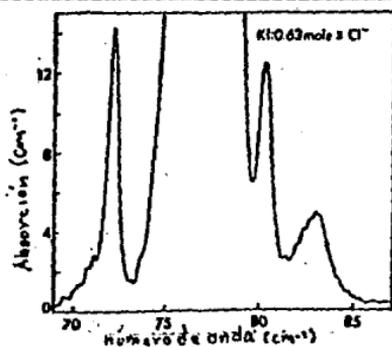


Fig. (1) Modos en la brecha del KI inducidos por impurezas de Cloro.

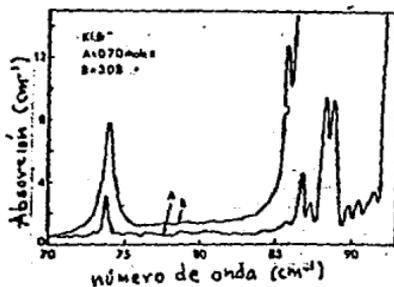


Fig. (2) Modos en la brecha del KI, debido a impurezas de Br

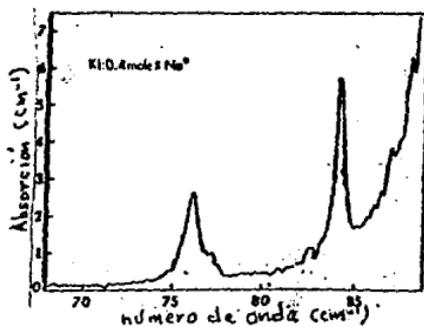


Fig. (3) Espectro de absorción en la brecha del KI con impurezas de Na. Los espectros de las Figs. (1), (2) y (3) fueron tomadas del trabajo de Ward y Clayman.

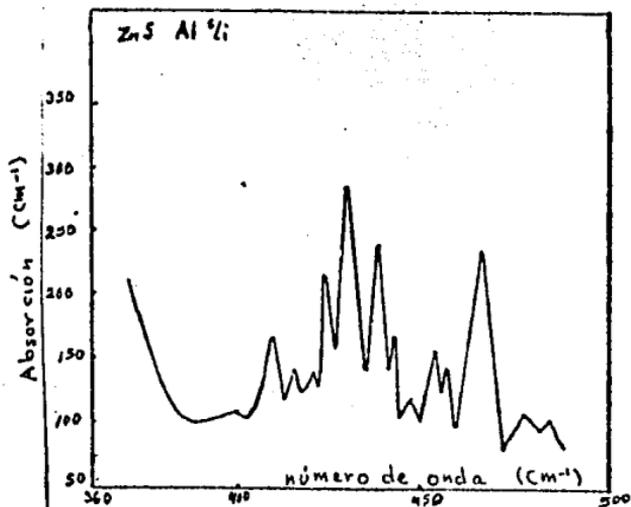


Fig. (4) espectro de absorción del ZnS con impurezas de Liq - Al

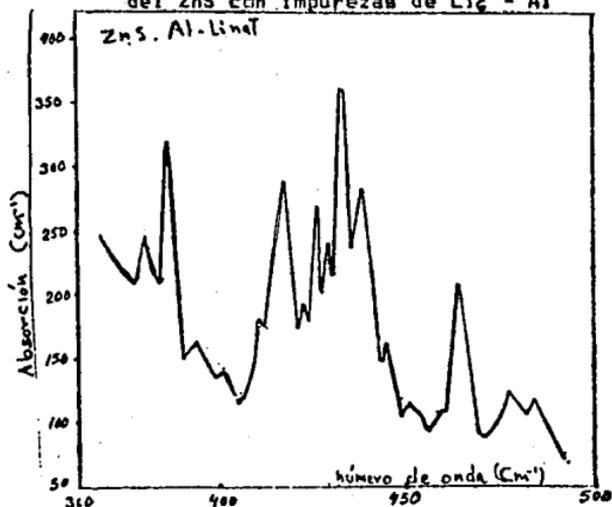


Fig. (5) Espectro de absorción infrarroja del ZnS con impurezas de Liq - Al , medidas por A. Krol y colaboradores .

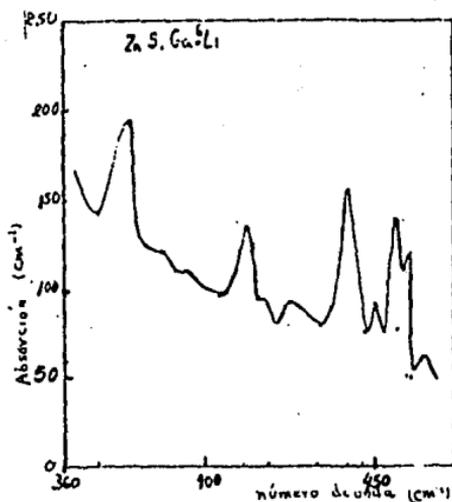


Fig. (6)

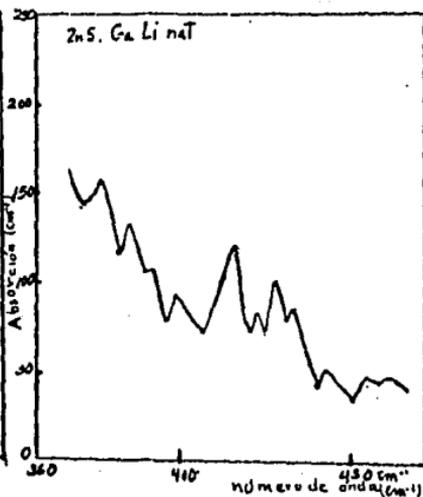


Fig. (7)

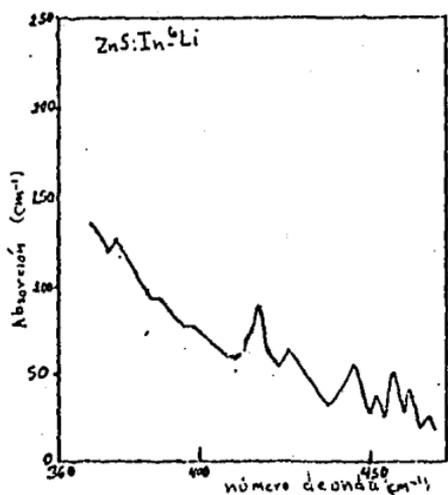


Fig. (8)

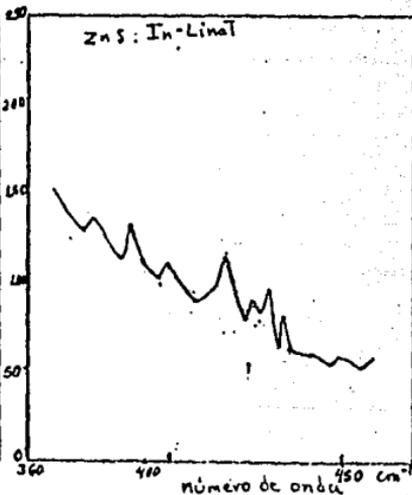


Fig. (9)

Espectros de absorción infrarroja del ZnS con impurezas de
 Li₆ - Ga, Li₇ - Ga, Li₆ - In, Li₇ - In, Tomados del ar-
 tículo de A. Krol y colaboradores.

TABLA I

SISTEMA	FRECUENCIAS EN CM^{-1}	SISTEMA	FRECUENCIAS EN CM^{-1}
Li_6	442	Li_7	415
Al	436.5		
$\text{Li}_6 - \text{Al}$	408 453 456.5	$\text{Li}_7 - \text{Al}$	384 426 430
$w(\text{Li}_6)$	439.7 423.5 429 465.5	$w(\text{Li}_7)$	413.9 423.5 430 464.5
$w(\text{Al})$	438.8	$w(\text{Al})$	439.7
$\text{Li}_6 - \text{Li}_6$	422 447.5 449	$\text{Li}_7 - \text{Li}_7$	392 398 422
$\text{Li}_6 - \text{Ga}$	411.5 456 458	$\text{Li}_7 - \text{Ga}$	386 428 430
$w(\text{Li}_6)$	442.3	$w(\text{Li}_7)$	415.3
$\text{Li}_6 - \text{In}$	413.5 452.5 456	$\text{Li}_7 - \text{In}$	389 425.5 430.5
$w(\text{Li}_6)$	441	$w(\text{Li}_7)$	415.4

Modos locales en ZnS con impurezas de Li, Al, Li-Li, Li-Al, Li-Ga y Li-In. Los modos fueron asignados por A. Krol y colaboradores, de tal manera que las frecuencias satisficieran la regla de suma: $w(\text{Im})^2 = 1/3 \sum w_i^2$; por lo que la frecuencia $w(\text{Im})$ que aparece al final de cada bloque se refiere a la frecuencia del modo de impureza sencilla calculada de esta manera.

CAPITULO I

En este capítulo veremos el cálculo de la contribución de los modos vibracionales a los momentos dipolares de un cristal monoatómico y un cristal diatómico unidimensionales con una impureza sustitucional .

Las propiedades dinámicas de los cristales pueden ser investigadas a través de su interacción con la radiación .

Existen diferentes técnicas para estudiar experimentalmente las vibraciones de la red , entre ellas : la dispersión inelástica de neutrones , la espectroscopía Raman y la espectroscopía infrarroja .

Con dispersión inelástica de neutrones , es posible determinar los espectros de los modos normales de vibración de los cristales , en el caso de los cristales diatómicos , se observa que por cada dirección de propagación el espectro consta de dos bandas , la acústica y la óptica , cada una de ellas con tres ramas , dos transversales y una longitudinal , y entre ambas una región de frecuencias prohibidas conocida como la brecha .

La espectroscopía infrarroja consiste en el registro de la interacción entre la radiación electromagnética y los modos vibracionales de la red , ésta se da en la región óptica o infrarroja del espectro electromagnético ($1 - 100 \mu$) . En dicha interacción se dan procesos que involucran el intercambio fonón - fotón , los cuales siguen sus propias leyes de transición . De todos los procesos , estaremos interesados en aquellos que se refieren a la interacción de un solo fonón .

Cuando la longitud de onda c/w de la onda electromagnética es comparable con la distancia atómica a , la descripción ma-

macroscópica del campo no funciona , pero generalmente la radiación en la región óptica o infrarroja del espectro electromagnético interactúa principalmente con los modos ópticos de longitud de onda grande , por lo que la descripción macroscópica es válida , desde este punto de vista , el comportamiento del medio queda determinado por una relación experimental $P(E)$ conocida como la polarización donde E es el campo eléctrico macroscópico , sin embargo es evidente que la respuesta del material depende de las propiedades y distribución de las moléculas que lo forman .

En presencia de un campo externo , un átomo adquiere un momento dipolar finito inducido por el campo , como un resultado de los desplazamientos elásticos de la distribución de carga relativos al núcleo , el momento dipolar permanente de una molécula puede ser alineado por influencia de un campo externo y en el caso de que la molécula no tenga momento dipolar , lo adquiere a consecuencia de los desplazamientos de los átomos dentro de la molécula . A esta polarización se le conoce como polarización atómica ó iónica . Por lo que podemos decir que en general , la polarización estática P , puede ser considerada como la suma de tres contribuciones :

$$P = P_e + P_a + P_d$$

donde P_e es la polarización debida a los desplazamientos electrónicos dentro de átomos compuestos o iones , P_a es la polarización debida a los desplazamientos atómicos ó iónicos y P_d es el momento dipolar permanente . Hay algunas sustancias como el diamante , para las cuales la polarización es enteramente debida a la respuesta electrónica dentro de los átomos y habrá otras como los cristales iónicos en donde ha-

brá dos contribuciones a la polarización , una que depende del comportamiento de los electrones y una segunda que depende de los movimientos relativos de los iones positivos y negativos .

En otro orden de magnitud lo que se observa macroscópicamente es que si se hace incidir un haz de radiación monocromática sobre un cristal , su intensidad luminosa decrecerá de acuerdo a la ecuación

$$dI = - \beta(\omega) I dz$$

la cual es proporcional a la intensidad incidente y al espesor de la muestra , al coeficiente de proporcionalidad $\beta(\omega)$ se le conoce como coeficiente de absorción y la dependencia de éste con respecto a la frecuencia constituye el espectro de absorción del material , dicho coeficiente es una característica del medio absorbente ligado directamente con la parte imaginaria de la constante dieléctrica del medio . Para que se de la absorción es necesario que el cristal presente un momento dipolar efectivo , en particular los cristales de tipo iónico presentan un gran pico de absorción en la región cercana a la frecuencia del máximo transversal óptico , llamado el rayo residual .

Además de este pico de gran intensidad también conocido como reststrahlen , algunos cristales diatómicos como el GaP , figura (1) , muestran otros máximos de absorción en la región de frecuencias de la red, D. A. Kleinman y W. G. Spitzer (13*) determinaron el espectro de absorción del GaP con medidas de reflectividad y dividieron el coeficiente de absorción en dos partes : un α_f , que representa la absorción fundamental debida a la interacción del campo con el momento dipolar de la vibración del máximo transversal óptico ω_{TO} y α_c

el coeficiente de absorción por combinación de bandas , que atribuyen a procesos en los cuales dos o más fonones se combinan para interactuar con el campo de radiación , esta interacción proviene de momentos dipolares de segundo orden , los cuales aparecen de deformaciones de carga . Un punto de vista alternativo , fue proporcionado por H. Rosenstock (14*) quien sugirió la posibilidad de que éstas fueran bandas de absorción de un sólo fonón y que fueran una consecuencia de la ruptura de las condiciones a la frontera cíclicas .

El mecanismo de momentos dipolares de segundo orden , parecería importante en los cristales homopolares , ya que sus oscilaciones fundamentales no tienen momentos dipolares , sin embargo se ha observado que las muestras puras de silicio no absorben en la región de frecuencias de la red perfecta , mientras que las muestras con imperfecciones exhiben un cierto número de picos de absorción bien definidos en esta región por lo que se acepta generalmente que la absorción es debida a impurezas ó defectos en la red. B. Szigueti (15*) calculó el espectro de absorción en la región de frecuencias permitidas , para cristales homopolares con impurezas aisladas en un modelo de masas y cargas puntuales , a lo largo de dos direcciones de simetría y encontró que este modelo podía explicar cualitativamente los aspectos más significativos del espectro de absorción infrarroja en dicha región .

En este trabajo nos interesa estudiar los espectros de absorción infrarroja en la región de frecuencias prohibidas , es decir en la brecha y por encima del máximo permitido , por lo que a continuación describiremos una investigación teórica realizada por Wallis y Maradudin (16*) acerca del efecto de

las impurezas en la absorción infrarroja asociada con los modos localizados y con los modos de la banda, que muestra que el modelo de masas y cargas puntuales en la aproximación armónica basta para obtener los coeficientes de absorción. Una deficiencia obvia de este modelo es que no toma en cuenta las nubes de los electrones de los átomos, las cuales están sujetas a polarización, ya que los iones son tratados como partículas cargadas puntuales, debido a esto, los resultados en los cálculos serán solamente cualitativos. Según este modelo, la introducción de una impureza puede asociarse a un cambio en la masa y al cambio en una constante de fuerza asociados con un sitio dado de la red. En el modelo más sencillo se puede estudiar el efecto debido al cambio de la masa de la impureza solamente.

I. LA RED MONOATÓMICA, CONDICIONES A LA FRONTERA CÍCLICAS.

Consideremos una cadena lineal de N iones de cargas alternadas, cada uno de los cuales tiene una masa M , interactuando entre sí solo a primeros vecinos a través de una fuerza tipo Hooke con una constante de fuerza γ . La ecuación de movimiento independiente del tiempo para el n -ésimo ión es:

$$L U_n = M \omega^2 U_n + \gamma (U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad \dots \dots \dots (1)$$

donde U_n es la amplitud del desplazamiento del n -ésimo ión

la solución propuesta para ésta es :

$$U_n = A \cosh \theta + B \sinh \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

de donde

$$M\omega^2 = 2\gamma(1 - \cos \theta) \quad \dots\dots\dots (3)$$

de la imposición de las condiciones cíclicas

$$U_{n+N} = U_n \quad \dots\dots\dots (4)$$

se encuentra que:

$$\theta = 2\pi s/N \quad \text{con } s = 1, 2, \dots, N \dots\dots\dots (5)$$

Cuando se introduce un defecto puntual en la red, las ecuaciones independientes del tiempo toman la forma

$$L U_n = \sum_p C_{np} U_p \quad \dots\dots\dots (6)$$

Esta puede ser resuelta con la función de Green $g(n)$, la cual satisface la ecuación

$$L g(n) = \delta_{n0} \quad \dots\dots\dots (7)$$

donde δ_{n0} es cero para n distinta de cero

y también la condición cíclica

$$g(n+N) = g(n) \quad \dots\dots\dots (8)$$

Con ayuda de la función de Green podemos escribir la solución de la ecuación (6) como :

$$U_n = \sum_{m,p} g(n-m) C_{mp} U_p \quad \dots\dots\dots (9)$$

Si el ión en $n=0$ es reemplazado por uno de la misma carga pero cuya masa es $M' = (1-\epsilon)M$ el coeficiente C_{np} en la ecuación (6) se convierte en

$$C_{np} = \epsilon M \omega^2 \delta_{np} \delta_{n0} \quad \dots\dots\dots (10)$$

y (9) en

$$U_n = \epsilon M \omega^2 g(n) U_0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

donde el parámetro ϵ depende de la masa de la impureza.

Como la ecuación (11) es válida para toda n , se debe satisfacer para $n=0$, de donde obtenemos la expresión para los modos normales de la red perturbados.

$$1 = EMw^2 g(0) \quad \dots\dots\dots (12)$$

La expresión de $g(n)$ que satisface las ecuaciones (7) y (8) es

$$g(-n) = g(n) = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \frac{e^{2\pi i s n / N}}{Mw^2 - 2\gamma + 2\gamma \cos(2\pi s / N)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

La evaluación de esta suma está hecha en el apéndice del trabajo de Wallis y Maradudin y su resultado es:

$$g(n) = g(0) \cos n\varphi + \frac{\sin n\varphi}{2\gamma \sin \varphi} \quad ; \quad n = 0, 1, \dots, N-1 \quad \dots\dots\dots (14)$$

con
$$g(0) = \cot \frac{(N\varphi/2)}{2\gamma \sin \varphi} \quad \dots\dots\dots (15)$$

donde si, $w^2/w_0^2 = f^2 = \sin^2(\varphi/2) \quad 0 < \varphi < 2\pi \quad \dots\dots\dots (16)$

con $w_0^2 = 4\gamma/m$

la ecuación (12) se convierte en:

$$\tan(N\varphi/2) = E \tan(\varphi/2) \quad \dots\dots\dots (17)$$

de las ecuaciones (11) y (13) se ve que el efecto isotópico afecta solo los modos simétricos donde $U_n = U_{-n}$. Entonces se puede clasificar a las soluciones como sigue:

simétricas $U_n = EMw^2 g(n) U_0, \quad W = W_0 \sin(\varphi/2) \quad \dots\dots\dots (18a)$

con $\tan(N\varphi/2) = E \tan(\varphi/2) \quad \dots\dots\dots (18b)$

antisimétricas $U_n = B \sin(2\pi ns/N), \quad W = W_0 \sin(\varphi/2) \quad \dots\dots\dots (19a)$

con $\varphi = \frac{2\pi s}{N} \quad \dots\dots\dots (19b)$

En ambos casos se puede restringir φ al intervalo $(0, \pi)$.

El momento dipolar asociado con cada modo normal se define como:

$$M(s) = \sum_{n=0}^{N-1} e_n U_n(s) \quad \dots\dots\dots (20)$$

donde $U_n(s)$ es el desplazamiento del n -ésimo ión en el modo de vibración s y e_n es la carga del ión. En el presente caso $e_n = e(-1)^n$, para los modos antisimétricos

$$M(s) = e \beta \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^n \frac{\text{Sen } 2\pi n s}{N} = 0 \quad \dots\dots\dots (21)$$

de donde se ve que los modos antisimétricos no contribuyen a la absorción óptica de la red. Para calcular la contribución de los modos simétricos al momento dipolar, encontramos que a partir de las ecuaciones (18), (20) y (13)

$$M(s) = E e M \omega_s^2 U_0 \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^n g(n) = \frac{E e \omega_s^2}{\omega_s^2 - \omega_i^2} U_0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

donde ω_s es la raíz número s de la ecuación (18b).

El desplazamiento U_0 es obtenido de la condición de normalización

$$\sum_{n=0}^{N-1} M_n U_n^2(s) = 1. \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$1 + e M U_0^2(s) = e^2 M^3 \omega_s^4 U_0^2(s) \sum_{n=0}^{N-1} g^2(n)$$

y con la ayuda de (13) , (14) y la ecuación de eigenvalores (17) , el momento dipolar asociado al modo normal s queda como :

$$V(s) = -\frac{\sqrt{2} \epsilon \epsilon_0}{\sqrt{HN}} \frac{\tan^2 \psi_s/2}{\sqrt{(1 + \epsilon^2 \tan^2 \psi_s/2) - (\frac{\epsilon}{N})(1 + \tan^2(\psi_s/2))}}$$

$$= -\frac{\sqrt{2} \epsilon \epsilon_0}{\sqrt{HN}} \frac{f_s^2}{\sqrt{(1-f_s^2)[1 - (1-\epsilon^2)f_s^2 - \epsilon/N]}} \dots \dots \dots (24)$$

y aproximando el resultado con los términos $O(\frac{1}{N}) \rightarrow 0$

$$M(s) = -\frac{\sqrt{2} \epsilon \epsilon_0}{\sqrt{HN}} \frac{f_s^2}{\sqrt{(1-f_s^2)[1 - (1-\epsilon^2)f_s^2]}} \dots \dots \dots (25)$$

Para modos localizados hay una solución para la ecuación (17) con $f > 1$ y reemplazando $\psi = \pi + i z$

ahora $f^2 = \cosh^2\left(\frac{z}{2}\right) > 1$ (26)

Si se toma el valor complejo para en la expresión (17), la ecuación de eigenvalores se convierte en

$$\epsilon(\coth(z/2)) = \text{Tanh}\left(\frac{Nz}{2}\right) \dots \dots \dots (27)$$

en el límite de N grande , la solución de (27) es

$$z = \ln \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \dots \dots \dots (28)$$

que junto con (26) da el resultado obtenido por Montroll y Potts (17*).

$$f_{imp}^2 = \frac{1}{1-\epsilon^2}$$

Con las ecuaciones (28) y (24) se obtiene el momento dipolar

asociado con el modo de impureza, este es

$$M_{\text{imp}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{m}} e^{-\frac{1}{\sqrt{\epsilon|1-\epsilon^2}}} \dots\dots\dots (29)$$

El coeficiente de absorción es proporcional a $M^2(f) \eta(f)$ donde $\eta(f)$ es la función de distribución de frecuencias, y tiene la forma de

$$\eta(f) = \eta_0(f) + \Delta \eta(f)$$

siendo $\eta_0(f)$ la función de distribución de la red perfecta

$$\eta_0(f) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_2 \sqrt{1-f^2}} \dots\dots\dots (30)$$

y $\Delta \eta(f)$ el cambio en $\eta_0(f)$ debido al defecto isotópico para una revisión detallada de este se puede ver el trabajo de Mahanty y Maradudin (18*).

$$\Delta \eta(f) = -\frac{\epsilon}{2N} \frac{\eta_0(f)}{1+(\epsilon^2-1)f^2} - \frac{1}{2N\omega_2} \delta(f-1) + \frac{1}{N\omega_2} \delta\left(f\sqrt{\frac{1}{1-\epsilon^2}}\right) \dots\dots\dots (31a)$$

$0 < \epsilon < 1$

$$\Delta \eta(f) = \frac{\epsilon}{2N} \frac{\eta_0(f)}{1+(\epsilon^2-1)f^2} - \frac{1}{2N\omega_2} \delta(f-1) \quad \epsilon < 0 \quad \dots\dots\dots (31b)$$

En la figura (2) se muestra una gráfica del coeficiente de absorción en unidades arbitrarias como una función del cambio en ϵ para los modos de vibración localizados, en ésta se puede observar que hay dos máximos, cuando ϵ es próximo a cero y a la unidad. En la figura (3) el coeficiente de absorción está graficado como una función de la frecuencia para los modos de la banda cuando $\epsilon = \frac{1}{2}$. Para la red perfecta la

absorción es cero excepto para $\omega = \omega_L$, la presencia de la impureza permite la absorción a las frecuencias de la banda cuando se emplean las condiciones cíclicas.

