

QD139  
S44M5

TESIS DOCTORAL:  
CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES  
CRISTALINAS  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ , PARA  $x \leq 0.5$



Bdigital.ula.ve

AUTOR: DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO, M.Sc  
TUTOR: SANTOS ADÁN LÓPEZ RIVERA, Ph.D

POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO EN QUÍMICA APLICADA, PIQA  
MENCIÓN: MATERIALES

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

2011



A *S<sup>2</sup>RJ*, Luz, Kabir y Anami.

¿Dónde está la noche cuando el sol resplandece?

Si la noche ha llegado, el sol recoge su luz.

Donde está la ciencia, ¿puede persistir la ignorancia?

Si la ignorancia existe, la ciencia debe perecer...

... Es una batalla dura y afanosa la del investigador de la Verdad; su Voto al del guerrero sobrepasa con ímpetu, incluso, al de la esposa viuda que quiere seguir a su esposo; porque el guerrero combate arduamente por horas y la desavenencia de la viuda con la muerte pronto languidece y termina; pero la batalla del investigador de la Verdad avanza día y noche, tanto como dura su vida, su batalla no cesa jamás.

Kabir Sahib

4

---

# Agradecimientos

Al Señor, a nuestro todo, Señor altísimo del haber, único Rey, a mi Jinete Inmortal; a Él agradezco las fuerzas, ánimo y guía, sin las cuales esta labor ni siquiera hubiese podido estimar.

A las personas con quienes convivo, familiares, conocidos y amigos, a todos ellos agradezco su calidez y compañía. En especial a Luz, Kabir y Anami por permitirme tomar tiempo de su tiempo para trabajar en la investigación doctoral, gracias, gracias por su comprensión, calidez y la fuerza proveniente de su amor.

Un sincero agradecimiento expreso a aquellos investigadores con quienes algunas partes de la investigación tuve el honor de compartir y de quienes pude aprender mucho, entre ellos: Doctores Adán López, Aldo Humberto Romero, Andrés Mora, Christian Power, Jairo Roa, Jorge Humberto Martínez y José Antonio Henao así como a los magister Christopher West, John Jairo Prías, Marianela de los Ríos, Mario Alberto Masias y Samuel Alberto Jaimés; de todos ellos pedacitos de conocimientos pude arrancar.

A mi tutor, Doctor Santos Adán López Rivera, agradezco su guía y orientación. También le agradezco el haberme prestado por el tiempo de la investigación las muestras de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  con que este estudio fue realizado.

Al Centro de Estudios de Semiconductores de la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela; al Grupo de Física de Nuevos Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia; al grupo Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores (CIMBIOS) de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia y al Laboratorio de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío, Armenia, Colombia, expreso mis agradecimientos por el tiempo de medición, el cual me fue proporcionado cuando las muestras necesitaba caracterizar.

Un especial agradecimiento a Doctor Aldo Humberto Romero por su orientación y ayuda para realizar los cálculos ab-initio. Esa área en la cual como un bebé ignorante me siento, sólo he podido emprenderla bajo la guía de Aldo y después de muchas conversaciones con otro doctor a quien mis agradecimientos no pueden faltar: Luis Rincón, gracias, contigo la

llama de hacer cálculos de propiedades electrónicas se encendió y ha ido creciendo, gracias, muchas gracias por tu orientación y consejos.

A Ing. Gilberto Días por su valiosa colaboración para poder realizar los cálculos ab-initio en el cluster Chama de CECALCULA, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

A Doctor Luis Nuñez agradezco las relaciones profesionales con quien me puso en contacto.

A Ing. Vanessa Hamar con quien aprendí un poco sobre Grid y el proyecto DIRAC, agradezco su tiempo, paciencia y orientación.

A Doctor Carlos Jaimes e Ing. Sergio Orostegui, por instruirme en el uso del cluster LEAC de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Agradezco a todos mis profesores, quienes me orientaron durante el transcurso de las diferentes etapas de los estudios realizados, en especial a los Doctores Adán López, Aldo Humberto Romero, Andrés Mora, Bernardo Fontal, Luis Rincón, Ricardo Contreras y Teresa Szwacka

A aquellos compañeros de batalla, con quienes conviví en el laboratorio: Jorge Alexander Billabona, Heriberto Peña y Richard Rodriguez, gracias, pude aprender mucho de ustedes.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander y El Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de la República de Colombia, COLCIENCIAS, instituciones colombianas cuyo apoyo fue muy importante para los estudios doctorales realizar. Así mismo agradezco a Lisa Tapieros, quien en representación de COLCIENCIAS, por medio de LASPAU-Hardward, me acompañó durante el tiempo que transcurrieron los estudios doctorales, gracias Lisa, siempre encontraste una forma muy linda de a mis emails contestar. Por último agradezco al Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PIQA, y la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, por permitirme realizar en sus instalaciones los estudios que con este documento por terminados se darán.

A todos aquellos que no menciono explícitamente, gracias, todos ustedes fueron importantes durante estos años de estudios y sacrificios, gracias por estar allí, gracias por su ayuda, muchas gracias.

David A. Miranda

Octubre de 2011

## Resumen

Se presentan los resultados de la caracterización de las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . En la investigación se realizaron medidas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, absorción óptica, fotoluminiscencia, fotorreflectancia y espectroscopia Raman, entre otras. Además, se hicieron varios estudios teóricos en el marco de la teoría del funcional de densidad (DFT) utilizando la aproximación de densidad local (LDA). Entre los resultados obtenidos se encuentran la confirmación de la calidad estructural de las muestras estudiadas, la estabilidad estructural sugerida por los cálculos *ab-initio* para fracciones molares de cadmio alrededor de 0.6, efectos radiativos atípicos observados en los espectros de fotoluminiscencia y la influencia de los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en orbitales *d* sobre la estructura de bandas electrónicas. Para el análisis de las vibraciones en el cristal se desarrolló un modelo que predice las frecuencias de vibración para los modos ópticos de semiconductores II-VI, III-V y sus aleaciones. Los valores obtenidos con el modelo propuesto están en concordancia con los reportados por los experimentos.

### Abstract

In this study  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  alloys were characterized by X ray powder diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and other experimental techniques. Theoretical studies using the density functional theory (DFT) in the local density approximation (LDA) were performed in order to understand the atypical behavior of  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  alloys. The high quality of the samples was confirmed by X ray powder diffraction measurements. Atypical radiative processes were observed in photoluminescence spectra. The theoretical study of  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  under pressure suggests that the high structural stability is achieved for molar fractions around  $x = 0.6$  and the theoretical study of the electronic band structure suggests that electrons of cadmium and mercury in  $d$  orbitals have an important role in the atypical electronic band structure behaviour.

A new model to calculate the phonon vibrational frequencies was proposed. A good agreement between the phonon frequencies calculated with the proposed model and the experiment was obtained.

---

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Aleaciones Cristalinas y Análisis Cualitativo</b>	<b>5</b>
2.1. Sólidos Cristalinos	5
2.1.1. Redes de Bravais	5
2.1.2. Índices de Miller	6
2.1.3. Red Recíproca	8
2.1.4. Simetría en el Cristal	10
2.2. Aleaciones	11
2.3. Fabricación de las Aleaciones Cristalinas $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x \leq 0.5$	13
2.4. Rayos X	13
2.4.1. Producción Continua de Rayos X, <i>bremstrahlung</i>	14
2.4.2. Rayos X Característicos y Electrones Auger	15
2.4.3. Intensidad de Emisión de Rayos X	17
2.4.4. Fluorescencia de Rayos X (XRF)	19
2.5. Análisis Cualitativo: Homogeneidad Superficial y Composición	19
2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	19
2.5.2. Rayos X Característicos: EDS y XRF	21
<b>3. Estructura Cristalina</b>	<b>26</b>
3.1. Difracción de Rayos X	26
3.1.1. Dispersión de los rayos X	27
3.1.2. Difracción vista en el espacio directo	29
3.1.3. Difracción vista en el espacio recíproco	31
3.2. Difracción de Rayos X en Polvo	33
3.3. Refinamiento de la Estructura Cristalina de $Hg_{1-x}Cd_xSe$	35
3.3.1. Antecedentes	35

3.3.2.	Detalles Experimentales . . . . .	37
3.3.3.	Procesamiento de los Datos . . . . .	39
3.3.4.	Resultados y Discusión . . . . .	40
3.4.	Estudio Ab-Initio de Transiciones Estructurales en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Bajo Presión	42
3.4.1.	Antecedentes . . . . .	42
3.4.2.	Detalles Teóricos . . . . .	45
3.4.3.	Resultados y Discusión . . . . .	49
<b>4.</b>	<b>Estructura de Bandas Electrónicas</b>	<b>56</b>
4.1.	Generalidades . . . . .	56
4.1.1.	Electrones de Valencia y Electrones del Núcleo . . . . .	57
4.1.2.	Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	57
4.1.3.	Aproximación de Campo Promedio . . . . .	59
4.1.4.	Consecuencias de la Simetría del Cristal . . . . .	60
4.1.5.	Descripción Simplificada del Método k-p . . . . .	62
4.2.	Singularidades de Van Hove y Espectroscopia de Electro-Modulación . . . . .	63
4.2.1.	Teoría Semiclásica de la Función Dieléctrica . . . . .	64
4.2.2.	Singularidades de Van Hove . . . . .	67
4.2.3.	Movimiento de una Partícula en un Campo Eléctrico Homogéneo . . . . .	70
4.2.4.	Efecto Franz-Keldysh . . . . .	71
4.2.5.	Espectroscopia de Electro-Modulación . . . . .	75
4.2.6.	Fotorreflectancia . . . . .	81
4.3.	Absorción Óptica Fundamental . . . . .	87
4.4.	Fotoluminiscencia . . . . .	88
4.5.	Estructura de Bandas Electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	92
4.5.1.	Antecedentes . . . . .	92
4.5.2.	Detalles Teóricos . . . . .	98
4.5.3.	Detalles Experimentales . . . . .	101
4.5.4.	Resultados y Discusión . . . . .	102
<b>5.</b>	<b>Vibraciones en el Cristal</b>	<b>113</b>
5.1.	Planteamiento del Problema . . . . .	114
5.2.	Vibraciones Armónicas en una Red Lineal . . . . .	115
5.2.1.	Planteamiento del problema en coordenadas cartesianas . . . . .	115
5.2.2.	Planteamiento del problema en coordenadas internas e internas simétricas . . . . .	118

5.2.3.	Una partícula por celda unidad . . . . .	121
5.2.4.	Dos partículas por celda unidad . . . . .	131
5.3.	Vibraciones en el cristal (3D) . . . . .	141
5.4.	Técnicas Experimentales . . . . .	142
5.4.1.	Espectroscopia Raman . . . . .	143
5.4.2.	Espectroscopia Brillouin . . . . .	145
5.4.3.	Espectroscopia infrarroja . . . . .	145
5.4.4.	Difracción Inelástica de Neutrones (IND) . . . . .	145
5.4.5.	Difracción Inelástica de rayos X (IXD) . . . . .	146
5.5.	Reglas de Selección Raman e IR para $\vec{k} = 0$ : Método de Correlación . . . . .	146
5.5.1.	Estructura cristalina . . . . .	146
5.5.2.	Número de moléculas por celda de Bravais, $Z^B$ . . . . .	147
5.5.3.	Sitio de simetría de cada átomo en la celda de Bravais . . . . .	148
5.5.4.	Correlación del sitio del grupo con el grupo factor . . . . .	148
5.5.5.	Actividad Raman e infrarroja . . . . .	150
5.6.	Vibraciones en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Para $0 < x \leq 0.5$ . . . . .	151
5.6.1.	Modelo para modos longitudinales y transversales de semiconductores II-VI, III-V y sus aleaciones . . . . .	152
5.6.2.	Modelo Romcevic-Romcevic . . . . .	155
5.6.3.	Algoritmo para implementar el modelo Romcevic-Romcevic . . . . .	156
5.6.4.	Espectros Raman . . . . .	158
5.6.5.	Curvas de Dispersión Fonónica . . . . .	161
<b>6.</b>	<b>Propiedades Eléctricas y de Transporte</b> . . . . .	<b>163</b>
6.1.	Medida de la resistividad (conductividad) eléctrica . . . . .	163
6.2.	Medida de la constante Hall: Efecto Hall . . . . .	165
6.3.	Propiedades Eléctricas y de Transporte de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	167
6.4.	Calor Específico de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	171
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b> . . . . .	<b>174</b>
<b>A.</b>	<b>Breve Introducción a la Teoría de la Simetría</b> . . . . .	<b>177</b>
A.1.	Definiciones, Nomenclatura y Teoremas . . . . .	177
A.1.1.	Definición de grupo . . . . .	177
A.1.2.	Grupo conmutativo o Abeliano . . . . .	178
A.1.3.	Tabla de Cayley (tabla de Multiplicación del Grupo) . . . . .	178

A.1.4. Teorema del reordenamiento . . . . .	179
A.1.5. Elementos conjugados . . . . .	179
A.1.6. Estructura de clases . . . . .	179
A.1.7. Homomorfismo . . . . .	180
A.1.8. Isomorfismo . . . . .	180
A.1.9. Representación de un grupo . . . . .	181
A.1.10. Representaciones reducibles e irreducibles . . . . .	182
A.1.11. El caracter de una representación . . . . .	183
A.1.12. Tabla de caracteres . . . . .	184
A.1.13. Descomposición de representaciones reducibles . . . . .	186
A.1.14. Operador proyección de Wigner . . . . .	186
A.1.15. Operador proyección para caracteres . . . . .	187
A.2. Operaciones de Simetría . . . . .	187
A.2.1. Rotaciones alrededor de un eje . . . . .	188
A.2.2. Planos de reflexión . . . . .	188
A.2.3. La inversión . . . . .	190
A.2.4. Rotaciones impropias . . . . .	190
A.2.5. Roto-inversión . . . . .	191
A.3. Grupo puntual $T_d$ y el grupo doble $T_d^2$ . . . . .	192
<b>B. Difracción de Rayos X en Polvo: Tablas y Figuras</b>	<b>194</b>
<b>C. Breve Descripción a la Teoría del Funcional de Densidad (DFT)</b>	<b>204</b>
C.1. De la ecuación de Schrödinger a la Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	204
C.2. De las Funciones de Onda a las Densidades Electrónicas (DFT) . . . . .	206
C.3. Pseudopotenciales . . . . .	207
C.4. Quasipartículas . . . . .	208
C.5. Software . . . . .	209
<b>D. Productividad Académica y Reconocimientos</b>	<b>210</b>
<i>Photoluminescence, Photoreflectance and Optical Absorption of <math>Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se</math></i> . . . . .	211
<i>Phonons and Crystalline Structure of <math>Hg_{1-x}Cd_xSe</math> alloys <math>0 \leq x \leq 0.5</math></i> . . . . .	215
Efecto de la Distribución Superficial de Potencial Eléctrico en GaAS, Debida a un Potencial Eléctrico Externo, Sobre Imágenes de Electrones Secundarios en Microscopía Electrónica de Barrido. . . . .	221

---

<i>Cole-Cole Analysis of the Impedance Spectrum of Carbon Steel Corrosion Caused by Acid Producing Bacteria. . . . .</i>	228
<i>Determination of Cole-Cole Parameters Using Only the Real Part of Electrical Impedivity Measurements. . . . .</i>	243
Participación en Congreso Internacional: <i>Narrow Gap Semiconductors 15th. . . .</i>	258
Participación en Congreso Internacional: <i>IMRC 2011, Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds Symposium. . . . .</i>	259
Participación en Congreso Internacional: <i>IMRC 2011, NACE, Corrosion and Metallurgy Symposium. . . . .</i>	260
Reconocimiento a la Excelencia Académica Otorgado por el PIQA, 2009. . . . .	261
<b>Bibliografía</b>	<b>262</b>
<b>Índice Alfabético</b>	<b>276</b>

Bdigital.ula.ve

C.C.Reconocimiento

---

# Índice de figuras

2.1. Ejemplo de una estructura periódica en el espacio bidimensional (2D) . . . . .	6
2.2. Celda unidad para el arreglo de la figura 2.1 . . . . .	6
2.3. Las Catorce Redes de Bravais, (Brown, 1970, pag. 28). Nota: en las figuras $a =  \vec{a}_1 $ , $b =  \vec{a}_2 $ y $c =  \vec{a}_3 $ . . . . .	7
2.4. Familias de planos cristalográficos (100) y (200), (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 8). Nota: $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos (hkl), $a =  \vec{a}_1 $ , $b =  \vec{a}_2 $ y $c =  \vec{a}_3 $ . . . . .	8
2.5. Familias de planos cristalográficos (110) y ( $\bar{1}\bar{1}1$ ), (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 9). Nota: $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos (hkl), $a =  \vec{a}_1 $ , $b =  \vec{a}_2 $ y $c =  \vec{a}_3 $ . . . . .	9
2.6. Familia de planos cristalográficos (213), (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 9). Nota: $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos (hkl), $a =  \vec{a}_1 $ , $b =  \vec{a}_2 $ y $c =  \vec{a}_3 $ . . . . .	9
2.7. Arreglo de iones <b>A</b> y <b>B</b> en una aleación <b>AB</b> ordenada (a) y desordenada (b). Adaptado de (Kittel, 2005, pag. 620) . . . . .	11
2.8. Celda unidad para la estructura tipo zinc-blenda del HgSe. <i>Hg</i> : gris y <i>Cd</i> : naranja. . . . .	12
2.9. Muestras de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ después de cortarlas. . . . .	14
2.10. Diagrama esquemático de la producción de rayos X por <i>bremssstrahlung</i> . Fuente: <a href="http://ehs.unc.edu/training/self_study/xray/7.shtml">http://ehs.unc.edu/training/self_study/xray/7.shtml</a> . . . . .	15
2.11. Diagrama esquemático de la producción de rayos X característicos y electrones Auger, (Goldstein et al., 2003, pag. 275) . . . . .	16
2.12. Diagrama esquemático de niveles de energía para un cierto átomo, (Goldstein et al., 2003, pag. 277) . . . . .	17
2.13. Espectro de rayos X para el cobre, (Goldstein et al., 2003, pag. 272) . . . . .	18
2.14. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.0$ . . . . .	21
2.15. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.1$ . . . . .	21

2.16. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.2$	22
2.17. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.3$	22
2.18. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.4$	22
2.19. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.5$	23
2.20. Microscopia electrónica de electrones secundarios de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 1.0$	23
2.21. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X Shimadzu, EDX720/800HS <a href="http://www.shimadzu.com/products/lab/xray/oh80jt0000001n5x.html">http://www.shimadzu.com/products/lab/xray/oh80jt0000001n5x.html</a> . . . . .	24
2.22. Medidas EDS para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	25
2.23. Medidas XRF para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	25
3.1. Interferencia coherente de rayos X por una red unidimensional. . . . .	29
3.2. Ilustración gráfica de las ecuaciones de Laue. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 143) . . . . .	30
3.3. Ilustración geométrica de la ley de Bragg. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 143) . . . . .	31
3.4. Ilustración geométrica de la interpretación de Ewald de la difracción de rayos X. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 145) . . . . .	32
3.5. Visualización de la difracción de rayos X utilizando la esfera de Ewald en 2D. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 145) . . . . .	33
3.6. Variación de la constante de red cúbica de $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ con respecto a la fracción molar de $CdSe$ , $x$ , (Kalb y Leute, 1971; Whitsett et al., 1981). Para $x > 0.81$ , se grafica $\sqrt{2}a$ , donde $a$ es el parámetro de la celda unitaria para la estructura wurtzita. . . . .	36
3.7. Diagrama de fases para $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ . Los datos experimentales corresponden a los puntos (o●). Las líneas corresponden a los cálculos teóricos, (Nelson et al., 1977). . . . .	36
3.8. Variación de la densidad de masa de $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ respecto a $x$ . Figura adaptada por (Whitsett et al., 1981) de Iwanowski, R. J (1975). Acta. Phys. Pol. A 47, 583. . . . .	37
3.9. Difractogramas de rayos X en polvo de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $0.5$ . . . . .	38
3.10. Indexación de los difractogramas de rayos X en polvo de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $0.5$ . . . . .	40
3.11. Variación del parámetro de celda, $a[\text{Å}]$ , con la composición, $x$ , (Regla de Vegard) obtenido a partir del análisis de XRPD. . . . .	41

3.12. Variación de la densidad de masa, $\rho[g/cm^3]$ , con la composición, $x$ , obtenida a partir del análisis de XRPD. . . . .	42
3.13. Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.0$ , sometido a altas presión. . . . .	50
3.14. Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.5$ , sometido a altas presión. . . . .	50
3.15. Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.6$ , sometido a altas presión. . . . .	51
3.16. Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 1.0$ , sometido a altas presión. . . . .	51
3.17. Curvas de entalpía por átomo versus la presión para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.0$ .	53
3.18. Curvas de entalpía por átomo versus la presión para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.5$ .	53
3.19. Curvas de entalpía por átomo versus la presión para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.6$ .	54
3.20. Curvas de entalpía por átomo versus la presión para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 1.0$ .	54
3.21. Presión de transición (Zb $\rightarrow$ Cb) versus la fracción molar de cadmio en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sometido a altas presiones. . . . .	55
4.1. Ondas estacionarias, primera figura . . . . .	58
4.2. Ondas estacionarias, segunda figura . . . . .	58
4.3. $\epsilon_i(\omega)$ cerca de las singularidades de Van Hove. Adaptado de (Yu y Cardona, 2005, pág. 263) . . . . .	69
4.4. Funciones de Airy . . . . .	71
4.5. Esquema del efecto Frank-Keldysh y espectro de absorción Frank-Keldysh para GaAs, (Hader et al., 1997) . . . . .	72
4.6. Espectro Frank-Keldysh de absorción y su primera derivada para GaAs, (Hader et al., 1997) . . . . .	73
4.7. Esquema de bandas de energía parabólicas para un cristal, con y sin perturbación. Adaptado de (Aspnes, 1973a) . . . . .	80
4.8. Diagrama esquemático del efecto fotorrefletancia, adaptado de (Misiewicz et al., 2003) . . . . .	84
4.9. Montaje experimental para medir fotorrefletancia . . . . .	85
4.10. Espectro de fotorrefletancia obtenido en el LFA-ULA para GaAs sin decapar. . . . .	85