II. UN DEFECTO PUNTUAL EN UNA RED DIATOMICA.

Sea una cadena compuesta por N átomos de masa M_1 y N átomos de masa M_2 , interactuando con sus primeros vecinos a través de fuerzas tipo Hooke, tomaremos en cuenta el caso en que un átomo de masa pesada es reemplazado por un átomo de masa ligera M' . Las ecuaciones de movimiento independientes del tiempo pueden escribirse como:

$$\omega^2 M_2 U_{2n} + \gamma (U_{2n+1} - 2U_{2n} + U_{2n-1}) = 0 \dots \dots \dots (1)$$

$$\omega^2 M_1 U_{2n+1} + \gamma (U_{2n+2} - 2U_{2n+1} + U_{2n}) = \delta_{n0} \epsilon M_1 \omega^2 U_1$$

donde $M_2 < M_1$ $\epsilon M_1 = M_1 - M'$ y $0 < \epsilon < 1$.

Haciendo la transformación

$$U_{2n} = (M_2 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}} U_{2n}$$

$$U_{2n+1} = (M_1 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}} U_{2n+1} \dots \dots \dots (2)$$

se puede escribir la ecuación (1) en la forma

$$(M_2 \omega^2 - 2\gamma) U_{2n} + \gamma (U_{2n+1} + U_{2n-1}) \delta_{n,l} \epsilon M_1 \omega^2 \frac{(M_2 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}}}{(M_1 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}}} U_1 \dots \dots \dots (3)$$

$$\delta_{n,l} = 0 \quad \text{si } n \neq l$$

donde

$$(M_2 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}} = (M_1 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}} (M_2 \omega^2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}}$$

La solución de la ecuación (3), en términos de la función de Green, es la siguiente:

$$V_n = g^*(n-1) \varepsilon M_1 \omega^2 \frac{(M_2 \omega^2 - 2\gamma)^{1/2}}{(M_1 \omega^2 - 2\gamma)^{1/2}} V_1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

donde la función de Green $g^*(n)$ es:

$$g^*(n) = \frac{1}{2N} \sum_{s=1}^{2N} \frac{\exp(2\pi i s n / 2N)}{M_1 \omega^2 - 2\gamma + 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi s}{2N}\right)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

la cual satisface condiciones a la frontera cíclicas. La ecuación de eigenvalores se obtiene substituyendo $n=1$ en la ecuación (4), esto es:

$$1 = \varepsilon M_1 \omega^2 \frac{(M_2 \omega^2 - 2\gamma)^{1/2}}{(M_1 \omega^2 - 2\gamma)^{1/2}} g^*(0) \quad \dots\dots\dots (6)$$

Consideremos primero los modos locales con frecuencias por arriba del máximo óptico.

si se define

$$f^2 = \frac{M_2 \omega^2}{4\gamma} \quad \dots\dots\dots (7)$$

la función de Green puede evaluarse y

$$g^*(n) = \frac{(-1)^n}{4\gamma} \frac{[f - [f^2 - 1]^{2|n|}]^{2|n|}}{f \sqrt{f^2 - 1}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

de las ecuaciones (6), (7) y (8) se determina la frecuencia característica.

$$2\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{2\omega_A^2 + \left((1-\varepsilon^2)\omega_0^4 + 4\varepsilon^2\omega_A^4 \right)^{1/2}}{(1-\varepsilon^2)}$$

con $\omega_0^2 = \frac{2\gamma}{M_2}$ y $\omega_A^2 = \frac{I_0}{M_1}$

A partir de métodos similares a los mostrados con la red monoatómica se puede encontrar el momento dipolar efectivo el resultado es :

$$M(\omega) = -e\epsilon V_1 \frac{\omega_0 \omega}{(1-y^4)(\omega^2 - \omega_L^2)^{1/2} \omega_A} \left\{ \frac{(\omega^2 - \omega_0^2)^{1/2} \omega_A}{(\omega^2 - \omega_A^2)^{1/2} \omega_0} [1+y^4] + 2y^2 \right\} \dots (10)$$

donde

$$y = f - (f^2 - 1)^{1/2}$$

$$\omega_L = 2\pi \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

y la amplitud V_1 está determinada por la condición de normalización

$$M_1 \sum_{n \text{ impar}} U_n^2 + M_2 \sum_{n \text{ par}} U_n^2 = 1 + \epsilon M_1 V_1^2 \dots (11)$$

esto es:

$$M_1 V_1^2 = \frac{(1-y^2)(\omega^2 - \omega_0^2)}{[(\omega^2 - \omega_0^2)(1+y^2) + 2y^4(\omega^2 - \omega_A^2)] - \epsilon(1-y^2)(\omega^2 - \omega_0^2)} \dots (12)$$

Para los modos localizados en la brecha, la función de Green toma la forma:

$$g^2(n) = \frac{(i)^{|n|-1}}{2\pi} \frac{\omega_0 \omega_A x^{|n|}}{\omega (\omega_L^2 - \omega^2)^{|n|} (\omega_0 \omega_A)^{|n|}} \dots (13)$$

donde

$$x = \omega (\omega_L^2 - \omega^2)^{1/2} - (\omega^2 - \omega_A^2)^{1/2} (\omega_0^2 - \omega^2)^{1/2}$$

El valor de la frecuencia para los modos en la brecha es:

$$2\omega^2 = \omega_0^2 + (2\omega_A^2 - ((1-\epsilon^2)^2 \omega_0^4 + 4\epsilon^2 \omega_A^4)^{1/2}) / (1-\epsilon^2)$$

El momento dipolar efectivo puede ser expresado como:

$$M(\omega) = \frac{e\epsilon \omega V_1}{(\omega_0^2 \omega_A^2)^{1/2} (\omega_L^2 - \omega^2)^{1/2} (\omega_0^2 \omega_A^2 + \omega^2)} \cdot \frac{[\omega_0^2 (\omega^2 - \omega_A^2)^{1/2} 2\pi - (\omega_0^2 - \omega^2)^{1/2} (\omega_0^2 \omega_A^2 - \omega^2)]}{\dots} \dots (14)$$

donde la amplitud U_1 está dada por :

$$M_1 U_1^2 = \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^4 \omega_A^4 - \chi^4)}{2\omega_0^2 \omega_A^2 (\omega^2 - \omega_A^2) \chi^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^4 \omega_A^4 + \chi^4) - \xi(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^4 \omega_A^4 - \chi^4)}$$

A fin de indicar la naturaleza cualitativa en estos resultados, se muestra el coeficiente de absorción en unidades arbitrarias para el caso específico en que $M_1 = 3M_2$ y $\xi = 1/2$ en la figura (4) como una función de la frecuencia, donde se ve que la absorción en la rama acústica y a las frecuencias discretas en la brecha, es muy pequeña y que luego aumenta al acercarse al límite superior de la rama óptica. El coeficiente de absorción para las frecuencias discretas arriba de la rama óptica es relativamente grande comparado con los coeficientes asociados con los modos de brecha.

En la figura (5) se muestra la dependencia del coeficiente de absorción para los modos localizados con ξ . Para una $M_1 = 3M_2$, el modo local tiene dos máximos en ξ cerca de cero y cerca de la unidad, mientras que el modo en la brecha aumenta con ξ . Wallis y Maradudin nos muestran los efectos de una masa impureza en la absorción infrarroja debida a vibraciones de la red. El resultado más impactante aquí, fue la aparición de líneas de absorción discretas asociadas con los modos locales, efecto que desaparece si la masa del átomo impureza es más pesada que la del átomo que substituye en la red.

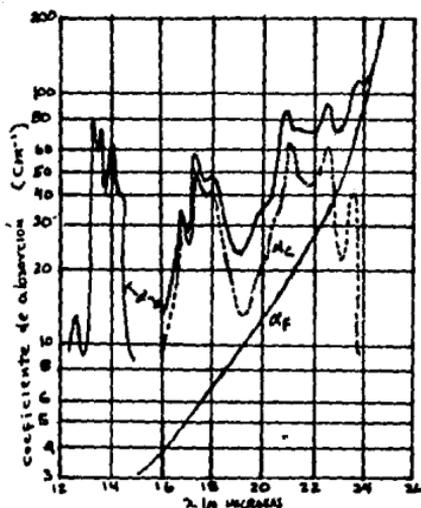


fig. (1) Coeficiente de absorción experimental del GaP, según D. Kleinman y W. Spitzer Phys. Rev. 113, 110 (1960)

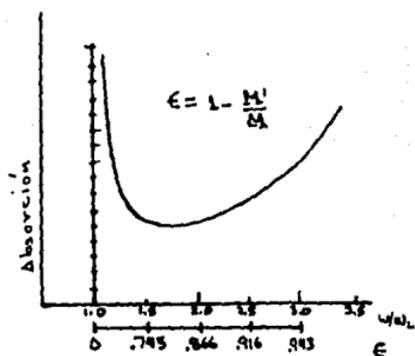


fig. (2) Absorción en unidades arbitrarias, graficada como función de ϵ , según R. Wallis y A. Maradudin, Progress of Theor. Phys. 24, 1055 (1960).

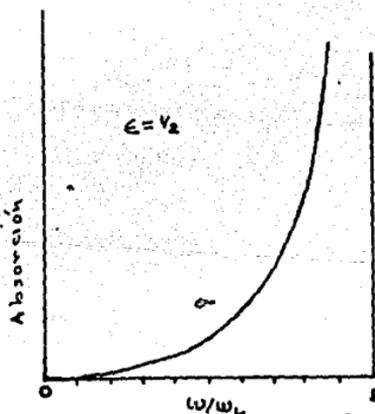


fig. (3) Absorción para los modos de la banda, como función de la frecuencia, según Wallis y Maradudin.

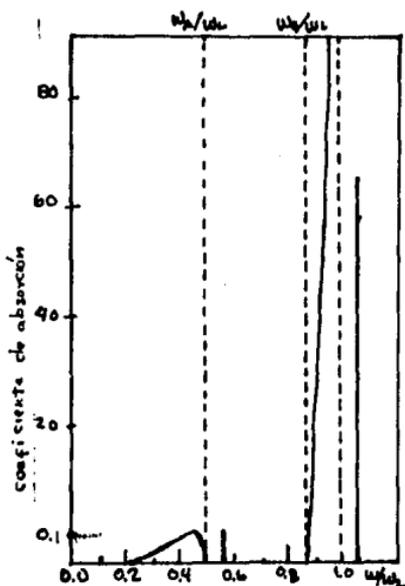


Fig. (4) Absorción en función de la frecuencia para una cadena diatómica con una impureza más ligera que M .

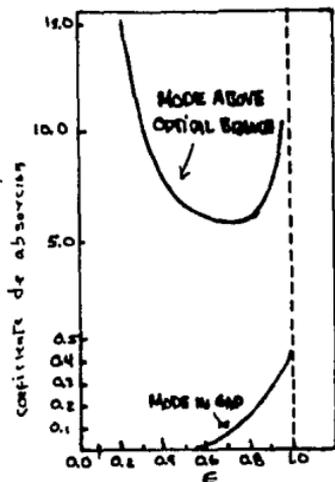


Fig. (5) Absorción para los modos de impureza en la cadena diatómica como función de ϵ . Según Wallis y Maradudin.

CAPITULO II

En el capítulo anterior estudiamos el mecanismo físico de la absorción infrarroja y discutimos el modelo de Wallis y Maradudin para calcular los coeficientes de absorción, en el presente capítulo nos abocaremos al estudio de modelos que predicen las frecuencias a las cuales los máximos de el espectro de absorción se presentan, en la región de la brecha y por encima del máximo transversal óptico. Mostraremos también la comparación entre los resultados teóricos de cada modelo y los resultados experimentales.

Es bien conocido que pequeñas concentraciones de impurezas sustitucionales en redes cristalinas pueden resultar en modos locales, resonantes ó de brecha, dichos modos se asocian a impurezas aisladas o sencillas, pero son previsibles situaciones que pueden dar lugar a la formación de impurezas más complejas que también seran cause de nuevos modos localizados. Por un lado al aumentar la concentración de impurezas las interacciones entre éstas se vuelven importantes y por otro lado cuando las sustituciones no son isoelectrónicas, es común que se remedie el problema de la compensación de carga con la inyección ó difusión de un nuevo tipo de impureza, por ejemplo la introducción simultanea durante el crecimiento del cristal con un donador y un aceptor, los cuales crearan centros de impurezas mixtas. Cuando la impureza compleja es una pareja formada por dos átomos del mismo tipo, en la mayoría de los casos, es posible distinguir experimentalmente los modos de impureza sencilla de los de pares, por la forma en que varía la absorción con la concentración. La

intensidad de absorción de los modos de impureza sencilla varía linealmente con la concentración, mientras que la de los modos apareados varía linealmente con el cuadrado de la concentración.

Tanto en halogenuros alcalinos, como en semiconductores se han detectado modos localizados producidos por pares, con frecuencias en las regiones prohibidas y en las bandas de los cristales limpios. De los halogenuros alcalinos el material favorito para el estudio de modos en la brecha es el Ioduro de Potasio dado que posee una brecha relativamente grande, mientras que en los semiconductores compuestos de los grupos III-V el GaAs y el GaP son los dos materiales más utilizados para el estudio de los modos locales, aunque más recientemente se han hecho experimentos de absorción infrarroja en ZnS con pares de impurezas. La interpretación de los resultados obtenidos es un tema que se mantiene vigente, ya que modelos muy sofisticados que manejan un gran número de parámetros, abordados con diferentes técnicas de solución, no han dado predicciones que estén en buena concordancia con el experimento. A continuación se verán algunos de los trabajos teóricos más importantes que se han presentado en la literatura; primero los relacionados con halogenuros alcalinos y después los relativos a semiconductores.

A . HALOGENUROS ALCALINOS .

M. de Souza y F. Luty (19*) crearon un modelo de osciladores acoplados para reproducir los modos locales de parejas de H y D en KCl, el modelo consiste en dos masas m_1 y m_2 que ocupan posiciones de primeros vecinos entre sí, en la dirección (110) de un cristal cúbico, las dos masas están acopladas a través de un resorte de constante K y a los demás iones de la red por otros resortes, como se muestra en la figura (1a). Debido a que la masa de los demás átomos de la red es muy grande comparada con la masa del ión hidrógeno, se puede desprestigiar el movimiento de los iones de la red y reemplazarlos por una caja tridimensional de paredes rígidas, en su interior las masas m_1 y m_2 están acopladas por constantes de resortes $2K_L$, K_T y K_{TL} , Figura (1b). A partir de las frecuencias de los modos locales de impurezas aisladas de H se pueden determinar los valores de las constantes de resorte con lo que todos los modos en fase y fuera de fase de las parejas de masas iguales o parejas de masas diferentes son predecibles. M. de Souza y F. Luty compararon sus resultados con las frecuencias de los modos locales de pares de H^+ ; H^- , D^+ ; D^- y H^+ ; D^- en KCl con regular éxito.

En 1974 Ward y Clayman (20*) presentaron un modelo molecular para calcular modos de pares en halogenuros alcalinos. En el modelo se consideran las vibraciones de los iones impureza y de sus primeros vecinos y se considera que los demás átomos de la red se mantienen fijos, de las parejas alineadas en las direcciones (110) y (100) resultan moléculas de 12 y 17 iones respectivamente como se muestra en las figuras (2a) y (2b). La energía potencial del sistema se calcula en

la aproximación del ión rígido con fuerzas de corto alcance

I. CALCULO MOLECULAR DE MODOS DE PARES EN HALOGENUROS ALCALINOS . Ward y Clayman (1974)

En la aproximación armónica , las ecuaciones de movimiento para los iones impureza y sus primeros vecinos en un halogenuro alcalino pueden ser escritas como :

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{\alpha}(l) = - \sum_{l', p} \phi_{\alpha\beta}(l, l') u_{\beta}(l') \quad \dots \dots \dots (1)$$

donde $u_{\alpha}(l)$ es el desplazamiento en la dirección (x, y, z) del α ésimo ión y M es su masa , l' corre de 1 a 17 en la dirección (100) y de 1 a 12 en la dirección (110) .

La constante de fuerza $\phi_{\alpha\beta}$ está definida como :

$$\phi_{\alpha\beta}(l, l') = \left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}(l) \partial u_{\beta}(l')} \right|_{U=0} \quad \dots \dots \dots (2)$$

donde ϕ es la energía potencial del cristal y consta de dos partes , una repulsiva que actúa entre primeros vecinos y una parte Coulombiana atractiva , estas son ϕ^a y ϕ^c respectivamente , la segunda derivada se evalúa en las posiciones de equilibrio de los iones .

Sea $u_{\alpha}(l) = \sqrt{M_{\alpha}} U_{\alpha}(l)$ y si la dependencia temporal en U es de la forma $e^{i\omega t}$ entonces (1) se puede escribir como :

$$\omega^2 W_{\alpha}(l) = \sum_{l'} \left[\frac{\phi_{\alpha\beta}(l, l')}{\sqrt{M_{\alpha}} \sqrt{M_{\beta}}} \right] W_{\beta}(l') \quad \dots \dots \dots (3)$$

Sea la parte Coulombiana del potencial

$$D_{\alpha\beta}^C(l, l') = \phi_{\alpha\beta}^C(l, l') / \sqrt{M_\alpha M_\beta}$$

$$D_{\alpha\beta}^C = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \left[\frac{\partial^2 \left(\sum \frac{e(l) e(l')}{|r(l, l')|} \right)}{\partial U_\alpha(l) \partial U_\beta(l')} \right]_0 \dots \dots \dots (4)$$

y la parte repulsiva

$$D_{\alpha\beta}^R(l, l') = \phi_{\alpha\beta}^R(l, l') / \sqrt{M_\alpha M_\beta}$$

$$D_{\alpha\beta}^R = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \left[\frac{\partial^2 \left\{ \sum V(|r_{\alpha\beta}|) \right\}}{\partial U_\alpha(l) \partial U_\beta(l')} \right]_0 \dots \dots \dots (5)$$

Si consideramos separadamente los casos $l = l'$ y $l \neq l'$ tendremos lo siguiente :

i) $l = l'$ $D_{\alpha\beta}^C(l, l) = 0$

ii) $l \neq l'$ $D_{\alpha\beta}^C(l, l') = \frac{-1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \left\{ \sum \frac{e(l) e(l')}{|r(l, l')|^3} r_{\alpha}^0 r_{\beta}^0(l, l') + \frac{e(l) e(l')}{|r(l, l')|^3} \delta_{\alpha\beta} \right\} \dots \dots \dots (6)$

donde $r^0(l, l')$ es el vector que une a l y l' en la posición de equilibrio .

Similarmente para la parte repulsiva .

1) $l = l'$

$$D_{\alpha\beta}^R(l, l) = \frac{1}{M_\alpha} \left[\frac{\partial^2 \left\{ \sum V(|r_{\alpha\beta}|) \right\}}{\partial U_\alpha(l) \partial U_\beta(l)} \right]_0 \dots \dots \dots (7)$$

y si se toma una interacción potencial del tipo Born -Mayer : $V = \lambda \exp(-r/\lambda)$ con λ y ρ calculada a partir de la posición de equilibrio y de la compresibilidad podemos escribir (7)

como :

$$D_{\alpha\alpha}^R(l, l) = \frac{1}{M_\alpha} \left[V''(0, V_i'') (r_{\alpha i 2}^0)^2 + V'(0, V_i') \left[\frac{1}{r_{01}} - \frac{(r_{\alpha i 2}^0)^2}{V_0^3} \right] \right] \dots \dots \dots (8)$$

$$\text{donde } 2V' = 2 \left[\frac{dV_I}{dr} \right]_0 = \left\{ \frac{e^2}{V_a} \right\} r_0 B \quad \text{y} \quad 2V'' = 2 \left[\frac{d^2V}{dr^2} \right]_0 = \left\{ \frac{e^2}{V_a} \right\} A$$

$$\text{y} \quad 2V_I'' = 2 \left[\frac{d^2V_I}{dr^2} \right]_0 = \left\{ \frac{e^2}{V_a} \right\} A' \quad \text{y} \quad 2V_I' = 2 \left[\frac{dV}{dr} \right]_0 = \left\{ \frac{e^2}{V_a} \right\} r_0 B'$$

donde se denota el volumen de la celda unitaria como $V_a = 2r^3$ y a la energía de traslape de la impureza con cada uno de sus primeros vecinos como V_I y se han introducido los coeficientes de Kellerman A y B

ii) para $i \neq 1'$

$$D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{R}i') = \frac{1}{\sqrt{M_i M_{i'}}} \left[\frac{\partial^2 V(\mathbf{R}i, \mathbf{R}i')}{\partial u_\alpha(\mathbf{R}) \partial u_\beta(\mathbf{R}')} \right]_0 \dots \dots \dots (9)$$

Si se asume que no hay relajación alrededor de la impureza $B' = B$, $A' = A$

Sumando las contribuciones Coulombianas y repulsivas se obtiene una matriz de 36×36 para la dirección (110) y una de 51×51 para la orientación (100). Al diagonalizar esta matriz se obtienen las eigenfrecuencias y un conjunto ortonormal de eigenvectores. Ward y Clayman aplican su modelo a pares de $\text{H}^+ \text{H}^-$ y $\text{F}^+ \text{F}^-$ en KCl y $\text{Cl}^- \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ \text{Na}^+$, $\text{Br}^- \text{Br}^-$ en KCl y $\text{F}^+ \text{F}^-$ en NaCl.

En el caso del cloro ajustan el valor de A a través del modo de impureza sencilla y proponen la dirección (110) como la de alineación de la pareja de impurezas, con lo que predicen 6 modos localizados no degenerados tres en fase (infrarrojos activos) y tres fuera de fase (Raman activos). De los primeros dos son transversos y uno longitudinal, los cuales son comparados contra los tres modos experimentales, los transversos se comparan relativamente bien, cosa que no sucede con el longitudinal.

Con el modelo de Ward y Clayman no es posible obtener modos en la brecha del KI producidos por pares de Br ya que todas las soluciones de la matriz dinámica caen por debajo de la brecha igual que con los modos de impureza sencilla resultado que también fue obtenido por Benodek y Maraduind (21*) y De Jong (22*), quien considera que esto pueda ser consecuencia del modelo mismo, ya que no se tomaron en cuenta interacciones a segundos vecinos, ni interacciones anarmónicas, aunque no se ve porqué éstas deban ser más importantes en el caso del Bromo que en el del Cloro, ya que ambos sistemas son similares.

No existen modos de impureza sencilla para el Na en KI reportados en la literatura por lo que no se puede fijar un valor para A^* . A fin de obtener un valor de la frecuencia de modos de pares que pueda ser comparada con el experimento A^* es variada, utilizando ambas direcciones como posibles. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras (3a) para la dirección (100) y en (3b) para la dirección (110). En la dirección (100) se obtienen un modo longitudinal y dos transversales, los cuales se pueden desplazar dentro de la región de la brecha, reduciendo el valor de A^* , como el modelo también predice un modo longitudinal en el interior de la banda acústica, y éste no es detectable experimentalmente, se descarta esta dirección de simetría. Si se considera la dirección (110) se obtienen tres modos los que pueden ser ajustados con A^* a las líneas experimentales, uno de los modos transversos tiene un valor muy cercano al Reststrahlen por lo cual piensan los autores, no es posible observarlo.

Los cálculos obtenidos por Ward y Clayman se comparan con los resultados experimentales en la columna I de la tabla I.

En los modelos moleculares se desprecia la dinámica de red por lo que sus resultados se pueden considerar como cualitativos, S. N. Behera y K. Patnaik (23*) elaboraron un modelo lineal con un par de impurezas colocadas en posiciones de segundos vecinos, simulando la dirección (100). Con el propósito de explicar los datos experimentales de modos de pares utilizan el criterio de Lucovsky, Brodsky y Burstein (24*), el cual denominaremos en lo sucesivo como criterio LBB propuesto con el fin de comparar los resultados de una cadena lineal con los experimentales.

II. MODOS DE PARES DE IMPUREZAS EN UNA CADENA DIATÓMICA LINEAL. Behera y Patnaik (1975)

Considerese una red diatómica lineal con masas M_1 y M_2 , situadas en sitios pares e impares respectivamente, en la cual se han substituido dos masas M con sendos átomos defecto de masa M_2' y M_2'' , los cuales ocupan posiciones de segundos vecinos entre sí, con un átomo de masa M situado entre ellos y sea γ la constante de fuerza entre dos vecinos más cercanos en cualquier parte de la red.