4.11. Velocidad de emisión $R_{vc}(\nu)$ y parte imaginaria del índice de refracción complejo, $\eta^*$ , para Ge a $T' = 300K$ , (Yu y Cardona, 2005, pag. 348). . . . .	90
4.12. Modelo simplificado de la estructura de bandas cerca del punto $\Gamma$ para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ a $4.2K$ , (Iwanowski et al., 1978) . . . . .	93
4.13. Estructura de bandas electrónicas para las aleaciones cristalinas $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidas con el modelo k-p, (Nelson et al., 1978) . . . . .	94
4.14. Fotoconductividad normalizada para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ (Ziborov et al., 1973) . . . . .	96
4.15. Fotoluminiscencia de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para $x = 0.267$ , (Gheorghita et al., 1996). . . . .	97
4.16. Reflectancia de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para 1) $x = 0$ , 2) $x = 0.09$ , 3) $x = 0.15$ , 4) $x = 0.2$ , 5) $x = 0.3$ , 6) $x = 0.4$ , 7) $x = 0.5$ , 8) $x = 0.61$ , 9) $x = 0.72$ , 10) $x = 0.79$ y 12) $CdSe$ hipotéticamente cúbico, (Borrisov et al., 1971). . . . .	98
4.17. Variación con la composición para diferentes puntos críticos de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , (Borrisov et al., 1971). . . . .	99
4.18. Espectros de electro-reflectancia para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidos con voltaje de polarización DC de $-1.00V$ , adaptado de (Liang y Hu, 1988). . . . .	100
4.19. Espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu, modelo IRPrestige 21, utilizado para hacer las medidas de absorción óptica. . . . .	101
4.20. Estructuras de bandas electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidas con pseudopotenciales HGH-valencia sin correcciones relativistas. . . . .	104
4.21. Estructuras de bandas electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidas con pseudopotenciales HGH-valencia con correcciones relativistas. . . . .	105
4.22. Estructuras de bandas electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidas con pseudopotenciales HGH-semi-núcleo sin correcciones relativistas. . . . .	106
4.23. Estructuras de bandas electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidas con pseudopotenciales HGH-semi-núcleo con correcciones relativistas. . . . .	107
4.24. Brecha de energía, $E_g$ , versus la fracción molar de cadmio en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	109
4.25. Desdoblamiento espín-órbita, $\Delta_{SS}$ , versus la fracción molar de cadmio en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	109
4.26. Espectro de fotoluminiscencia para $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ a diferentes temperaturas (a) y bajo diferentes intensidades de excitación (b). . . . .	111
4.27. Absorción óptica a $300K$ para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ medida con un FT-IR. En la figura se muestra la fracción molar de cadmio, $x$ , determinada por rayos X (en concordancia con la fracción molar de fabricación, ver sección 3.3 así como la predicha por la ecuación de Summer-Broerman (S-B), $x_{S-B}$ . La ecuación de Summer-Broerman, (4.101), es válida sólo para $0.24 < x < 0.92$ . . . . .	112

4.28. Espectro de fotorreflectancia a 300K para $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ . . . . .	112
5.1. Coordenada interna estiramiento de enlace. . . . .	119
5.2. Coordenada interna estiramiento de enlace combinado. . . . .	120
5.3. Modos longitudinales para dos hipotéticas redes lineales de carbono. . . . .	127
5.4. Coordenada interna para los modos transversales en una red lineal. . . . .	128
5.5. Coordenadas de máximo desplazamiento para modos transversales. . . . .	129
5.6. Modos longitudinales y transversales para una hipotética red lineal de carbono. . . . .	132
5.7. Tres ejemplos de redes lineales diatómicas. . . . .	132
5.8. Cuatro ejemplos de coordenadas internas de estiramientos de enlace para la red diatómica lineal. Nota: el átomo etiquetado como $\alpha$ es el mismo para los cuatro ejemplos, similar ocurre para $\beta$ , $\alpha'$ y $\beta'$ . . . . .	133
5.9. Seis ejemplos de coordenadas internas para modos transversales en una red lineal con dos átomos por celda unidad. . . . .	136
5.10. Modos longitudinales y transversales para una hipotética red lineal de HgSe. . . . .	140
5.11. Espectro Raman de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $T = 300K$ y $x \leq 0.5$ . . . . .	159
5.12. Frecuencia de los fonones en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ versus la fracción molar de cadmio. $\mu_A^{-1} = (1-x)m_{Hg} + xm_{Cd}$ [gr], $\mu_B^{-1} = m_{Se}$ [gr] y $d$ [cm] es la distancia entre vecinos más cercanos, calculada con las ecuaciones (5.114) y (5.121). . . . .	160
5.13. Curva de dispersión fonónica de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.0$ . . . . .	161
5.14. Curva de dispersión fonónica de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.1$ . . . . .	162
5.15. Curva de dispersión fonónica de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.5$ . . . . .	162
5.16. Curva de dispersión fonónica de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.75$ . . . . .	162
6.1. Método de las cuatro puntas para medir la resistividad eléctrica. . . . .	164
6.2. Conexiones para medidas van der Pauw. . . . .	165
6.3. Medida del coeficiente Hall para muestras en forma de barra. (Chu y Sher, 2008, pág. 446) . . . . .	166
6.4. Medida del coeficiente Hall por van der Pauw. (Chu y Sher, 2008, pág. 446) . . . . .	166
6.5. Efecto Shubnikov-de Hass en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para $x = 0.2, 0.4$ y $0.5$ , medido a $T = 4.2K$ (Gheorghita et al., 1996). . . . .	168
6.6. Movilidad Hall para dos concentraciones. (Nelson et al., 1978) . . . . .	170
6.7. Comparación de la movilidad Hall medida por Nelson et al. (1978) con el modelo propuesto por (Malyk, 2009). . . . .	170
6.8. Capacidad calórica a volumen constante para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	172

6.9. Capacidad calórica a volumen constante para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ a temperaturas $T \ll \Theta_D$ . . . . .	173
A.1. Operación de simetría $C_4$ , rotación . . . . .	188
A.2. Operación de simetría $\sigma_{xy}$ , reflexión . . . . .	189
A.3. Operación de simetría $i$ , inversión . . . . .	190
A.4. Operación de simetría $S_4$ , rotación impropia . . . . .	191
A.5. Operación de simetría $iC_6$ , roto-inversión . . . . .	191
A.6. Esquema de las operaciones de simetría del grupo $T_d$ , (Dresselhaus et al., 2008, pág. 52-54) . . . . .	192
B.1. Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.0$ . . . . .	197
B.2. Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.1$ . . . . .	198
B.3. Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.2$ . . . . .	199
B.4. Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.3$ . . . . .	200
B.5. Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.4$ . . . . .	201
B.6. Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x = 0.5$ . . . . .	202

---

# Índice de tablas

2.1. Fracciones molares de Cd, $x$ , obtenidas del análisis semi-cuantitativo. Los valores de $x$ para la columna "Preparacion" corresponden a la respectiva relación usada en la fabricación de las aleaciones $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	24
3.1. Grupo espacial y constantes de red para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	35
3.2. Factores de ocupación, $F_{oc}$ , factores de temperatura isotrópico, $B_{iso}[\text{Å}^2]$ , y la longitud de los enlaces, $l[\text{Å}]$ , para las aleaciones cristalinas $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ( $x \leq 0.5$ ). Notas: $*M$ se define como $*M = (1-x)Hg + (x)Cd$ y los ángulos de enlace entre $Se - *M - Se$ , obtenidos para todos los valores de $x$ , fueron $109.47(2)^\circ$ . . . . .	41
3.3. Detalles del refinamiento por el método Rietvel, $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ( $x \leq 0.5$ ). . .	43
3.4. Transiciones de fase para $CdSe$ . Nomenclatura: wurtzita (Wz), NaCl (Rs) y zincblenda (Zb). . . . .	46
3.5. Transiciones de fase para $HgSe$ . Nomenclatura: zincblenda (Zb), cinabrio (Cb), NaCl (Rs) y wurtzita (Wz). . . . .	47
4.1. Singularidades de Van Hove en una, dos y tres dimensiones, tomado de (Yu y Cardona, 2005, pág- 263) . . . . .	69
4.2. Relación entre los diferentes puntos críticos en el marco de la aproximación de masa efectiva,(Brust, 1964) . . . . .	70
4.3. Permittividad eléctrica en presencia de un campo eléctrico externo, (Aspnes, 1967). . . . .	77
4.4. Efecto de un campo eléctrico sobre los espectros de electro-modulación. Adaptado de (Aspnes, 1973b; Misiewicz et al., 2003) . . . . .	82
4.5. Energía para los puntos críticos $E_0$ , $E_1$ , $E_1 + \Delta_1$ y $\Delta_1$ , (Liang y Hu, 1988). . . . .	97
5.1. Terminos no nulos de la sumatoria (5.39). . . . .	123

5.2. Terminos no nulos de la sumatoria (5.62). . . . .	131
5.3. Número de puntos de la red (LP). . . . .	147
5.4. Coeficientes $C_{\zeta}$ para calcular los grados de libertad de cada especie en el método de correlación. . . . .	149
5.5. Tabla de correlación para los átomos equivalentes $A$ del sistema binario $AB$ con grupo espacial $T\bar{4}3m$ . . . . .	151
5.6. Modos LO y TO para semiconductores II-VI y III-V. Los valores experimentales, tomados de (Martienssen y Warlimont, 2005), están identificados por ( <i>exp.</i> ) y los calculadas con el modelo propuesto por ( <i>mod.</i> ). . . . .	154
5.7. Parámetros utilizados en la implementación del modelo Romcevic-Romcevic (R-R) para fonones en las aleaciones $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , (Martienssen y Warlimont, 2005). . . . .	159
7.1. Fracciones molares de cadmio, $x$ , en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidas del análisis semi-cuantitativo (EDS y XRF), estudio de difracción de rayos X (XRPD) y medidas de absorción óptica (AbsOpt). Los valores de $x$ para la columna "Preparacion" corresponden a la respectiva relación usada en la fabricación de las aleaciones $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .	175
A.1. Tabla de caracteres para el grupo puntual $T_d$ , (Chu y Sher, 2008, pág. 175), (Dresselhaus et al., 2008, pág. 486), (Decius y Hexter, 1977, pág. 317)	193
A.2. Tabla de caracteres para el grupo doble $T_d^2$ , (Chu y Sher, 2008, pág. 176), (Dresselhaus et al., 2008, pág. 522) . . . . .	193
B.1. Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para $HgSe$ , $x = 0.0$ . .	194
B.2. Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para $Hg_{0.9}Cd_{0.1}Se$ , $x = 0.1$ . . . . .	195
B.3. Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Se$ , $x = 0.2$ . . . . .	195
B.4. Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para $Hg_{0.7}Cd_{0.3}Se$ , $x = 0.3$ . . . . .	196
B.5. Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para $Hg_{0.6}Cd_{0.4}Se$ , $x = 0.4$ . . . . .	196
B.6. Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ , $x = 0.5$ . . . . .	203

---

# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones en áreas como la óptica, electrónica y opto-electrónica suele estar estrechamente asociado al estudio de las propiedades físicas y químicas de los materiales semiconductores. Entre las múltiples tecnologías y aplicaciones de los materiales semiconductores se encuentran los dispositivos opto-electrónicos, tales como el láser, detectores infrarrojos, dispositivos emisores de luz (LED), entre otros. Estos dispositivos constituyen la base de uno de los mercados más lucrativos a nivel mundial, con diversidad de productos que van desde dispositivos para iluminación, televisión, equipamiento médico, aplicaciones industriales e incluso, aplicaciones militares.

Los dispositivos opto-electrónicos, tales como los detectores infrarrojo de rango cercano ( $1\mu m < \lambda < 3\mu m$ ), medio ( $3\mu m < \lambda < 5\mu m$ ) y lejano ( $8\mu m < \lambda < 14\mu m$ ) (Chu y Sher, 2008, pag. 1-3), son de marcada importancia en varias tecnologías modernas, por ejemplo: equipos médico de última generación y visores nocturnos, los últimos con aplicaciones tanto civiles como militares.

Antes que un determinado material semiconductor pueda ser empleado en algún tipo de aplicación en particular se requiere conocer sus propiedades físicas y químicas, entre ellas, sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales, así como su estructura de bandas electrónicas. Desde los puntos de vista teórico y experimental, la determinación correcta de la estructura de bandas electrónicas de un semiconductor es una ardua labor. Para el estudio teórico de la estructura de bandas electrónicas se requiere tener un buen dominio de la mecánica cuántica, teoría de grupos, cristalografía y otras áreas de la física y la química teórica, las cuales demandan tiempo y dedicación para poder dominar. Por otra parte, desde el punto de vista experimental, es posible determinar diferentes puntos en la estructura de bandas electrónicas a partir de técnicas ópticas como las reflectancias moduladas (por ejemplo, por longitud de onda, termoreflectancia, fotoreflectancia, etc). Estas técnicas de

reflectancia modulada requieren de un montaje experimental sofisticado y dominio tanto de la instrumentación requerida para realizar el experimento como el control y adquisición de datos con la ayuda de un computador.

Un tipo de semiconductores de especial interés en aplicaciones opto-electrónica son los semiconductores de brecha de energía estrecha, los cuales satisfacen  $E_g < 0.5\text{eV}$ , es decir, presentan una longitud de onda de corte, para la absorción óptica, superior a  $2\mu\text{m}$ . El InSb y las aleaciones  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$  son ejemplos de semiconductores clásicos de brecha de energía estrecha. Su uso como detectores infrarrojos está fundamentado en sus propiedades semiconductoras. En detectores intrínsecos, la radiación incidente sobre el material excita electrones en estados cercanos a la parte más alta de la banda de valencia y los hace saltar a estados cercanos a la parte más baja de la banda de conducción. Esto conduce a un desequilibrio en la población hueco-electrón, lo cual produce un cambio en las propiedades eléctricas del material. En dispositivos fotoconductoros, la conductividad incrementa, mientras que en los fotovoltaicos un foto-voltaje es generado como respuesta al flujo de fotones incidentes.

La revisión más reciente de semiconductores de brecha estrecha ha sido publicada por Junhao Chu y Arden Sher en dos tomos, Chu y Sher (2008, 2010). En el volumen 1, (Chu y Sher, 2008) describen los principios físicos y las propiedades de los semiconductores de brecha de energía estrecha y en el volumen 2, (Chu y Sher, 2010), describen diferentes dispositivos opto-electrónicos basados en semiconductores de brecha estrecha. En ambos tomos (Chu y Sher, 2008, 2010) hacen especial énfasis en la familia de aleaciones  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$  y evidencian los pocos estudios realizados recientemente sobre  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Se}$ . El compendio más actualizado sobre las aleaciones  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Se}$ , del cual el autor de esta investigación tiene conocimiento, corresponde al segundo capítulo del volumen 16 de la serie *Semiconductors and Semimetals* editada por Academic Press, Whitsett et al. (1981).

Recientemente, en el *scientific and technical aerospace report* (STAR) de la NASA, (Brill y Chen, 2011) reportaron que las aleaciones  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  presentan una mayor estabilidad que las de telurio y son la base para el desarrollo de los llamados detectores infrarrojos de tercera generación, en otras palabras, su aplicabilidad como materiales para dispositivos opto-electrónicos ha sido demostrada.

En este documento se presentan los resultados de la investigación realizada como trabajo de tesis doctoral. En la propuesta de investigación doctoral se plantearon como objetivos: primero, determinar la fracción molar de cadmio de las aleaciones  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  por medio de un análisis químico cualitativo EDS y fluorescencia de rayos X, segundo, determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X, tercero, estudiar las vibraciones de la

red por medio de espectroscopia Raman, cuarto, estudiar puntos críticos en la estructura de bandas por medio de la medición del espectro de fotorreflectancia, quinto estudiar las propiedades eléctricas y, por último, determinar la aplicabilidad de estas aleaciones como detectores infrarrojos.

Para cumplir con los objetivos de la investigación y profundizar un poco más en la comprensión de la física de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , además de las medidas experimentales propuestas en la investigación se realizaron varios estudios teóricos, incluyendo cálculos ab-initio utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) implementada con ayuda del programa de computación ABINIT ([www.abinit.org](http://www.abinit.org)). Los cálculos ab-initio fueron realizados bajo la orientación de Doctor Aldo Humberto Romero, CINVESTAV-Unidad Queretaro, México. Éstos cálculos fueron hechos en tres instalaciones de computación de alto rendimiento: CINVESTAV (México), CECALC-ULA<sup>1</sup> (Mérida, Venezuela) y LEAC-UIS<sup>2</sup> (Bucaramanga, Colombia). El tiempo total de computo empleado en los cálculos ab-initio<sup>3</sup> fue de  $1.91362 \times 10^8$  segundos (equivalente a 53156 horas ó 2214 días) de los cuales  $1.25517 \times 10^8$  segundos (34865 horas ó 1453 días) corresponde al tiempo de computo de los cálculos realizado en el CINVESTAV,  $5.95592 \times 10^7$  segundos (16544 horas ó 689 días), en CECALC-ULA,  $2.11555 \times 10^6$  segundos (588 horas ó 24 días), en LEAC-UIS y  $4.1699 \times 10^6$  seg (1158 horas ó 48 días), en un computador de escritorio con procesador Intel Core 2 Quad (cuatro núcleos). En total se ejecutaron 470 cálculos ab-initio, de los cuales 28 fueron preparados por Doctor Aldo Humberto Romero y los 442 restantes por David A. Miranda. Para el procesamiento de todos los datos, incluyendo los experimentales, se escribieron en total 372 rutinas de computación en diferentes lenguajes: 57 en Matlab, 83 en Python y 232 en Shell. En total se escribieron 19702 líneas de código: 11905 de Matlab, 6727 de Python y 1070 de Shell. Todos los cálculos ab-initio y la mayoría de las rutinas escritas para procesar los datos fueron ejecutados en Linux.

Este documento está organizado en siete capítulos (incluyendo este capítulo de introducción) y cuatro anexos: en el segundo capítulo se describe la fabricación de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ <sup>4</sup> así como un estudio experimental cualitativo de su composición. En el tercer capítulo se estudia experimentalmente la estructura cristalina bajo condiciones ambientales normales y teóricamente la estabilidad estructural de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sometido a altas presiones. La estructura de bandas electrónica es estudiada desde una perspectiva teórica y

<sup>1</sup>Se utilizó el cluster Chama de CECALCULA, de la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>2</sup>El cluster LEAC pertenece a la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

<sup>3</sup>En computación de alto rendimiento el tiempo de computo se mide en segundos contados para cada uno de los procesadores utilizados en los cálculos.

<sup>4</sup>Las aleaciones utilizadas en este estudio fueron fabricadas por Doctor Santos Adán López Rivera.

experimental en el cuarto capítulo. En el quinto capítulo se presenta un estudio experimental y teórico de las vibraciones en la red cristalina de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . Las propiedades eléctricas son estudiadas en el capítulo sexto. Por último, en el séptimo capítulo se presentan las conclusiones de los diferentes estudios realizados en esta investigación. Adicionalmente, se incluyen tres anexos: una breve introducción a la teoría de la simetría (teoría de grupos), las tablas y figuras del refinamiento de los datos de difracción de rayos X en polvo, una muy breve descripción de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y los artículos publicados así como la participación en eventos científicos.

Bdigital.ula.ve

C.C.Reconocimiento

---

## Capítulo 2

# Aleaciones Cristalinas y Análisis Cualitativo

En este capítulo se describe la preparación de las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x \leq 0.5$  y se presentan medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico elemental por espectrometría de energía dispersiva (EDS) y medidas de fluorescencia de rayos X.

### 2.1. Sólidos Cristalinos

En la naturaleza se presentan estructuras formadas por muchos átomos, o moléculas, dispuestos en sitios del espacio que forman un arreglo periódico llamado red cristalina. Estas estructuras en la naturaleza tienen límites determinados por la región donde finaliza el cristal, sin embargo, cuando se estudian las propiedades del volumen del cristal el efecto de las superficies sobre las propiedades del mismo es muy pequeño y puede ser considerado despreciable.

A continuación se presenta una breve descripción de las estructuras cristalinas en el espacio (3D).

#### 2.1.1. Redes de Bravais

El arreglo periódico de átomos que forman un cristal puede ser determinado completamente por la celda unidad y tres vectores de desplazamiento:  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  combinados linealmente:

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1a)$$

$$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.1b)$$

La celda unidad se define como la menor unidad que puede reproducir todo un cristal al aplicar operaciones de desplazamiento de la forma (2.1). Por ejemplo, en la estructura en dos dimensiones mostrada en la figura 2.1 se repite la celda unidad que se muestra en la figura 2.2. La celda unidad de menor volumen se conoce como celda unidad primitiva, o simplemente como celda primitiva, (Decius y Hexter, 1977, pág. 115)<sup>1</sup>.

Figura 2.1: Ejemplo de una estructura periódica en el espacio bidimensional (2D)

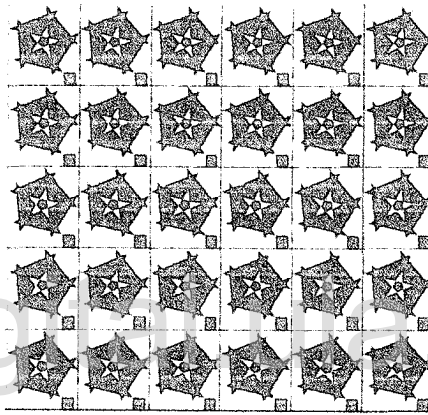


Figura 2.2: Celda unidad para el arreglo de la figura 2.1



Los diferentes arreglos de átomos en la naturaleza, para redes 3D, pueden ser descritos por medio de 14 arreglos conocidos como redes de Bravais, resumidas en la figura 2.3. Las redes de Bravais pueden ser: primitiva, *P*, centrada en las caras, *F*, centrada en la base, *C* o centrada en el centro, *I*.

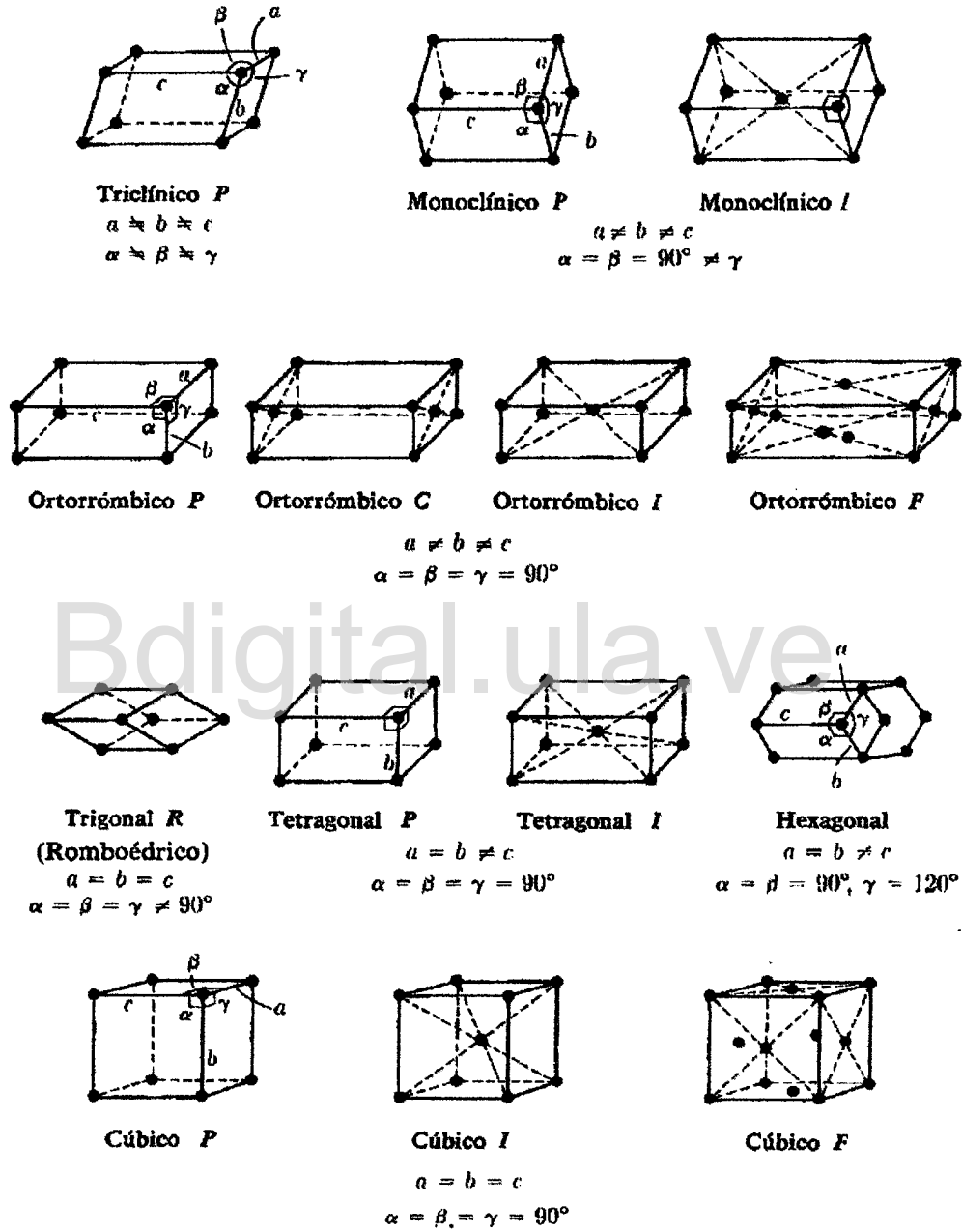
### 2.1.2. Índices de Miller

Para el estudio de los cristales es importante introducir el concepto geométrico de los planos cristalográficos. Una familia de planos cristalográficos se define como un conjunto de

<sup>1</sup>La celda unidad primitiva no se debe confundir con la red primitiva.

Figura 2.3: Las Catorce Redes de Bravais, (Brown, 1970, pag. 28).

Nota: en las figuras  $a = |\vec{a}_1|$ ,  $b = |\vec{a}_2|$  y  $c = |\vec{a}_3|$ .



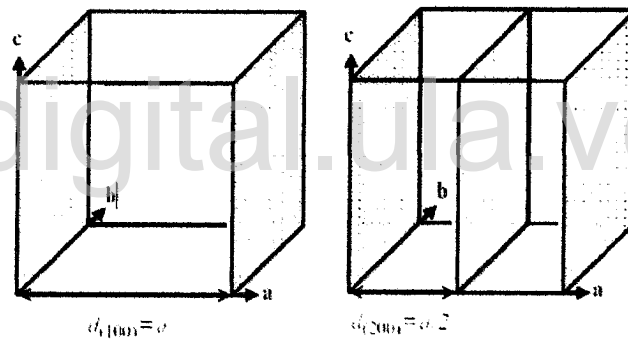
planos que interceptan todos los puntos de la red y cumplen con dos propiedades: primero, todos los planos son paralelos unos con otros y segundo, todos los planos están igualmente espaciados, (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 8).

Una familia de planos cristalográficos puede ser descrita completamente por tres números enteros conocidos como índices cristalográficos o índices de Miller:  $h$ ,  $k$  y  $l$ . Un índice de Miller es un número entero que corresponde al inverso del punto de corte del plano en cada uno de los tres vectores de desplazamiento  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$ . Cuando el plano no corta un determinado vector, entonces, el índice de Miller corresponde a cero, 0. Para identificar un determinado plano cristalográfico los tres índices de Millers se encierran entre paréntesis:  $(hkl)$ .

En las figuras 2.4 a 2.6 se muestran cinco ejemplos de planos cristalográficos con sus respectivos índices de Miller.

Figura 2.4: Familias de planos cristalográficos  $(100)$  y  $(200)$ , (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 8).

Nota:  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre los planos  $(hkl)$ ,  $a = |\vec{a}_1|$ ,  $b = |\vec{a}_2|$  y  $c = |\vec{a}_3|$ .



### 2.1.3. Red Reciproca

La red reciproca se define como la red generada por el conjunto de todos los vectores  $\vec{K}_m$  que hacen que las ondas planas tengan la periodicidad determinada por una dada red de Bravais, (Dresselhaus et al., 2008, pag. 210). A los vectores  $\vec{K}_m$  se les conoce como vectores de la red reciproca.

De acuerdo a la anterior definición, se debe cumplir:

$$e^{j\vec{K}_m \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} = e^{j\vec{K}_m \cdot \vec{r}} \tag{2.2}$$

Lo cual tiene la implicación directa:

Figura 2.5: Familias de planos cristalográficos (110) y  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 9).

Nota:  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre los planos  $(hkl)$ ,  $a = |\vec{a}_1|$ ,  $b = |\vec{a}_2|$  y  $c = |\vec{a}_3|$ .

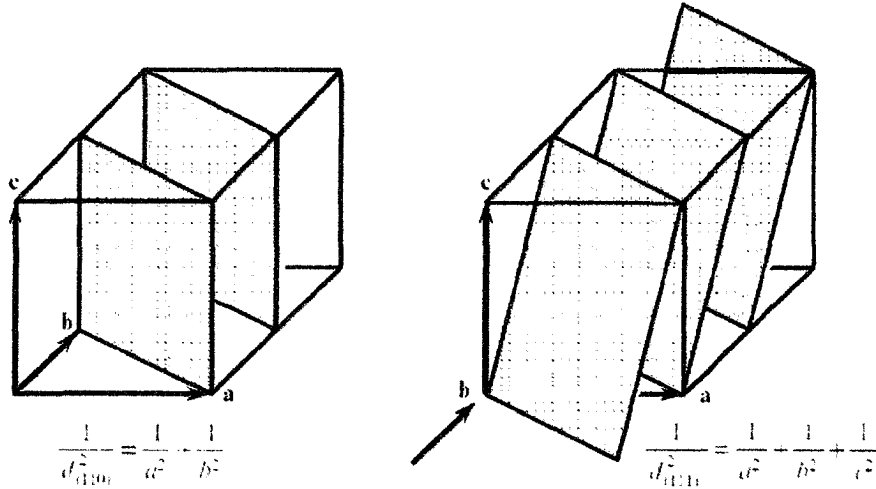
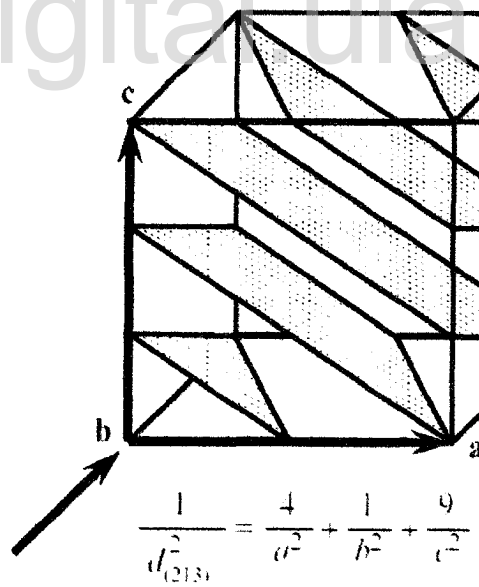


Figura 2.6: Familia de planos cristalográficos (213), (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 9).

Nota:  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre los planos  $(hkl)$ ,  $a = |\vec{a}_1|$ ,  $b = |\vec{a}_2|$  y  $c = |\vec{a}_3|$ .



$$e^{j\vec{K}_m \cdot \vec{r}_n} = 1 \tag{2.3}$$

Como  $\vec{\tau}_n = \sum_{\alpha=1}^3 n_{\alpha} \vec{a}_{\alpha}$  y asumiendo que  $\vec{K}_m = \sum_{\beta=1}^3 m_{\beta} \vec{b}_{\beta}$ , donde  $\vec{a}_{\alpha}$  y  $\vec{b}_{\beta}$  son los vectores de traslación en el espacio directo y recíproco, respectivamente, se puede definir la siguiente relación ortonormal que satisface la ecuación (2.3):

$$\vec{b}_{\beta} \cdot \vec{a}_{\alpha} = 2\pi \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.4)$$

De acuerdo a lo anterior, los vectores que definen el espacio recíproco en 3D estarán dados por:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|} \quad (2.5a)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|} \quad (2.5b)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|} \quad (2.5c)$$

#### 2.1.4. Simetría en el Cristal

Una molécula puede presentar una determinada simetría asociada a un grupo puntual, la cual determinará muchas de sus propiedades físicas y químicas. Cuando muchas moléculas se agrupan para formar una estructura cristalina perfecta, éstas pueden mantener algunas de sus propiedades de simetría. Adicional a los grupos puntuales, en una estructura cristalina existe una nueva simetría, la simetría de traslación: Dentro de una red cristalina se repite “infinitamente” una estructura de menor volumen conocida como celda unidad primitiva. Esta repetición de la celda primitiva se puede representar en términos de un vector de traslación,  $\vec{\tau}$ , el cual determina nuevas propiedades para la estructura cristalina.

Por consiguiente, una estructura cristalina tendrá un tipo de simetría que contiene tanto las simetrías de las moléculas que la conforman como las simetrías de traslación <sup>2</sup>. Este nuevo grupo de simetría se puede asociar con el grupo espacial, el cual se denota por  $\{R|\tau\}$ .

$$\{R|\tau\} = \hat{R} + \vec{\tau} \quad (2.6)$$

Donde  $R$  simboliza una operación del grupo puntual,  $\hat{R}$ , y  $\tau$  el operador de traslación,  $\vec{\tau}$ . El operador traslación para una estructura cristalina se puede escribir en términos de (2.6) tomando a la identidad,  $\varepsilon$ , como operación del grupo puntual:

<sup>2</sup>En el apéndice A se presenta una breve introducción a la teoría de la simetría

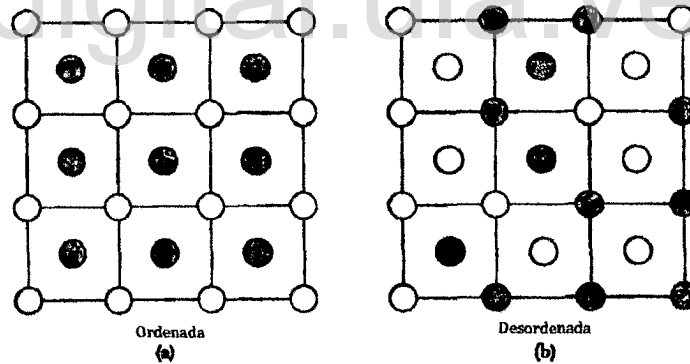
$$\{\varepsilon|\tau_n\} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.7)$$

En la ecuación (2.7),  $\vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  corresponden a los vectores en dirección de los tres ejes que forman la celda primitiva y  $n_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  son números enteros que indican el número de veces que se traslada la celda primitiva en cada dirección.

## 2.2. Aleaciones

Una aleación es una solución sólida <sup>3</sup>, parcial o completa, de dos o más elementos químicos, de los cuales por lo menos uno es un metal (Pfeiler, 2007). Las aleaciones pueden ser ordenadas o desordenadas, ver figura 2.7. Una aleación ordenada cumple con la simetría traslacional, es decir, puede ser completamente descrita por una celda unidad que se repite en todo el espacio. Por otro lado, en una aleación desordenada los átomos que la conforman pueden ocupar lugares en una red cristalina, pero la ocupación de las diferentes posiciones dentro de la red es aleatoria, (Ashcroft y Mermin, 1976, pag. 309)(Kittel, 2005, pag. 621).

Figura 2.7: Arreglo de iones A y B en una aleación AB ordenada (a) y desordenada (b). Adaptado de (Kittel, 2005, pag. 620)



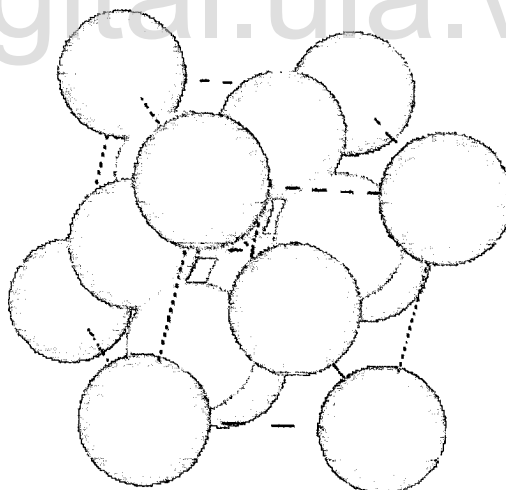
Dependiendo de la forma de la estructura cristalina final de la aleación, ésta puede ser sustitucional, intersticial o transformacional. En las aleaciones sustitucionales el soluto sustituye al solvente en la red cristalina sin cambiar su estructura. Las aleaciones intersticiales se forman cuando el soluto no ocupa sitios en la red del solvente sino que es introducido en los poros cristalográficos de la red del solvente y suele presentarse cuando los átomos del soluto son más pequeños que los de la solución, (Pfeiler, 2007, pag. 68). Por último,

<sup>3</sup>Una solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente.

las aleaciones transformacionales son aquellas en las cuales una nueva estructura cristalina es obtenida al mezclar el soluto con el solvente en una solución sólida, usualmente ocurre como resultado de la formación de compuestos intermetálicos <sup>4</sup>.

Las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se pueden obtener mezclando apropiadamente los compuestos binarios  $HgSe$  y  $CdSe$ , ver sección 2.3. Nótese que el mercurio y el cadmio son metales de transición ubicados en la columna  $II_B$  de la tabla periódica de elementos, con dos electrones de valencia y radios atómicos similares (difieren en menos de 5%),  $r_{Hg} = 1.50 \pm 0.05 \text{ \AA}$  y  $r_{Cd} = 1.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , mientras el selenio es un semiconductor ubicado en la columna  $VI_A$ , con seis electrones de valencia y radio atómico  $r_{Se} = 1.15 \pm 0.05$  <sup>5</sup>. La diferencia en el radio atómico del mercurio y el cadmio es inferior al 5% lo cual sugiere que al mezclar  $HgSe$  con  $CdSe$  se podría obtener un ordenamiento cristalino similar al anfitrión, (Kittel, 2005, pag. 621-627). Para  $x < 0.5$  el  $HgSe$  es el anfitrión y se esperaría, para las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , una estructura cristalina similar a la del seleniuro de mercurio, la cual es tipo zinc-blenda, (Whitsett et al., 1981). En la figura 2.8 se muestra la celda unidad para el seleniuro de mercurio.

Figura 2.8: Celda unidad para la estructura tipo zinc-blenda del HgSe. Hg: gris y Cd: naranja.



<sup>4</sup>Un compuesto intermetálico es una fase sólida que contiene dos o más elementos metálicos (opcionalmente con uno o más elementos no metálicos) los cuales cristalizan en una estructura diferente a la de sus constituyentes, <http://en.wikipedia.org/wiki/Intermetallics>

<sup>5</sup>Los valores numéricos para los radios atómicos fueron tomados de: [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_radii\\_of\\_the\\_elements\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements_(data_page))

### 2.3. Fabricación de las Aleaciones Cristalinas $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , $x \leq 0.5$

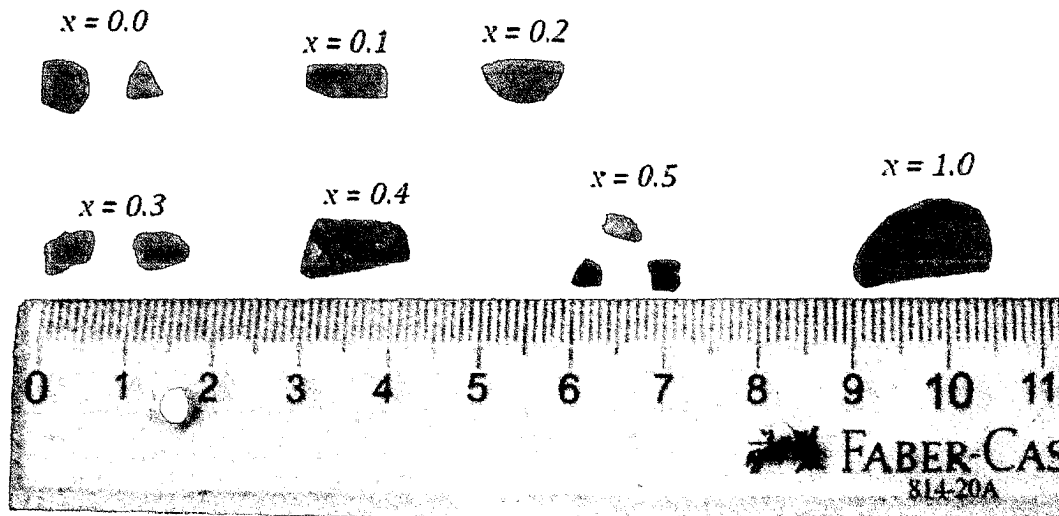
Desde sus inicios, la preparación de cristales volumétricos con un tamaño relativamente grande (varios gramos) de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se ha hecho por medio del crecimiento controlado vía térmica siguiendo el método de Bridgman, (Borrisov et al., 1971; Iwanowski et al., 1978; Nelson et al., 1977; Stankiewicz et al., 1974; Whitsett et al., 1981). Estas aleaciones también han sido fabricadas como películas delgadas por medio de varias técnicas, tales como crecimiento epitaxial (Mathe et al., 2005; Whitsett et al., 1981), técnicas químicas (Hankare et al., 2004, 2003; Paramanik y Bhattacharya, 1989) y electroquímicas (Hankare et al., 2001; Humei y Muto, 2000; Kim et al., 2010; Mahalingam et al., 2007; Sing y Tanveer, 1993).

Para este estudio se utilizaron cristales de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , con  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.5$ , fabricados en el Laboratorio de Física Aplicada de la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, por Ph.D Santos Adán López Rivera usando el método de crecimiento de compuestos con mercurio desarrollado por Ph.D Wilton Giriat, el cual se basa en el uso del método de Bridgman. Este método se puede resumir de la siguiente manera: primero, elementos de alta pureza,  $Hg$ ,  $Cd$  y  $Se$ , fueron destilados y re-purificados en el laboratorio. Segundo, se sintetizaron los compuestos binarios  $HgSe$  y  $CdSe$  en ampollas de cuarzo selladas en alto vacío (menos de  $10^{-5} Torr$ ). Tercero, fracciones molares apropiadas de  $CdSe$  fueron mezcladas con  $HgSe$  en tubos de cuarzo que fueron sellados en alto vacío (menos de  $10^{-5} Torr$ ). Por último, el método de Bridgman fue utilizado para obtener aleaciones cristalinas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  con diferentes fracciones molares de  $Cd$ , ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ ).

En la figura 2.9 se muestran las muestras fabricadas después de cortarlas.

### 2.4. Rayos X

Con el objetivo introducir teóricamente varias técnicas experimentales que serán descritas en este libro, a continuación se presenta una breve descripción de la producción de rayos X por frenado de electrones (conocida como producción continua de rayos X o *bremstrahlung*) así como los rayos X característicos, la producción de electrones Auger y la fluorescencia de rayos X.

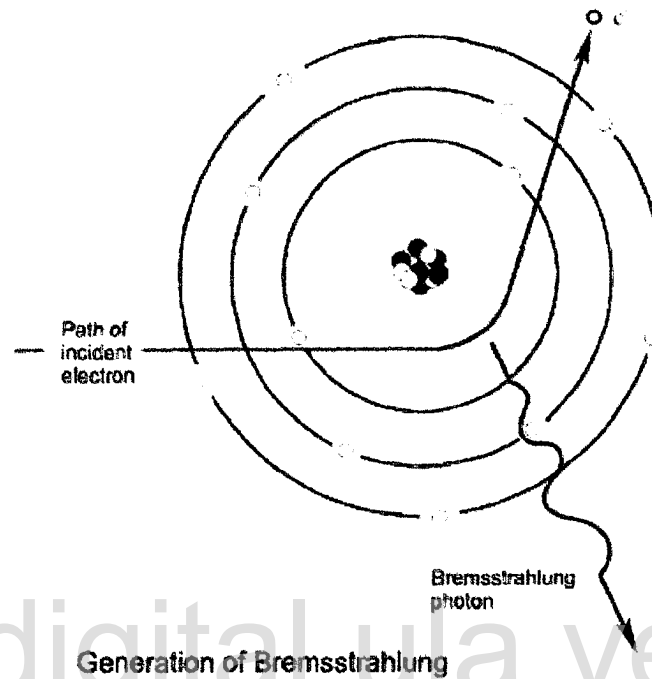
Figura 2.9: Muestras de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  después de cortarlas.

#### 2.4.1. Producción Continua de Rayos X, *bremsstrahlung*

Cuando un electrón de un haz de electrones pasa cerca de un núcleo de un átomo de cierto espécimen y la energía de dicho electrón no es suficiente para ionizar el átomo entonces, el electrón del haz es desacelerado debido a la interacción eléctrica con el núcleo. Dado que el electrón es desacelerado, éste pierde energía, la cual se transforma en fotones de rayos X. A la producción de rayos X por frenado de los electrones se le conoce como producción continua de rayos X o *bremsstrahlung*, ver figura 2.10. Estos fotones tendrán un espectro de energía que poco depende del átomo que dispersó los electrones debido a que la desaceleración del electrón se debe fundamentalmente a qué tan cerca del núcleo pasa el electrón, y por lo tanto, átomos diferentes pueden dispersar los electrones de manera análoga produciendo fotones de rayos X con energías similares. En otras palabras, los rayos X *bremsstrahlung* prácticamente no dependen del tipo de átomo que disperse los electrones.

La producción de rayos X por *bremsstrahlung* es debida fundamentalmente a la interacción eléctrica de los electrones del haz con el núcleo, no con los electrones de los átomos del espécimen, (Jackson, 1998, pag. 714-721).

Figura 2.10: Diagrama esquemático de la producción de rayos X por *bremsstrahlung*. Fuente: [http://ehs.unc.edu/training/self\\_study/xray/7.shtml](http://ehs.unc.edu/training/self_study/xray/7.shtml)



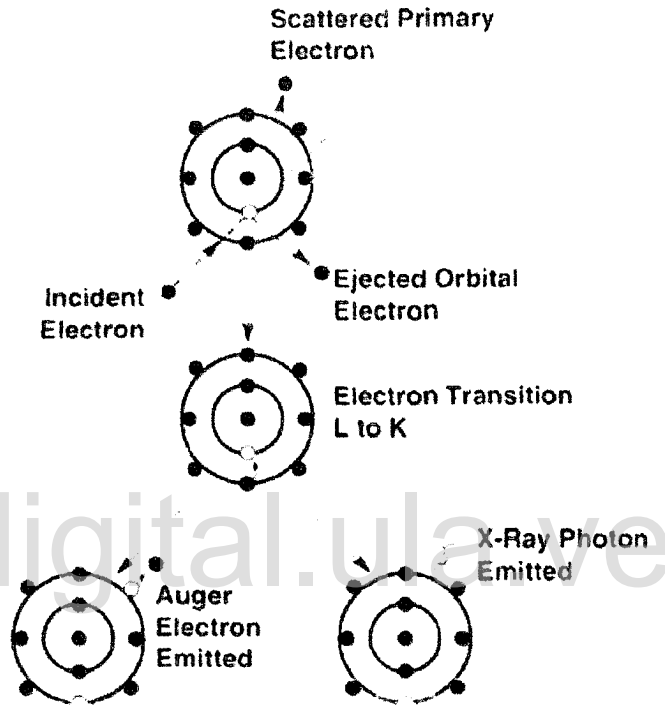
#### 2.4.2. Rayos X Característicos y Electrones Auger

Los rayos X que se producen por interacción de los electrones de un haz de electrones con los átomos de un cierto espécimen, cuya energía está regida por la ley de Moseley, se conocen como rayos X característicos.

La producción de electrones Auger y rayos X característicos está estrechamente relacionada. Ambos procesos se deben a la interacción entre el haz de electrones que pasa cerca del núcleo de los átomos del espécimen. Cuando un electrón suficientemente energético del haz interactúa con un electrón de una subcapa cercana al núcleo de un átomo del espécimen, el electrón del átomo es arrancado dejando al mismo en estado excitado (es decir, ioniza al átomo). Un electrón de una capa más energética decae y ocupa la posición del electrón arrancado por el haz. Debido a que la energía del electrón que decae para ocupar la vacancia dejada en la capa interna del átomo disminuye, el átomo queda con un excedente de energía que debe ser liberado. Dicha energía es liberada por medio de uno de dos posibles procesos: primero, la energía puede ser transferida a un electrón del átomo y arrancarlo del mismo

(emisión de electrón Auger). Segundo, la energía puede ser liberada en forma de fotones de rayos X (rayos X característicos). Ver figura 2.11.