Behera y Patnaik utilizan la transformación $M\#$ desarrollada por Maradudin (25*) con la cual es posible reducir el conjunto de las ecuaciones de movimiento de una red diatómica al de una red monoatómica con masas $M\#$, resuelven la función de Green perturbada de manera exacta y los modos de impureza son proporcionados por los ceros de la parte real del denominador de la función de Green. Los modos locales, de brecha y resonantes son obtenidos por separado, a través de un conjunto

de tres ecuaciones que son manejadas en forma numérica. Las variaciones de las frecuencias de los modos de pares en KI, están graficadas en las figuras (4) y (5) en función de $\epsilon_2' = \frac{(M_2'' - M_2)}{M_2}$ para distintos valores de $\epsilon_2 = \frac{(M_2' - M_2)}{M_2}$.

En la figura (4) se estudia el caso en que la primera impureza substituye a una de las masas pesadas del cristal perfecto en este caso, el I es substituido por el Br; $\epsilon_2 = -0.378$; Cl; $\epsilon_2 = -0.72$ y X^- ; $\epsilon_2 = 2$, la variación de ϵ_2' va de -1 , correspondiente al caso límite de una vacancia, a 4 correspondiente a una masa 5 veces más pesada que el átomo substituido del cristal perfecto, cuando $\epsilon_2' = 0$ se recuperan los resultados que da el mismo modelo para impureza sencilla, tanto el modo de brecha como el modo localizado en ese punto son característicos de una sola impureza. También se muestra la modificación que aparece en los estados de impureza por la introducción de la segunda impureza $\epsilon_2' > 0$ ó $\epsilon_2' < 0$, en la gráfica se puede ver la presencia de modos resonantes en el interior de las bandas acústica y óptica, los cuales desaparecen para $\epsilon_2' \approx 0$.

La figura (5) muestra la variación de las frecuencias de los modos de pares como función de ϵ_2' , cuando la primera impureza substituye a una masa ligera en la red, para el K substituido por Na^+ ; $\epsilon_2 = 0.414$; Rb^+ ; $\epsilon_2 = 1.183$; Li ; $\epsilon_2 = -0.823$ y Cs^+ ; $\epsilon_2 = 2.4$ nuevamente cuando $\epsilon_2' = 0$ se recuperan los resultados de impureza sencilla esto es, hay un modo localizado cuando una impureza de masa más ligera que la de la red es introducida y hay un modo en la brecha cuando la masa de la impureza es mayor que la masa más ligera del cristal. En la figura (5) los modos resonantes no se presentan de manera continua como en la figura (4). Javier Borau (26*) trabaja este mismo modelo con la técnica de

las ecuaciones de diferencias , en la región de los modos locales y de brecha y discute la posibilidad de que en este modelo no sean válidas las soluciones de los resonantes . A fin de comparar las predicciones teóricas con los resultados experimentales disponibles Behera y Patnaik , utilizan el criterio LBB . Este consiste en calcular la máxima frecuencia ω_{T0} de la cadena diatómica a través de la regla de suma :

$$3\omega_n = 2\omega_{T0} + \omega_{L0}$$

donde ω_{T0} es la frecuencia del máximo transversal óptico experimental y ω_{L0} es el máximo longitudinal óptico experimental. En estas condiciones , los modos locales serán aquellos con frecuencia

$$\omega_i > \omega_{L0}$$

y los modos de brecha serán aquellos que están dados por :

$$(\omega_A)_{\max} < \omega < (\omega_O)_{\min}$$

donde $(\omega_A)_{\max}$ es la máxima frecuencia de la banda acústica y $(\omega_O)_{\min}$ es la mínima frecuencia de la banda óptica. Los resultados de Behera para los sistemas KI: Br-Br , KI: Na-Na y FI: Rb-Rb , son mostrados en la tabla I , en la columna II. En ella se ve que las predicciones de la teoría no coinciden con los resultados experimentales por lo que Behera y Patnaik (27) proponen un modelo en el que se contempla el cambio en la constante de fuerza producido por la presencia de la impureza .

III. MODOS DE PARES DE IMPUREZAS EN UNA CADENA LINEAL DIATOMICA CON CAMBIOS EN LA CONSTANTE DE INTERACCION.

Behera y Patnaik (1976)

El modelo es idéntico al que se presentó en la sección II excepto por el cambio en la constante de fuerza, que ahora se tomará en cuenta, las variaciones son $\Delta\gamma$ y $\Delta\gamma'$ entre la pareja de impurezas de masas M_2' y M_2'' y su vecino común de masa M_1 respectivamente, mientras que para cualquier otra pareja de átomos vecinos en la red la constante de fuerza es γ . Al hacerlo así asumieron que la variación de la constante de fuerza entre cada una de las impurezas y su primer vecino del lado exterior al par, es más pequeña y puede ser despreciada, lo cual puede ser visto únicamente como una simplificación del modelo, ya que no hay una justificación física, en la aproximación de interacción a primeros vecinos que les permita suponer que el sistema se comporta de esta manera.

Los modos de pares se calculan con el método de la función de Green para el caso en que $M_2' = M_2''$ y $\Delta\gamma = \Delta\gamma'$ y se encuentran los modos en las tres regiones, en las bandas, la brecha y en la región de los modos locales. Los modos resonantes experimentales son utilizados para calcular el parámetro de cambio en la constante de fuerza $Z = \Delta\gamma/\gamma$. El modelo no se puede aplicar al problema de la impureza sencilla ya que en este caso se puede ver que el cambio de la constante de fuerza debe ser simétrico hacia ambos lados de la impureza. El criterio LBB es utilizado al comparar con los datos experimentales, de modos resonantes de $KCl: Na^+ Na^+$ y de $NaCl: F^- F^-$ y los modos en la brecha de $KI: Cl^- Cl^-$. Las predicciones de la teoría para los modos en la brecha se encuentran en la colum-

na III de la tabla I .

Javier Borau aborda este problema con la técnica de las ecuaciones de diferencias en su tesis de Maestría (26*).

En vista del poco éxito alcanzado por estos trabajos R. K. Gupta y P. Mathur (28*) se abocaron al estudio de los modos de pares en los cristales iónicos , utilizando nuevamente el modelo molecular , con la técnica de la función de Green.

IV. MODOS DE PAREJAS ALINEADAS EN LA DIRECCION (100)

Gupta y Mathur (1980)

Gupta y Mathur consideran a la pareja de impurezas colocadas a lo largo de la dirección (100) y estudian las vibraciones de los dos iones impureza y sus diez vecinos más próximos 12 partículas en total . En la aproximación armónica , la ecuación de movimiento independiente del tiempo para un cristal con defectos puntuales es :

$$(L - \delta L)U = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

donde L es la matriz dinámica para el cristal perfecto , δL es la matriz de perturbación y U es una matriz columna cuyos elementos son las componentes cartesianas de los desplazamientos a partir de las posiciones de equilibrio de los átomos . Como $L^{-1}\delta L U = U$ la ecuación (1) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$G \delta L U = 0 \quad \dots\dots\dots(2)$$

en ésta $G = L^{-1}$, es llamada la función de Green del cristal. La matriz δL tiene al menos $3n \times 3n$ elementos diferentes de cero , donde n es el número de sitios de la red directamente afectados por la presencia de las impurezas , incluyendo éstas , por lo que $n = 12$. Las matrices δL , G y U pueden ser partidas en términos del espacio del defecto de $3n \times 3n$ y el

resto del espacio .

$$\delta L = \begin{pmatrix} J & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, G = \begin{pmatrix} g & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix} \quad U = \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix}$$

donde J , g y U están en el espacio defecto . Una vez hecho esto la ecuación (2) se puede escribir como :

$$U_1 = g J U_1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$U_2 = g_{21} J U_1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

La expresión (3) tiene un conjunto de 3×12 ecuaciones homogéneas , cuya solución no trivial existe , si el determinante

$$|I - g J| = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

donde I es la matriz identidad de 36×36 .

La matriz de perturbación J contiene los cambios de masa y los cambios en la fuerza en los sitios de las impurezas , las fuerzas pueden ser expresadas en términos de los coeficientes de Kellerman A y B y los coeficientes para las fuerzas modificadas son A' y B' . Como no se considera relajación alrededor de los iones impureza entonces $B' = B$ y $\Delta B = 0$, por otra parte todos los elementos de g son conocidos . La ecuación (5) puede ser separada en ocho determinantes , dos de los cuales son idénticamente iguales a la unidad y no dan modos , de los 6 restantes , tres dan modos infrarrojos activos (dos transversos y uno longitudinal) . R. K. Gupta y P. Mathur aplican su modelo al cálculo de los modos debidos a diferentes parejas de aniones y cationes en diferentes cristales iónicos , para diferentes valores de $\Delta A = A - A'$ y seleccionan el que más se aproxima al resultado experimental . Entre los sistemas estudiados están ; $KCl : H^- H^-$, $KCl : D^- D^-$, $KBr : H^- H^-$, $KBr : D^- D^-$, $NaCl : H^- H^-$, $RbCl : H^- H^-$, $KI : Cl^- Cl^-$, $KI : H^- H^-$, $KI : Na^+ Na^+$, $KCl : Na^+ Na^+$, $NaCl : F^- F^-$, $NaCl : Ag^+ Ag^+$, $KI : Br^- Br^-$ y $KI : Rb^+ Rb^+$. Únicamente mostraremos los modos de-

bidos a impurezas del Cl , Br y Na en la brecha del KI en la columna IV de la tabla I .

B. SEMICONDUCTORES COMPUESTOS.

Los semiconductores compuestos de los grupos III-V y II-VI cristalizan en la estructura de la zincblenda y debido a la complejidad de este sistema , la mayoría de los estudios teóricos acerca de los efectos producidos por la presencia de defectos han sido realizados para impurezas aisladas , para los cuales se han propuesto diferentes modelos , entre ellos están los modelos moleculares (29*) y (30*) , modelos lineales diatómicos como el de G. Lucovsky y colaboradores (24*) , quienes emplean una cadena lineal diatómica sin cambio en la constante de fuerza en la region de la impureza . En este trabajo proponen un criterio de ajuste a los cristales reales tridimensionales , utilizando las medidas de las frecuencias ω_{T0} y ω_{L0} de los cristales reales (criterio LBB) , como se mostró en las secciones II y III . Barker y Berman (31*) también usan el modelo de cadena diatómica para predecir frecuencias de modos locales en Ga As con impurezas intersticiales de cobre , para lo cual modifican tanto la masa como la constante de interacción de uno de los átomos de la red en una posición intersticial . Además estan los modelos que usan la técnica de la función de Green , entre los que se encuentra el trabajo de Gaur y Vetelino (32*) , quienes calculan los modos localizados producidos por una impureza isotópica a partir de las eigenfrecuencias y eigenvectores de el cristal perfecto , obtenidos con un modelo de ión rígido que involucra cuatro parámetros . Por su parte Talwar y Agrawal (33*)

calculan la función de Green para el Sulfuro de Zinc con un modelo iónico de segundos vecinos de siete parámetros, incluyendo además del cambio de la masa en el sitio de la impureza, el de la constante de fuerza con sus vecinos más cercanos. M. Vandevyver y P. Plumelle (34*) consideran el cambio en la constante de fuerza para impurezas sustitucionales en nueve semiconductores compuestos del tipo de la zincblenda, utilizando un modelo de ión rígido en el cual se tienen once parámetros ajustables.

En el caso de sustituciones no isoelectrónicas es necesario introducir otro tipo de impureza para realizar la compensación de carga, por lo que podrán aparecer modos localizados adicionales a los de pares de una misma impureza, producidos por impurezas más complejas. El estudio de estos modos plantea una situación teórica más complicada que la que hasta aquí hemos visto. Técnicas de teoría de grupos pueden predecir el número de modos locales que aparecen a determinadas simetrías del campo cristalino, por ejemplo: cuando en la estructura del Sulfuro de Zinc un átomo de Aluminio substituye al Zinc y no interactúa con otro átomo de Aluminio, el campo cristalino exhibe una simetría T_d , [fig (7)] y en este caso se espera que aparezca un modo localizado triplemente degenerado, por otro lado cuando el Aluminio forma una impureza compleja con otra impureza que puede ser, otro Aluminio ó un átomo diferente se observan tres posibilidades:

1) Que la segunda impureza ocupe el sitio del S más cercano al $AlZn$, en cuyo caso la simetría es C_{2v} [fig (8)] y se observan dos modos localizados, uno no degenerado y otro doblemente degenerado.

2) Que la segunda impureza ocupe un sitio intersticial , en cuyo caso se tienen una simetría C_{2v} [fig (9)].

3) que la segunda impureza ocupe otro sitio del Zn más cercano al Al_{Zn} , entonces la simetría es C_3 [fig (10)] y se producen tres modos localizados no degenerados .

Elliot y Pfeuty (35*) iniciaron el estudio teórico de las vibraciones de pares de defectos en un cristal de la estructura del diamante con el método de la función de Green y abordan distintos tipos de impurezas complejas : El de una impureza intersticial en un sitio tetraédrico, la combinación de este defecto con una masa sustitucional con cambio en la constante de interacción entre ambas imperfecciones y sus vecinos más próximos y finalmente dos impurezas colocadas en sitios de primeros vecinos [fig (11)] , permitiendo la modificación en la constante de fuerza entre ambas impurezas solamente . La objeción más clara a este modelo es que no existe alguna justificación que permita desprestigiar el cambio en la constante de interacción entre la pareja y sus vecinos más cercanos .A. Grimm , Maradudin y colaboradores (36*) estudiaron los modos resonantes producidos por defectos complejos de Cobre en Arseniuro de Galio , con la técnica de la función de Green , para el cálculo del comportamiento dinámico del cristal perfecto emplean un modelo de interacción a primeros vecinos . Los defectos tratados fueron el de una impureza sustitucional aislada , el de una impureza sustitucional combinada con una vacancia tal como Cu_{Ga} en el sitio 1 de la figura (12) y una vacancia de Arsénico V_{As} en el sitio 0 , y por último el de un defecto triple consistente en dos cobres en los sitios 1 y 2 del Galio y una vacancia de Arsénico en el sitio 0 de la figura (12) , con el fin de no aumentar

el número de átomos involucrados , desprecian la interacción entre la impureza del sitio 2 y sus tres vecinos más cercanos , los cuales no se ven en la figura .

Recientemente M. Vandevyver y D. Talwar (37*) hicieron un estudio teórico con la técnica de la función de Green , en el que contemplaron una gran cantidad de los resultados de vibraciones debidos a defectos complejos en semiconductores elementales y compuestos reportados en la literatura hasta ese momento , en este trabajo consideraron algunos de los modos ya tratados anteriormente por Elliott y Pfeuty y por Grimm y colaboradores , utilizando un modelo más elaborado de ión rígido con once parámetros ajustables para calcular la dinámica del cristal perfecto. A continuación presentamos una breve descripción de este estudio .

I. VIBRACIONES DEBIDAS A DEFECTOS COMPLEJOS EN SEMICONDUCTORES ELEMENTALES Y COMPUESTOS. Vandevyver y Talwar (1980)

Para resolver el problema de las imperfecciones con el método de la función de Green , es necesario conocer el espectro vibracional del cristal perfecto , el cual se puede determinar con distintos métodos y modelos como el de capas ó el de ión rígido . Uno de los modelos que ha dado mejores resultados es el modelo de ión rígido RIM , del cual existen diferentes versiones , según el número de parámetros que involucre , el RIM -11 maneja once parámetros y en el trabajo de Kunc (38*) se puede ver una descripción detallada de éste

Una vez resuelto el cristal perfecto , la condición necesaria para la existencia de modos vibracionales localizados es que la parte real del determinante secular se anule , ésto es :

$$\text{Re} \{ \text{Det} (\underline{I} - \underline{g} \cdot \delta l) \} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

donde \underline{g} es la matriz función de Green del cristal perfecto y δl es una matriz de perturbación , la cual define el defecto o \underline{I} es la matriz identidad . Los tamaños de \underline{g} y δl dependen del espacio afectado por la molécula impureza en el interior del cristal . Tomando únicamente las modificaciones en las constantes de fuerza a primeros vecinos en la red de la zincblenda , si la impureza \underline{I} substituye a un átomo de Zinc ó uno de Azufre , el campo cristalino exhibe una simetría T_d y el número de átomos en la molécula es de cinco por lo que la función de Green será de 15×15 , Si por otro lado la impureza forma un complejo con una nueva impureza , o con un defecto nativo en la red , la simetría T_d es destruida y si tenemos una impureza en el sitio del Zinc y otra en el Azufre más cercano , la simetría es C_{2v} y el tamaño de la función de Green crece a 24×24 . Pero si ambas impurezas ocupan dos sitios del Zinc en posiciones de segundos vecinos , la simetría es C_s y el número de átomos involucrados es de once por lo que la función de Green será de 33×33 . En el caso de impurezas triples , el número de átomos de la molécula es el mismo , como se muestra en la fig (13) .

En la aproximación de primeros vecinos , el tensor de fuerza para el cristal perfecto se define como:

$$\phi(2 \times 5) = \begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}$$

El cual es modificado por una impureza sustitucional en el sitio 1 de la siguiente manera :

$$\phi(\text{Impureza}, S) = \begin{bmatrix} A' & B' & B' \\ B' & A' & B' \\ B' & B' & A' \end{bmatrix}$$

bajo la suposición que A' y B' son proporcionales a A y B respectivamente . Similarmente se introducen las constantes A'' y B'' y A''' y B''' para las impurezas colocadas en los sitios 2 y 6 de la molécula . Completan el modelo de perturbación los parámetros Γ_{12} y Γ_{26} que representan la interacción entre las impurezas en las posiciones 1 y 2 y 2 y 6 respectivamente. La teoría desarrollada por Vandevyver y Talwar es aplicable a varias configuraciones de defectos tanto en cristales con la estructura de la zincblenda como con la del diamante . En la tabla II , mostramos los cálculos realizados con este modelo en pareja de Al-Cu y Al-Au en ZnS , desafortunadamente la publicación (1980) es anterior a la aparición del reporte de absorción infrarroja producida por parejas de Li-Al , Li-Ga y Li-In en ZnS , por lo que no hay resultados teóricos disponibles para este caso .

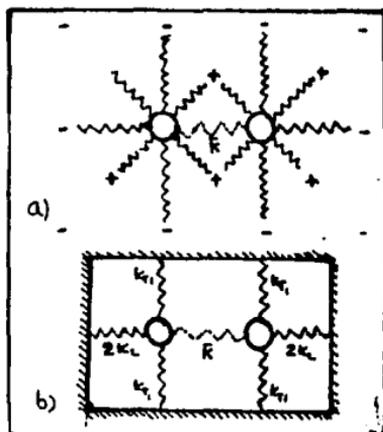


Fig. (1a) Dos masas defecto m_1 y m_2 se acoplan en la dirección (110) la interacción con sus primeros vecinos se da a través de un resorte de constante V . Fig. (1b) la red es reemplazada por una caja de paredes rígidas.

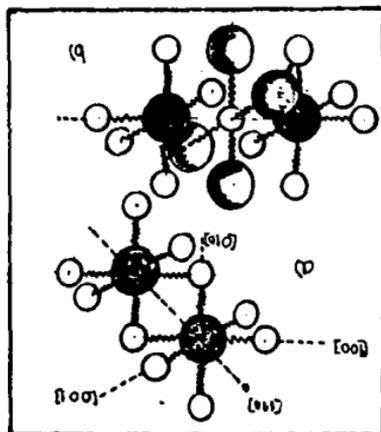


Fig. (2a) Configuración Rómbica de un par de impurezas en la dirección (110) . Fig. (2b) Orientación tetragonal, en ésta los iones defecto ocupan posiciones de segundos vecinos. Los átomos defecto están sombreados.

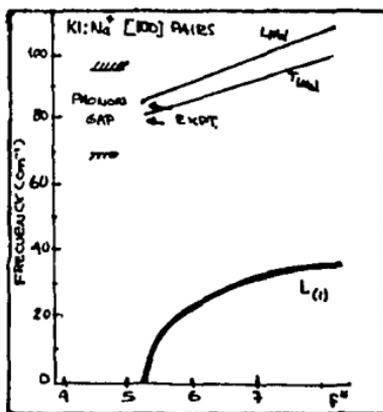


Fig. (3a) Gráfica de la frecuencia en cm^{-1} en función de A^* para el $\text{KI}:\text{Na}^+$ - Na^+ , cuando las impurezas se alinean en la dirección (100) . Según Ward y Clayman Can. J. Phys. 52,1492(1974).

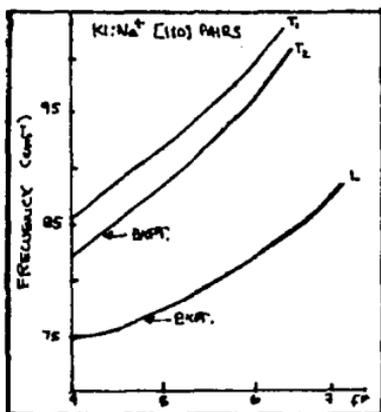


Fig. (3b) Frecuencia de los modos localizados en cm^{-1} del $\text{KI}:\text{Na}^+$ - Na^+ como función de A^* con ambas impurezas en la dirección (110) .

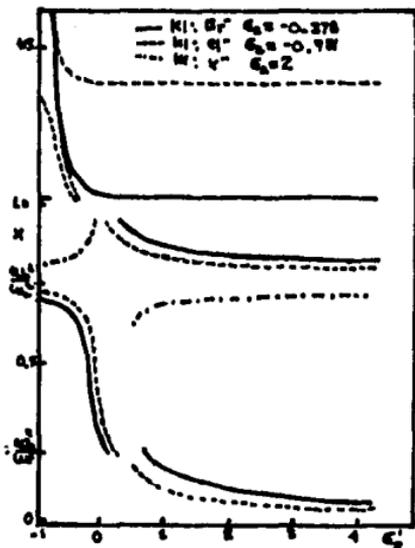


Fig. (4) Frecuencia de los modos resonantes y en la brecha como función de ϵ_2 . Según el trabajo de Behera y Patnaik. Phys. Rev. B, 12, 4547 (1975).

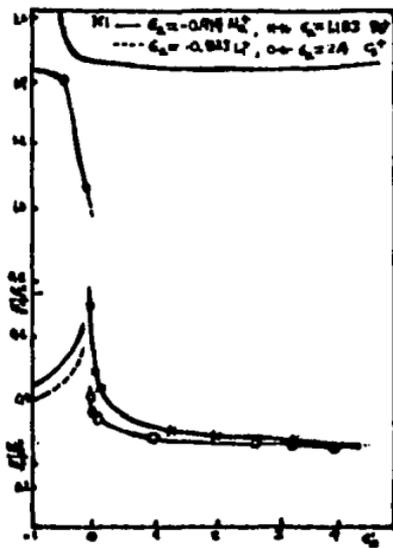


Fig. (5) Variación de la frecuencia como función de ϵ_2 , obtenida por Behera y Patnaik

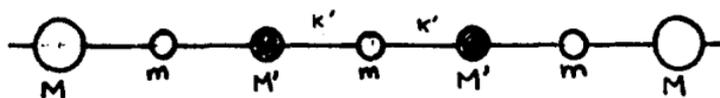


Fig. (6) Modelo de imperfecciones apareadas con cambios en la constante de resorte entre las impurezas y su vecino común.

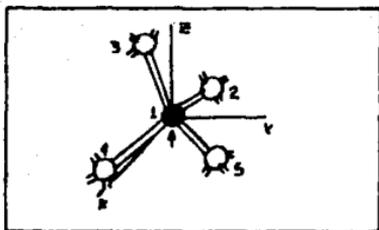


Fig. (7) Simetría T_d : un modo local triplemente degenerado.

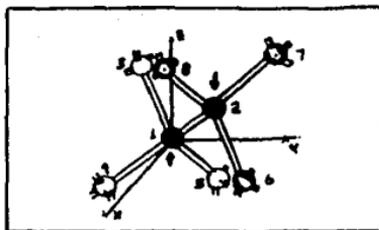


Fig. (8) Simetría C_{3v} : dos modos locales degenerados y uno no degenerado.

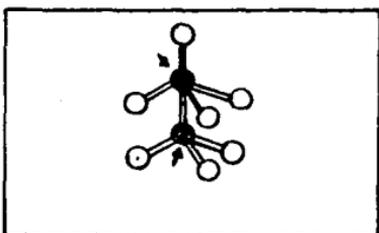


Fig. (9) Simetría C_{2v} . Una impureza substitutional y una -segunda colocada intersticialmente.