Figura 2.11: Diagrama esquemático de la producción de rayos X característicos y electrones Auger, (Goldstein et al., 2003, pag. 275)



La energía de los rayos X característicos dependerá del número atómico del átomo que emitió el fotón. Dicha energía está determinada por la ley de Moseley, la cual indica que la energía del fotón emitido,  $E$ , es de la forma:

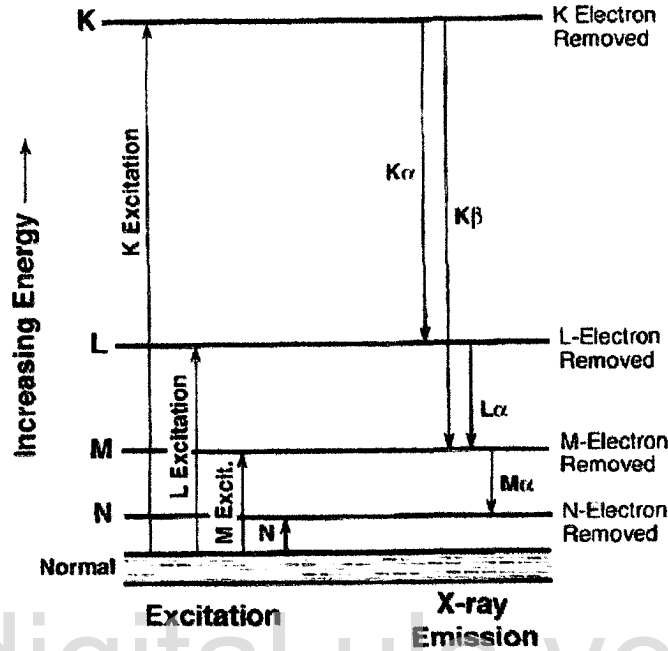
$$E = A(Z - C)^2 \quad (2.8)$$

Donde  $A$  y  $C$  son constantes que dependen del tipo de línea espectral de rayos X. La ley de Moseley es la base para el análisis cualitativo de rayos X.

Para un átomo hidrogenoide, la energía para un fotón emitido por una transición electrónica desde un estado K hasta un estado L, ( $K_{\alpha} \rightarrow$  ver figura 2.12), está dada por:

$$E = \frac{3 m_e q_e^4}{4 8 h^2 \epsilon_0^2} (Z - 1)^2 \quad (2.9)$$

Figura 2.12: Diagrama esquemático de niveles de energía para un cierto átomo, (Goldstein et al., 2003, pag. 277)



Donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $q_e$ , la carga del electrón,  $h$ , la constante de Plank, y  $\epsilon_0$ , la permitividad eléctrica del vacío.

Cuando los átomos no son hidrogenoides, el valor de  $C \approx 1.13$ , para transiciones  $K_\alpha$ , y  $C \approx 7$ , para transiciones  $L_\alpha$ . En la figura 2.12 se presenta el diagrama de energía para un átomo con las transiciones que originan diferentes series de líneas de rayos X.

### 2.4.3. Intensidad de Emisión de Rayos X

La intensidad de emisión de rayos X corresponde a una medida de la cantidad de fotones emitidos por unidad de área y depende de: la energía cinética de los electrones que interactúan con el átomo que emite el fotón y el tipo de proceso para la producción de los fotones de rayos X. En el caso de los fotones de rayos X por frenado de electrones, *bremstrahlung*, la cantidad de fotones emitidos es muy pequeña comparada con la emisión debida a rayos X característicos.

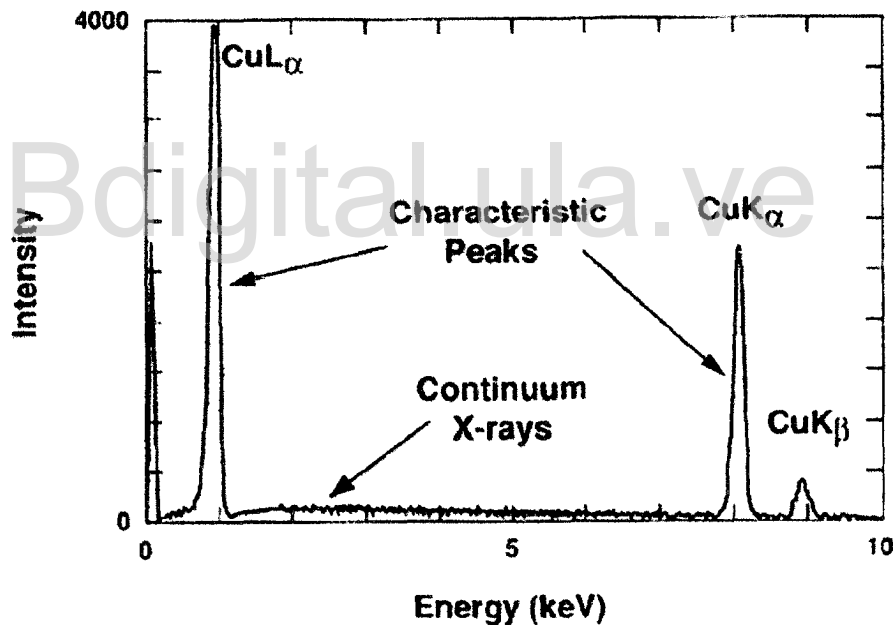
La intensidad de emisión para los fotones de rayos X *bremstrahlung* se puede cuantificar por la relación de Kramers:

$$I_{CM} \approx I_p \bar{Z} \frac{E_0 - E_\nu}{E_\nu} \quad (2.10)$$

Donde  $i_p$  es la corriente del haz de electrones,  $\bar{Z}$ , el número atómico promedio para los diferentes constituyentes del espécimen,  $E_0$ , es la energía del haz incidente y  $E_\nu$ , la energía para un fotón con frecuencia  $\nu$ .

Como se puede observar en la relación de Kramers, la intensidad para los rayos X *bremsstrahlung* disminuye con la energía del fotón, es decir, son emitidos más fotones de baja energía que fotones energéticos. En la figura 2.13 se muestra el espectro de rayos X del cobre.

Figura 2.13: Espectro de rayos X para el cobre, (Goldstein et al., 2003, pag. 272)



En el espectro de rayos X de la figura 2.13 se puede observar la intensidad de emisión para rayos X *bremsstrahlung* y las emisiones características asociadas a transiciones  $L_\alpha$ ,  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ . En dicha figura se puede notar que a pesar que la intensidad para rayos X *bremsstrahlung* disminuye al aumentar la energía, esta variación es muy pequeña comparada con la gran emisión de fotones de rayos X característicos.

#### 2.4.4. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés) es la producción de rayos X secundarios (o fluorescentes) excitados por una fuente de radiación de rayos X o rayos gamma. Por lo general los fotones producidos por el fenómeno de fluorescencia tienen una menor energía que los incidentes.

El mecanismo físico de la producción de fotones fluorescentes es similar al descrito en la sección 2.4.2 salvo que la excitación inicial producida sobre el átomo se debe a la absorción de un fotón altamente energético por electrones de las capas más internas. Por consiguiente, la fluorescencia de rayos X también produce rayos X característicos.

### 2.5. Análisis Cualitativo: Homogeneidad Superficial y Composición

La observación microscópica, a alta resolución, de la superficie de muestras cristalinas es útil para estudiar cualitativamente la calidad de las muestras. Este análisis puede realizarse por medio de técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza atómica (FAM, por sus siglas en inglés). Por otro lado, el análisis cualitativo de la composición de un compuesto sólido es útil para verificar la formación de la fase en estudio. Entre los diferentes análisis cualitativos se encuentran los basados en rayos X característicos: espectrometría de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) y la fluorescencia de rayos X (XRF).

A continuación se describen los resultados obtenidos del análisis cualitativo de la topografía y composición de la superficie de las muestras en estudio.

#### 2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica experimental que permite observar y caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos en las escalas nanométrica ( $nm$ ) a micrométrica ( $\mu m$ ). Por lo general, con la microscopía electrónica de barrido se pueden obtener magnificaciones desde 10 hasta  $10^4$ , (Goldstein et al., 2003, pag. 1).

La microscopía electrónica de barrido está basada en un haz de electrones altamente direccionado y focalizado, el cual se hace incidir sobre una muestra con una superficie conductora conectada a la referencia del equipo (para permitir un flujo continuo de corriente y evitar acumulación de carga superficial) <sup>6</sup>. La imagen se obtiene de medir una de las

<sup>6</sup>Una descripción detallada del funcionamiento de un SEM puede ser consultada en (Goldstein et al.,

señales producidas de la interacción de los electrones con la muestra para cada punto sobre el cual se hace incidir el haz de electrones.

Entre los fenómenos que ocurren cuando el haz de electrones interactúa con la muestra están:

- Reflexión elástica de electrones por la superficie. Los electrones reflejados elásticamente por la superficie se conocen como electrones retrodispersados o *back-scattered electrons* (BSE).
- Reflexión inelástica de electrones. Este fenómeno está asociado con la producción de rayos X por frenado de electrones, electrones Auger y rayos X característicos.
- Producción de electrones secundarios: son electrones reflejados por la muestra que llegan al detector con energías menores a  $50\text{eV}$ . Estos electrones contienen información sobre la superficie de la muestra.
- Producción de rayos X característicos.
- Catodoluminiscencia: también conocida como electroluminiscencia, es el proceso por el cual se producen fotones por la interacción de electrones con un material. Un ejemplo común de catodoluminiscencia son los tubos de rayos catódicos de los primeros televisores. La catodoluminiscencia se produce cuando electrones de los átomos de un espécimen son promovidos a niveles de mayor energía al absorber la energía cinética de los electrones del haz con que es excitado el material. Dado que los átomos excitados son poco estables, ellos decaen a su estado fundamental emitiendo fotones. Si la emisión de fotones cesa inmediatamente al quitar los electrones de excitación (haz de electrones) entonces el proceso de emisión se conoce como fluorescencia. Si por el contrario, el proceso de emisión de fotones se mantiene por un cierto tiempo después de apagar el haz de electrones, el proceso se conoce como fosforescencia.

El estudio de la topografía de una muestra se puede hacer por medio de la medición de los electrones retrodispersados (BSE) o los electrones secundarios. Sin embargo, la mayor información de la superficie se obtiene midiendo los electrones secundarios.

En las figuras 2.14 a 2.20 se pueden observar las imágenes para electrones secundarios tomadas en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-2500 operando a un voltaje de  $20\text{kV}$  en dos magnificaciones,  $25000(25\mu\text{m})$  y  $25000(2.5\mu\text{m})$ . Antes de tomar las imágenes

2003).

las muestras fueron cortadas mecánicamente, con hoja de diamante y pulidas ligeramente para minimizar los poros dejados por el corte. A pesar del pulido, el efecto del corte mecánico se puede observar en las imágenes con magnificación 2500( $25\mu m$ ). Las imágenes con mayor magnificación, 25000( $25\mu m$ ), evidencian la homogeneidad de las muestras, lo cual sugiere que los cristales son de buena calidad.

Figura 2.14: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.0$

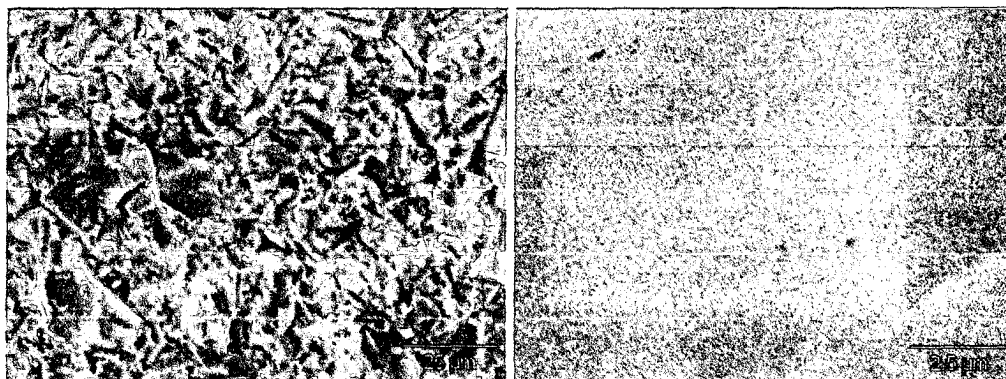
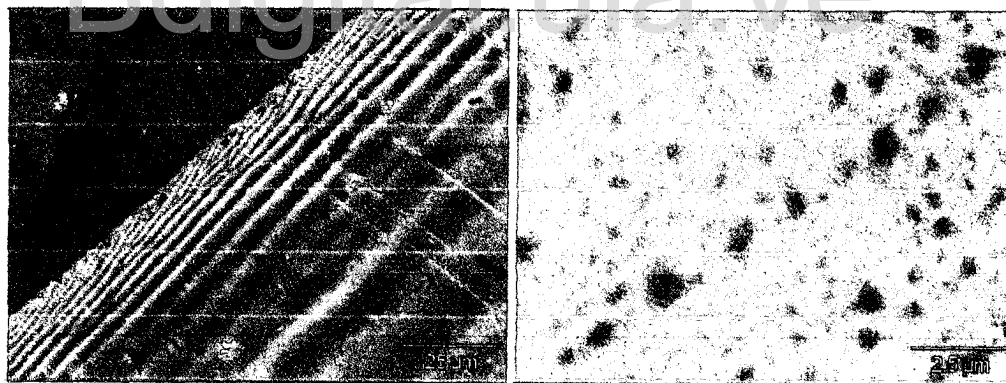


Figura 2.15: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.1$



### 2.5.2. Rayos X Característicos: EDS y XRF

Con el objetivo de verificar cualitativamente la composición de las muestras se estudiaron los rayos X específicos por medio de espectrometría de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) y fluorescencia de rayos X (XRF). Las medidas EDS fueron tomadas, para cada muestra, sobre las superficies mostradas en las figuras 2.14 a 2.20 utilizando el mismo

Figura 2.16: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.2$

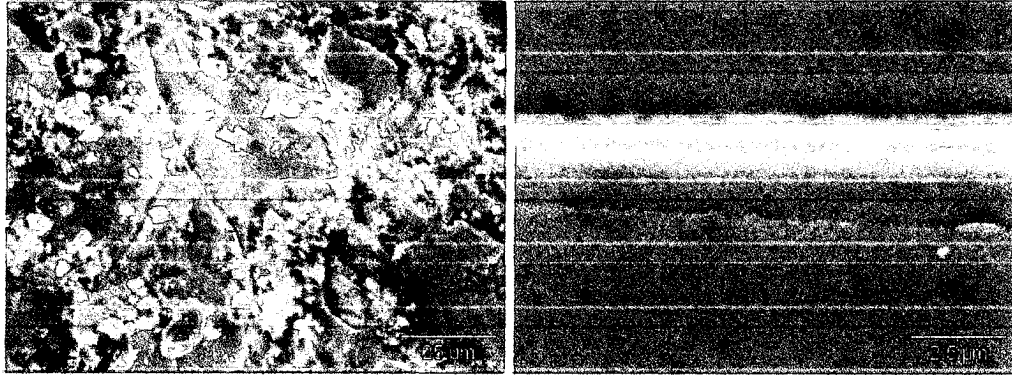


Figura 2.17: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.3$

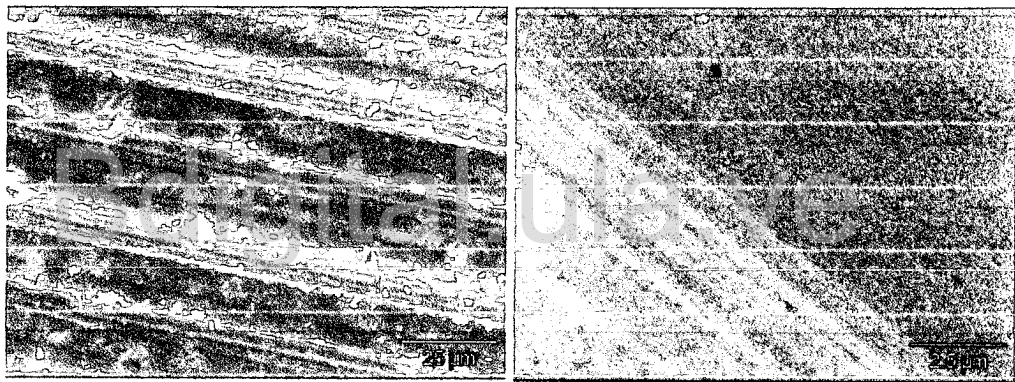


Figura 2.18: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.4$

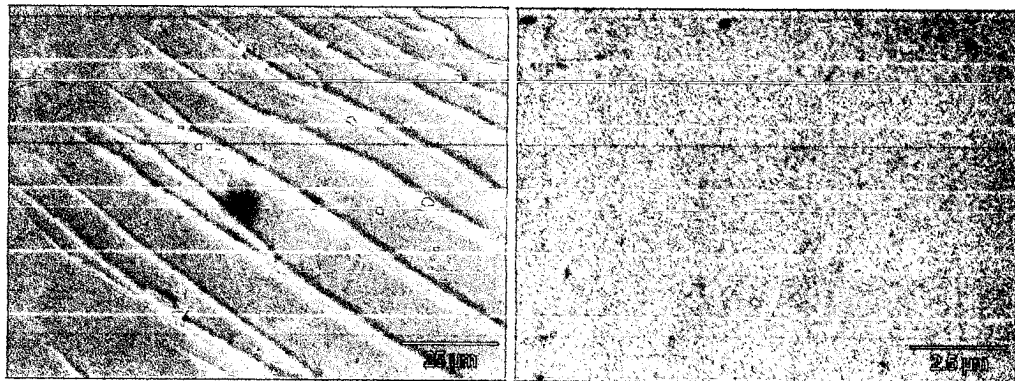
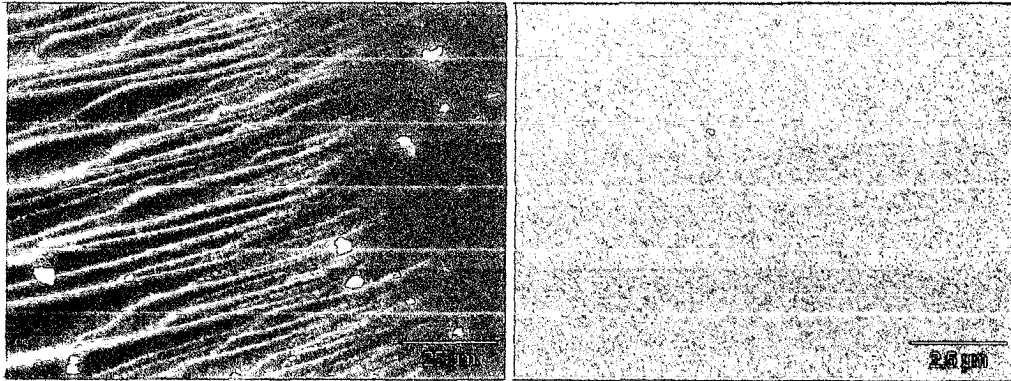
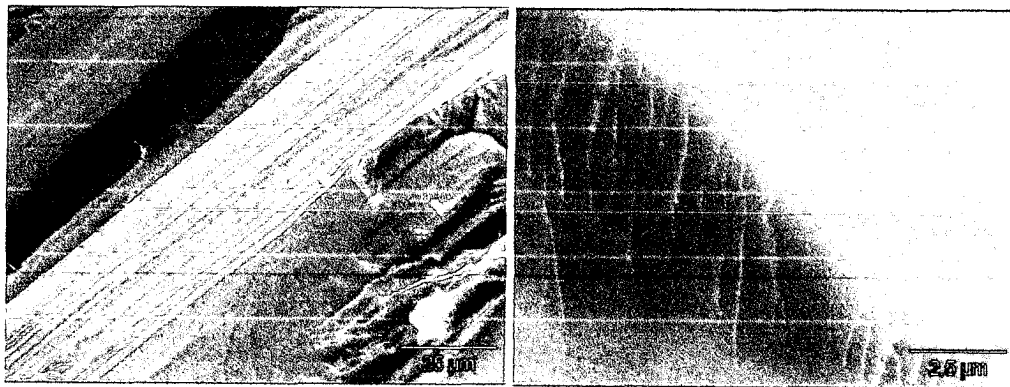


Figura 2.19: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.5$



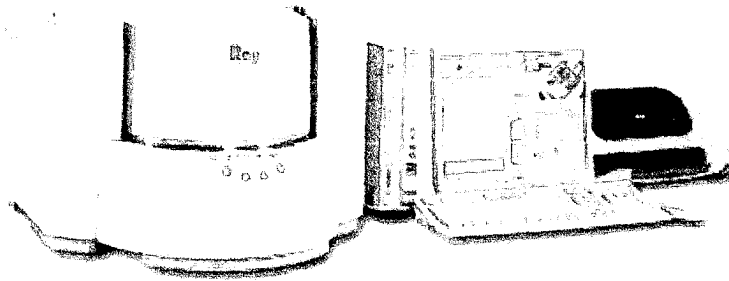
Bdigital.ula.ve

Figura 2.20: Microscopia electrónica de electrones secundarios de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 1.0$



microscopio electrónico de barrido, Hitachi S-2500. Las medidas de fluorescencia de rayos X se realizaron con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva marca Shimadzu, referencia EDX720/800HS <sup>7</sup>, ver figura 2.21. Los resultados obtenidos son mostrados en las figuras 2.22 y 2.23.

Figura 2.21: Espectrómetro de fluorescencia de rayos X Shimadzu, EDX720/800HS <http://www.shimadzu.com/products/lab/xray/oh80jt0000001n5x.html>



Además, a partir de la relación de intensidades, y usando el software que suministra el fabricante de los instrumentos usados para realizar las medidas de rayos X característicos, se obtuvieron los valores semi-cualitativos para las fracciones molares de cadmio,  $x$ , ver tabla 2.1. Los valores obtenidos para  $x$  son consistentes con los esperados según la relación molar de  $HgSe$  y  $CdSe$  usada para fabricar las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

Tabla 2.1: Fracciones molares de Cd,  $x$ , obtenidas del análisis semi-cuantitativo. Los valores de  $x$  para la columna “Preparación” corresponden a la respectiva relación usada en la fabricación de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$

Preparación	EDS	XRF
0.0	0.00	0.00
0.1	0.07	0.14
0.2	0.12	0.15
0.3	0.20	0.36
0.4	0.43	-
0.5	0.34	0.65
1.0	0.79	0.98

<sup>7</sup>Estas medidas fueron realizadas con la colaboración de Mario Alberto Macias López, candidato a Doctor en Química de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Figura 2.22: Medidas EDS para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$

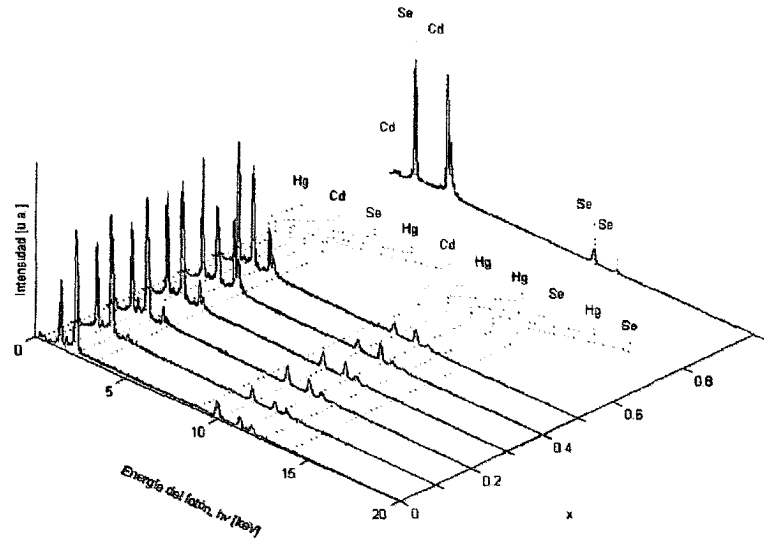
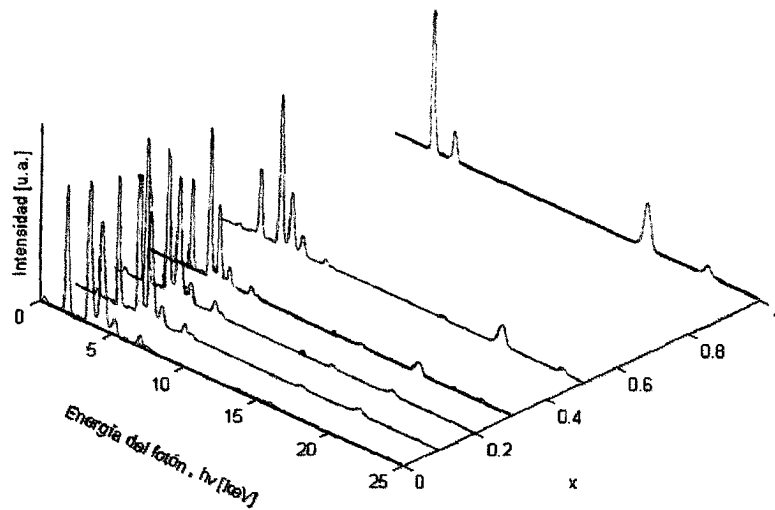


Figura 2.23: Medidas XRF para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$



---

## Capítulo 3

# Estructura Cristalina

El término estructura cristalina hace referencia a la estructura que tiene internamente un sólido cristalino, como se describe en la sección 2.1. En este capítulo se describe la técnica experimental de difracción de rayos X para estudiar la estructura cristalina y se presenta un estudio de difracción de rayos X en polvo de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x \leq 0.5$ .