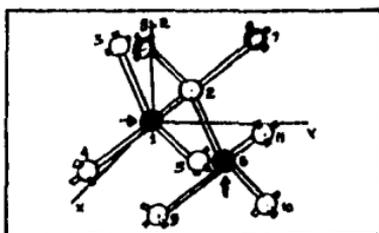


Fig. (10) Simetría C_3 : tres -modos locales no degenerados. Los átomos impurezas están -marcados con flechas.

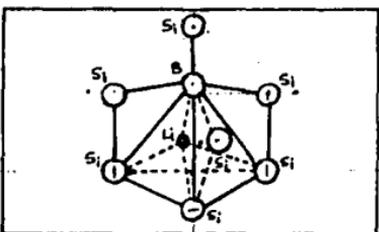


Fig. (11) Modelo de imperfecciones apareadas en la estructura del diamante.

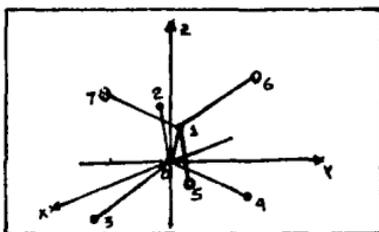


Fig. (12) Sitios en la red del espacio del defecto . Los círculos claros corresponden al As y los oscuros al Ga .

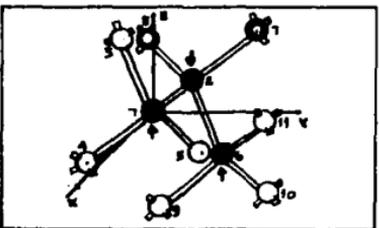


Fig. (13) El espacio del defecto no aumenta en el caso de impurezas triples ,según este modelo.

MODOS EN LA BRECHA DEL IODURO DE POTASIO . TABLA I

SISTEMA	I	II	III	IV	V
KI:Cl-Cl	Li 61.23			Li 75.81	72.02
	Ti 79.63		79.5	Ti 79.73	80.26
	Ti 84.66	96.39	97.7	Ti 80.96	82.84
	L 89.42	126.06*	35.2**	L 83.04	-----
	T 65.94	139.8 *	53.4**	T 78.15	-----
	T 69.31		102.3*	T 78.75	
KI:Na-Na	Li 75.9			Li 78.09	76.2
	Ti 85.3			Ti 83.92	84.2
	Ti 88.4			Ti 83.65	
	L 68.0	111.5*	112.88*	L 86.46	-----
	T 69.9	170.98*	146*	T 92.39	-----
	T 84.4	185.92*		T 81.33	
KI:Br-Br	sin éxito			Li 71.5	73.8
				Li 75.4	86.79
		91.62		Li 86.84	
		118.21*		Ti 71.44	
				Ti 76.79	
				Ti 78.29	
				L 71.7	-----
				L 79.0	-----
				L 87.44	-----
				T 70.26	

En la columna I , se reportan los resultados de Ward y Clayman , en la II y III los de Behera y Patnaik , en la IV están los cálculos de Gupta y Mathur y en la V los experimentales . Li y Ti indican los modos longitudinales y transversales que son infrarrojos activos , los que no los son , se señalan con L y T . los modos locales se marcan con * , los resonantes con ** y los de la brecha no tienen señal alguna . Todas las frecuencias están en cm^{-1} .

TABLA II . NODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC .

SISTEMA	CALCULO	EXPERIMENTAL
ZnS:Al-Cu	462	462
	438	438.7
	423	438
ZnS:Al-Au	465	465
	427	426
	423	438

Todos los modos calculados por Vandevyver y Talwar para estos sistemas son infrarrojos activos. Las frecuencias estan en unidades de cm^{-1} .

CAPITULO III

A continuación mostraremos nuestro modelo para las vibraciones locales y de brecha producidas por impurezas apareadas en redes diatómicas y su solución con la técnica de las ecuaciones de diferencias y en seguida su aplicación a los casos de pares de Cloro, Bromo y Sodio en Ioduro de Potasio y Litio - Aluminio, Litio - Galio y Litio - Indio en Sulfuro de Zinc, así como la comparación de las predicciones de la teoría con los resultados experimentales.

1. INTRODUCCION .

Consideremos un cristal cúbico con dos átomos por celda primitiva, con la estructura del NaCl fig (1) la cual consiste en dos celdas cúbicas centradas en las caras intercaladas, una de átomos de Sodio y otra de Cloros, de tal manera que cada uno de ellos tiene seis átomos de clase diferente como vecinos más próximos.

En el sistema coordenado x, y, z , el eje x indica la dirección (100) y los planos perpendiculares a ésta están compuestos de dos átomos diferentes como se muestra en la figura (2), mientras que los planos perpendiculares a la dirección (111) contienen un solo tipo de ión fig(3). Por simplicidad consideremos ondas elásticas polarizadas transversal o longitudinalmente propagándose a lo largo de una dirección perpendicular a una familia de planos, los planos atómicos se moverán paralela ó perpendicularmente al vector de onda k , ya sea que la onda sea longitudinal o transversal como se indica en las figuras (4) y (5) para ondas que se propagan en la di-

rección (100), por lo que podemos describir el desplazamiento del plano con una sola coordenada U , que representa su desplazamiento a partir del equilibrio. Una discusión detallada del modelo en la dirección (111) está dada en el libro de Kittel (38*). El campo eléctrico de una onda luminosa excitará una vibración de tipo óptico en la que los átomos con cargas opuestas se moverán en direcciones contrarias, las frecuencias de absorción de estos modos se encuentran en la región infrarroja del espectro. En los modos acústicos los dos tipos de átomos se mueven en la misma dirección, como en una vibración acústica de longitud de onda grande. En los cristales con dos tipos de átomos por celda primitiva, el espectro vibracional de la red perfecta consiste de seis ramas, tres de las cuales son ópticas, dos transversales (TO) y una longitudinal (LO) y tres son acústicas, dos transversales (TA) y una longitudinal (LA), entre las ramas de ambos modos por lo general hay una región de frecuencias prohibidas, la cual es conocida como la brecha fig (6).

II. EL CRISTAL PERFECTO .

En cada plano horizontal o vertical en la figura (2) tendremos dos tipos de átomos los cuales deben tener, diferentes amplitudes de vibración, por lo que si consideramos únicamente los desplazamientos paralelos ó perpendiculares a K , la fuerza total sobre cualquier par de átomos vecinos en el plano, en la aproximación armónica suponiendo interacción a primeros vecinos debe ser :

$$M d^2 U_n / dt^2 = \beta (U'_n + U'_{n-1} - 2U_n)$$

$$m d^2 U_n / dc^2 = \beta (U_{n+1} + U_n - 2U'_n) \dots \dots \dots (1)$$

donde U_n y U'_n representan el desplazamiento de los átomos de masa M y m en la celda , a partir del equilibrio , la constante β por supuesto deberá ser diferente para los modos longitudinales y para los modos transversales . Podemos obtener la solución de las ecuaciones (1) suponiendo dependencia armónica en el tiempo para U_n y U'_n , como sigue

$$U_n = y_n e^{-i\omega t} \quad U'_n = X_n e^{-i\omega t}$$

de donde la pareja de ecuaciones (1) se transforma en :

$$(2 - \epsilon X) y_p = X_p + X_{p-1} \dots \dots \dots (2)$$

$$(2 - X) X_p = y_{p+1} + y_p$$

con $X = m\omega^2/\beta$ $\epsilon = M/m$ $\dots \dots \dots (3)$

Estas son una pareja de ecuaciones de diferencia simultaneas homogeneas , que resolveremos con el método de operadores (39*), (40*), (41*) . Este método define un operador E tal que:

$$E^m X_p = X_{p+m}$$

Con el cual la pareja de ecuaciones (2) se escribe como :

$$(2 - \epsilon X) y_p - (1 + E^{-1}) X_p = 0$$

$$(E + 1) y_p - (2 - X) X_p = 0 \dots \dots \dots (4)$$

Este sistema tiene solución distinta de la trivial si el determinante es cero , esto es :

$$E^2 - \Omega E + 1 = 0$$

..... (5)

donde $\Omega = \epsilon X^2 - 2X(\epsilon + 1) + 2$

La ecuación (5) se satisface para :

$$E_1 = \frac{\Omega + \sqrt{\Omega^2 - 4}}{2} \quad E_2 = \frac{\Omega - \sqrt{\Omega^2 - 4}}{2}$$

$$E_1 = \frac{1}{E_2}$$

de donde la solución general de (4) es :

$$y_n = C_1 e^{n \ln E_1} + C_2 e^{-n \ln E_1}$$

$$x_n = C_1' e^{n \ln E_1} + C_2' e^{-n \ln E_1} \quad \text{..... (6)}$$

Para el cristal perfecto esta solución tienen que ser periódica de donde $C_1 = C_2$ y $\ln E_1 = ika$ con k real y a el parámetro de la red. E_1 debe ser un complejo de la forma :

$$E_1 = r e^{i\theta} \quad \ln E_1 = \ln r + i\theta \quad \text{de donde } r = |y| \text{ y } \theta = ka$$

E_1 es complejo cuando $\Omega^2 - 4 < 0$ y los límites de k real se obtienen cuando

$$\Omega^2 - 4 = 0 \quad \text{..... (7)}$$

esta ecuación tiene cuatro raíces en

$$x_1 = 0$$

$$x_2 = 2 \left(1 + \frac{1}{\epsilon} \right)$$

$$x_3 = 2$$

$$x_4 = \frac{2}{\epsilon}$$

las que definen los límites del espectro vibracional del cristal perfecto, la rama acústica con:

un mínimo en $\omega = 0$ (8)

un máximo en $\omega_{MA}^2 = 2\beta/M$ (9)

y la rama óptica con un mínimo en

$$\omega_{m0}^2 = 2\beta/m \quad \text{..... (10)}$$

y un máximo en

$$\omega_{M0}^2 = 2\beta \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \quad \text{..... (11)}$$

como se muestra en la figura (7)

fuera de la región determinada por estos límites K es compleja y la única condición que se le puede imponer a la solución es que sea convergente por lo que:

para $n > 0$

$$y_n = C_1 E_1^n \quad \text{con} \quad |E_1| < 1$$

y para $n < 0$

$$y_n = C_2 E_1^{-n} \quad \text{con} \quad |E_1| < 1$$

Los valores de C_1' y C_2' están condicionados por éstas y de la segunda ecuación en (4) se tiene que:

para $n > 0$

$$X_n = \frac{C_1 (E_1 + 1) E_1^n}{2 - X}$$

y para $n < 0$

$$X_n = \frac{C_2 (E_1 + 1) E_1^{-(n+1)}}{2 - X}$$

Al paso de una onda luminosa que se propaga a lo largo de la dirección (100) en un cristal tipo iónico cada par de iones vecinos en la dirección (010) experimentan una fuerza de la misma intensidad pero de sentido contrario, debido a que el vector eléctrico de la onda oscila a lo largo de una dirección perpendicular a la (100), el modo excitado es un mo-

do óptico como el que se muestra en la figura (8) con $K=0$, por lo que la máxima frecuencia de la rama óptica, ec(11) en un criterio de ajuste al experimento deberá coincidir con el máximo transversal óptico del cristal.

$$\omega_{T0} = \sqrt{2\rho \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)} \dots\dots\dots (12)$$

En el modelo que hemos presentado, como en el de cadena lineal, el espectro vibracional consta de dos ramas: la acústica y la óptica con los límites definidos en las ecuaciones (8) a (11). Cuando se trata de comparar este resultado con un resultado experimental, uno se encuentra ante un problema serio, ya que el espectro vibracional de los cristales diatómicos tiene, por cada dirección de propagación, seis ramas. En el modelo, en ambas ramas, solo se pueden considerar vibraciones longitudinales si los desplazamientos ocurren en la dirección de propagación K ó transversales si los desplazamientos son perpendiculares a la dirección de propagación, como aquí proponemos. En el criterio LBB(248) utilizado por Behera y Patnaik, se trata de esquivar este problema promediando las frecuencias máxima transversal óptica y máxima longitudinal óptica, para ajustar este promedio al máximo de la rama óptica del modelo, los otros dos límites, el mínimo de la óptica y el máximo de la acústica también los ajustan a los valores experimentales obtenidos con dispersión de neutrones. En el criterio que hemos propuesto, tomamos en cuenta que los desplazamientos atómicos inducidos por el campo eléctrico de la luz son paralelos a la dirección de éste, por lo que el máximo de la rama óptica del modelo debe coincidir con la frecuencia del máximo transversal óptico experimental. En la ecuación (12) esa

igualdad determina un valor para β , con lo cual también se fijan los otros dos límites, entre los cuales se encuentra la brecha de frecuencias prohibidas, y como es de esperarse ésta no tiene la misma extensión que la brecha real.

1. MODELO DE PAREJA DE IMPUREZAS

Tomemos una cadena a lo largo de la dirección (010) en la que proponemos se alinean las impurezas, ocupando posiciones de segundos vecinos entre sí, y sean m' y m'' las masas de las imperfecciones, β' y β'' las constantes de fuerza entre las masas m' y m'' y sus vecinos más cercanos respectivamente, β la constante de interacción del cristal perfecto de masas M y m .

Las ecuaciones de movimiento de los cinco átomos de la zona donde se localiza la imperfección, regiones I y II de la figura (9), se modifican y estas son:

$$\begin{aligned}
 -m\omega^2 X_{-1} &= \beta' (y_0 - X_{-1}) + \beta (y_{-1} + X_{-1}) \\
 -m'\omega^2 y_0 &= \beta' (X_0 + X_{-1} - 2y_0) \\
 -m\omega^2 X_0 &= \beta'' (y_1 - X_0) + \beta (y_0 - X_0) \\
 -m''\omega^2 y_1 &= \beta'' (X_1 + X_0 - 2y_1) \dots\dots\dots (13) \\
 -m\omega^2 X_1 &= \beta (y_2 - X_1) + \beta'' (y_1 - X_1)
 \end{aligned}$$

y para los átomos restantes, regiones III y IV de la figura (9), las ecuaciones de movimiento son:

$$\begin{aligned}
 2 < n & \quad -M\omega^2 y_n = \beta (X_n + X_{n-1} - 2y_n) \\
 n \leq -1 & \quad -m\omega^2 X_n = \beta (y_n + y_{n+1} - 2X_n) \dots\dots\dots (14)
 \end{aligned}$$

De las soluciones del cristal perfecto, obtenidas a partir del método de las ecuaciones de diferencias se encuentra que las soluciones que daran los modos en la brecha y los modos locales son para las regiones II, III y IV

$$\begin{aligned}
 y_n &= C_2 E_1^{-n} & n \leq -1 \\
 X_n &= \frac{C_3 (E_1 + 1) E_1^{-(n+1)}}{2-X} & n \leq -1. \\
 y_n &= C_1 E_1^n & n \geq 2. & \dots\dots\dots (15) \\
 X_n &= \frac{C_1 (E_1 + 1) E_1^n}{2-X} & n \geq 1
 \end{aligned}$$

Las cuales son soluciones convergentes con $|E_1| < 1$ y para la región I

$$X_0 = C_3 \quad y_0 = C_0 \quad y_1 = C_4. \quad \dots\dots\dots (16)$$

El problema de la dinámica del cristal con una par de impurezas es tratado como un problema de valores propios y la ecuación de frecuencias propias puede ser determinada a partir de la substitución de las ecuaciones (11) y (12) en la ecuación (9), ésta resulta ser un polinomio de onceavo grado, el cual fue generado con ayuda de la computadora Burroughs y el M. en C. Octavio Alvarez, investigador del Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M. Como la extensión del Polinomio es considerable, no fue posible transcribirlo en éstas páginas.

III. APLICACION DEL MODELO .

En la estructura cúbica centrada en las caras del Ioduro de Potasio , tanto el Iodo como el Potasio pueden ser reemplazados por impurezas sustitucionales , las cuales al formar parejas supondremos que se alinean en la dirección (100) ó (010) de tal forma que ocupan posiciones de segundos vecinos entre sí , separadas por un ión que pertenece a la red. Una onda electromagnética polarizada viajando a lo largo de la dirección (100) interactúa con las componentes de los desplazamientos atómicos que estan en la dirección del campo eléctrico E , por lo que solo nos interesarán los desplazamientos de la red paralelos a E .

Los compuestos de los grupos II-VI y III-V cristalizan en una red conocida como zincblenda , esta estructura se puede ver como dos celdas cúbicas centradas en las caras , desplazadas una de la otra , donde una de las redes la ocupa el Zinc y la otra el Azufre , cada átomo de la red tiene cuatro átomos del otro tipo como vecinos más próximos , colocados a distancias iguales en las esquinas de un tetraedro , el enlace que mantiene unidos a los átomos es principalmente iónico en los compuestos de los grupos II - VI como el ZnS y más covalente que iónico en los de los grupos III - V como el GaAs . Este tipo de estructura también tiene una simetría cúbica como se muestra en la figura (10) . En la figura (11) se muestran las posiciones de los átomos en la celda cúbica , proyectados sobre una cara del cubo , en esta se puede ver que hay una dirección en la que se tienen los dos tipos de átomos , pero en lugar de estar alineados ,estan desplazados una distancia de $1/4$ la arista del cubo . En una primera

aproximación , se puede ajustar una constante de fuerza que tome en cuenta este hecho.

A consecuencia de la introducción de la pareja de átomos extraños , aparecen nuevos modos en las regiones prohibidas del espectro vibracional , a la frecuencia de éstos modos se presentan máximos en el espectro de absorción infrarroja del cristal , podemos obtener los valores de las frecuencias en cm^{-1} a partir de las raíces reales del polinomio de onceavo grado , que satisfagan condiciones de convergencia en las soluciones dadas por las ecuaciones (11) . Las raíces se calcularon numéricamente a través de procesos iterativos , con la computadora Burroughs .

A continuación mostraremos la aplicación y los resultados obtenidos para cada uno de los casos mencionados anteriormente .

A. MODOS EN LA BRECHA DE IODURO DE POTASIO

1. PARES DE CLORO

Las impurezas de Cloro ocupan sustitucionalmente el lugar de los átomos de Iodo , por lo que $\mu = 3.2554$, existen tres combinaciones de pares posibles , debidas a los isótopos 35 y 37 del Cloro , los cuales tienen una abundancia relativa 3 a 1 , éstas son :

$$\epsilon_0 = \frac{M}{m} \quad \epsilon_1 = \frac{m'}{m} \quad \epsilon_2 = \frac{m''}{m}$$

- i) los dos átomos son de Cloro 35 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = .8975$
- ii) ambas imperfecciones son de Cloro 37 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = .9487$
- iii) Una impureza es Cloro 35 y la otra de Cloro 37 .

En los tres casos consideramos que el efecto principal es

producido por el cambio isotópico de la masa por lo que la constante de interacción modificada β' debe ser la misma para las tres situaciones. La frecuencia de los modos localizados se calculan ajustando la frecuencia del máximo de la rama óptica de la cadena diatómica (ec.12) a la frecuencia del transversal óptico experimental que para el Ioduro de Potasio es de 101 cm^{-1} .

El valor de la constante $\rho = \beta'/\beta$ se obtiene, a partir de uno de los modos de impureza sencilla. Existen dos valores de ρ para los cuales la frecuencia coincide con una de las de impureza sencilla y estos son $\rho = .206$ y $\rho = .4392$ pero el primero de éstos es el que predice el mejor valor para la segunda línea del espectro; no obstante calculamos la frecuencia de los modos para ambas constantes.

De las raíces reales del polinomio en X, no todas satisfacen las condiciones de convergencia $|E_i| < 1$, ni las condiciones a la frontera [(ec. 9)] y por condiciones de simetría sólo aquellas vibraciones en las que el átomo central no esté en reposo son detectables con absorción infrarroja, los modos con $x_0 = 0$ se detectan experimentalmente con espectroscopía Raman, por lo que tomaremos en cuenta para nuestro análisis, únicamente los frecuencias para las cuales $x_0 = 1$.

Los resultados se muestran en la tabla I y las formas de las vibraciones con $\rho = .206$ en las gráficas: (12) para la pareja de Cloro 35, (13) para la pareja de Cloro 37 y (14) para el par Cloro 35 - Cloro 37; y para el valor de $\rho = .4392$ en las gráficas (15), (16) y (17) con las mismas combinaciones de impurezas anteriores.

De la comparación entre las frecuencias que se obtienen con ambos parámetros y los resultados experimentales se observa

una mayor aproximación entre el cálculo y el experimento con $\epsilon = .4392$. Del análisis de las frecuencias podemos ver que existe un triplete con frecuencias 72.01, 72.23 y 72.43 que en el experimento vemos como un pico centrado en 72.01 cm^{-1} , que aparece por debajo del doblete producido por impurezas sencillas, por arriba de este mismo podemos ver un singulete en 84.23 cm^{-1} , que corresponde al pico experimental con frecuencia central de 80.26 cm^{-1} y un triplete de frecuencias 86.20, 86.59 y 86.77 que correspondería al pico del espectro centrado en 82.84 cm^{-1} . Si tomamos las frecuencia central de los tripletes y el singulete, se observa que al igual que el experimento, nuestro modelo da tres modos en la brecha del Ioduro de Potasio, dos modos con frecuencias mayores que la del doblete de impureza sencilla y uno con una frecuencia menor que ésta. Es importante hacer notar que aunque las frecuencias predichas teóricamente están por arriba de las experimentales, el desdoblamiento isotópico entre la línea del singulete y el triplete $d = 2.2 \text{ cm}^{-1}$, está en concordancia con el valor experimental del desdoblamiento isotópico, $d = 2.5 \text{ cm}^{-1}$. por último obtenemos un modo con frecuencia 56.33 cm^{-1} , que aparece como un modo en la brecha, ya que en nuestro modelo el límite superior de la banda acústica está en 49 cm^{-1} ; pero que no podemos comparar contra el experimento ya que en el espectro de frecuencias del cristal real estaría medido dentro de la banda pues el límite superior de ésta es de 69 cm^{-1} .

2. PARES DE SODIO

Los iones de Sodio entran sustitucionalmente en lugar de los átomos de Potasio $\epsilon_1 = 3.307$ y $\epsilon_2 = 1.181$. En este caso no existen modos de impureza sencilla reportados en la literatura por lo que ρ se varió entre cero y uno, hasta obtener el mejor valor posible, sólo uno de los modos encontrados es infrarrojo activo. En la figura (1B) se muestra la variación de la frecuencia en función del parámetro ρ , y en ella se ve que la frecuencia de los modos en la brecha crece a medida que aumenta hasta un cierto valor próximo a .6 en que desaparecen en la banda óptica para reaparecer después por arriba de esta banda. En las figuras (21a) y (21b) se muestra la forma de las vibraciones y se puede observar que una de ellas es simétrica respecto al átomo central, por lo que no es detectable con absorción infrarroja.

3. PARES DE BROMO

El predecir los modos de impureza sencilla debidos a Bromo en Ioduro de Potasio se convierte en un problema teórico difícil debido a la proximidad de las frecuencias del doblete, 88.47 y 88.94 cm^{-1} al límite inferior de la banda óptica, aún más, en nuestro modelo estas quedarían en el interior de la banda, la cual se extiende entre 88.23 y 101 cm^{-1} , un valor aproximado de ρ en el cálculo de impureza sencilla es de .6795, pero basta con disminuir este parámetro a $\rho = .6$ para observar que los cálculos para modos de pares mejoran sensiblemente.

En la tabla II se muestran los modos debidos a parejas de Br_{79-79} : $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2.025$, Br_{81-81} : $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2.077$ y Br_{79-81} : $\epsilon_1 = 2.025$ y $\epsilon_2 = 2.077$ para $\rho = .6795$ y $\rho = .6$ y la comparación con los resultados experimentales. Para $\rho = .6$ tenemos dos tripletes uno , con frecuencias 75.62, 75.56 y 75.49 cm^{-1} que corresponde al pico centrado en 73.8 cm^{-1} y el otro con frecuencias 86.55, 86.42 y 86.33 cm^{-1} que se puede identificar con el pico centrado en 86.79 cm^{-1} el cual debido a su intensidad , consideran los experimentales como un posible modo de pares. El singulete de frecuencia 85.30 cm^{-1} , que se obtiene de la combinación Br_{79-81} , en principio no se puede comparar con ninguno de los picos de absorción atribuidos a pares , sin embargo puede asociarse a uno de los que no han sido identificados aún , pero que aparecen en el espectro y en particular al centrado en 85.78 cm^{-1} .

B. MODOS LOCALES EN SULFURO DE ZINC .

Debido a problemas de compensación de carga el Sulfuro de Zinc tiene que ser contaminado con dos tipos de impurezas una que actúe como donador y otra como aceptor . En nuestro modelo de pares deberemos tomar en cuenta además del cambio en las masas de las dos impurezas el cambio en las constantes de interacción ρ'_d y ρ'_a , las cuales ahora no se justifica que las sigamos considerando iguales entre sí como en los tres ejemplos anteriores . Afortunadamente se han podido identificar los modos de impurezas sencillas en los casos del Litio 6 , Litio 7 y Aluminio , por lo que se puede ajustar el parámetro ρ , en algunos de los casos que estudiamos , a es-

tos modos Figs. (27a) , (27b) y (27c) .

Nazarewicz y colaboradores identifican las picos del espectro de absorción a partir de la regla de suma de frecuencias :

$$\omega_L^2 = \frac{1}{3} \sum_i \omega_i^2.$$

dónde ω_L es la frecuencia del modo de impureza sencilla y ω_i es la frecuencia de los modos de pares , Cuando asociemos las frecuencias calculadas con nuestro modelo , respetaremos la asignación obtenida con esta regla de suma.

1. LITIO COMPLEJO .

En general el Litio se comporta como un aceptor débil que tiende a ocupar el lugar del Zinc $\epsilon_0 = 1.999$, aunque a muy altas concentraciones es posible que ocupe sitios intersticiales como donador dando lugar a la formación de impurezas complejas , en un modelo aproximado supondremos que pares de litio ocupan posiciones de segundos vecinos entre si , y que es posible la formación de pares de : Li_{6-6} ; $\epsilon_1 = \epsilon_2 = .188$ Li_{7-7} ; $\epsilon_1 = \epsilon_2 = .219$ y Li_{6-7} ; $\epsilon_1 = .188$ y $\epsilon_2 = .219$

Para calcular el valor de , se ajusta el valor de w teórica a la frecuencia experimental del modo de impureza sencilla del Li_6 $w = 442$ cm , con este parámetro , $\rho = .677$ se predice la frecuencia del modo de Li_7 , $w = 413.1$, el cual se compara razonablemente bien con el valor experimental de $w = 415$ cm⁻¹ , justificamos la variación isotópica únicamente con el cambio en las masas y suponemos que la constante de interacción entre las impurezas y sus primeros vecinos es la misma . En la tabla III se muestran los cálculos para las parejas de Li_{6-6} , Li_{7-7} y Li_{6-7} y la forma de las vibracio-

nes en las fig. (28 a y a'), (28 b y b') y (28c y c') donde se observa que en los dos primeros casos sólo se obtiene un modo infrarrojo activo con frecuencias de $\omega = 450$ y 421 cm^{-1} , para las parejas $\text{Li}_6\text{-6}$ y $\text{Li}_7\text{-7}$ respectivamente, los cuales se aproximan estrechamente a los valores reales y en cuanto al sistema $\text{Li}_6\text{-7}$ encontramos dos modos infrarrojos activos con frecuencias 408.9 y 443.6 cm^{-1} , pero que no podemos comparar contra el experimento ya que sus autores no hacen distinción de esta posible combinación de pares.

2. LITIO - ALUMINIO .

La constante de interacción del Aluminio se calcula de la misma manera que la del litio, a partir del modo de impureza sencilla con $\omega = 436.5 \text{ cm}^{-1}$, con lo que se obtiene $\rho = 2.205$. El Aluminio también ocupa sustitucionalmente el lugar del Zinc para dar lugar a la formación de las parejas $\text{Li}_6\text{-Al}$ y $\text{Li}_7\text{-Al}$ con $\epsilon_1 = .188$, $\epsilon_2 = .884$ y $\epsilon_1 = .219$, $\epsilon_2 = .884$ para cada uno de ellas. En ambos casos se encuentran tres modos locales con frecuencias por arriba del máximo transversal óptico $\omega_0 = 271 \text{ cm}^{-1}$, pero uno de ellos se encuentra muy próximo a este límite por lo que no se pueden comparar contra el experimento ya que en esta zona la absorción es muy intensa. Para el $\text{Li}_6\text{-Al}$ las frecuencias de los modos son: 274.8 , 421 y 454 cm^{-1} , los dos últimos son comparables a las líneas con frecuencias 423.5 y 456.5 cm^{-1} del espectro de absorción, por otro lado con el $\text{Li}_7\text{-Al}$ se tienen tres líneas a 274.4 , 404 y 442 cm^{-1} las cuales no se ajustan tan bien al experimento como en el caso anterior pero que por la separación que hay entre

ellas $\Delta w = 38$ son comparables con las picos del espectro centrados en 384 y 426 cm^{-1} . Los resultados obtenidos aquí se muestran en la tabla IV y las figuras (29 a, a' y a'') y (29 b, b' y b'').

3. LITIO - GALIO

En la literatura no se encuentran reportados modos de impureza sencilla de Galio, por lo que no fue posible determinar el valor de ρ a partir de este modo, como en los casos anteriores. En esta ocasión fue necesario ajustar uno de los tres modos localizados que se obtienen con la pareja Li₂-Ga a uno de los tres modos locales que se reportan en el experimento. El primer pico de absorción se encuentra centrado a una $w = 411.5 \text{ cm}^{-1}$ y se intentó hacer coincidir la primera de las líneas del espectro teórico con esa frecuencia, pero para esos valores de ρ , las otras dos líneas ya habían desaparecido en la parte superior de la banda óptica, el ajuste a la segunda línea se logró con una $\rho = 3.57$, y los valores de las otras dos frecuencias fueron de 319.7 y 456 cm^{-1} , esta última coincide exactamente con uno de los picos de absorción del espectro de absorción infrarroja y la primera no es comparable ya que las medidas se hicieron en una región de frecuencias comprendida entre 360 y 500 cm^{-1} , ya que para frecuencias menores se encuentra una zona de absorción muy intensa producida por la proximidad del máximo longitudinal óptico de los modos de la banda.

Las frecuencias de los modos de Li₂-Ga, con $\rho = 3.57$ son 317.6 , 400.7 y 439.6 cm^{-1} las cuales no se comparan cuantitativamente con ninguna de las experimentales; pero que por

separación entre líneas las dos últimas se pueden asociar a la primera y segunda línea del espectro con una $\Delta w = 42$ contra $\Delta w = 42$ de las teóricas. Los Resultados obtenidos para el sistema ZnS : Li₂Ga ; $\epsilon_0 = 1.999$, $\epsilon_1 = .188$ y $\epsilon_2 = 2.156$ y Li₂-Ga ; $\epsilon_0 = 1.99$, $\epsilon_1 = .219$ y $\epsilon_2 = 2.156$ se muestran en la tabla V y en las figuras (30 a, a', a'') y (30 b, b' y b'') .

4. LITIO - INDIO .

El parámetro de interacción entre el átomo de Indio y sus primeros vecinos se calculó con el mismo procedimiento que se utilizó en el caso del Galio , ya que tampoco se disponen de reportes de modos de impureza sencilla de Indio . Se hizo coincidir la segunda línea del espectro teórico del sistema ZnS : Li₂-Ga con la primera del experimento , cosa que sucedió para una $\rho = 4.37$. Para este sistema $\epsilon_0 = 1.999$, $\epsilon_1 = .188$ y $\epsilon_2 = 3.531$, las frecuencias que se obtuvieron fueron de 343.34 413.50 y 458.78 cm^{-1} , la última de las cuales puede ser asociada al pico centrado en $w = 456 \text{ cm}^{-1}$. Para el Li₂- In $\epsilon_0 = 1.999$, $\epsilon_1 = .219$ y $\epsilon_2 = 3.531$, se obtuvieron también tres modos con frecuencias de 339.26 , 404.33 y 442.80 cm^{-1} . siendo las dos últimas comparables con los máximos de absorción centrados en 389 y 430.5 cm^{-1} , ya que el corrimiento entre líneas es de $\Delta w = 39$ en el caso teórico y $\Delta w = 41$ en el experimental . Los resultados para los dos sistemas se muestran en la tabla VI y la forma de las vibraciones localizadas en las figuras (31 a , a' y a'') y (31 b, b' y b'') .

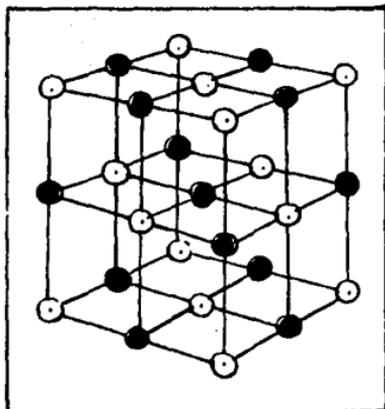


Fig. (1) Estructura de la sal. Dos celdas cúbicas centradas en las caras, una de átomos de Na y otra de átomos de Cl.

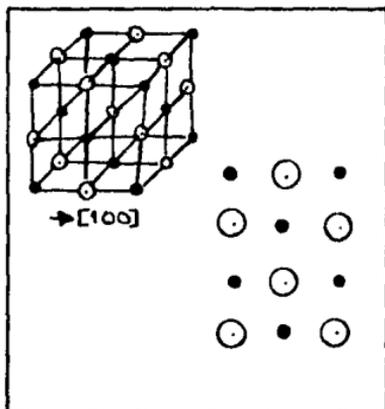


Fig. (2) Los planos perpendiculares a la (100) contienen dos tipos de átomos.

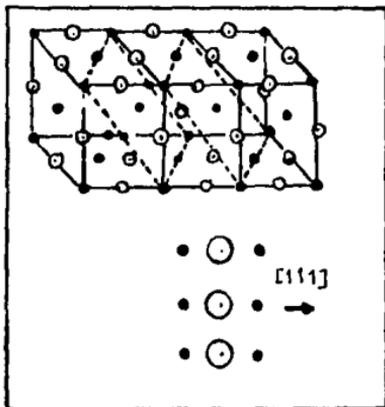


Fig. (3) Los planos perpendiculares a la dirección (111) sólo contienen un tipo de ión

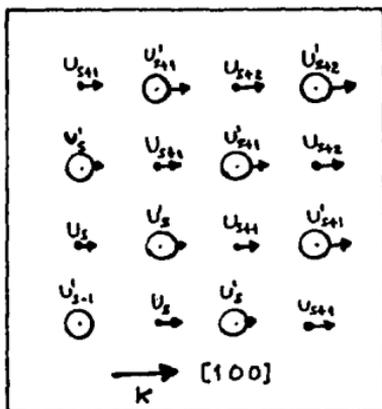


Fig. (4) Ondas Longitudinales propagándose a lo largo de la dirección (100) .

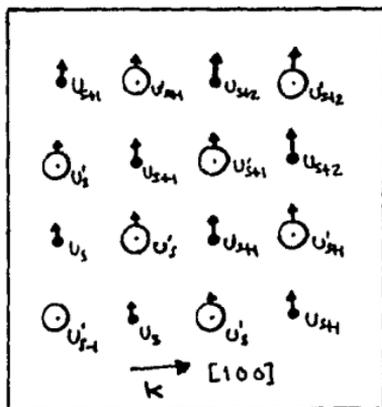


Fig. (5) Ondas transversales propagándose en la dirección (100)

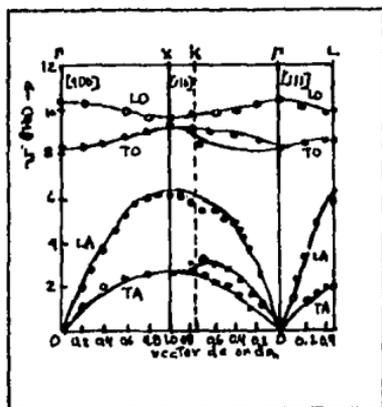


Fig. (6) Espectro vibracional del ZnS . El espectro tiene dos ramas TO y una LO ; dos ramas TA y una LA por cada dirección de propagación.

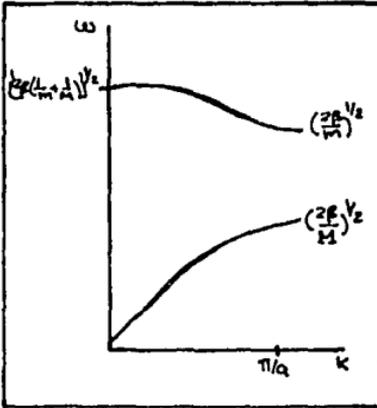


Fig. (7) Espectro vibracional de una red diatómica unidimensional .

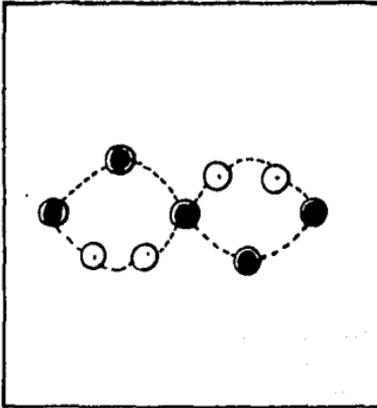


Fig. (8) Modo óptico excitado por el paso de una onda luminosa.

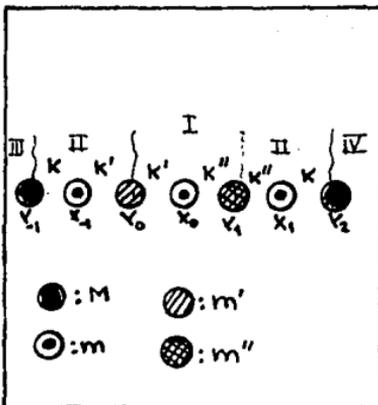


Fig. (9) Modelo de parejas de impurezas con cambio en las constantes de interacción en tre las impurezas y sus vecinos más cercanos.

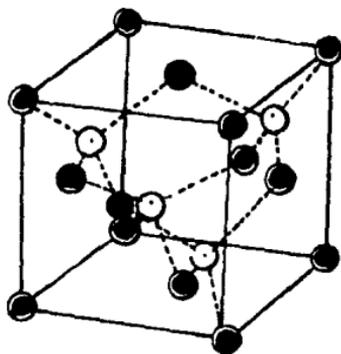


fig. (10) Estructura de la Zincblenda.

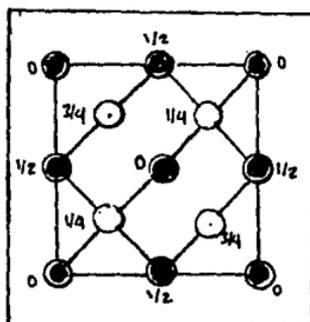


Fig. (11) Proyección sobre una de las caras del cubo. Las fracciones describen alturas sobre la base en unidades de a . Existen direcciones de movimiento en la que se alinean los dos tipos de átomos, solo que éstos se encuentran desplazados una distancia de $1/4$ uno del otro.

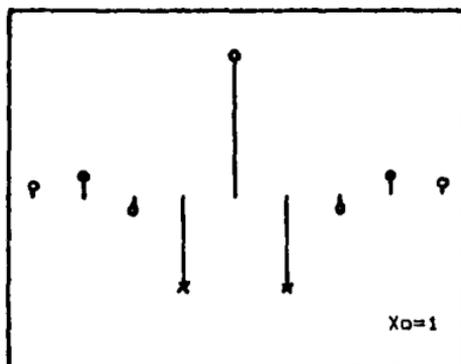
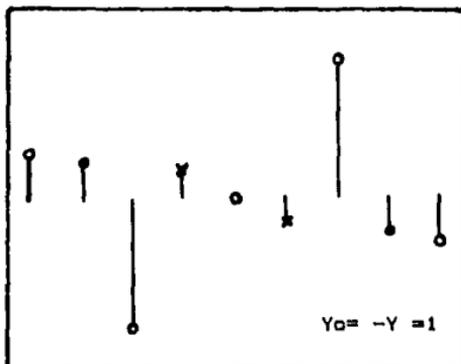
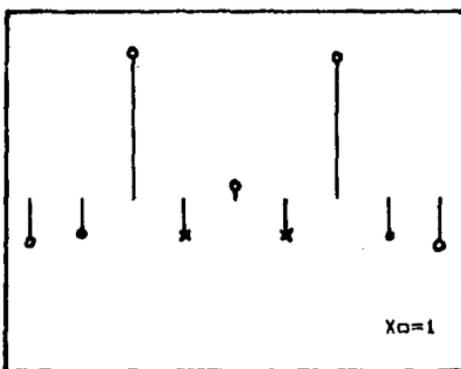


fig (12)

KI:Cl₃₅₋₃₅ $Q_1 = Q_2 = .206$ $\omega = 53.37 \text{cm}^{-1}$  $\omega = 76.26 \text{cm}^{-1}$  $\omega = 76.34 \text{cm}^{-1}$

Modos en la brecha del ioduro de potasio producidos por parejas de Cl₃₅₋₃₅, sólo los modos con X₀=1 son infrarrojos activos. Las líneas con cruces en los extremos representan los desplazamientos de las impurezas y las que tienen los círculos claros y oscuros corresponden a los desplazamientos de los átomos de potasio y de yodo respectivamente.

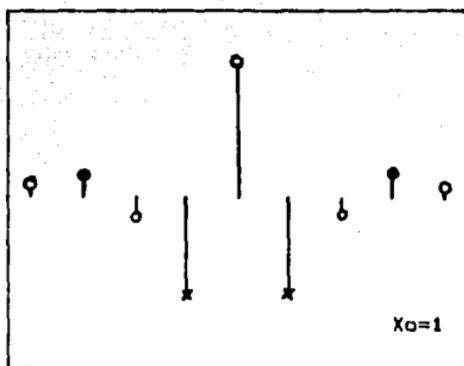
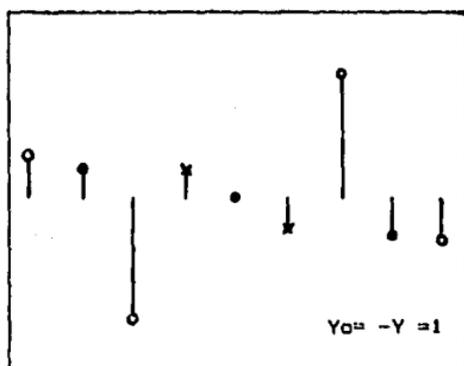


fig (13)

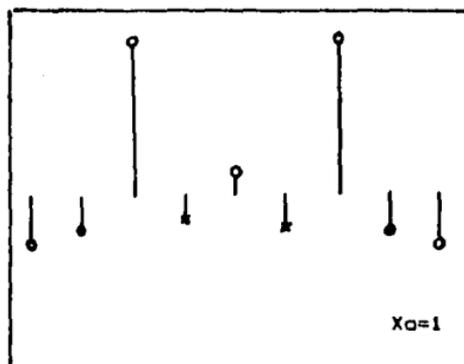
KI:Cl_{37.57}

$$\rho_1 = \rho_2 = .206$$

$$w = 52.67 \text{cm}^{-1}$$



$$w = 76.20 \text{cm}^{-1}$$



$$w = 76.26 \text{cm}^{-1}$$

Modos en la brecha del ioduro de potasio producidos por parejas de Cl_{37.57}, sólo los modos con $X_0=1$ son infrarrojos activos. Las líneas con cruces en los extremos representan los desplazamientos de las impurezas y las que tienen los círculos claros y oscuros corresponden a los desplazamientos de los átomos de potasio y de yodo respectivamente

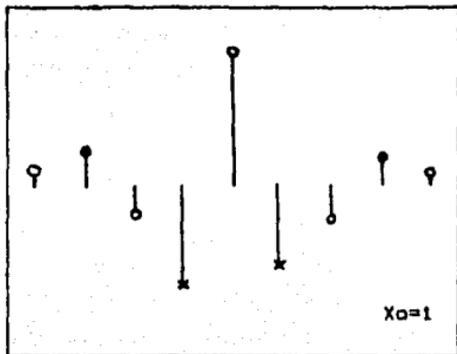
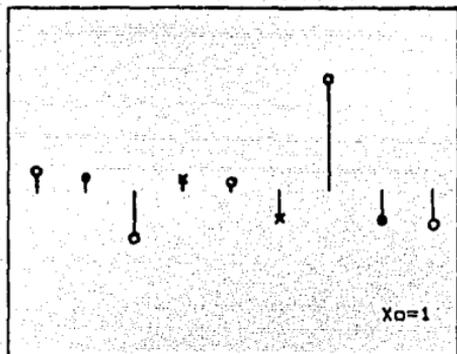


fig (14)

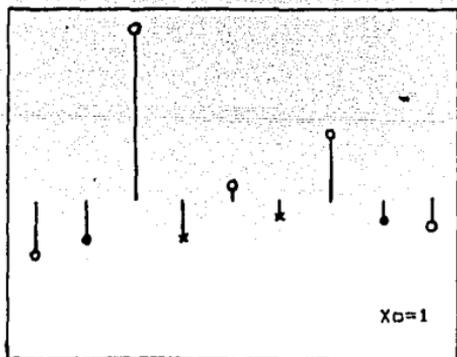
KI:Cl 35-37

$\rho_1 = \rho_2 = .206$

$\omega = 53.03 \text{cm}^{-1}$



$\omega = 76.20 \text{cm}^{-1}$

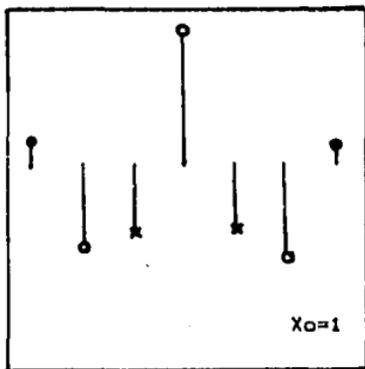
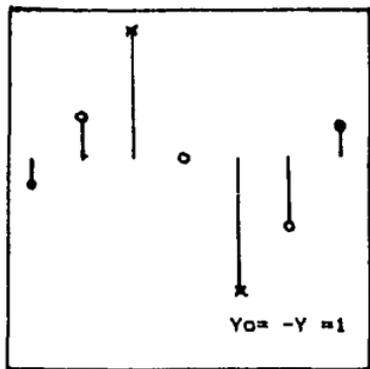


$\omega = 76.32 \text{cm}^{-1}$

Modos en la brecha del ioduro de potasio producidos por parejas de Cl_{35,37}, sólo los modos con X₀=1 son infrarrojos activos. Las líneas con cruces en los extremos representan los desplazamientos de las impurezas y las que tienen los círculos claros y oscuros corresponden a los desplazamientos de los átomos de potasio y de yodo respectivamente

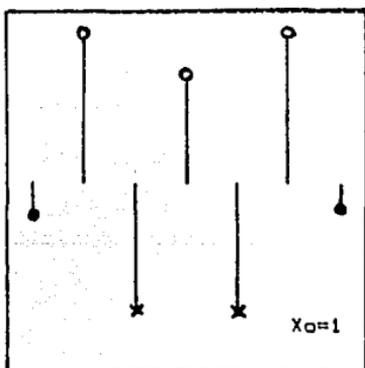
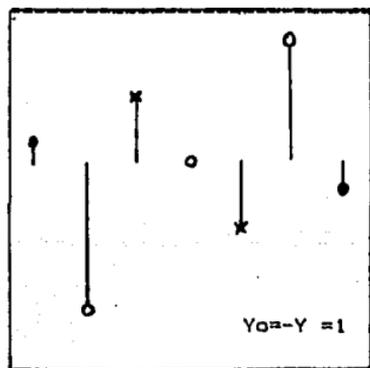
fig (15)

$$KI:Cl_{2-28} \quad \rho_1 = \rho_2 = .4392$$



$$w = 56.90 \text{ cm}^{-1}$$

$$w = 72.43 \text{ cm}^{-1}$$



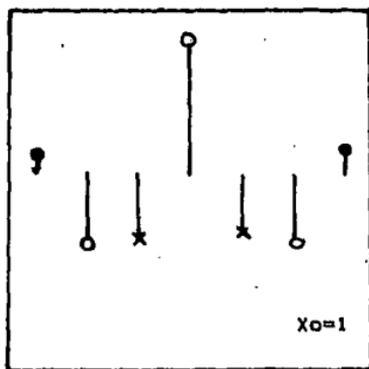
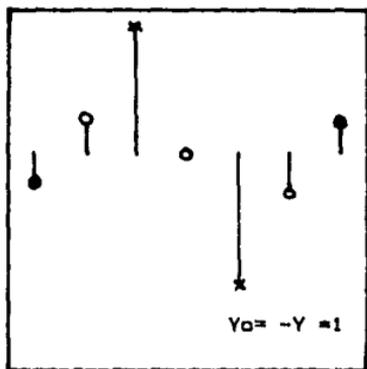
$$w = 84.34 \text{ cm}^{-1}$$

$$w = 87.15 \text{ cm}^{-1}$$

Modos en la brecha del ioduro de potasio producidos por parejas de Cl_{2-28} . Se puede ver que el modo del primer cuadro es nuevo, mientras que la forma de los tres siguientes es idéntica a la de los modos que aparecen con $\rho_1 = \rho_2 = .206$.