### 3.1. Difracción de Rayos X

Otra técnica experimental que hace uso de los rayos X para el estudio de propiedades de materiales es la difracción de rayos X en polvo (XRPD de las siglas inglesas: *X-Ray Powder Diffraction*). Con esta técnica experimental se puede estudiar la estructura cristalina de materiales cristalinos y policristalinos, (Pecharsky y Zavalij, 2009).

La difracción de rayos X está determinada por la forma como se propaga e interactúa este tipo de radiación electromagnética con los componentes de un determinado material. Cuando los rayos X se propagan a través de una cierta sustancia, o material, pueden ocurrir tres fenómenos a saber:

- Difracción coherente: ocurre cuando la longitud de onda de la radiación incidente es la misma de la dispersada por el material.
- Difracción incoherente o Compton: en este caso la longitud de onda de la radiación dispersada por los electrones de los núcleos es mayor que la de la radiación incidente debido a pérdida de energía por el efecto Compton.
- Absorción de rayos X: algunos fotones son disipados en direcciones aleatorias debido a la dispersión y otros pierden su energía al ionizar un átomo y/o por efecto fotoeléctrico,

el cual está asociado con procesos de fluorescencia de rayos X, (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 133), (Hippert et al., 2006, eds., pag. 3-59).

Un aspecto importante que define la manera como los rayos X interactúan con un cristal es la relación entre el tamaño de la misma y la longitud de onda de los rayos X. Hay dos aproximaciones que describen las posibles interacciones de los rayos X con un cristal: teoría cinemática y teoría dinámica de la difracción. La teoría dinámica de la difracción explica los procesos que tienen lugar cuando el rayo difractado interactúa moderada o fuertemente con el cristal y tiene lugar cuando el haz puede ser dispersado más de una vez por un punto dentro del cristal antes de salir del mismo (o ser absorbido). Esta aproximación se suele utilizar para describir la difracción de rayos X por cristales grandes.

Por otro lado, la teoría cinemática de la difracción se basa en que un haz de rayos X no es dispersado nuevamente antes de dejar el cristal, lo cual implica tres condiciones necesarias:

- El cristal está formado por un mosaico de bloques individuales (micro cristales) que están ligeramente desalineados unos respecto a los otros.
- El tamaño de los cristales es pequeño. Por ejemplo, para rayos X con longitud de onda del orden de Å, el tamaño de los cristales puede ser de pocos micrómetros.
- El des-alineamiento de los cristales es suficientemente grande tal que la interacción de los rayos X con material contenido entre los intersticios del mosaico de bloques (micro cristales) sea despreciable.

Para muestras en polvo la aproximación cinemática es apropiada y permite explicar completamente los datos experimentales, por consiguiente, este será nuestro marco teórico para estudiar la difracción de los rayos X en polvo.

### 3.1.1. Dispersión de los rayos X

Los rayos X son dispersados por la densidad de electrones, periódicamente distribuida en la red cristalina, (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 134-138).

La intensidad de los rayos X dispersados coherentemente por un electrón está determinada por la ecuación de Thomson:

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.1)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente,  $K = 7.94 \times 10^{-30} m^2$ , es una constante,  $r$  es la distancia desde el electrón al detector y  $\theta$  es el ángulo entre el vector de propagación incidente y el dispersado.

Cuando los rayos X interactúan con un átomo, la intensidad de rayos X dispersados por el átomo dependerá adicionalmente del número atómico,  $Z$ . Para poder describir la intensidad de los rayos dispersados por un átomo es necesario calcular la amplitud al cuadrado del campo eléctrico de las ondas dispersadas por el átomo, por lo tanto, se requiere integral sobre la densidad de electrones dentro del átomo,  $\rho(\vec{r})$ , considerando las diferencias de fase de las ondas dispersadas en diferentes partes del mismo,  $e^{j\vec{k}\cdot\vec{k}_0}$ . Al realizar este cálculo se obtiene que la intensidad de la radiación dispersada es de la siguiente forma, (Brown, 1970, pag. 81-83):

$$I = I_0 C^2 \left| \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) e^{j\vec{r}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0)} d\Omega_r \right|^2 = I_0 C^2 |f|^2 \quad (3.2)$$

$$f = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) e^{j\vec{r}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0)} d\Omega_r \quad (3.3)$$

La función  $f$ , que corresponde a la transformada de Fourier para la densidad de carga,  $\rho(\vec{r})$ , se conoce como factor de dispersión<sup>1</sup>.

En el caso de la dispersión de rayos X por una red cristalina en tres dimensiones, se debe considerar la periodicidad de la red. En este caso, la intensidad de rayos dispersados estará determinada por los átomos contenidos dentro de la celda unidad y la función individual de dispersión atómica  $f$  debe ser reemplazada por la dispersión de toda la celda unidad. La función de dispersión de la celda unidad se conoce como el factor de estructura y corresponde a la transformada de Fourier de la densidad de carga dentro de la celda unidad al cuadrado,  $|F(hkl)|^2$ . La cantidad  $F(hkl)$  se conoce como amplitud de estructura. En algunas ocasiones los términos amplitud y factor de estructura se usan indistintamente, sin embargo, para mayor claridad se mantendrá la conversión que el factor de estructura es la magnitud al cuadrado de la amplitud de estructura.

$$F(hkl) = \int_{C.Unidad} \rho(\vec{r}) e^{j\vec{r}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0)} d\Omega_r \quad (3.4)$$

$$F(hkl) = \sum_{C.Unidad} f_{\alpha} e^{j\vec{r}_{\alpha}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0)} \quad (3.5)$$

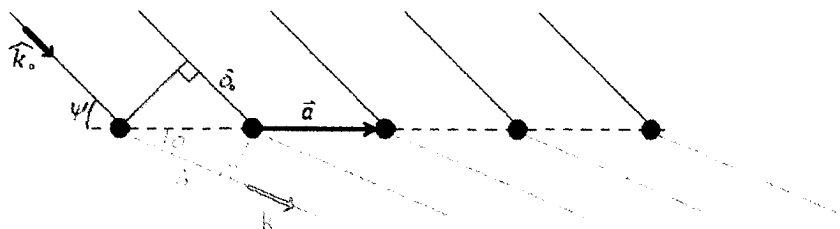
<sup>1</sup>El factor de dispersión también se conoce como también conocido como factor de difusión atómica, (Brown, 1970, pag. 82)

Un resultado importante que se obtiene a partir de la definición de la amplitud de estructura,  $F(hkl)$ , es que si se conoce la función compleja  $F(hkl)$ , entonces, se puede calcular la densidad de carga en la celda unidad aplicando transformada inversa de Fourier a la ecuación (3.4). En otras palabras, la densidad de carga se podría expresar unívocamente en términos de la función compleja  $F(hkl)$ . Sin embargo, los valores observados en la difracción de rayos X para  $F(hkl)$  corresponden a su magnitud, es decir:  $|F(hkl)|$  y no se conoce la fase. Este es un problema que aparece en cristalografía y se conoce como el problema de la fase (o reflexiones de fase), el cual se puede resolver por procedimientos iterativos utilizando métodos computacionales, ver ítem 3.3.3.

### 3.1.2. Difracción vista en el espacio directo

El fenómeno de difracción de rayos X por un cristal, desde la perspectiva del espacio directo, fue descrito por primera vez por Max von Laue por medio de las ecuaciones que llevan su nombre, ecuaciones de Laue. Estas ecuaciones describen la interferencia de un haz de rayos X difractado por un punto de la red cristalina. La difracción ocurre en aquellos puntos donde existe interferencia constructiva, es decir, donde la diferencia de camino óptico entre la onda incidente y la difractada es múltiplo entero de la longitud de onda de la misma:  $\delta - \delta_0 = n\lambda$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), ver figura 3.1. Lo anterior se cumple cuando se satisfacen simultáneamente las tres ecuaciones de Laue, (3.6).

Figura 3.1: Interferencia coherente de rayos X por una red unidimensional.



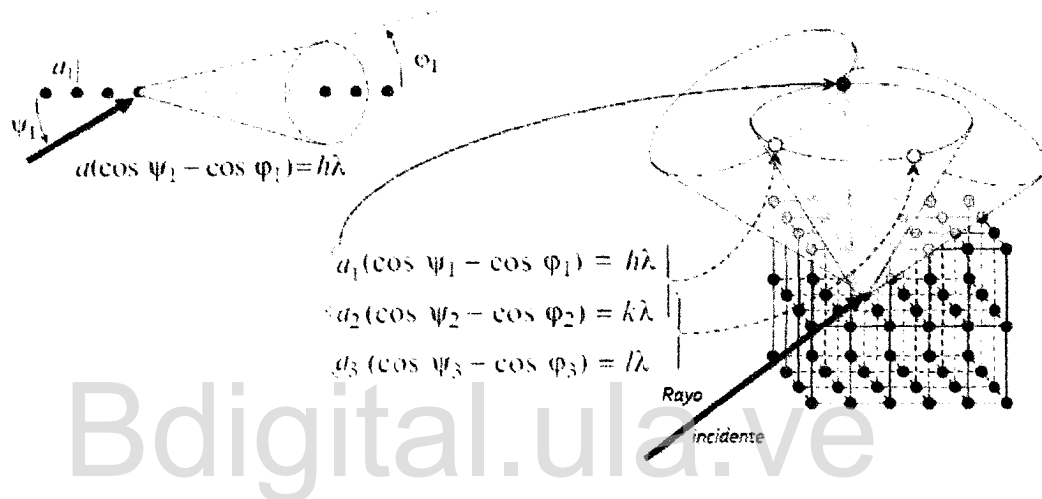
Si se asumen  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  como los tres parámetros de red para una estructura cristalina descrita por los vectores  $\vec{a}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ),  $\psi_\alpha$ , el ángulo entre el haz incidente y el cristal,  $\phi_\alpha$ , el ángulo entre el haz difractado y el cristal,  $\lambda$ , la longitud de onda de los rayos X y  $hkl$  como los índices de Miller para un cierto plano cristalino, ver figura 3.2, entonces, las ecuaciones de Laue están dadas por:

$$a_1(\cos\psi_1 - \cos\phi_1) = h\lambda \tag{3.6a}$$

$$a_2(\cos\psi_2 - \cos\varphi_2) = k\lambda \tag{3.6b}$$

$$a_3(\cos\psi_3 - \cos\varphi_3) = l\lambda \tag{3.6c}$$

Figura 3.2: Ilustración gráfica de las ecuaciones de Laue. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 143)



En forma vectorial, considerando los vectores unitarios en dirección de la onda incidente y difractada como  $\hat{k}$  y  $\hat{k}_0$ , respectivamente, las ecuaciones anteriores toman la siguiente forma:

$$\vec{a}_1 \cdot (\hat{k} - \hat{k}_0) = h\lambda \tag{3.7a}$$

$$\vec{a}_2 \cdot (\hat{k} - \hat{k}_0) = k\lambda \tag{3.7b}$$

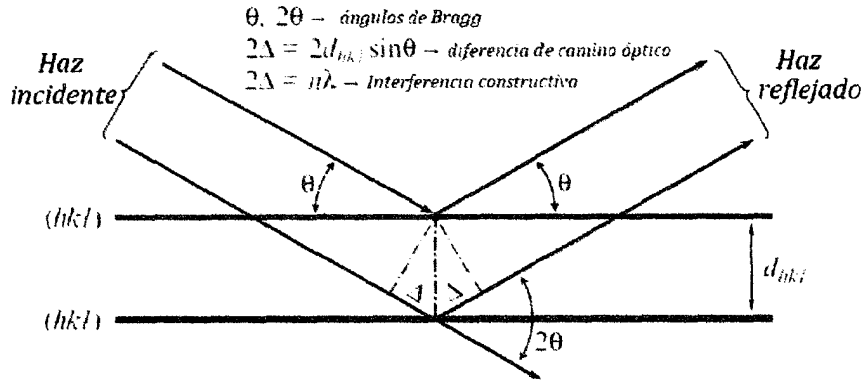
$$\vec{a}_3 \cdot (\hat{k} - \hat{k}_0) = l\lambda \tag{3.7c}$$

A pesar que las ecuaciones de Laue describen de manera apropiada la difracción de rayos X en el espacio directo, hay una descripción más sencilla conocida como ley de Bragg. La ley de Bragg fue formulada por W. H. Bragg y W. L. Bragg en 1912, quienes utilizaron el concepto de reflexión de los rayos X en un espejo formado por los planos cristalográficos de reflexión del cristal. Entonces, la separación entre planos cristalográficos,  $d_{hkl}$ , esta

determinada por la interferencia coherente de los rayos reflejados en dichos planos, ver figura 3.3:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.8)$$

Figura 3.3: Ilustración geométrica de la ley de Bragg. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 143)



Ley de Bragg:  $n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl}$

Bdigital.ula.ve

### 3.1.3. Difracción vista en el espacio recíproco

La mejor representación visual del fenómeno de difracción de rayos X se observa en el espacio recíproco. Peter Paul Ewald demostró que el fenómeno de difracción ocurre cuando el vector de onda de la radiación dispersada,  $\vec{k}_1$ , coincide con un punto en la red recíproca, como se describe a continuación.

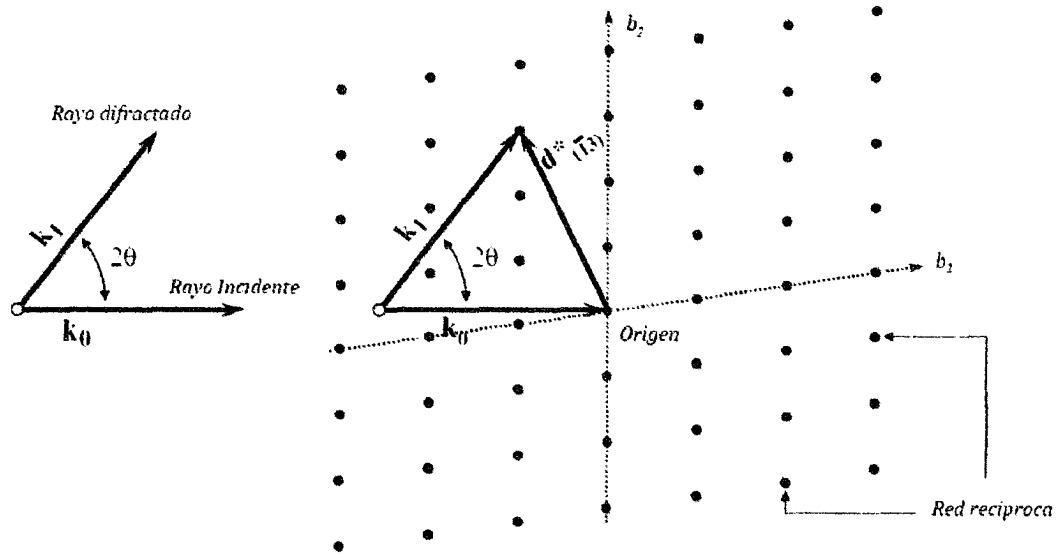
Sea  $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}_0$  el vector de onda de los rayos X incidentes sobre un cristal y  $\vec{k}_1$  el vector de onda para los rayos X dispersados por el cristal. Para dispersión coherente, la longitud de onda incidente y dispersada es la misma, por lo cual  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . El ángulo entre los vectores de onda para la radiación incidente y dispersada es  $2\theta$ , ver figuras 3.3 y 3.4.

La magnitud de la resta de los dos vectores de onda,  $\vec{k}_0$  y  $\vec{k}_1$ , esta determinada por la ley del coseno, ver figura 3.4:

$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_0|^2 = |\vec{k}_1|^2 + |\vec{k}_0|^2 - 2|\vec{k}_1||\vec{k}_0|\cos(2\theta) \quad (3.9)$$

Como  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$  y  $1 - \cos(2\theta) = 2\text{sen}^2(\theta)$ , entonces:

Figura 3.4: Ilustración geométrica de la interpretación de Ewald de la difracción de rayos X. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 145)



$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_0|^2 = 2 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 [1 - \cos(2\theta)] = \left[ \frac{2\pi}{\lambda} 2\text{sen}(\theta) \right]^2 \quad (3.10)$$

$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} 2\text{sen}(\theta) \quad (3.11)$$

$$d_{hkl}^* = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_0}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_0|} \quad (3.12)$$

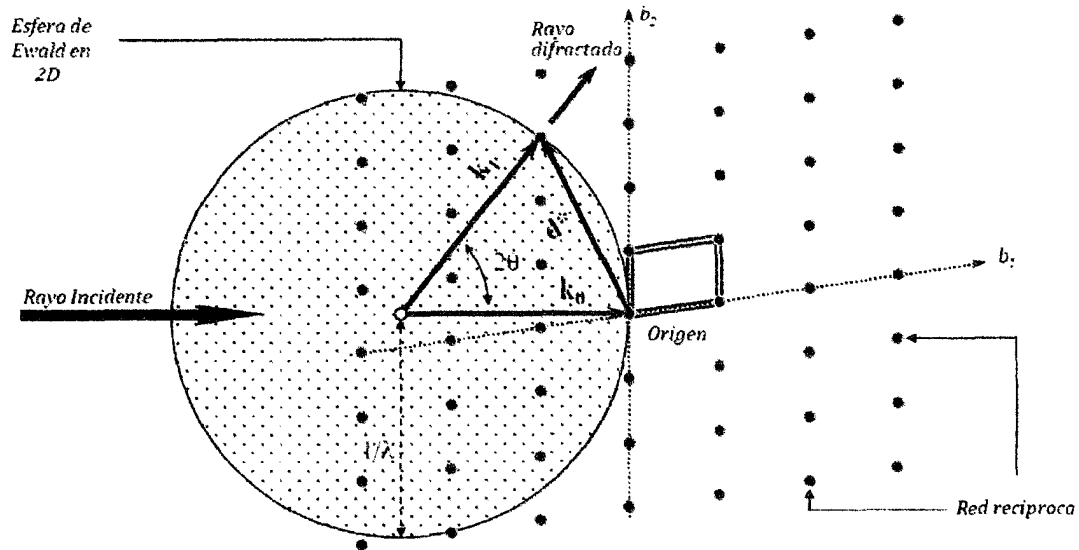
Si se define  $d_{hkl}^*$  como se indica la ecuación (3.12) y se usa la ley de Bragg (tomando  $n = 1$ ), ecuación (3.8), se llega a la ecuación (3.15) con la cual se describe la esfera de Ewald, ver figura 3.5.

$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (3.13)$$

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_0 = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0| \frac{(\vec{k}_1 - \vec{k}_0)}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_0|} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \frac{(\vec{k}_1 - \vec{k}_0)}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_0|} \quad (3.14)$$

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_0 + d_{hkl}^* \quad (3.15)$$

Figura 3.5: Visualización de la difracción de rayos X utilizando la esfera de Ewald en 2D. Adaptado de (Pecharsky y Zavalij, 2009, pag. 145)



En la ecuación (3.15) los valores permitidos de  $|d_{hkl}^*|$  están determinados por la ley de Bragg. Esto quiere decir que los valores para  $|d_{hkl}^*|$  permitidos corresponderán a aquellos puntos de la red reciproca del cristal. La interpretación de Ewald de la difracción esta determinada por la ecuación (3.15) y la ley de Bragg: los puntos de difracción de rayos X observados en un experimento corresponderán a los puntos de la red reciproca que toca una esfera de radio igual al inverso de la longitud de onda de los rayos X.

### 3.2. Difracción de Rayos X en Polvo

Los experimentos de difracción de rayos X pueden ser realizados en monocristales o en materiales policristalinos que cumplan con las condiciones de la teoría cinemática de la difracción. A la técnica experimental que permite estudiar la difracción de los rayos X de materiales con tamaños muy pequeños (polvo) se conoce como difracción de rayos X en polvo.

El experimento de difracción de rayos X en polvo consiste en medir la intensidad de las dispersiones como función de una única variable independiente, el ángulo de Bragg,  $2\theta$  y los patrones obtenidos se conocen como difractogramas. La calidad de un patrón de difracción de rayos X en polvo depende de la naturaleza y energía de la radiación disponible,

la resolución del instrumento y las condiciones físicas y químicas del espécimen.

Para comprender como se estudian los difractogramas de rayos X en polvo es conveniente describir primero el procedimiento simplificado para simular un patrón de difracción de rayos X en polvo para un cristal conocido:

- La posición de los picos de Bragg esta determinada por la ley de Bragg, ecuación (3.8), como una función de la longitud de onda,  $\lambda$  y las distancias entre planos cristalográficos,  $d_{hkl}$ . Por consiguiente, estas posiciones pueden ser calculadas a partir de la información del cristal.
- La intensidad de los máximos de difracción son una función de la periodicidad de los centros dispersores (celdas unidad) y por lo tanto, la intensidad para cada pico Bragg individual puede ser calculada a partir del modelo estructural del cristal.
- La forma de cada pico normalmente es representada por una función tipo campana, por ejemplo: campana Gaussiana y campana Lorentziana.
- El patrón de difracción de rayos X en polvo es el resultado de la suma de los picos individuales y una función de fondo.

A pesar que la simulación de un patrón de difracción de rayos X a partir de una estructura cristalina conocida es relativamente simple, el proceso inverso, es decir, determinar la estructura cristalina a partir de un difractograma, es bastante complejo. A continuación se presenta el procedimiento simplificado para la obtención de la estructura cristalina a partir de un patrón de difracción de rayos X en polvo. En la sección 3.3.3 se describe el procedimiento utilizado para estudiar la estructura cristalina de las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ( $x \leq 0.5$ ).