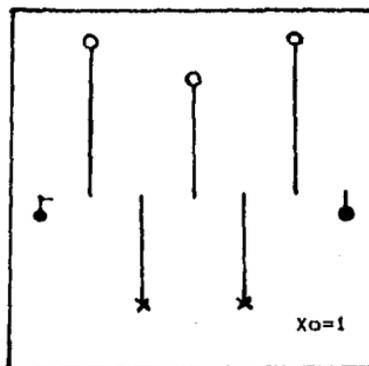
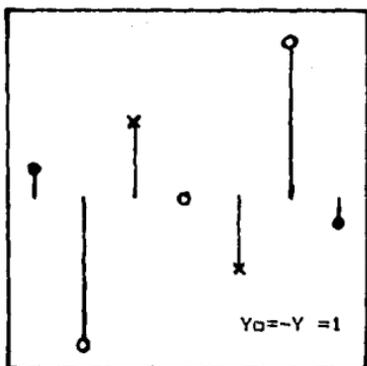
fig (16)

$$KI_1Cl_{1-2} \rho_1 = \rho_2 = .4392$$



$$w = 55.78 \text{ cm}^{-1}$$

$$w = 72.01 \text{ cm}^{-1}$$



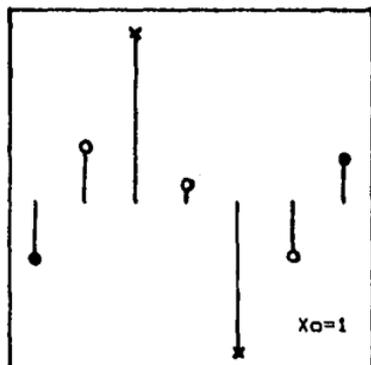
$$w = 84.04 \text{ cm}^{-1}$$

$$w = 86.20 \text{ cm}^{-1}$$

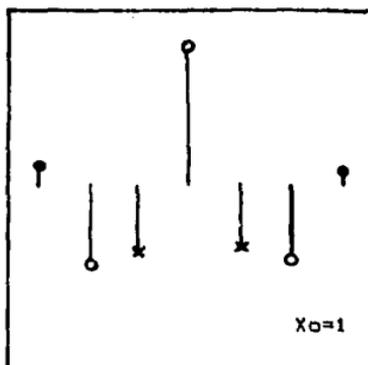
Modos en la brecha del yoduro de potasio producidos por parejas de Cl_{1-2} . Se puede ver que el modo del primer cuadro es nuevo, mientras que la forma de los tres siguientes es idéntica a la de los modos que aparecen con $\rho_1 = \rho_2 = .206$.

fig (17)

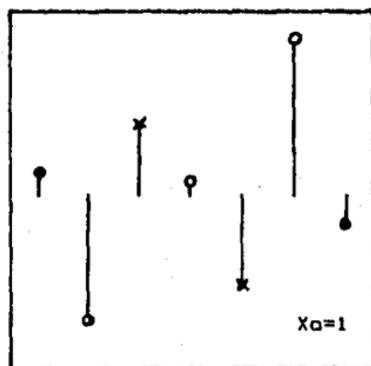
$$KI_2Cl_{7-17} \rho_1 = \rho_2 = .4392$$



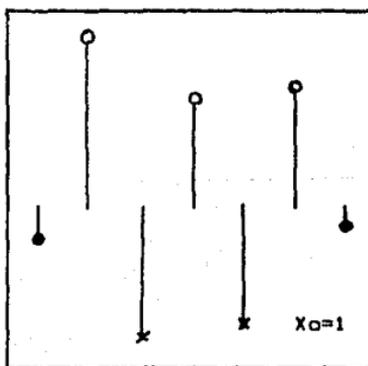
$$w=56.33cm^{-1}$$



$$w=72.23cm^{-1}$$



$$w=84.23cm^{-1}$$



$$w=86.59cm^{-1}$$

Modos en la brecha del yoduro de potasio producidos por parejas de Cl_{7-17} . Se puede ver que el modo del primer cuadro es nuevo, mientras que la forma de los tres siguientes es idéntica a la de los modos que aparecen con $\rho_1 = \rho_2 = .206$.

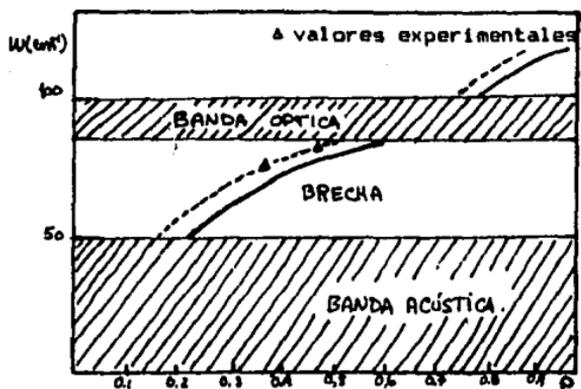


Fig. (18) La frecuencia de los modos locales y de brecha en función de ρ , para el $KI_2Na^+Na^+$, las líneas interrumpida y continua indican modos con $X=1$ y $X=0$ respectivamente

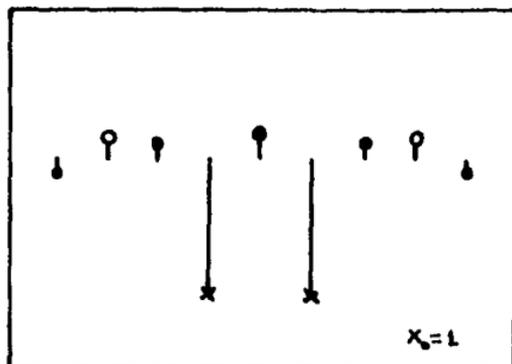


Fig. (19) Modo en la brecha de $KI_2Na^+Na^+$ con $X=1$, este modo es infrarrojo activo.

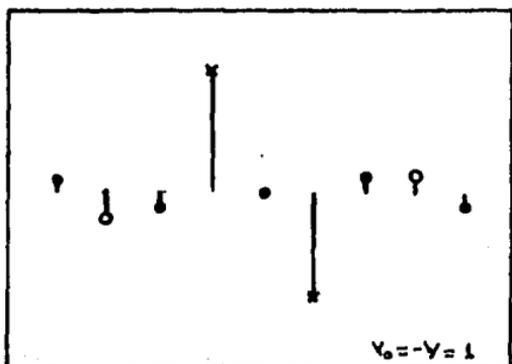


Fig. (20) Este tipo de vibración corresponde a los modos de frecuencias comprendidas en la línea punteada de la Fig. (18), las cruces representan el desplazamiento de las impurezas y los círculos el de los iones de la red.

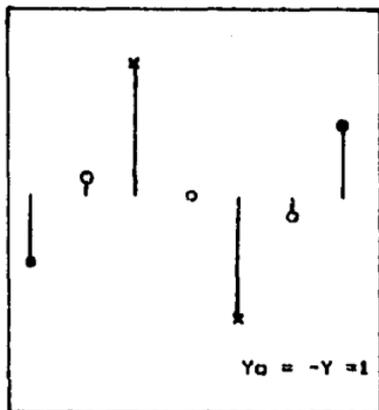


Fig. (21a) Modo en la brecha del $KI:Br_{0.6795}$, la frecuencia es $\omega = 49.58 \text{ cm}^{-1}$, por la simetría, el modo no es infrarrojo activo, $\rho = 0.6795$

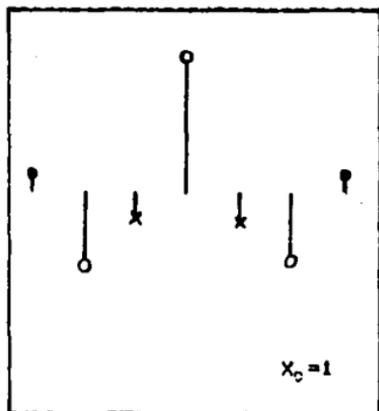


Fig. (21b) Modo infrarrojo activo con $\omega = 79.35 \text{ cm}^{-1}$, el desplazamiento del átomo central está normalizado a uno.

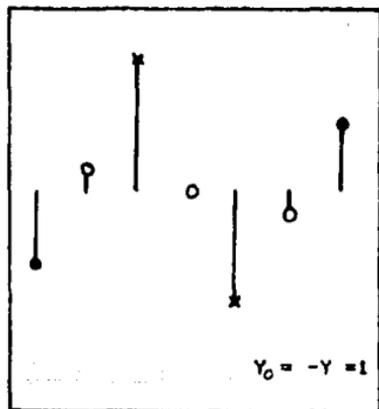


Fig. (22a) De los dos modos producidos por parejas de $Br_{0.6795}$, con $\rho = 0.6795$, este tiene el átomo central en reposo y su frecuencia $\omega = 49.32$ y es idéntico al de la figura (21a).

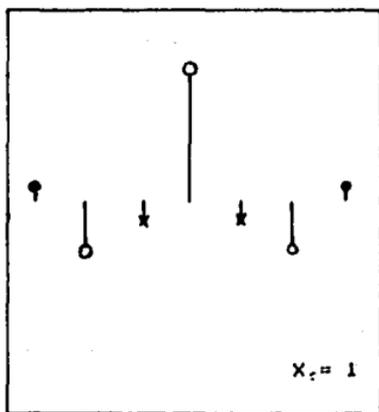


Fig. (22b) Modo infrarrojo activo con frecuencia $\omega = 79.26 \text{ cm}^{-1}$ producido por parejas de Br_{31-32} con $\rho = 0.6795$

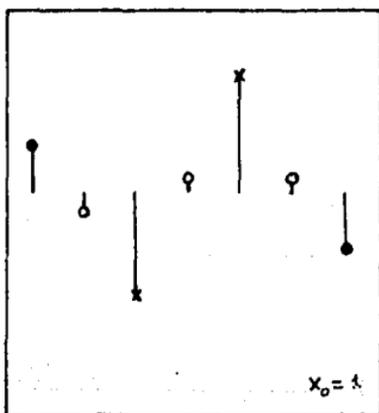


Fig. (23a) La ruptura de la simetría, al introducir dos isótopos diferentes como impurezas da la aparición de este modo con $\omega = 49.44 \text{ cm}^{-1}$ para el mismo valor de ρ .

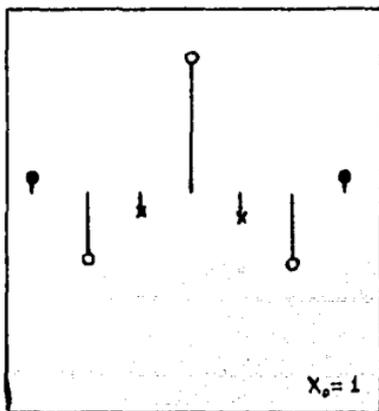


Fig. (23b) La frecuencia es $\omega = 79.30 \text{ cm}^{-1}$, en todas las figuras las cruces indican los desplazamientos de las impurezas, y los círculos los de los átomos de la red.

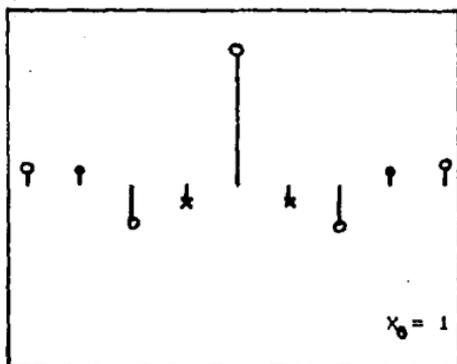
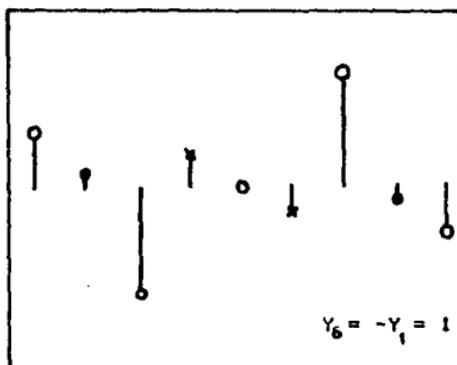


Fig. (24)

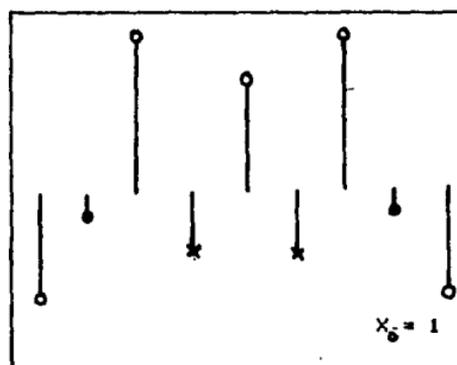
KI:Br_{1%}

$$\beta_1 = \beta_2 = .6$$

$$\omega = 75.62 \text{ cm}^{-1}$$



$$\omega = 85.30 \text{ cm}^{-1}$$



$$\omega = 86.55 \text{ cm}^{-1}$$

Modos en la brecha de ioduro de potasio producidos por parejas de Br_{1%}, sólo los modos con $X_0=1$ son infrarrojos activos. Las líneas con cruces en los extremos representan los desplazamientos de las impurezas y las de los círculos claros y oscuros representan los desplazamientos de los átomos de la red.

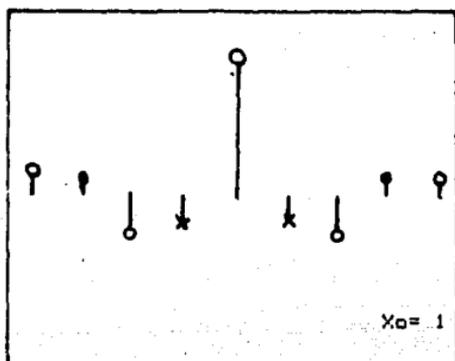
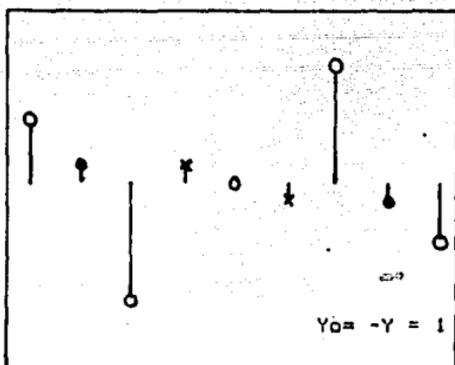


Fig. (25)

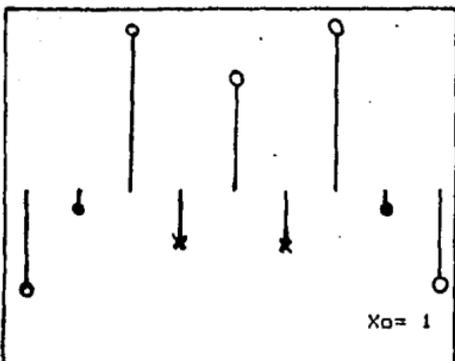
 $\mu: \sigma = 01-01$

$$\rho_1 = \rho_2 = .6$$

$$\omega = 75.49 \text{ cm}^{-1}$$



$$\omega = 85.26 \text{ cm}^{-1}$$



$$\omega = 86.33 \text{ cm}^{-1}$$

Modos en la brecha de ioduro de potasio producidos por parejas de Br₂, sólo los modos con $X_0=1$ son infrarrojos activos. Las líneas con cruces en los extremos representan los desplazamientos de las impurezas y las de los círculos claros y oscuros representan los desplazamientos de los átomos de la red.

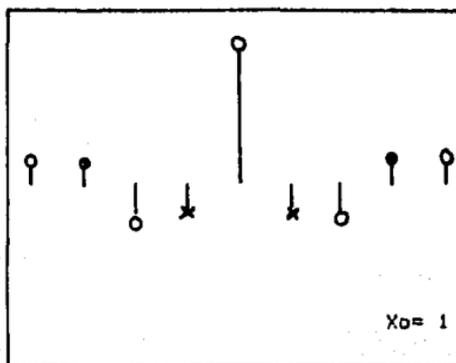
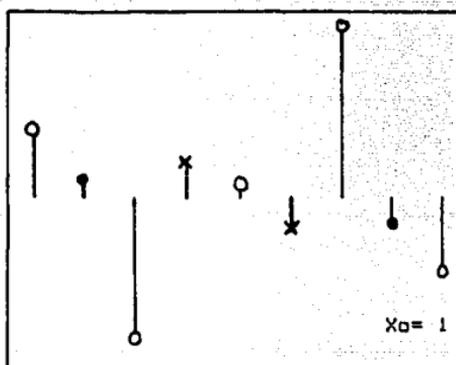


Fig. (26)

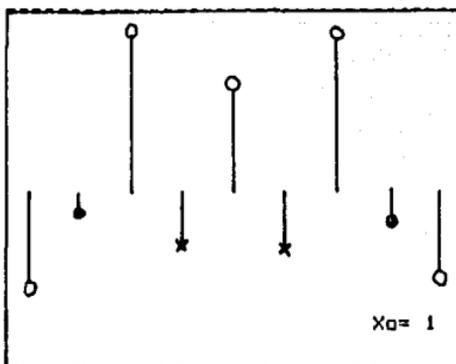
KBr: Br_{0.81}

$$\rho_1 = \rho_2 = .6$$

$$\omega = 75.56 \text{ cm}^{-1}$$



$$\omega = 85.30 \text{ cm}^{-1}$$



$$\omega = 86.42 \text{ cm}^{-1}$$

Modos en la brecha de yoduro de potasio producidos por parejas de Br_{0.81}, sólo los modos con X₀=1 son infrarrojos activos. Las líneas con cruces en los extremos representan los desplazamientos de las impurezas y las de los círculos claros y oscuros representan los desplazamientos de los átomos de la red.

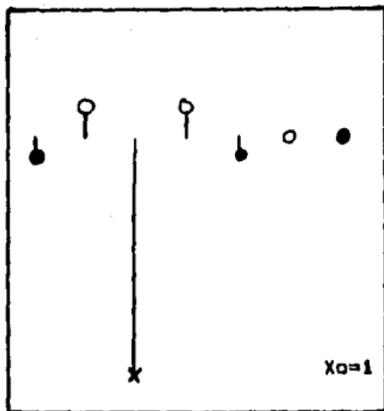


Fig. (27a) Modo local en ZnS producido por impurezas sencillas de Li_2 , el valor de ϕ se ajusta a la frecuencia de este modo $\omega = 442 \text{ cm}^{-1}$.

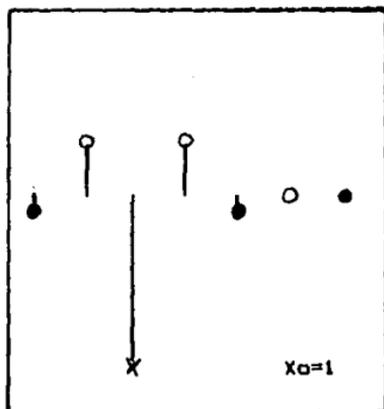


Fig. (27b) Modo local en ZnS debido a Li_2 , con $\phi = 0.677$ se predice la frecuencia de éste, $\omega = 413.1 \text{ cm}^{-1}$.

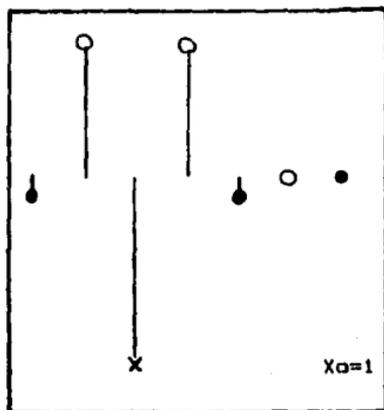


Fig. (27c) El valor del parámetro ϕ para impurezas sencillas de Aluminio se calcula a partir de la frecuencia $\omega = 436.5 \text{ cm}^{-1}$. En todas la Figuras los átomos de Azufre están representados por círculos claros, los de Zinc por los oscuros y las impurezas por cruces.

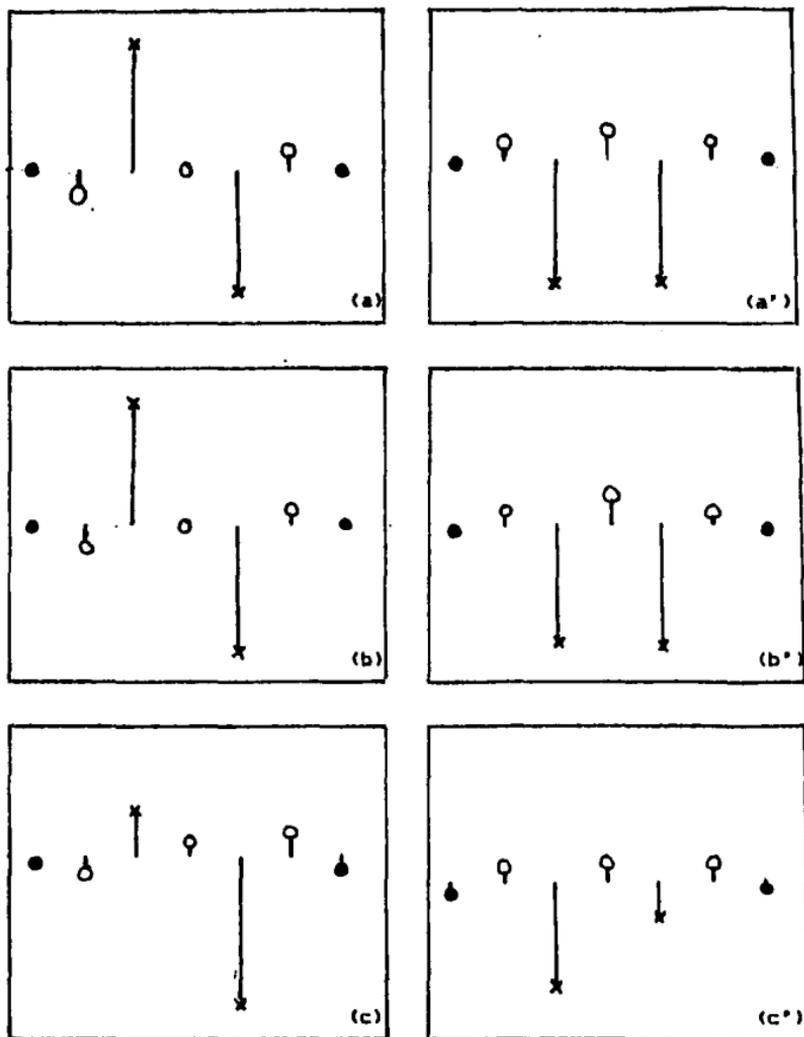


Fig. (28) Modos locales en ZnS producidos por 1 pares de Li 2.6 en (a) $w = 431.66\text{cm}^{-1}$ y en (a') $w = 450.02\text{cm}^{-1}$, el segundo de ellos es infrarrojo activo; pares de li 7 en (b) $w = 402.0\text{cm}^{-1}$ y en (b') $w = 421.48\text{cm}^{-1}$, el primero de los dos no es detectable con absorción infrarroja; por último pares de li 6-7 en (c) $w = 408.94\text{cm}^{-1}$ y en (c') $w = 443.64\text{cm}^{-1}$, ambos infrarrojos activos. Todos los modos se han calculado con $\rho_s = \rho_z = .677$ En las figuras las cruces indican los desplazamientos de los átomos de Litio, los círculos claros los del azufre y los círculos oscuros indican los desplazamientos de los átomos de Zinc.

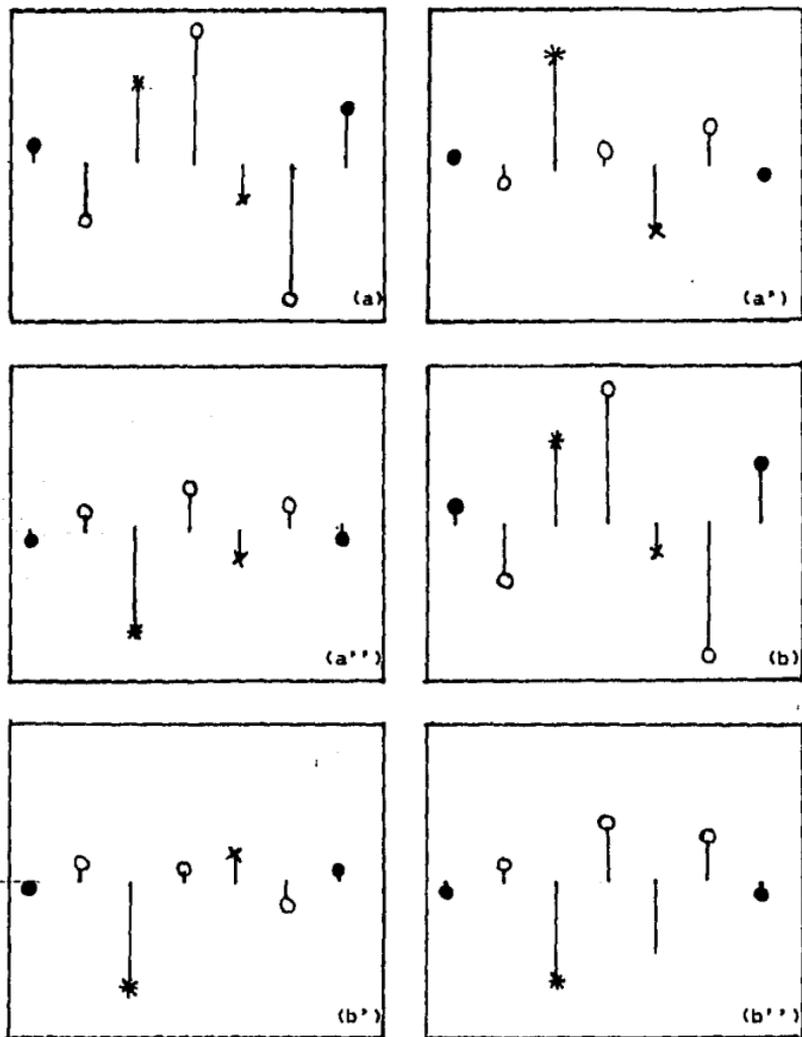


Fig. (29) Modos locales en ZnS producidos por parejas de $\text{Li}_2 - \text{Al}$: en (a) $w = 274.79 \text{ cm}^{-1}$, en (a') $w = 420.91 \text{ cm}^{-1}$ y en (a'') $w = 454.32 \text{ cm}^{-1}$; pares de $\text{Li}_2 - \text{Al}$: en (b) $w = 274.42 \text{ cm}^{-1}$, en (b') $w = 404.21 \text{ cm}^{-1}$ y (b'') $w = 442.43 \text{ cm}^{-1}$. Todos los modos son infrarrojos activos. La estrella representa el desplazamiento del átomo de litio, la cruz el del aluminio y los círculos claros y oscuros indican los desplazamientos de los átomos de azufre y de zinc respectivamente.

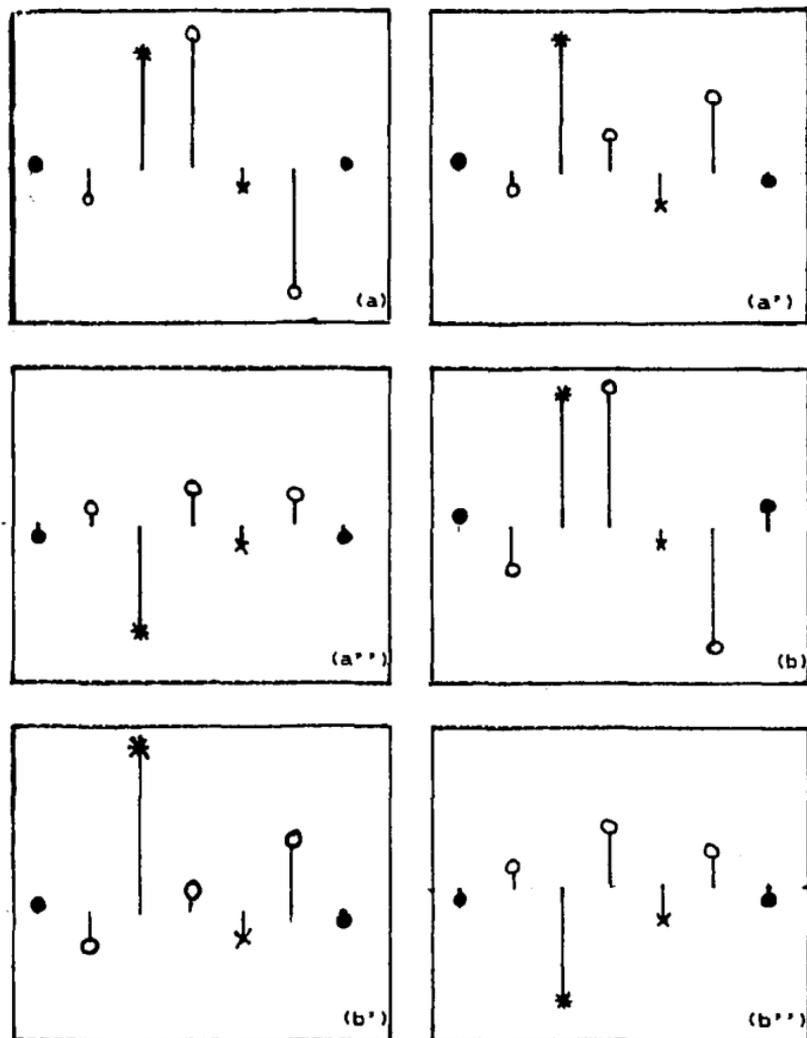


Fig. (30) Modos locales en ZnS producidos por parejas de $\text{Li}_2 - \text{Ga}$: en (a) $w = 319.67 \text{ cm}^{-1}$, en (a') $w = 411.65 \text{ cm}^{-1}$ y en (a'') $w = 435.85 \text{ cm}^{-1}$; pares de $\text{Li}_2 - \text{Ga}$ en (b) $w = 317.62 \text{ cm}^{-1}$, en (b') $w = 400.71 \text{ cm}^{-1}$ y (b'') $w = 439.65 \text{ cm}^{-1}$. Todos los modos son infrarrojos activos La estrella representa el desplazamiento del átomo de litio, la cruz el átomo de Galio y los círculos claros y oscuros indican los desplazamientos de los átomos de azufre y de zinc respectivamente.

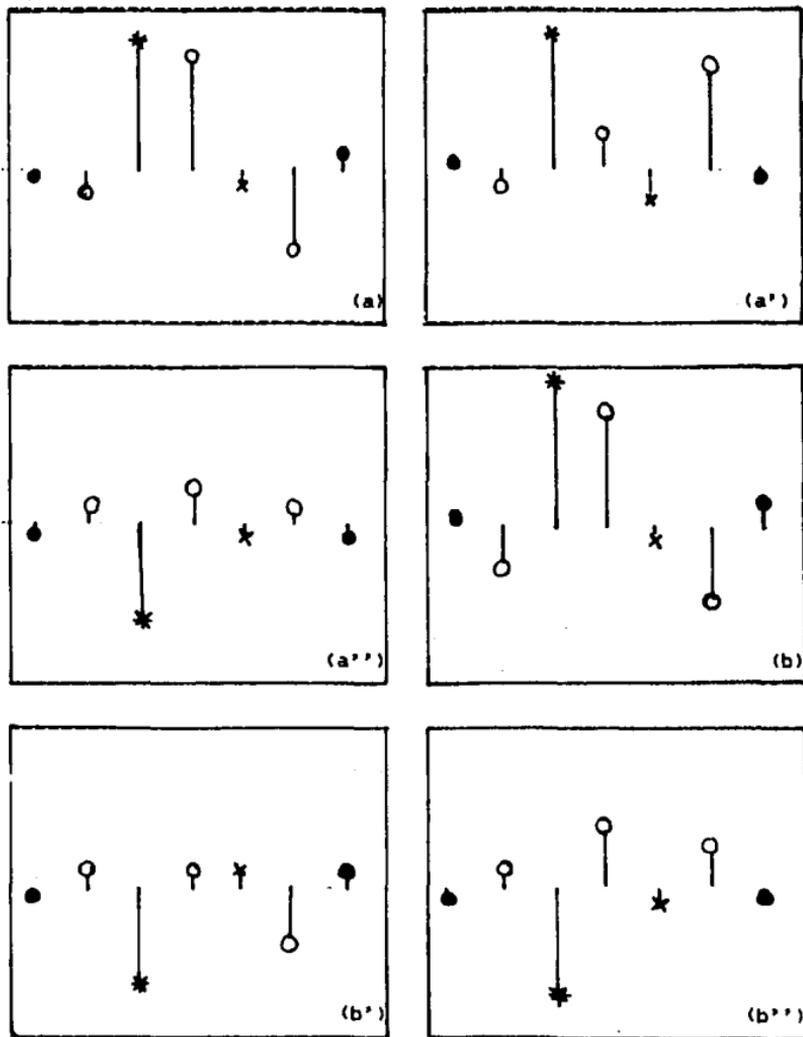


Fig. (34) Modos locales en ZnS producidos por parejas de $\text{Li} - \text{In}$: en (a) $\omega = 343.34 \text{ cm}^{-1}$, en (a') $\omega = 413.50 \text{ cm}^{-1}$ y en (a'') $\omega = 458.78 \text{ cm}^{-1}$, pares de $\text{Li} - \text{S}$ en (b) $\omega = 339.26 \text{ cm}^{-1}$, en (b') $\omega = 404.33 \text{ cm}^{-1}$ y (b'') $\omega = 442.80 \text{ cm}^{-1}$. Todos los modos son infrarrojos activos. La estrella representa el desplazamiento del átomo de litio, la cruz el átomo de Indio y los círculos claros y oscuros indican los desplazamientos de los átomos de azufre y de zinc respectivamente.

T A B L A I

SISTEMA	ρ	TEORICO	I. ROJO	RAMAN	EXPERIMENTAL
KI:Cl ₃₅₋₃₅	.206	53.37	X		
		76.26		X	
		76.34	X		
KI:Cl ₃₇₋₃₇		52.67	X		
		76.20		X	
		76.26	X		
KI:Cl ₃₅₋₃₇		53.03	X		
		76.20	X		
		76.32	X		
KI:Cl ₃₅₋₃₅	.4392	56.90		X	
		72.43	X		
		84.34		X	
		87.15	X		
KI:Cl ₃₇₋₃₇		55.78		X	
		72.01	X		
		84.04		X	
		86.20	X		
KI:Cl ₃₅₋₃₇		56.33	X		
		72.23	X		
		84.23	X		
		86.59	X		
KI:Cl-Cl	.4392	72.2	X		72.01
		84.2	X		80.2
		86.6	X		82.8

Modos en la brecha del KI debidos a pares de impurezas de Cloro. En la parte inferior de la tabla se han tomado los valores medios de los tripletes correspondientes a los sistemas KI: Cl₃₅₋₃₅, Cl₃₇₋₃₇ y Cl₃₅₋₃₇ ya que los efectos isotópicos no han sido detectados experimentalmente. Las frecuencias se miden en cm^{-1} .

T A B L A 11

SISTEMA	ρ	TEORICO	I. ROJO	RAMAN	EXPERIMENTAL
KI: Br ₇₉₋₇₉	.6795	49.58		X	
		79.35	X		
KI: Br ₈₁₋₈₁		49.32		X	
		79.26	X		
KI: Br ₇₉₋₈₁		49.44	X		
		79.30	X		
KI: Br ₇₉₋₇₉	.6	75.62	X		
		85.30		X	
		86.55	X		
KI: Br ₈₁₋₈₁		75.49	X		
		85.26		X	
		86.33	X		
KI: Br ₇₉₋₈₁		75.56	X		
		85.30	X		
		86.42	X		
KI: Br-Br	.6	75.5	X		73.8
		85.3	X		
		86.4	X		86.7

Modos en la brecha del KI producidos por impurezas de Bromo . En la parte inferior de la tabla se han tomado los valores medios en los tripletes correspondientes a los sistemas KI : Br₇₉₋₇₉, Br₈₁₋₈₁ y Br₇₉₋₈₁, ya que no hay medidas experimentales del corrimiento isotópico y no se ha incluido el pico con frecuencia 85.78 , ya que la asignación de éste como un modo de pares es propuesta por nosotros .

T A B L A III

SISTEMA	ρ	TEORICO	EXPERIMENTAL
ZnSiLi ₆	.677	442	442
ZnSiLi ₇		413	415
ZnSiLi ₆₋₆			422
			447.5
		450	449
ZnSiLi ₇₋₇			392
			398
		421.5	422
ZnSiLi ₆₋₇		408.9 , 443.6	

Modos locales en ZnS debidos a impurezas sencillas y complejas de Li . Todos los modos que se incluyen son locales e infrarrojos activos y sus frecuencias estan dadas en cm^{-1} .

T A B L A IV

SISTEMA	ρ	TEORICO	EXPERIMENTAL
ZnSiAl	2.205	436.5	436.5
ZnSiLi ₆ -Al		274.79	
			408
		420.91	423.5
			429
			453
		454.32	456.5
			465.5
ZnSiLi ₇ -Al		274.42	
		404.2	384
			423.5
		442.4	426
			430 , 464.5

Modos locales en ZnS debidos a pares de Li-Al .

T A B L A V

SISTEMA	ρ	TEORICO	EXPERIMENTAL
ZnSiLi ₆ -Ga		319.67	
	3.57	411.5	411.5
		456	456
			458
ZnSiLi ₇ -Ga		317.6	
		400.7	386
		439.7	428
			430.5

Modos locales en ZnS debidos a impurezas de Ga. La constante $\rho = 3.57$ para las impurezas de Galio se calculó ajustando la segunda línea del espectro teórico del sistema ZnSiLi₆-Ga a la primer línea del experimental. Las unidades de w estan en cm^{-1} .

T A B L A VI

SISTEMA	ρ	TEORICO	EXPERIMENTAL
ZnSiLi ₆ -In		343.3	
	4.37	413.5	413.5
			452.5
		458.8	456
ZnSiLi ₇ -In		339	
		404.3	389
			425.5
		442.8	430.5

Modos locales en ZnS debido a parejas de Li - In. La constante ρ para las impurezas de Indio se calculó ajustando la segunda línea del espectro teórico a la primera del experimental.

RESUMEN

Antes de exponer las conclusiones del trabajo es conveniente hacer un breve resumen de las secciones anteriores ; Introducción , Capítulos 1, 2 y 3 . A fin de recobrar las ideas principales que se han manejado a lo largo de su desarrollo .

Comenzamos la introducción haciendo una revisión , no exhaustiva , de los trabajos experimentales que hicieron evidente la existencia de los modos de parejas , concluyendo con el planteamiento de dos experimentos , realizados uno de ellos en 1974 en un halogenuro alcalino y el otro en 1981 en un semiconductor compuesto . En el primero se contaminó el cristal con una alta concentración de impurezas de Cloro , Sodio y Bromo y se midió el espectro de absorción en la región de la brecha , determinándose las frecuencias de los picos producidos por las impurezas apareadas . En el segundo se midieron las frecuencias de los modos locales producidos por impurezas de Litio apareadas con algún elemento del grupo III (Aluminio , Galio ó Indio) en el espectro de absorción del Sulfuro de Zinc .

Debido a que la simetría de alineación de las parejas se desconoce en ambos materiales y que además la asignación de algunos picos de absorción es discutible , planteamos la conveniencia de elaborar modelos teóricos que ayudaran a aclarar estas cuestiones .

En el capítulo I se muestra el resumen del trabajo realizado por Wallis y Maradudin en el que con un modelo de masas y cargas puntuales calcularon el momento dipolar de un cristal , para una red monoatómica con un defecto puntual en la

sección I. y para una red diatómica con un defecto puntual en la sección II. Las conclusiones de ambos trabajos resultan interesantes ya que muestran que debido a la presencia de la impureza en la red, es posible que se presente absorción óptica, sin embargo, en el caso de la red monoatómica se podría discutir un resultado, según el cual en el cristal perfecto la absorción es cero excepto para la frecuencia del máximo longitudinal, ya que en este caso no hay transiciones permitidas puesto que los modos acústicos no interactúan con la radiación electromagnética (Decius and Hexter Molecular vibrations in crystals pag 82). Haciendo de lado esta cuestión que podría ser tema de otro trabajo, el resultado más importante aquí fue la obtención de las líneas de absorción discretas asociadas con los modos locales en la red diatómica. Se aclaró que el valor de los cálculos del coeficiente de absorción, es en un nivel cualitativo, ya que en un modelo de masas y cargas puntuales no se toma en cuenta la polarización a la que está sujeta la nube electrónica y además en las ecuaciones de movimiento de los átomos las interacciones de éstos con el campo eléctrico y la fuerza disipativa que hace posible la absorción, no fueron tomadas en cuenta.

Se explicó, que aún teniendo el modelo de masas y cargas puntuales serias limitantes si es utilizado en el cálculo de coeficientes de absorción, con él es posible calcular las frecuencias de los modos localizados, problema del que nos ocupamos en los siguientes capítulos.

En el capítulo dos, se mostraron los trabajos teóricos en los que son abordados los sistemas que nos interesan. los resultados de los modos en la brecha del Ioduro de Potasio des-

pertaron un gran interés por lo que fueron discutidos utilizando varios modelos , todos ellos con partículas desprovistas de estructura interna y en la aproximación armónica , dos moleculares y dos más lineales. Las predicciones de los dos últimos , por diversas razones , son definitivamente malos, mientras que las de los modelos moleculares se prestan a una discusión más amplia y posteriormente nos ocuparemos de ésta

En lo que respecta a los modos locales del Sulfuro de Zinc no existen trabajos teóricos anteriores al que aquí expusimos no obstante , se presentó un modelo molecular que se aplicó a sistemas semejantes y que no fue utilizado en este caso debido a que los resultados experimentales eran desconocidos en el momento de su publicación .

En el capítulo tres , mostramos como a incidencia normal el campo eléctrico de la radiación interacciona únicamente con los modos transversales ópticos , por lo que propusimos como nuestro criterio de ajuste el que el máximo de la banda óptica teórica fuera igual a la frecuencia del máximo transversal óptico experimental . En la siguiente sección presentamos el modelo de parejas , en éste las impurezas están alineadas a lo largo de una dirección perpendicular a la de la radiación incidente , quedando en posiciones de segundos vecinos con un ión perteneciente a la red perfecta entre ellas , y las constantes de fuerza entre las impurezas y sus primeros vecinos han sido modificadas . De la solución del cristal perfecto con el método de operadores en las ecuaciones de diferencias y las condiciones de frontera en la región de perturbación , generamos una ecuación polinomial de onceavo grado para las frecuencias de los modos localizados , función

de los siguientes parámetros : las masas M y m del cristal perfecto , las masas M' y M'' de las impurezas y de los cocientes entre las constantes de fuerza modificadas β' y β'' y la constante de interacción β de los átomos del cristal infinito .

Al utilizar este mismo modelo para calcular los modos localizados en la brecha del Ioduro de Potasio y los modos localizados por arriba del máximo transversal óptico del sulfuro de Zinc , supusimos que en ambos sistemas los átomos ajenos forman impurezas sustitucionales , desplazando a un sólo tipo de ión de los dos que forman parte de la red , en el caso del halogenuro alcalino , esto es claro porque las sustituciones son isoelectrónicas , pero en el caso del semiconductor compuesto no lo es tanto , sin embargo nos apoyamos en las declaraciones de los autores del experimento , quienes piensan que así es en realidad .

En las tablas I a VI, exhibimos las frecuencias de los modos localizados obtenidas con este modelo . En el análisis únicamente tomamos en cuenta los modos en los que el átomo central se desplaza de su posición de equilibrio , ya que debido a la simetría del sistema , el momento dipolar asociado con los modos en los que el átomo central está en reposo debe anularse , por lo que éstos no son infrarrojos activos .

Con este resumen hemos dado un panorama general del trabajo que nos permitirá establecer con mayor claridad las conclusiones de éste .

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los modos localizados en la brecha del Ioduro de Potasio han sido estudiados con varios modelos por diferentes autores y antes de confrontar los resultados obtenidos por estos, con los que en este trabajo se obtienen, es conveniente comparar los modelos como tales. En principio todos tienen una limitación en común, ya que trabajan con masas y cargas puntuales, que interaccionan entre primeros vecinos, en la aproximación armónica. Con respecto a los modelos lineales de Behera y Patnaik nuestro modelo tiene las siguientes ventajas; las constantes de fuerza entre los iones impureza y sus vecinos más cercanos se modificaron, el criterio de ajuste que aquí proponemos está más justificado que el criterio LBB, por otro lado, se pueden reproducir los resultados obtenidos por Behera y Patnaik si se aplica el método de operadores en las ecuaciones de diferencias en los mismos modelos de una manera más sencilla. Los modelos moleculares tienen la ventaja de que pueden reproducir modos longitudinales y modos transversales, mientras que en este trabajo sólo podemos obtener los últimos. Gupta y Mathur proponen una simetría de alineación distinta (110), debido a esto la comparación se puede establecer únicamente, a través del experimento. Ward y Clayman proponen las direcciones (100) y (110) como probables.

Al comparar los resultados con el experimento mantendremos la misma secuencia que se ha tenido a lo largo de la tesis, primero daremos las conclusiones relativas a los modos en la brecha del Ioduro de Potasio y por último las que se refieren

a los modos locales en Sulfuro de Zinc .

El resultado más obvio es que con este modelo no fue posible reproducir , ni siquiera cualitativamente , las frecuencias de los modos en la brecha producidos por parejas de Sodio , ya que sólo uno de los modos obtenidos es infrarrojo activo , mientras que en el experimento son dos , por lo que es probable que las impurezas no estén alineadas en la dirección propuesta , ó que el otro modo sea longitudinal

En lo que respecta a las parejas de Cloro y Bromo observamos que tanto el número de modos como la frecuencia de éstos , son funciones de la constante de interacción y de la masa de las impurezas , en ambos casos , éstas substituyen a la masa pesada del cristal , pero no podemos establecer regularidad alguna del análisis de éstos dos , en tanto que para descubrir las regularidades propias del sistema sería necesario hacer un estudio teórico completo de la dinámica de la red .

Asociamos en cada uno de los sistemas tres modos localizados en la brecha , dos de ellos resultados de un triplete y uno de un singulete a tres picos observados en el espectro , la comparación a un nivel cualitativo es aceptable como se muestra en las tablas I y II del capítulo 3 .

Al establecer una relación entre nuestros resultados y los experimentales, supusimos que nuestro modelo es bueno para las parejas de impurezas de Cloro y Bromo en Ioduro de potasio y debido a que las constantes de interacción modificadas que ajustaron con los resultados experimentales no fueron iguales en el caso de pares y en impurezas aisladas , concluimos que la constante de fuerza entre la impureza y sus primeros vecinos no es igual en un defecto aislado y en una

imperfección más compleja , aún cuando las impurezas sean del mismo átomo , por lo que una corrección al modelo en esta dirección sería el considerar interacciones a vecinos más lejanos , con lo que los valores de las frecuencias tenderían a acercarse a las experimentales . De otra manera deberemos interpretar nuestros resultados en el sentido de que el modelo no es bueno y es otra la dirección en la que se alinean las impurezas , ó bien que las limitaciones propias del modelo impiden que los cálculos teóricos mejoren .

Para poder establecer en los dos sistemas una comparación más clara con los resultados experimentales , sería necesario que se hicieran experimentos más precisos que desdoblaran los triplete en los picos del espectro ó que se controlara la contaminación con muestras enriquecidas con uno de los isótopos , para que las variaciones isotópicas en las frecuencias fueran medibles .

De la comparación entre la tabla I del capítulo 2 y nuestros resultados podemos ver que en el caso del Cloro , los nuestros mejoran a los obtenidos por Ward y Clayman y por Gupta y Mathur , columnas I y IV de la tabla I ; para el Bromo , Ward y Clayman no obtienen resultados , mientras que Gupta y Mathur obtienen más modos de los que se reportan experimentalmente , por lo que también en esta ocasión los nuestros son mejores ; En el caso del sodio nuestro modelo no es bueno , por lo que pensamos que la simetría más probable debe ser la (110) que es la que proponen tanto Clayman como Mathur , aunque obtienen resultados diferentes .