- Primero, se deben localizar los picos Bragg individuales en el patrón de difracción, así como determinar su posición e intensidad por medio del ajuste con cierta función de pico (por ejemplo, una función Lorentziana), incluyendo la función de fondo.
- Segundo, se determina la simetría, contenido y parámetros de la celda unidad utilizando las posiciones de los picos.
- Tercero, se determina el grupo espacial y las coordenadas de los átomos con las intensidades de los picos.
- Por último, se usa el patrón de difracción completo para refinar todos los parámetros cristalográficos y la función de los picos, incluyendo la función de fondo.

### 3.3. Refinamiento de la Estructura Cristalina de $Hg_{1-x}Cd_xSe$

A pesar que en las investigaciones previas, ver sección 3.3.1, en las cuales fue determinada la estructura cristalina de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  como tipo zinc-blenda para  $x < 0.77$ , el análisis exhaustivo de la difracción de rayos X en polvo y análisis Rietveld no ha sido reportado.

A continuación se presentan los resultados experimentales de difracción de rayos X en polvo para las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ( $x \leq 0.5$ ), así como el procesamiento y discusión de los mismos.

#### 3.3.1. Antecedentes

Kalb y Leute (1971) determinaron experimentalmente que la estructura cristalina de las aleaciones  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  depende de la fracción molar de  $CdSe$ , es decir, depende de  $x$ , ver figura 3.6. Para  $x < 0.77$  la estructura cristalina es tipo Zinc-Blenda y para  $x > 0.81$ , wurtzita, (Kalb y Leute, 1971; Whitsett et al., 1981). Para el rango  $0.77 \leq x \leq 0.81$  Kalb y Leute (1971) reportaron la coexistencia de las estructuras zinc-blenda y wurtzita<sup>2</sup>. Nelson et al. (1977) determinaron experimentalmente el diagrama de fase para  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ , figura 3.7, y encontraron que la estructura cristalina depende del proceso de enfriamiento de la muestra, especialmente para  $x > 0.6$ . En la tabla 3.1 se muestran el grupo espacial y los valores reportados para los parámetros de celda de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

Tabla 3.1: Grupo espacial y constantes de red para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

$x$	Grupo espacial	Constantes de celda	Referencia
0.200	$F\bar{4}3m$	$a = 6.0830\text{Å}$	Másico (Cruceanu y Niculescu, 1965)
0.220	$F\bar{4}3m$	$a = 6.0777\text{Å}$	Másico (Kalb y Leute, 1971)
0.500	$F\bar{4}3m$	$a = 6.0790\text{Å}$	Másico (Cruceanu y Niculescu, 1965)
0.733	$P6_3mc$	$a = 4.250\text{Å}, c = 6.965\text{Å}$	Película (Weng y Cocivera, 1992)
0.800	$P6_3mc$	$a = 4.302\text{Å}, c = 7.018\text{Å}$	Película (Ben-Dor et al., 1984)
0.810	$P6_3mc$	$a = 4.303\text{Å}, c = 7.019\text{Å}$	Película (Kalb y Leute, 1971)

Mientras el parámetro de celda presenta una variación no lineal para  $x > 0.6$ , figura 3.6, la densidad de masa de  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  varía linealmente respecto a  $x$ , como se muestra en la figura 3.8.

<sup>2</sup>Por ejemplo, Ziborov et al. (1973) reporta estructura cúbica para  $x \leq 0.8$  y Borrisov et al. (1971), para  $x \leq 0.79$ .

Figura 3.6: Variación de la constante de red cúbica de  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  con respecto a la fracción molar de  $CdSe$ ,  $x$ , (Kalb y Leute, 1971; Whitsett et al., 1981). Para  $x > 0.81$ , se grafica  $\sqrt{2}a$ , donde  $a$  es el parámetro de la celda unitaria para la estructura wurtzita.

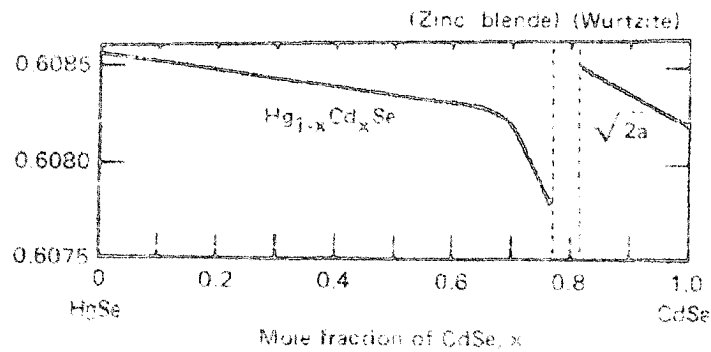
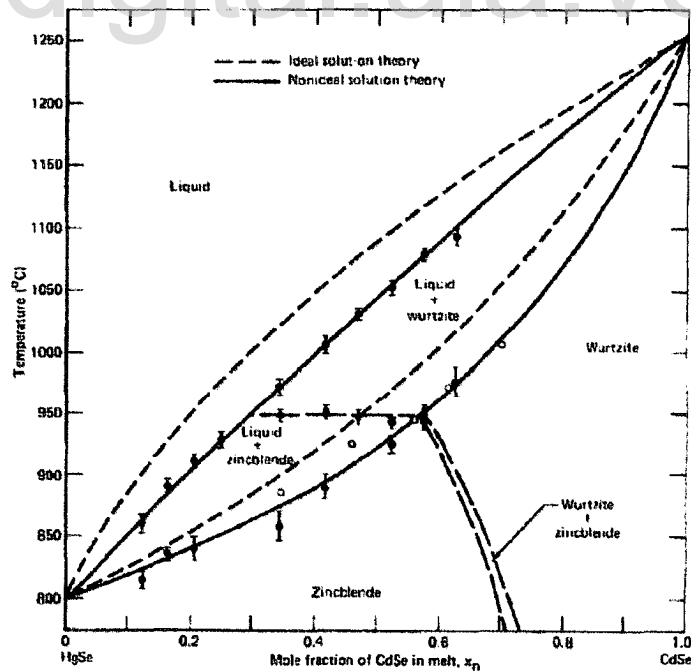


Figura 3.7: Diagrama de fases para  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ . Los datos experimentales corresponden a los puntos ( $\bullet$ ). Las líneas corresponden a los cálculos teóricos, (Nelson et al., 1977).



### 3.3.2. Detalles Experimentales

Una pequeña porción de material, para cada fracción molar de  $Cd$ ,  $x$ , fue tomada de cada muestra, pulverizada con un mortero de ágata y tamizada para obtener granos con diámetros menores de  $38\mu m$ . El polvo obtenido, para cada muestra, fue montado en un soporte especial (*zero-background specimen holder*) (Buhrke et al., 1998). Posteriormente, los difractogramas de rayos X en polvo fueron medidos en el Grupo de Física de Nuevos Materiales de la Universidad Nacional, Bogotá, Colombia, para cada muestra con un difractómetro Panalytical X'pert operando en la geometría Bragg-Brentano. Los rayos X se obtuvieron con un tubo de *X-ray*, la fuente de radiación usada correspondió a la línea  $Cu - K_{\alpha}$  con longitud de onda  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$  operando a  $40kV$  y  $30mA$ . Se utilizó un filtro de níquel y un detector 'Celerator para coleccionar los fotones difractados por la muestra. El rango de medición,  $2\theta$ , fue  $10 - 100^{\circ}$ , con pasos de  $0.01^{\circ}(2\theta)$  y una velocidad de barrido de  $27s/paso$ . Las medidas fueron realizadas en a temperatura ambiente ( $298K$ ), ver figura 3.9.

Figura 3.8: Variación de la densidad de masa de  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  respecto a  $x$ . Figura adaptada por (Whitsett et al., 1981) de Iwanowski, R. J (1975). Acta. Phys. Pol. A 47, 583.

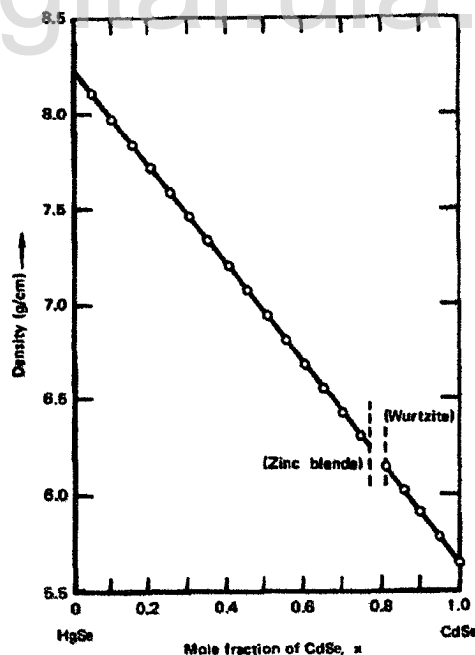
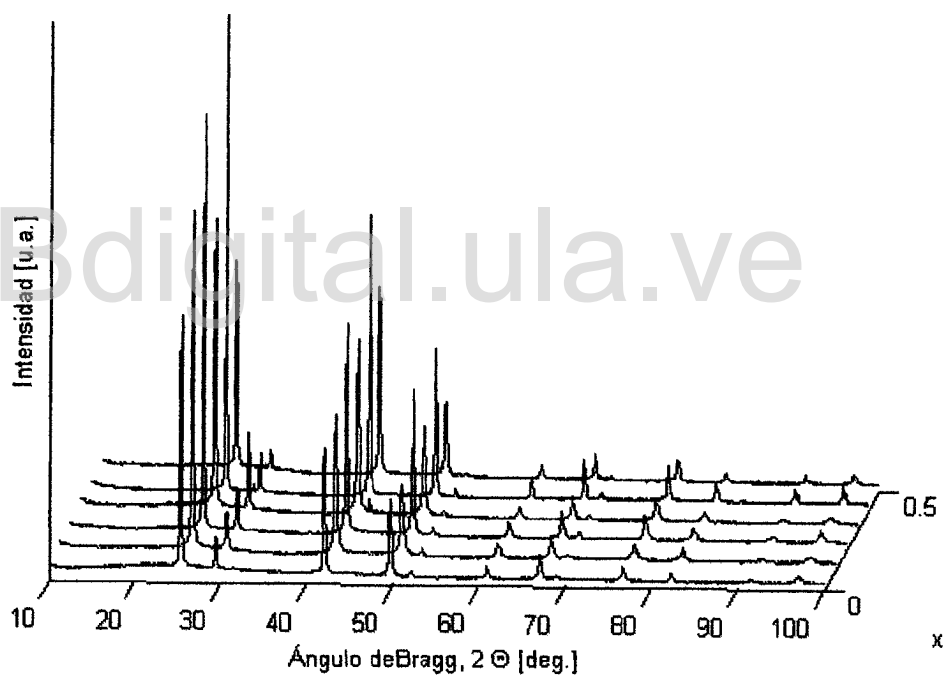


Figura 3.9: Difractogramas de rayos X en polvo de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ .



### 3.3.3. Procesamiento de los Datos

Los datos de difracción de rayos X en polvo (XRPD) fueron procesados como se describe a continuación:

- Primero, se utilizó un programa de análisis de datos en polvo para remover la línea base (Sonneveld y Visser, 1975), suavizar el espectro (Savitzky y Golay, 1964) y eliminar la componente  $K_{\alpha_2}$  (Rachinger, 1948), también se usó el método de segunda derivada para determinar la posición e intensidad de los máximos de cada difracción para cada reflexión.
- Segundo, las reflexiones de los difractogramas de rayos X se indexaron con el programa DICVOL06 (Loüer y Boultif, 2007) utilizando un error absoluto de  $0.03^\circ(2\theta)$  en los cálculos.
- Tercero, los patrones de difracción de rayos X en polvo fueron revisados con el programa NBS\*AIDS83 (Mighell et al., 1981) y se estimaron los valores iniciales de los parámetros de red para el refinamiento por el método de Rietveld.
- Cuarto, un método directo<sup>3</sup> fue utilizado para resolver la estructura cristalina a partir de los datos de difracción de rayos X en polvo, con ayuda del programa EXPO2009 (Altomare et al., 2009). Para realizar este proceso, los difractogramas fueron descompuestos y las intensidades fueron extraídas utilizando el método de LeBail. Las reflexiones de fase fueron obtenidas utilizando métodos directos que usan el factor de estructura,  $|F(hkl)|^2$  (el módulo al cuadrado de la amplitud de estructura).
- Quinto, se calculó la transformada de Fourier del factor de estructura, (Altomare et al., 2009).
- Por último, los patrones de difracción de rayos X fueron refinados utilizando el programa MAUD (de las siglas inglesas de *Materials Analysis Using Diffraction*)<sup>4</sup> el cual está basado en el método de Rietveld, (Rietveld, 1969) y análisis de Fourier utilizando una forma de picos del tipo pseudo-Voigt (Finger et al., 1994; Thompson et al., 1987), empleando un procedimiento iterativo de minimización por mínimos cuadrados de los parámetros residuales  $R_w$ ,  $R_B$  y  $R_{exp}$ , (Young, 1993).

<sup>3</sup>Método directo en este caso quiere decir que se utilizaron los datos experimentales sin preprocesamiento.

<sup>4</sup>Lutterotti L. MAUD, Material Analysis using Diffraction, <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.

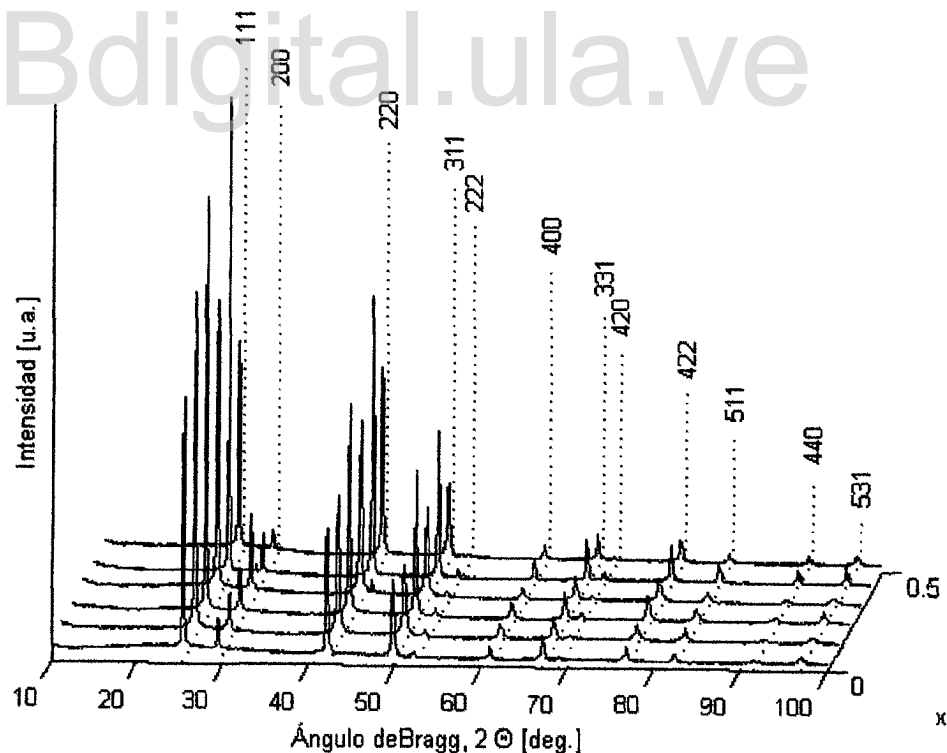
### 3.3.4. Resultados y Discusión

Los patrones de difracción de las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  fueron procesados como se describe en el ítem 3.3.3, figure 3.10. Los datos experimentales para cada fracción molar de  $Cd$ ,  $x$ , se encuentran en el anexo B, tablas B.1 a B.6. En cada caso, todas las reflexiones de Bragg fueron indexadas satisfactoriamente en una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (No 216), el cual fue determinado con ayuda del programa CHEKCELL (Laugier y Bochu, 2002).

Los parámetros de celda calculados por el análisis Rietveld se resumen en la tabla 3.3 y las figuras de los refinamientos para cada fracción molar se presentan en el anexo B, figuras B.1 a B.6.

Se encontró una dependencia lineal de la fracción molar de cadmio,  $x$ , tanto para el parámetro de celda,  $a$ , como para la densidad de masa,  $\rho$ , ver figuras 3.11 y 3.12.

Figura 3.10: Indexación de los difractogramas de rayos X en polvo de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ .



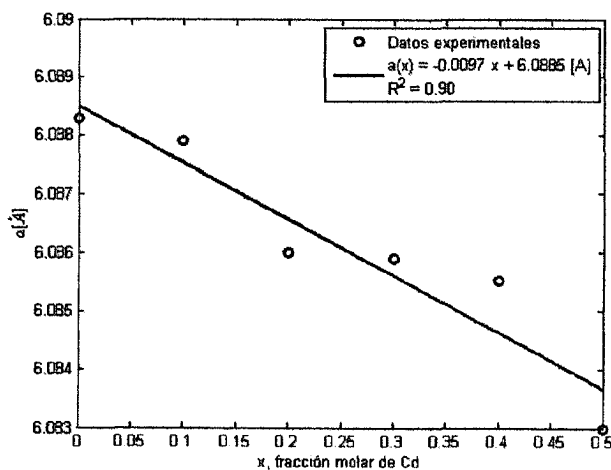
A partir del análisis estructural se encontró que los átomos de Hg y Cd ocupan las posiciones de Wyckoff  $4a$  (0,0,0) y los átomos de Se, las posiciones  $4b$  (1/4, 1/4, 1/4), con números de oxidación de +2 para el Hg, +2 para el Cd y -2 para el Se. El análisis de los patrones de difracción de rayos X sugiere una aleación sustitucional con factores de ocupación consistentes con las fracciones molares usadas en la preparación de las muestras, como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Factores de ocupación,  $F_{oc}$ , factores de temperatura isotrópico,  $B_{iso}[\text{Å}^2]$ , y la longitud de los enlaces,  $l[\text{Å}]$ , para las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ( $x \leq 0.5$ ).

Notas:  $*M$  se define como  $*M = (1-x)Hg + (x)Cd$  y los ángulos de enlace entre  $Se-*M-Se$ , obtenidos para todos los valores de  $x$ , fueron  $109.47(2)^\circ$ .

$x$	$F_{oc}$			$B_{iso}[\text{Å}^2]$		$l[\text{Å}]$
	Hg	Cd	Se	*M	Se	*M - Se
0.0	1.0	—	1.0	1.54(8)	0.78(7)	2.6363(5)
0.1	0.91(1)	0.09(1)	1.0	1.53(8)	0.78(8)	2.6361(6)
0.2	0.78(2)	0.22(2)	1.0	1.54(7)	0.79(6)	2.6353(6)
0.3	0.73(3)	0.27(3)	1.0	1.53(8)	0.80(7)	2.6352(6)
0.4	0.62(2)	0.38(2)	1.0	1.55(7)	0.79(8)	2.6351(6)
0.5	0.49(1)	0.51(1)	1.0	1.53(8)	0.77(7)	2.6340(6)

Figura 3.11: Variación del parámetro de celda,  $a[\text{Å}]$ , con la composición,  $x$ , (Regla de Vegard) obtenido a partir del análisis de XRPD.



### 3.4. Estudio Ab-Initio de Transiciones Estructurales en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Bajo Presión

La caracterización de un material comprende no sólo el estudio de sus propiedades a presión y temperatura ambiente, sino también el estudio de algunas propiedades a altas presiones y diferentes temperaturas. En esta sección se presenta un estudio ab-initio de la estructura cristalina de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  a diferentes presiones, realizado en el marco de la teoría del funcional de densidad (DFT<sup>5</sup>, *Density Functional Theory*) bajo la aproximación de la densidad local (LDA, *Local Density Approximation*).

#### 3.4.1. Antecedentes

En los semiconductores IV, III-V y II-VI a medida que aumenta la presión ocurren transiciones de fase a estructuras cristalinas de mayor simetría con un incremento en el número de coordinación: coordinación cuatro (estructuras diamante, wurtzita o zincblenda) → coordinación seis (estructura NaCl y  $\beta - Sn$ ) → coordinación ocho (hexagonal simple) → coordinación ocho con seis segundos vecinos más cercanos (estructura cúbica centrada en el cuerpo, bcc, o CsCl) o coordinación doce (estructura cúbica centrada en las caras, fcc, o estructura hexagonal compacta), (Nelmes y McMahon, 1998). Las propiedades físicas

<sup>5</sup>En el apéndice C se presenta una breve introducción a la teoría del funcional de densidad (DFT).

Figura 3.12: Variación de la densidad de masa,  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>], con la composición,  $x$ , obtenida a partir del análisis de XRPD.

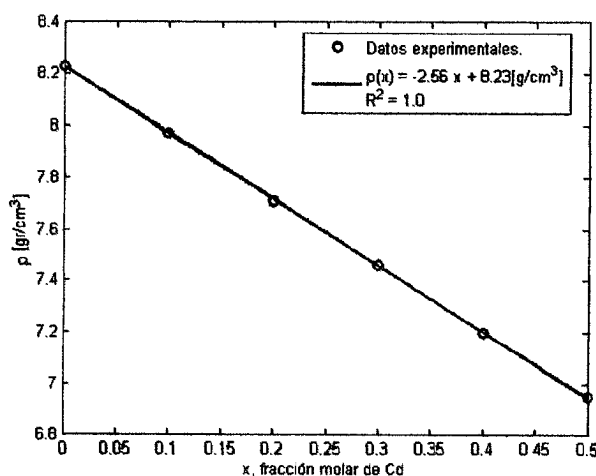


Tabla 3.3: Detalles del refinamiento por el método Rietvel,  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ( $x \leq 0.5$ ).

$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Fórmula molecular	$HgSe$	$Hg_{0.9}Cd_{0.1}Se$	$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Se$	$Hg_{0.7}Cd_{0.3}Se$	$Hg_{0.6}Cd_{0.4}Se$	$Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$
Peso molecular [ $\frac{g}{mol}$ ]	279.60	270.73	261.91	253.10	244.28	235.46
$a$ [Å]	6.0883(2)	6.0879(2)	6.0860(3)	6.0859(2)	6.0855(2)	6.0830(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	225.68(3)	225.63(3)	225.42(4)	225.41(3)	225.37(3)	225.09(4)
$Z$				4		
Grupo espacial			$F\bar{4}3m$	(No 216)		
$\delta_{calc}$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	8.23	7.97	7.71	7.46	7.20	6.95
$R_w$	4.79	3.74	4.88	5.87	3.74	5.22
$R_B$	4.74	2.51	4.80	4.70	2.51	4.62
$R_{exp}$	3.25	3.07	2.98	2.99	3.07	3.12
$\chi^2$	1.47	1.22	1.63	1.96	1.22	1.68

Biblioteca.ve

y químicas de los semiconductores cambian con la presión debido a la modificación de su estructura cristalina. Estos cambios en la estructura cristalina están relacionados con alteraciones en los enlaces entre los diferentes átomos y en las funciones de ondas de los electrones dentro del cristal. Un cambio importante es la transformación en metal, que para *HgSe* ocurre alrededor de 28 GPa y está asociada con el grupo espacial *Cmcm*, (Nelmes et al., 1997; Ohtani et al., 1982). Por otra lado, basados en una extrapolación de medidas de brecha de energía, utilizando absorción óptica, (Cervantes et al., 1996) predijeron que el *CdSe* se transforma en metal cerca de los 180 GPa. Un estudio reciente de la resistividad eléctrica de *CdSe* bajo presión, a diferentes temperatura, sugiere que la metalización puede ocurrir en el rango 70-100 GPa (He et al., 2008). La estructura cristalina para el *CdSe* metal podría ser *CsCl*, estructura predicha para presiones mayores a 94 GPa por (Zakharov et al., 1995) por medio de cálculos basados en pseudopotenciales.