Los resultados obtenidos en el caso del Sulfuro de Zinc no son tan claros como los anteriores , ya que para ninguno de

los casos analizados fue posible reproducir todas las líneas experimentales como se puede ver en las tablas III a VI del capítulo 3 .

En los cálculos de impurezas sencillas de litio , el modelo funciona con éxito ya que ajustamos el valor del parámetro de fuerza a la frecuencia del modo localizado del litio 6 y predcimos la del Litio 7 , la cual se aproxima en 2 cm a la experimental , como se puede ver en la tabla III , pero en los cálculos de parejas de Litio 6 y parejas de Litio 7 sólo predcimos uno de los tres modos que aparecen en el espectro. esto se puede deber a que el modelo es muy aproximado , ya que según sugieren los autores del experimento , el segundo Litio se coloca probablemente en una posición intersticial .

En las parejas formadas por el Litio 6 , calculamos siempre tres líneas , de las cuales sólo dos se pueden asociar a dos líneas de las las que aparecen en el espectro de absorción ; 6 en el caso del Aluminio , y 3 en el caso del Galio y el Indio , ya que uno de los modos siempre aparece por debajo de un intenso pico de absorción cercano a 360 cm^{-1} , el cual puede deberse al máximo longitudinal óptico , el cual no fue tomado en cuenta en nuestro modelo ya que consideramos incidencia normal , por lo que podemos decir que los modos que no aparecen en nuestro modelo son longitudinales ó las simetrías en las que se alinean las impurezas son diferentes .

En las parejas del Litio 7 , también calculamos tres modos teóricamente , de los cuales sólo pudimos asociar dos a los obtenidos experimentalmente por la misma razón que expusimos para el caso del Litio 6 , pero en esta ocasión las frecuencias teóricas no se aproximan tan bien a las experimentales , sin embargo podemos establecer una correspondencia, por el

corrimiento entre las líneas teóricas , el cual se ajusta bien al corrimiento entre las experimentales .

En general podemos decir que el modelo aún siendo tan sencillo , es lo suficientemente bueno como para ser confrontado con resultados experimentales , ya que compite con ventaja con modelos moleculares , en los cuales no se incorpora la dinámica de la red ó bien para hacerlo necesitan de la solución del cristal perfecto la cual generan utilizando una gran cantidad de parámetros .

APENDICE I

LA TEORÍA MICROSCÓPICA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

La constante dieléctrica de los materiales puede ser calculada en primera aproximación siguiendo un modelo, según el cual los iones con sus nubes de carga de electrones están bien localizados en sus sitios atómicos, A continuación veremos la teoría desarrollada por Decius y Hexter (41*), designemos el momento dipolar de la n -ésima molécula en la celda unitaria Z como \vec{P}_{em} , siendo este momento la suma de un momento intrínseco $\vec{\mu}_{em}$ y uno inducido el cual es proporcional al campo efectivo en el sitio de la molécula, \vec{E}_{em}

$$\vec{P}_{em} = \vec{\mu}_{em} + \alpha_m \vec{E}_{em} \dots\dots\dots (1)$$

En ésta la constante de proporcionalidad α_m , es la polarizabilidad debida a la respuesta electrónica al campo aplicado. El campo efectivo es la suma de el campo aplicado externamente \vec{E}_{em} y el campo producido en la molécula Z_{jm} por todas las otras moléculas de la red.

$$\vec{E}_{em} = \vec{E}_{em} + \sum_{cm'} \mathbb{D}_{cm'} \epsilon_{im'} \vec{P}_{em} \dots\dots\dots (2)$$

donde \mathbb{D} es el tensor de propagación del campo que es:

$$\mathbb{D}_{cm'} \epsilon_{im'} = \frac{-1}{r^3} \mathbb{I} + \frac{3}{r^5} \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (3)$$

con \mathbb{I} la matriz unidad

Como el campo eléctrico externo \vec{E}_{em} , en un momento dado es el mismo en todas las partes de la red, el tipo de vibración que nos interesará será aquel con simetría transla-

nal ($k=0$) el cual es infrarrojo activo, lo que implica que sólo consideraremos el caso en que todos los dipolos están en fase y entonces .

$$\begin{aligned} \bar{P}_{cm} &\rightarrow \bar{P}_m \\ \bar{u}_{cm} &= \bar{u}_m \\ \epsilon_{cm} &\rightarrow \epsilon \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4)$$

Donde \bar{E} es el campo macroscópico promedio

La definición de \bar{D} en (3) implica que ésta debe ser función únicamente de la diferencia vectorial entre las posiciones z_m y z'_m por lo que (2) puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} \bar{S}_m &= \bar{E} + \sum_{cm} \bar{D}_{cm} z'_m \bar{P}_m \\ &= \bar{E} + \sum_{m'} \bar{D}_{mm'} \bar{P}_m \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (5)$$

donde

$$\bar{D}_{mm'} = \sum_c \bar{D}_{cm} z'_m \quad \dots\dots\dots (6)$$

Podemos ahora eliminar el campo efectivo combinando las ecuaciones (1) y (5)

$$\bar{u}_m + \alpha_m \bar{S}_m = \bar{P}_m - \alpha_m \sum_{m'} \bar{D}_{mm'} \bar{P}_m$$

y resolviendo para el dipolo \bar{P}_m , entonces:

$$\bar{P}_m = \sum_{m'} \bar{B}_{mm'} \bar{u}_m + \sum_{m'} \bar{B}_{mm'} \alpha'_m \bar{E} \quad \dots\dots\dots (7)$$

donde

$$\bar{B}_{mm'} = [\alpha_{mm'} - \alpha_m \bar{D}_{mm'}]^{-1} \quad \dots\dots\dots (8)$$

del desarrollo anterior se ve que:

$$\bar{P} = \frac{1}{V} \sum_m \bar{P}_m = \bar{P}_{vis} + \bar{P}_{electrónica} \quad \dots\dots\dots (9)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria y \mathcal{P} electrónica es el término que involucra a Q_m explícitamente.

Podemos expandir la expresión para el momento dipolar $\bar{\mu}$ en una serie de potencias en coordenadas normales, como sigue

$$\mu = \bar{\mu}_e + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right)_e Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_e Q_k Q_l$$

Las transiciones infrarrojas activas están ligadas con el segundo término de la expansión por lo que:

$$\bar{P}_{vib} = \frac{1}{V} \sum_j \sum_{mm'} B_{mm'} \frac{\partial \bar{\mu}_m}{\partial Q_j} Q_j \quad \dots \dots \dots (10)$$

Para acoplar este término con el campo promedio \bar{E} , tenemos que la energía es:

$$-\bar{P}_{vib} \cdot \bar{E} = -\bar{P}_{vib} \cdot E e^{-i\omega t} \quad \dots \dots \dots (11)$$

y por otro lado la fuerza sobre cada una de las moléculas será en coordenadas generalizadas

$$\sum_j \frac{d^2 Q_j}{dt^2} e^{-i\omega t} + \sum_j \omega_j \frac{dQ_j}{dt} e^{-i\omega t} + \sum_j \gamma_j^2 Q_j e^{-i\omega t} = \frac{\partial (\bar{P}_{vib} \cdot \bar{E})}{\partial Q_j} \dots \dots \dots (12)$$

donde el segundo término es una expresión de amortiguamiento y ω_j es uno de los modos normales de vibración con $k=0$, y el tercer término es una fuerza restauradora, donde γ_j es un parámetro fenomenológico de tipo armónico. Como sólo nos interesan las expresiones que contengan la primera derivada en μ , la ecuación (12) se reduce a:

$$\sum_j (-\omega^2 - \gamma_j \omega + \omega_j^2) Q_j = \sum_j \sum_{mm'} B_{mm'} \frac{\partial \bar{\mu}_m}{\partial Q_j} \cdot \bar{E}$$

de donde se ve que:

$$Q_j = \sum_{mm'} B_{mm'} \frac{\partial \bar{u}_m}{\partial \alpha_j} \cdot E (\omega_j^2 - \omega^2 - i \gamma_j \omega)^{-1} \dots \dots \dots (13)$$

en esta ecuación ω_j representa la frecuencia de resonancia, y ω es la frecuencia de la radiación incidente.

La relación entre la constante dieléctrica y la polarización en el sistema de ejes principales se puede escribir como

$$\bar{E} + 4\pi P = \epsilon \bar{E}$$

$$\epsilon_{\sigma} = 1 + 4\pi P_{\sigma} / E_{\sigma} \quad \text{donde } \sigma = x, y, z$$

y combinando (13), (10) y (9), se tiene que:

$$\epsilon_{\sigma} = 1 + \frac{4\pi}{V} \left\{ \left[\sum_{mm'} B_{mm'} \alpha'_m \right]_{\sigma\sigma} + \sum_j \left[\sum_{mm'} B_{mm'} \frac{\partial \bar{u}_m}{\partial \alpha_j} \right]_{\sigma}^2 (\omega_j^2 - \omega^2 - i \gamma_j \omega)^{-1} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

A la constante dieléctrica que depende únicamente de la polarizabilidad electrónica se le denota como $\epsilon(\infty)$, ya que permanece casi constante hasta las frecuencias en la región óptica del espectro electromagnético $\omega/2\pi = 10^{15} \text{ seg}^{-1}$, las cuales son mucho más altas que las frecuencias en la región de los fonones por lo que es tratada como un término constante y esta es:

$$\epsilon_{\sigma}(\infty) = 1 + \frac{4\pi}{V} \left[\sum_{mm'} B_{mm'} \alpha'_m \right]_{\sigma\sigma} \dots \dots \dots (16)$$

y se define a S_j^{σ} en:

$$S_j^{\sigma} \omega_j^2 = \frac{4\pi}{V} \left[\sum_{mm'} B_{mm'} \frac{\partial \bar{u}_m}{\partial \alpha_j} \right]_{\sigma}^2 \dots \dots \dots (17)$$

como la intensidad de transición.

Tanto la constante dieléctrica como S_j , son cantidades adimensionales, la frecuencia ω se expresa en rad/seg pero en espectroscopia óptica se acostumbra expresarla en cm^{-1}

Se puede calcular el valor de \vec{J}_m , en el caso de los halogenuros alcalinos de la siguiente manera: Con centro en m se construye una esfera de radio R , mayor que las dimensiones de la celda unitaria, por la simetría cúbica del cristal, en el interior de la esfera, el campo eléctrico producido por todos los dipolos que se encuentran en ella se anula, desde el punto de vista macroscópico podemos ver el exterior de la esfera como un medio continuo, dadas estas condiciones el campo \vec{J}_m se deberá a la carga latente en la superficie de la cavidad S , $\epsilon = n$, la integración sobre la superficie de la esfera nos dará el campo en el centro de la esfera donde

$$d\vec{E} = \left(-\frac{\cos\theta}{r^2}\right) \vec{r} da$$

Res el vector radial y $da = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$.

$$\begin{aligned} E_s &= P \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos\theta \sin\theta d\theta \\ &= \frac{4\pi P}{3} \end{aligned}$$

a éste se lo conoce como el campo de Lorentz y de aquí tendremos que:

$$\vec{J}_m = \vec{E} + \frac{4\pi P}{3}$$

Por otro lado

$$4\pi P = (\epsilon - 1)\vec{E}$$

y finalmente

$$\bar{J}_m = \bar{E} + \frac{\epsilon-1}{3} \bar{E}$$

Por lo que \bar{B} es una matriz diagonal con valores

$$\frac{J_m}{E} = \frac{\epsilon(\omega) + 2}{3}.$$

APENDICE II

PROPAGACION DE ONDAS PLANAS EN UN CRISTAL ANISOTROPICO

El comportamiento de un cristal sujeto a una radiación electromagnética externa puede ser descrito con ayuda de las ecuaciones de Maxwell y del tensor dielectrico, el cual se relaciona con el vector \vec{E} y el vector desplazamiento \vec{D} de acuerdo a:

$$D_{\sigma} = \sum_{\sigma'} \epsilon_{\sigma\sigma'} E_{\sigma'} \quad \sigma = x, y, z \dots \dots \dots (1)$$

Cuando se asume que el campo tiene la forma de una onda plana proporcional a $\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ donde

$$\vec{k} = \omega n \vec{s} / c \quad \dots \dots \dots (2)$$

donde n es el índice de refracción y \vec{s} es un vector unitario en la dirección de propagación, las ecuaciones de Maxwell para el campo de una onda monocromática se escriben:

$$i \omega \vec{H} = c \nabla \times \vec{E}$$

$$i \omega \vec{D} = -c \nabla \times \vec{H}$$

Al hacer la derivación con respecto a las coordenadas se transforman en:

$$\omega \vec{H} / c = \vec{k} \times \vec{E}$$

$$\omega \vec{D} / c = -\vec{k} \times \vec{H} \quad \dots \dots \dots (3)$$

y de las ecuaciones (2) y (3) se encuentra que:

$$\vec{H} = n \vec{s} \times \vec{E}$$

$$\vec{D} = n \vec{s} \times \vec{H} \quad \dots \dots \dots (4)$$

y substituyendo la primera de las ecuaciones (4) en la segunda se tiene que:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= n^2 \vec{E} - \vec{s} (\vec{s} \cdot \vec{E}) \\ &= n^2 [\vec{E} - \vec{s} (\vec{s} \cdot \vec{E})] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (5)$$

entonces de (1) tenemos que:

$$\begin{aligned} n^2 [E_r - S_r (\sum_{r'} S_{r'} E_{r'})] &= \sum_{r'} \epsilon_{rr'} E_{r'} \\ \sum_{r'} [n^2 \delta_{rr'} - n^2 S_r S_{r'} - \epsilon_{rr'}] E_{r'} &= 0 \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

Si tomamos a $\sigma_y \sigma'$ en la dirección de ejes principales, entonces la existencia del campo \vec{E} en el cristal para una dirección de propagación \vec{s} , requiere que el cuadrado del índice de refracción, satisfaga la ecuación característica

$$n^2 \delta_{rr'} - n^2 S_r S_{r'} - \epsilon_{rr'} = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

el tensor $\epsilon_{rr'}$ tiene como valores principales ϵ_x, ϵ_y y ϵ_z por lo que si la onda se propaga en la dirección z, es decir $S_x = 0$ y $S_y = 0$, entonces la ecuación (7) se transforma en:

$$\begin{vmatrix} n^2 - \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & n^2 - \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & -\epsilon_z \end{vmatrix} = 0$$

Esta tiene tres soluciones posibles

- 1) $n^2 = \epsilon_x$
- 2) $n^2 = \epsilon_y$.
- 3) $0 = \epsilon_z$.

Si se analiza la ecuación (6) se encuentra que la primera de ellas admite valores de \mathbf{E} de la forma $E_x \neq 0, E_y, E_z = 0$, la segunda $E_y \neq 0$ y $E_x = E_z = 0$ en caso de que $\epsilon_x \neq \epsilon_y$, por otro lado si $\epsilon_x = \epsilon_y$ estas dos primeras soluciones admiten cualquier combinación de $E_x \neq 0$ y $E_y \neq 0$, las dos primeras soluciones son ondas transversas ya que \mathbf{E} es perpendicular al vector de propagación, la tercera solución representa ondas longitudinales ya que se requiere que $E_x = E_y = 0$.

La descripción de la propagación de la onda en el cristal requiere que en general la constante dieléctrica deba ser compleja, como lo muestra la ecuación (15) en I, esto es:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$$

por lo que

$$n = n' + i n''$$

$$n^2 = (n')^2 - (n'')^2 + 2i n' n'' = \epsilon.$$

y entonces

$$\epsilon' = (n')^2 - (n'')^2$$

$$\epsilon'' = 2n'n''$$

resolviendo estas ecuaciones respecto a n' y n'' tendremos

$$n' = \frac{1}{2} (\epsilon' + (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2})^{1/2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$n'' = \frac{1}{2} (\epsilon' + (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2})^{1/2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

a n'' se le conoce como coeficiente de absorción del medio y determina la rapidez de amortiguamiento de la onda a medida

que se propaga .

La variación del campo eléctrico estará dada por:

$$e^{i\omega t - \frac{\omega}{c} \vec{s} \cdot \vec{r}} = e^{-i\omega (t - n' \vec{s} \cdot \vec{r})} e^{-\frac{\omega n''}{c} \vec{s} \cdot \vec{r}}$$

Para estudiar como el cristal interactúa con la radiación supondremos que la superficie cristalina es plana y que su espesor es lo suficientemente grande como para que ninguna energía regrese de reflexiones internas en la superficie posterior . Consideremos la reflexión de una onda electromagnética plana monocromática sobre el plano de separación de dos medios (1) y (2) . La incidencia se produce a partir de un medio transparente (1) a un medio absorbente (2) que está sobre el plano χy . Designemos las magnitudes relativas a las ondas incidente y reflejada por los índices 0 y 1 y las relativas a la onda refractada por el índice (2) como se muestra en la figura (1). Para determinar la amplitud de las ondas reflejada y refractada, tomaremos en cuenta las condiciones de contorno sobre la superficie de separación . El campo en el medio 1 es la suma de los campos de la onda incidente y reflejada de tal manera que

$$E_0 + E_1 = E_2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

y de la continuidad en sus derivadas

$$\begin{aligned} K_{0z} (E_0 - E_1) &= K_2 E_2 \quad \dots\dots\dots (12) \\ K_{1z} &= -K_{0z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_0 \end{aligned}$$

de ambas ecuaciones tenemos las conocidas fórmulas de Fresnel

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{K_{0z} - K_{1z}}{K_{0z} + K_{1z}} E_0 = \frac{\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_0 - (\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_0 + (\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2 \theta_0)^{1/2}} E_0 \\ E_2 &= \frac{2K_{0z}}{K_{0z} + K_{1z}} E_0 = \frac{2\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_0}{\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_0 + (\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2 \theta_0)^{1/2}} E_0 \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

El coeficiente de reflexión R se define como razón del flujo medio de energía reflejado por la superficie al flujo incidente. Cada uno de éstos está dado por el valor de la componente z del vector de Poynting de la onda correspondiente, esto es:

$$S \propto E \cdot E^* \quad y$$

$$R = \frac{\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_1 |E_1|^2}{\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_1 |E_0|^2} = \frac{|E_1|^2}{|E_0|^2}$$

Si consideramos incidencia normal $\theta_i = 0$ en (13) tendremos que:

$$R = \frac{|\sqrt{\epsilon_1} - \sqrt{\epsilon_2}|^2}{|\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2}|^2} \quad \dots \dots \dots (14)$$

y si la luz incide del vacío $\epsilon_1 = 1$ y $\sqrt{\epsilon_2} = n_2' + i n_2''$

$$R = \frac{(n_2' - 1)^2 + n_2''^2}{(n_2' + 1)^2 + n_2''^2} \quad \dots \dots \dots (15)$$

donde n_2' y n_2'' están dadas por las ecuaciones (8) y (9)

Hasta ahora hemos visto que cuando un haz de radiación monocromática transpasa un cristal debido a la reflexión y absorción, su intensidad disminuye una cierta cantidad dI , proporcional a la cantidad de energía incidente en la capa y al espesor de la capa absorbente esto es:

$$dI = -\alpha(\omega) I dz$$

Al coeficiente de proporcionalidad $\alpha(\omega)$ se le denomina coeficiente de absorción y es una característica del medio absorbente, ligada directamente con la parte imaginaria de la constante dieléctrica del medio, la dependencia de $\alpha(\omega)$ respecto a la frecuencia de la radiación incidente, constituye lo que se conoce como espectro de absorción de la substancia.

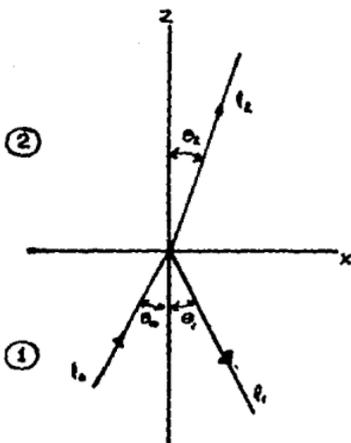


fig. 11: Reflexión y refracción de una onda electromagnética sobre la superficie de separación de dos medios homogéneos.

REFERENCIAS

- (1*) W. Moller, R. Kaiser and H. Bitz. Phys. Lett. 11A, 171 (1970)
- (2*) M. de Souza A. Diaz Bongora , M. Hogerter and F. Luty . Phys. Rev. Letters. 25, 1426 (1970)
- (3*) T. Templeton and Clayman Sol. Stat. Comm. 9 , 697 (1971)
- (4*) C. Becker and T. Martin Phys. Rev. B 5, 1604 (1972)
- (5*) Templeton and Clayman Phys. Rev. B 6, 4004 (1972)
- (6*) A. Barker and J. Sievers . Rev. Mod. Phys. Suppl. 47, 29 (1975)
- (7*) Dolling , Cowley Phys. Rev. 147, 577 (1966)
- (8*) Sievers , Maradudin and Jaswall Phys. Rev. 138 A272 (1965)
- (9*) Holt , Westwing , Alexander and Sievers . Phys. Rev. 157, 730 (1967)
- (10*) Ward and Clayman Phys. Rev. B 9, 4455 (1974)
- (11*) A. Krol M. Kozielski and W. Nazarewicz Phys. Stat. Sol. (b) 90, 649 (1978)
- (12*) A. Krol , W. Nazarewicz L. Glusinski and M. Kozielski Phys. Stat. Sol. 106, 489 (1981)
- (13*) S. A. Kleinman and W. G. Spitzer Phys. Rev. 118, 110 (1960)
- (14*) H. Rosenstock J. Chem. Phys. 23, 2415 (1955)
- (15*) S. Szigeti J. Phys. Chem. Solids 24, 225 (1963)
- (16*) R. Wallis and A. Maradudin Prog. Theor. Phys. 24, 1055 (1960)
- (17*) E. W. Montroll and R. B. Potts. Phys. Rev. 100, 525 (1955) 102, 72 (1956)
- (18*) J. Mahanty, A. Maradudin and G. H. Weiss. Prog. Theor. Phys. 20, 369 (1958)

- (19*) M. de Souza and F. Luty , Phys. Rev. B 8,5866(1973)
- (20*) R. Ward and Clayman Can. J. Phys 52,1492(1974)
- (21*) G. Benedek and A. Maradudin Phys. Chem. Solids
29,423(1968)
- (22*) C. De Jong Sol. Stat. Comm.9,527(1971)
- (23*) S. Behera y K. Patnaik Phys. Rev. B12,4547(1975)
- (24*) G. Lucovsky , M.H. Brodsky , E. Burstein Phys. Rev. B
2,3295(1970)
- (25*) A. Maradudin, F. Manzur, E. W. Montroll y G. A. Weiss
Rev. Mod. Phys. 30,175(1958)
- (26*) J. Borau . tesis de Maestria en proceso(1986)
- (27*) K. Patnaik and S. Behera Phys. Rev. B 13,2705(1976)
- (28*) R. Gupta and P. Nathur Phys. Rev. B21,4850(1980)
- (29*) K. P. Jain and A. K. Fardhakaran Phys. Rev. B
8,1503(1973)
- (30*) Krishnamurty and Haridasan Ind. J. Pure Phys.
7,89(1969)
- (31*) A. S. Barker , R. Berman y H. W. Verleur J. Phys. Chem.
Solids 34,123(1973)
- (32*) S.P. Gaur , J.F. Vetelino y S.S. Mitra J. Phys. Chem
Solids 32,,2737(1971)
- (33*) D. N. Talwar and K. Agrawal J. Phys. Chem. Solids
39,207(1978)
- (34*) M. Vandevyver and P. Plumelle Phys. Rev. B,17,675(1978)
- (35*) R. J. Elliott and P. Pfeuty J. Phys. Chem. Solids. 28 ,
1789(1967)
- (36*) A. Grimm , A. Maradudin , I. Ipatova and A. Subashiev
J. Phys. Chem. Solids. 33,775(1972)
- (37*) M. Vandevyver y D.N. Talwar Phys. Rev. B,21,3405(1980)

- (38*) Charles Kittel . Introducción a la Física del Estado Sólido . (cuarta edición) Ed. Reverté (1976)
- (39*) Samuel Goldberg . Introduction to Difference Equations (1958) John Wiley & Sons, Inc.
- (40*) L. Andrade . Proceedings. Recent Progress in Many-Body Theories Ed. Springer Verlag 142,309(1981)
- (41*) Decius and Hexter Molecular Vibrations in Crystals . Ed. McGraw-Hill (1977)
- (42*) Landau y Lifshitz . Electrodinámica de los Medios Continuos . Ed. Reverté (1975)