A temperatura ambiente y presión atmosférica, las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  tienen una estructura cristalina zincblenda o wurtzita, dependiendo de la fracción molar de cadmio,  $x$ , ver sección 3.3. Para  $x = 1$ , bajo condiciones ambientales normales, el seleniuro de cadmio, *CdSe*, puede estar en una estructura cristalina tipo wurtzita ( $a = 4.2999\text{\AA}$  y  $c = 7.0109\text{\AA}$ ) o una zincblenda metaestable<sup>6</sup> ( $a = 6.052\text{\AA}$ ), mientras que para  $x = 0$ , el seleniuro de mercurio, *HgSe*, bajo las mismas condiciones, presenta una estructura cristalina zincblenda ( $a = 6.084\text{\AA}$ ), (Nelmes y McMahon, 1998). Cuando estos binarios son sometidos a presión, las estructuras cristalinas más importantes que pueden tomar son: zincblenda, wurtzita, NaCl y cinabrio, (Nelmes y McMahon, 1998).

En el *CdSe*, la transición entre wurtzita y NaCl tiene lugar a través de una fase intermedia con estructura cristalina  $h - MgO$ , que tiene la forma como un nido de abejas apilado (*honeycomb-stacket*, *HS*). Esta fase intermedia fue propuesta por (Shimojo et al., 2004) y ha sido confirmada por estudios de dinámica molecular metaestable, (Bealing et al., 2009). Por otra parte, la transición zincblenda a NaCl toma lugar a través de una transición de estado de simetría *Pmm2*, propuesta por primera vez por medio de un estudio de dinámica molecular, (Catti, 2001, 2002). El estado intermedio con simetría *P2mm2* es universal para todos los compuestos semiconductores con transición zincblenda a NaCl, (Miao y Lambrecht, 2005). En *HgSe* bajo presión ha sido identificada una fase intermedia en la transición entre zincblenda y cinabrio con grupo espacial *C222<sub>1</sub>*, (McMahon et al., 1996), la cual ocurre debido a la lentitud en la transformación de zincblenda a cinabrio, por lo cual esta fase es llamada “oculta”.

Estudios de la resistividad eléctrica para  $x \leq 0.115$  a altas presiones sugieren una

<sup>6</sup>El *CdSe* en estructura zincblenda se puede obtener por crecimiento apitaxial de haz molecular (MBE), (Samarth et al., 1989).

transición de zincblenda a cinabrio a 1.2 GPa, (Shchennikov et al., 1980). Para presiones entre 2-3 GPa, con  $x > 0.115$ , se ha encontrado otra transición de fase que dependiendo de  $x$  corresponde a una transición de zincblenda a cinabrio o wurtzita a NaCl y entre 10-15 GPa ocurre otro cambio de fase a una estructura cristalina NaCl, (Tsidi'l'kovskii et al., 1985). Estudios de propiedades eléctricas sugieren que la transformación de semiconductor a metal para  $x \leq 0.5$  tiene lugar entre 21-25 GPa, (Tsidi'l'kovskii et al., 1985), que corresponde con una estructura cristalina NaCl desordenada la cual podría ser la estructura cristobalita <sup>7</sup>. (Tsidi'l'kovskii et al., 1985) sugiere que la transición a metal asociada a la estructura NaCl por (Huang y Ruoff, 1983, 1985) no es consistente los resultados experimentales de (Ohtani et al., 1982) quienes encontraron que la fase metálica para *HgSe* ocurre más allá de 15.5 GPa. Es posible que la fase metálica se forme en la transición de NaCl a *Cmcm* que ocurre a 28 GPa en *HgSe*, (Nelmes et al., 1997).

En las tablas 3.4 y 3.5 se presentan algunos resultados teóricos y experimentales de transiciones de fase en *CdSe* y *HgSe*, respectivamente. Más detalles de las transiciones de fase de semiconductores IV, II-VI y III-V son presentados en los tomos 54 y 55 de la serie *Semiconductors and Semimetals*, (Paul et al., 1998; Suski et al., 1998).

### 3.4.2. Detalles Teóricos

En esta sección se presentan los resultados del estudio ab-initio de la estabilidad estructural de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sometidas a altas presiones. En este estudio sólo se consideraron las estructuras cristalina: zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs). La estructura zincblenda<sup>8</sup> (Zb) está asociada al grupo espacial  $F\bar{4}3m$  y tiene dos átomos por celda unidad, los cuales ocupan las posiciones de Wyckoff<sup>9</sup>:  $4a$  (0, 0, 0) para los átomos *M* y  $4c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) para *Se*. La estructura NaCl<sup>10</sup> (Rs) está asociada con el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y también tiene dos átomos por celda unidad cuyas posiciones de Wyckoff son:  $4a$  (0, 0, 0) para los átomos *M* y  $4b$  ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) para *Se*. La estructura wurtzita<sup>11</sup> (Wz) está asociada al grupo espacial  $P6_3mc$  y es una estructura formada por dos celdas hexagonales compactas separadas una distancia  $u$  entre sí ( $u$  es el parámetro interno de la estructura Wz); esta estructura y tiene cuatro átomos por celda unidad, los cuales ocupan

<sup>7</sup>Correspondencia privada con Dr. Prof. Vladimir V. Shchennikov.

<sup>8</sup>Ver <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b3.html>

<sup>9</sup>Las posiciones de Wyckoff corresponden a los sitios de simetría que ocupan los átomos en la estructura cristalina. Los valores dados entre paréntesis corresponden a la posición, normalizada por los parámetros de celda, del átomo en la celda del espacio directo.  $M = xCd + (1 - x)Hg$  es la fracción (sustitución) de los átomos de *Cd* y *Hg*.

<sup>10</sup>Ver <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b1.html>

<sup>11</sup>Ver <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b4.html>

Tabla 3.4: Transiciones de fase para *CdSe*. Nomenclatura: wurtzita (*Wz*), *NaCl* (*Rs*) y zincblenda (*Zb*).

Transición	Presión de Transición [ <i>GPa</i> ]		Método	Referencia
	<i>Zb</i> → <i>Rs</i>	<i>Wz</i> → <i>Rs</i>		
<i>Zb</i> → <i>Rs</i>	1.9 <sup>a</sup>		Simulación de dinámica molecular metaestable	(Bealing et al., 2009)
<i>Wz</i> → <i>Rs</i>	2.47		Resistividad eléctrica de monocristal	(Onodera, 1969)
	2.9		Resistividad eléctrica de muestra en polvo	(Onodera, 1969)
	2.7		Absorción óptica	(Edwards y Drickamer, 1961)
<i>Rs</i> → <i>Cmcm</i>	2.4		Simulación de dinámica molecular metaestable	(Bealing et al., 2009)
	29		Cálculos ab-initio basados en pseudopotenciales	(Côté et al., 1997)
	27.0(5)		<i>ADX</i> <sup>b</sup>	(Nelmes y McMahon, 1998)
<i>Rs</i> → <i>CsCl</i>	94		Cálculos basados en pseudopotenciales	(Zakharov et al., 1995)

<sup>a</sup>Nota: (Bealing et al., 2009) sugieren que sus resultados teóricos son consistentes con los datos experimentales de (Mariano y Warekoi, 1963), sin embargo, los datos experimentales para *CdSe* corresponden a las estructuras para sólo dos presiones: atmosférica (*Wz* o *Zb*) y 3.2*GPa* (*Rs*), (Mariano y Warekoi, 1963), por tanto, no es posible comparar el estudio teórico de Bealing et. al. con los resultados experimentales de Mariano y Warekoi.

<sup>b</sup>Rayos X de ángulos dispersivo (*angle-dispersive x-ray*).

Tabla 3.5: Transiciones de fase para *HgSe*. Nomenclatura: zincblenda (*Zb*), cinabrio (*Cb*), NaCl (*Rs*) y wurtzita (*Wz*).

Transición	Presión de Transición [GPa]		Método	Referencia
<i>Zb</i> → <i>C2221</i>	~ 1.00 <sup>a</sup>		Difracción de rayos X	(McMahon et al., 1996)
	0.74 <sup>a</sup>		Resistividad eléctrica	(Kafalas et al., 1962)
	0.95 <sup>a</sup>		Medidas de velocidad de onda ultrasónica	(Ford et al., 1982)
<i>Zb</i> → <i>Cb</i>	2.25		<i>ADX</i> <sup>b</sup>	(McMahon et al., 1996)
<i>Cb</i> → <i>Rs</i>	15.56		Resistividad eléctrica	(Ohtani et al., 1982)
	14.6(6)		<i>ADX</i> <sup>b</sup>	(Nelmes y McMahon, 1998)
<i>Rs</i> → <i>C'mcm</i>	28		<i>ADX</i> <sup>b</sup>	(Nelmes et al., 1997)

<sup>a</sup>En los primeros estudios realizados fue sugerida que estas presiones correspondían a una transición *Zb* → *Cb*, (Ford et al., 1982; Kafalas et al., 1962), pero (McMahon et al., 1996) demostraron con un estudio cristalográfico, por difracción de rayos X, que a dichas presiones se forma una fase "oculta" con grupo espacial *C2221*, la cual se observa en *HgSe* y *HgTe* porque la transición *Zb* → *Cb* es lenta. La transición es llamada "oculta" porque sólo se observa por la lentitud de la transición de zincblenda a cinabrio. Por consiguiente, y considerando los resultados de (McMahon et al., 1996), la transición *Zb* → *Cb* ocurre a 2.25GPa.

<sup>b</sup>Rayos X de ángulos dispersivo (*angle-dispersive x-ray*).

las posiciones de Wyckoff:  $2b \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$ ,  $2b \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ , para  $M$  y  $2b \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u\right)$ ,  $2b \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u\right)$ , para  $Se$ . La estructura cinabrio<sup>12</sup> (Cb) está asociada al grupo espacial  $P3_221$  y tiene dos parámetros internos:  $u$  y  $v$ ; esta estructura tiene seis átomos por celda unidad los cuales ocupan las posiciones de Wyckoff:  $3a \left(u, 0, \frac{2}{3}\right)$ ,  $3a \left(0, u, \frac{1}{3}\right)$ ,  $3a \left(-u, -u, 0\right)$ , para  $M$  y  $3b \left(v, 0, \frac{1}{6}\right)$ ,  $3b \left(0, v, \frac{5}{6}\right)$ ,  $3b \left(-v, -v, \frac{1}{2}\right)$ , para  $Se$ .

Este estudio fue realizado en el marco de la teoría del funcional de densidad (DFT), (Hohenberg y Kohn, 1964), implementada con la ayuda del código ABINIT, (Gonze et al., 2002), utilizando la aproximación de la densidad local (LDA), (Ceperley y Alder, 1980; Kohn y Sham, 1965), ver apéndice C. En la implementación de DFT en ABINIT se utilizan ondas planas y una aproximación de pseudopotenciales<sup>13</sup> que conservan la norma (*norm-conserving pseudopotential*) para el potencial de los iones, así como una parametrización de Teter-Padé para calcular la contribución de intercambio y correlación, (Goedecker et al., 1996). Para todos los cálculos se utilizaron los pseudopotenciales de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH), (Hartwigsen et al., 1998) y la aproximación de cristal virtual para obtener un pseudopotencial mezclado (alquímico) con una proporción de  $x$  de cadmio y  $(1 - x)$  de mercurio.

El número de ondas planas empleado en la descripción de cada sistema cuántico que permitiera garantizar una relajación para los parámetros de celda cuando el cristal es sometido a altas presiones, se limitó con una energía de corte de 60 Ha (1632.7 eV) para la energía cinética y una dispersión de 0.5 Ha (13.6 eV) en concordancia con el método descrito por (Bernasconi et al., 1995). Adicionalmente, debido al comportamiento semimetálico de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para valores pequeños de  $x$ , se consideró un ensanchamiento de  $10^{-3}$  Ha en los números de ocupación con el fin de garantizar la convergencia de los cálculos.

Para describir todas las cantidades electrónicas dentro de la zona de Brillouin se utilizó una red de Monkhorst-Pack<sup>14</sup> de  $8 \times 8 \times 8$  para las estructuras Zb y Rs,  $8 \times 8 \times 4$ , para Wz y  $6 \times 6 \times 3$  para Cb.

La energía y el volumen de la celda unidad para cada una de las cuatro estructuras en estudio fueron calculadas para nueve presiones hidrostáticas entre -6GPa y 6GPa. Once fracciones molares de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , comenzando desde  $x = 0.0$  con incrementos de 0.1, fueron utilizadas en este estudio.

Para finalizar, se utilizó la ecuación de estado de Murnaghan, (Murnaghan, 1937), para

<sup>12</sup>Ver <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b9.html>

<sup>13</sup>Ver definición de pseudopotenciales en el la sección C.3.

<sup>14</sup>Una red de Monkhorst-Pack corresponde a un conjunto de puntos uniformemente distribuidos en la red recíproca que minimizan el tiempo de cómputo para calcular integrales en la zona de Brillouin. Estos puntos en la red recíproca aprovechan la simetría de la red, (Monkhorst y Pack, 1976).

interpretar los resultados obtenidos y calcular la entalpía por átomo para cada estructura cristalina. La ecuación de estado de Murnaghan describe la relación entre la energía, el volumen y la presión para un sólido a una temperatura constante:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.16)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{\left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.17)$$

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.18)$$

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (3.19)$$

Dónde  $B$  es el módulo de compresibilidad volumétrica,  $B_0 = B(P = 0)$ ,  $B'_0$ , el módulo de compresibilidad derivativo de presión,  $V_0 = V(P = 0)$  y  $T$ , la temperatura del sistema.

La entalpía,  $H$ , está determinada por la energía,  $E$ , la presión,  $P$  y el volumen,  $V$ , del sistema:

$$H = E - PV \quad (3.20)$$

### 3.4.3. Resultados y Discusión

En las figuras 3.13 a 3.16 se presentan la energía por átomo como función del volumen de la celda unidad para las diferentes estructuras y cuatro fracciones molares. Las líneas sólidas corresponden a la ecuación de estado de Murnaghan.

La menor energía se puede asociar con una mayor estabilidad estructural. Cuando el volumen es grande la estructura con menor energía es Zb, a medida que disminuye el volumen (aumenta la presión) la estructura Wz tiene una menor energía que la Zb. Cuando el volumen es menor de  $\sim 24[\text{\AA}^3/\text{atomo}]$  domina la estructura Cb y para el menor volumen (la mayor presión) la estructura más estable es la Rs. La estructura Wz se esperaría que fuese más estable para valores de  $x > 0.86$ , sin embargo, la energía menor para Zb que para Wz, a las presiones más bajas (mayor volumen), se mantiene para todas las fracciones molares estudiadas, incluyendo *CdSe* ( $x = 1.0$ ). Se debe resaltar que la diferencia observada entre la energía para Zb y Wz es menor de  $14[\text{meV}]$  ( $\sim 1\text{mRy/atomo}$ ) que es el orden del error típico para los cálculos LDA, (Benkhetou et al., 2004). En consecuencia, las

Figura 3.13: Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.0$ , sometido a altas presión.

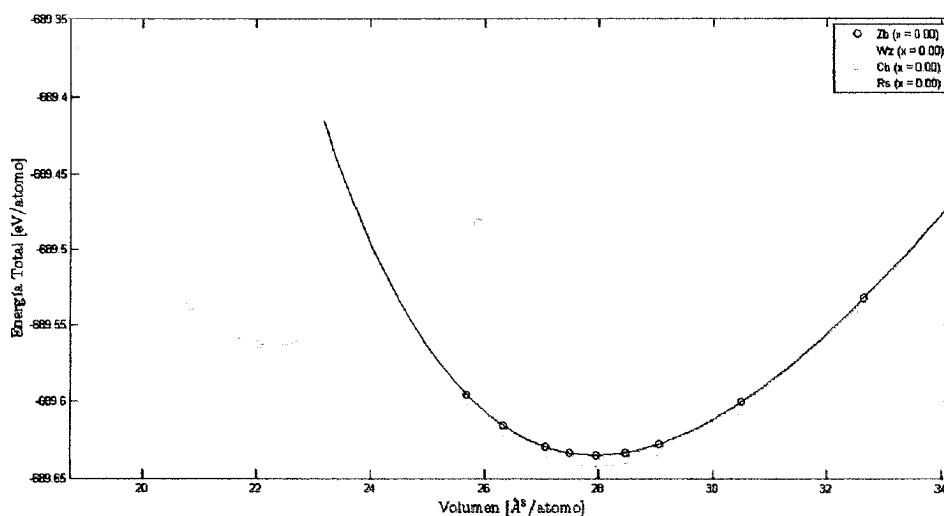


Figura 3.14: Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.5$ , sometido a altas presión.

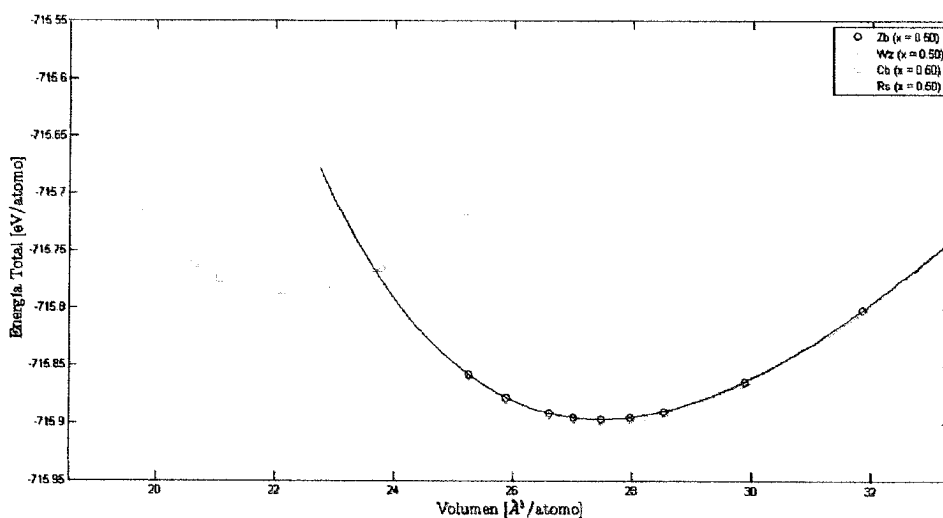


Figura 3.15: Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.6$ , sometido a altas presión.

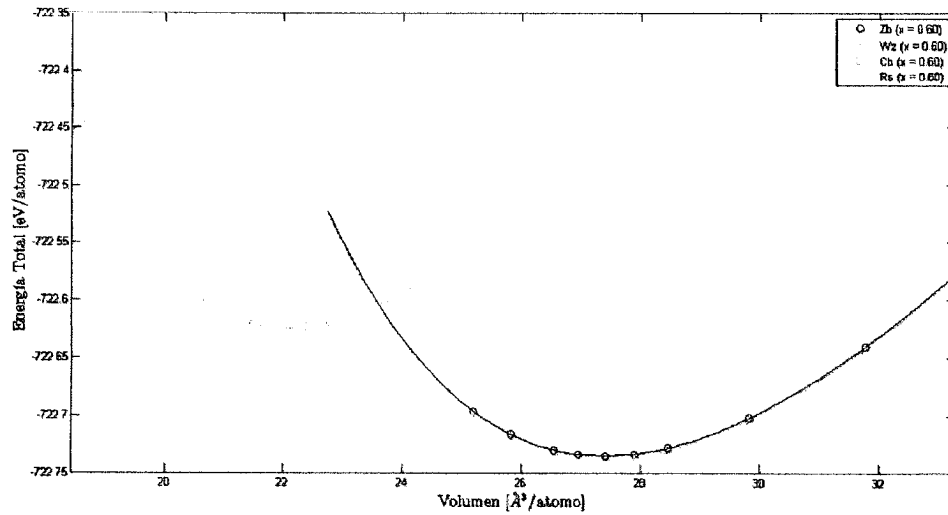
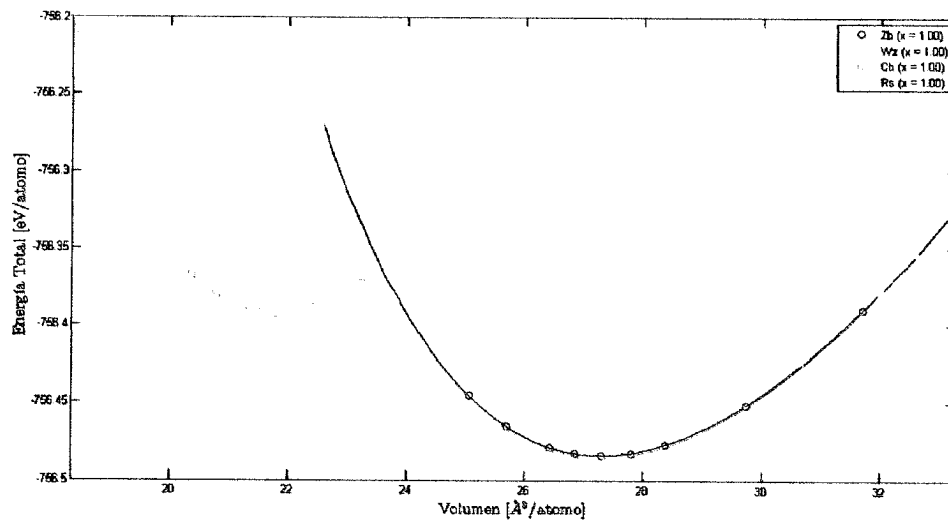


Figura 3.16: Curvas de energía total versus volumen para las estructuras zincblenda (Zb), wurtzita (Wz), cinabrio (Cb) y NaCl (Rs) de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 1.0$ , sometido a altas presión.



curvas de energía por átomo versus el volumen sugieren la siguiente secuencia de estructuras cristalinas estables a medida que aumenta la presión: Zb (Wz)  $\rightarrow$  Cb  $\rightarrow$  Rs, para  $x \leq 0.5$ , de manera similar a lo reportado para *HgSe*, ver tabla 3.5. Para  $x \geq 0.6$  la secuencia sugerida es Zb (Wz)  $\rightarrow$  Rs.

Las presiones de transición asociadas a los cambios de fase entre las diferentes estructuras se obtienen del análisis de la variación de la entalpía con la presión. En las figuras 3.17 a 3.20 se muestra la entalpía versus la presión para diferentes fracciones molares de cadmio, calculadas con la ecuación de estado de Murnaghan, (Murnaghan, 1937). Dado que la diferencia entre  $H_{Cb} - H_{Zb}$  y  $H_{Rs} - H_{Zb}$  es menor de  $14\{meV\}$  ( $\sim 1mRy/atomo$ ), los valores calculados están dentro del límite del error de cálculo de energía para LDA, por lo cual no es posible discernir el cambio de fase entre Cb y Rs. Por ejemplo, para *HgSe* ( $x = 0.0$ ) se podría suponer que entre 1.86 GPa y 2.09 GPa ocurre un cambio de fase a una coexistencia entre las estructuras Cb y Rs pero no se puede concluir que ocurre una o la otra transición con sólo los valores teóricos, a pesar que la presión de transición de Zb a Cb obtenida para *HgSe* (2.09 GPa) concuerda con la presión reportada para experimentos ADX (2.25 GPa), (McMahon et al., 1996). Para poder dilucidar el cambio de fase Cb a Rs sería necesario repetir los cálculos para las estructuras Cb y Rs con parámetros de convergencia más estrictos, lo cual supondría un considerable aumento en el tiempo de cálculo<sup>15</sup>.

Tomando en cuenta que los experimentos sugieren la transición Zb  $\rightarrow$  Cb a 2.25 GPa para *HgSe*, (McMahon et al., 1996), es conveniente hacer algunos comentarios sobre la variación de la presión de transición (Zb  $\rightarrow$  Cb) con la fracción molar de cadmio, figura 3.21. La presión de transición,  $P_c$ , no muestra un comportamiento creciente monótono a medida que aumenta la fracción molar de cadmio,  $x$ , por el contrario, tiene un máximo alrededor de  $x = 0.6$  y luego disminuye. Una mayor presión de transición para un mismo cambio de fase puede ser asociada con una mayor estabilidad en la estructura inicial, la cual no cambia sino hasta después de someter el cristal a una alta presión. Es de resaltar que la mayor presión de transición se presenta alrededor de  $x = 0.6$ , fracción molar para la cual los experimentos a temperatura ambiente y presión atmosférica sugieren una estructura Zb, (Kalb y Leute, 1971; Whitsett et al., 1981).

<sup>15</sup>El tiempo de cálculo para obtener las energías y volúmenes para una fracción molar (de las once estudiadas),  $x$ , con estructura cristalina Cb, dura alrededor de 1774 horas ( $\sim 74$  días). Si se utilizan ocho procesadores el tiempo se reduce a 222 horas ( $\sim 9$  días), para una fracción molar.

Figura 3.17: Curvas de entalpía por átomo versus la presión para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.0$ .

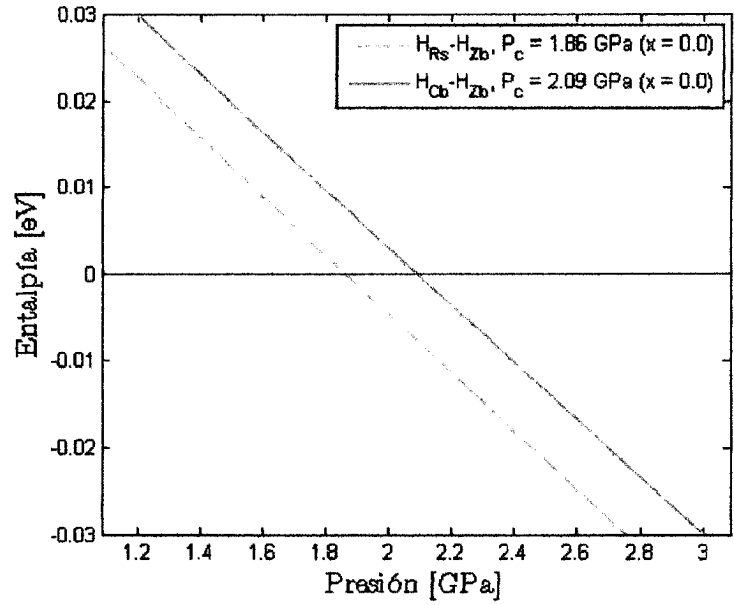


Figura 3.18: Curvas de entalpía por átomo versus la presión para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.5$ .

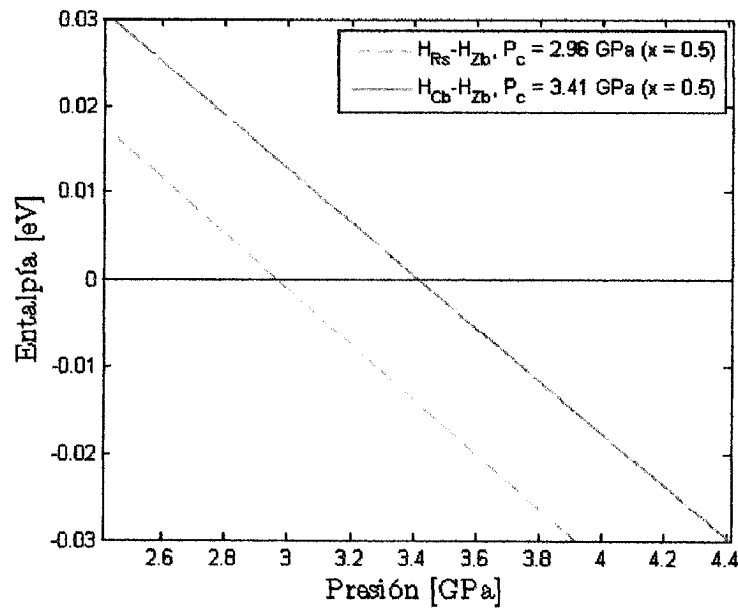


Figura 3.19: Curvas de entalpía por átomo versus la presión para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.6$ .

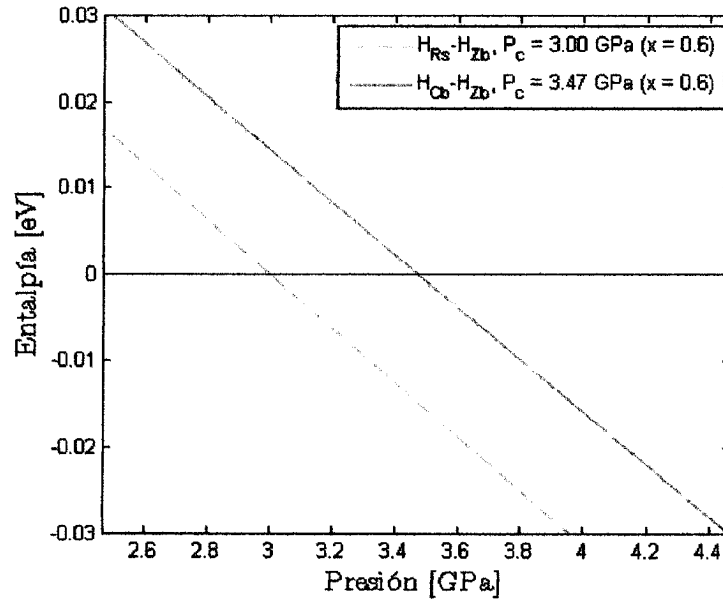


Figura 3.20: Curvas de entalpía por átomo versus la presión para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 1.0$ .

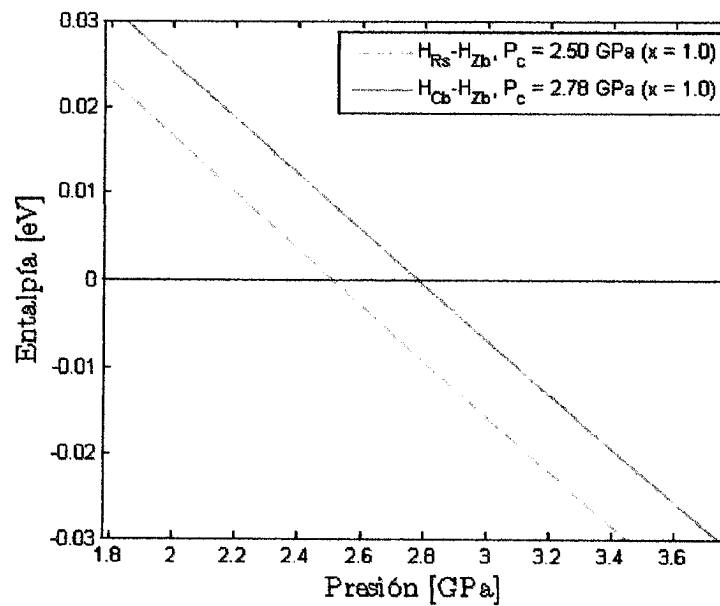
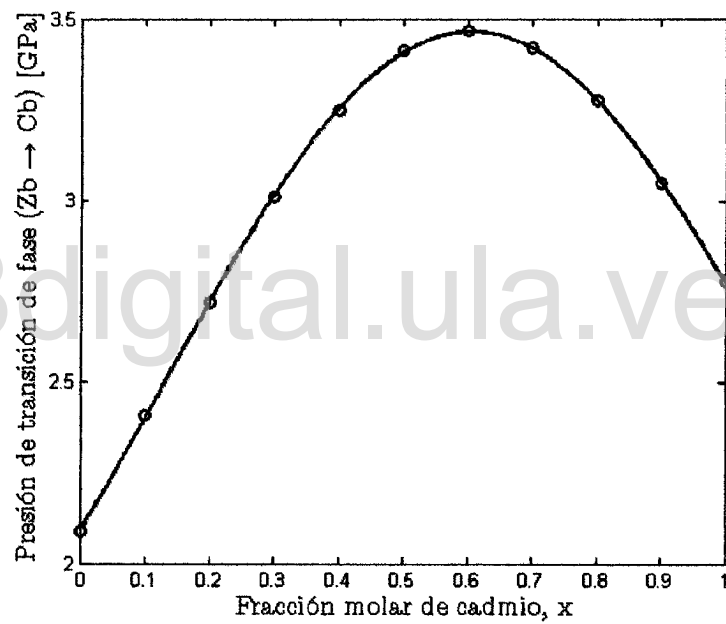


Figura 3.21: Presión de transición (Zb → Cb) versus la fracción molar de cadmio en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sometido a altas presiones.



---

## Capítulo 4

# Estructura de Bandas Electrónicas

La estructura de bandas electrónicas para un semiconductor es una gráfica de la energía de los electrones dentro del semiconductor como función del número de onda, (Yu y Cardona, 2005). La energía de los electrones dentro del semiconductor corresponde a los diferentes valores propios para el operador de Hamilton que describe a los electrones dentro del semiconductor.

El procedimiento para estudiar la estructura de bandas de un semiconductor consiste en plantear el Hamiltoniano para el sistema de muchas partículas, utilizar propiedades de simetría de la estructura cristalina del semiconductor y algunas aproximaciones para simplificar el Hamiltoniano, y por último, valerse de un método para calcular los valores propios del Hamiltoniano simplificado. A continuación se presenta una descripción resumida del procedimiento para calcular la estructura de bandas electrónicas de un semiconductor utilizando el método k-p así como una breve descripción de las singularidades de Van Hove y la espectroscopia de Electro-Modulación. Por último, se presenta un estudio teórico (ab-initio) y experimental de la estructura de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

### 4.1. Generalidades

El Hamiltoniano para un cristal perfecto está dado por:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_{\substack{j \\ j' > j}}' \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{\substack{i \\ i' > i}}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \quad (4.1)$$

Donde:

$p_i$  es el operador momentum para el electrón  $i$

$P_j$  es el operador momentum para el núcleo  $j$

$m_i$  es la masa del electrón

$M_j$  es la masa del núcleo  $j$

$Z_j$  es el número atómico del núcleo  $j$

La solución del anterior Hamiltoniano es prácticamente imposible si no se realizan algunas simplificaciones. Esto se debe al gran número de términos del mismo aún para los casos más sencillos. Por ejemplo, en un semiconductor la densidad de portadores es superior a  $10^{23} \frac{\text{electrones}}{\text{cm}^3}$  y los núcleos asociados a esos portadores también corresponden a una cantidad muy grande. La solución del Hamiltoniano sería equivalente a diagonalizar una matriz de más de  $10^{23}$  filas y columnas, lo cual es un trabajo muy laborioso, en el caso de ser posible. Por esta razón, es necesario recurrir a algunas aproximaciones y utilizar las propiedades de simetría del cristal y de esta manera simplificar el Hamiltoniano.

#### 4.1.1. Electrones de Valencia y Electrones del Núcleo

La primera aproximación consiste en dividir los electrones en dos grupos: electrones de valencia y electrones del núcleo. Los electrones del núcleo corresponden a aquellos electrones en los orbitales completamente llenos. Por ejemplo, los orbitales  $1s^2, 2s^2, 2p^6$  para el silicio están completamente llenos. Estos electrones están localizados muy cerca del núcleo, por lo tanto, se pueden agrupar junto con este y así formar el llamado ion (es decir, el núcleo con los electrones de los orbitales completamente llenos). Los electrones de valencia corresponden a los electrones más alejados del núcleo y forman orbitales parcialmente llenos.

#### 4.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Antes de describir la aproximación de Born-Oppenheimer es conveniente estudiar un modelo de ondas estacionarias. Consideremos dos ondas estacionarias armónicas, una con frecuencia  $f_1$  y la otra con frecuencia  $f_2$ . Supongamos que  $f_2 = \alpha f_1$  donde  $\alpha \gg 1$ , por ejemplo,  $\alpha = 100$ . Supongamos que nos “montamos” en una cresta de la onda con frecuencia  $f_1$  y queremos observar la trayectoria descrita por la onda con frecuencia  $f_2$ . El observador “montado” en la cresta de la onda con frecuencia  $f_1$  observaría una trayectoria similar a la mostrada en la figura 4.1. Es necesario aclarar que en la figura 4.1 se muestran las dos trayectorias espacio-temporales para poder luego utilizar este modelo en la descripción de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Figura 4.1: Ondas estacionarias, primera figura

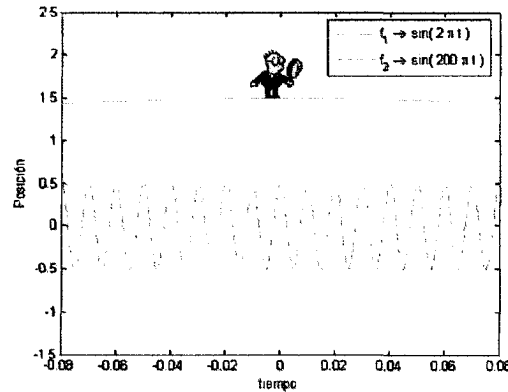
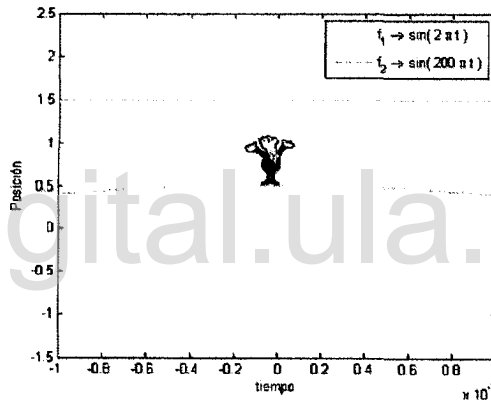


Figura 4.2: Ondas estacionarias, segunda figura



Por otro lado, si el observador se “monta” en la onda con frecuencia  $f_2$  observaría una trayectoria espacio-temporal similar a la presentada en la Figura 4.2.

Es de resaltar que para el primer caso, el observador notará que la onda con frecuencia  $f_2$  se mueve rápidamente. Por lo tanto, dicho observador puede predecir que en promedio la otra onda está alrededor de cero. Para el segundo caso, el observador percibe que la otra onda está prácticamente en reposo y puede decir que se encuentra en la posición 1.5.

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en el hecho que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, por lo tanto, su movimiento será más lento. La frecuencia a la cual oscilan los núcleos alrededor de su posición de equilibrio en un cristal es del orden de  $10^{13} Hz$ , mientras la frecuencia de movimiento de los electrones en un semiconductor con brecha de energía del orden de  $1eV$  es del orden de  $10^{15} Hz$ , (Yu y Cardona, 2005, pág. 19).

Ahora se pueden utilizar las figuras anteriores para comprender mejor la aproximación de Born-Oppenheimer. La perspectiva del movimiento de un electrón para un núcleo puede ser modelada cualitativamente por la figura 4.1 mientras que la perspectiva de movimiento de un núcleo, para un electrón, se podría modelar cualitativamente por la Figura 4.2.

En consecuencia, se puede considerar que los electrones se mueven en un campo formado por los núcleos fijos. Desde la perspectiva de los núcleos, los electrones se mueven alrededor de una posición de equilibrio, por lo tanto, se pueden modelar con un Hamiltoniano promedio.

De acuerdo a lo anterior, y teniendo en cuenta la primera aproximación, el Hamiltoniano del cristal se puede dividir en tres Hamiltonianos:

$$H = H_{iones}(\vec{R}_j) + H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0}) + H_{e-ion}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_{j0}) \quad (4.2)$$

Donde:

$H_{iones}(\vec{R}_j)$  es el Hamiltoniano para los iones formados por los núcleos y los electrones del núcleo. Este Hamiltoniano describe el movimiento de los iones bajo la influencia de un potencial iónico más el potencial electrónico adiabático promedio.

$H_{e-ion}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_{j0})$  es el Hamiltoniano que describe la interacción electrón-fonón. Este Hamiltoniano describe los cambios en la energía electrónica debido al movimiento de los iones de su posición de equilibrio.

$H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0})$  es el Hamiltoniano electrónico. Este Hamiltoniano describe el movimiento de los electrones dentro del cristal.

Para el cálculo de la estructura de bandas es necesario resolver el Hamiltoniano electrónico, el cual está dado por la ecuación (4.3).

$$H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i' > i}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (4.3)$$

### 4.1.3. Aproximación de Campo Promedio

Con la aproximación de Born-Oppenheimer se simplifico el Hamiltoniano del cristal y se pudo separar en tres partes, de las cuales una de ellas permite calcular la estructura de bandas electrónicas del cristal. Sin embargo, la solución  $H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0})$  para un semiconductor, con densidad de carga electrónica mayor a  $10^{23} \frac{\text{electrones}}{\text{cm}^3}$ , sigue siendo un trabajo formidable, por no decir que prácticamente imposible.

El Hamiltoniano electrónico se puede simplificar considerablemente suponiendo que cada electrón se mueve en un campo promedio formado por los otros electrones y el núcleo.

Esto quiere decir que en vez de solucionar la ecuación para todos los electrones del cristal, se resuelve la ecuación para un electrón en la cual se incluye la interacción con los demás electrones y el núcleo como un potencial promedio  $V(\vec{r})$ . Al Hamiltoniano obtenido con esta aproximación se conoce como Hamiltoniano para un electrón,  $H_{1e}$ , (4.4) y la ecuación de Schrödinger para un electrón estará dada por (4.5)

$$H_{1e} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (4.4)$$

$$H_{1e}\Phi_n(\vec{r}_i) = E_n\Phi_n(\vec{r}_i) \quad (4.5)$$

Donde  $\Phi_n(\vec{r}_i)$  y  $E_n$  son, respectivamente, la función de onda y la energía del electrón para el estado de energía etiquetado por  $n$ .

El cálculo de las energías electrónicas  $E_n$  para un electrón en un cristal se soluciona en dos pasos: primero, se determina el potencial  $V(\vec{r})$ , y segundo, se soluciona la ecuación de Schrödinger para un electrón dentro de un cristal aprovechando la simetría del mismo.

#### 4.1.4. Consecuencias de la Simetría del Cristal

Si se ignoran todas las operaciones del grupo puntual y sólo se consideran las operaciones de traslación para un cristal, las funciones de onda electrónicas se transforman de la siguiente manera. Sea  $\{\varepsilon|\tau_n\}$  el operador de traslación del grupo espacial de un determinado cristal y  $\psi_k(\vec{r})$  la función de onda electrónica, donde  $\vec{k}$  corresponde al vector de onda asociado a la función de onda electrónica. Entonces, por definición, al aplicar el operador traslación a la función de onda, se debe obtener la función de onda desplazada en una cantidad proporcional al operador traslación:

$$\{\varepsilon|\tau_n\}\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{\tau}_n) \quad (4.6)$$

Como el operador traslación,  $\{\varepsilon|\tau_n\}$ , forma un grupo Abelian, entonces, el resultado de aplicar el operador  $\{\varepsilon|\tau_n\}$  sobre la función de onda es que dicha función de onda queda multiplicada por el carácter de la representación unidimensional dado por  $e^{j2\pi\gamma/N}$ , donde,  $\gamma$  es la representación y  $N$  la dimensión del grupo espacial, (4.7). Dado que el grupo espacial  $\{\varepsilon|\tau\}$  se puede descomponer en tres grupos, (4.8), cada uno de los cuales representa la traslación en una de las direcciones de la celda primitiva, entonces, la representación del grupo traslación toma la forma (4.9) .

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{\tau}_n) = \psi_k(\vec{r})e^{j2\pi\gamma/N} \quad (4.7)$$

$$\{\varepsilon|\tau_n\} = \{\varepsilon|n_1a_1\} + \{\varepsilon|n_2a_2\} + \{\varepsilon|n_3a_3\} \quad (4.8)$$

$$e^{j2\pi\gamma/N} = e^{j2\pi\gamma_1/N_1} e^{j2\pi\gamma_2/N_2} e^{j2\pi\gamma_3/N_3} \quad (4.9)$$

La representación en cada orientación estará determinada por el número de onda en la misma dirección:

$$n_\alpha |\vec{k}_{a_\alpha}| = \frac{2\pi\gamma_\alpha}{L_\alpha} \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (4.10)$$

Donde  $L_\alpha$  es la longitud del cristal en la dirección  $\vec{a}_\alpha$  y  $|\vec{k}_{a_\alpha}| = \vec{k} \cdot \frac{\vec{a}_\alpha}{|\vec{a}_\alpha|}$ . La longitud del cristal en una determinada dirección está relacionada por (4.11) con la dimensión del grupo espacial en tal dirección, por lo tanto,  $\gamma_\alpha/N_\alpha$  se puede expresar como (4.12).

$$L_\alpha = |\vec{a}_\alpha| N_\alpha \quad (4.11)$$

$$\frac{\gamma_\alpha}{N_\alpha} = n_\alpha |\vec{k}_{a_\alpha}| |\vec{a}_\alpha| \quad (4.12)$$

Si se reemplaza (4.12) en (4.9) y luego en (4.7) se obtiene:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{\tau}_n) = e^{jn_1|\vec{a}_1||\vec{k}_{a_1}|} e^{jn_2|\vec{a}_2||\vec{k}_{a_2}|} e^{jn_3|\vec{a}_3||\vec{k}_{a_3}|} \quad (4.13)$$

Pero,

$$\vec{k} \cdot \vec{\tau} = \sum_{\alpha=1}^3 \vec{k} \cdot n_\alpha \vec{a}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^3 (n_\alpha |\vec{a}_\alpha|) \left( \vec{k} \cdot \frac{\vec{a}_\alpha}{|\vec{a}_\alpha|} \right) = \sum_{\alpha=1}^3 n_\alpha |\vec{a}_\alpha| |\vec{k}_{a_\alpha}| \quad (4.14)$$

Al reemplazar (4.14) en (4.13) se obtiene (4.15). La ecuación (4.15) se puede escribir de manera más general como se indica en la ecuación (4.16), conocida como teorema de Bloch. En (4.16),  $u_k(\vec{r})$  es una función periódica que contiene la simetría del cristal.

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{\tau}_n) = e^{\vec{k} \cdot \vec{\tau}} \psi_k(\vec{r}) \quad (4.15)$$

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{\tau}_n) = e^{\vec{k} \cdot \vec{\tau}} u_k(\vec{r}) \quad (4.16)$$

El teorema de Bloch implica que la solución de la ecuación de Schrödinger para un electrón dentro de un cristal se puede expresar como una combinación lineal de ondas planas:

$$\phi_{nk}(\vec{r}_l) = \sum_k c_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (4.17)$$

#### 4.1.5. Descripción Simplificada del Método k-p

Si en la ecuación de Schrödinger para un electrón, (4.5), se reemplaza la función de onda de Bloch, (4.16) se obtiene:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}_l) \right] \Phi_{nk}(\vec{r}_l) = E_{nk} \Phi_{nk}(\vec{r}_l) \quad (4.18)$$

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}_l) \right] e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) = E_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (4.19)$$

$$\left[ \frac{p^2}{2m} \right] e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) + V(\vec{r}_l) e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) = E_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (4.20)$$

Pero  $\vec{p} = -(i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i})$  y  $p^2 = -(i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) \cdot (i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i})$ , entonces:

$$-\frac{(i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i})}{2m} \cdot \left[ (i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) (e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}) \right] + V e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} = E_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} \quad (4.21)$$

$$-\frac{(i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i})}{2m} \cdot \left[ e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} (i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) u_{nk} + u_{nk} (i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] + V e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} = E_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} \quad (4.22)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[ -2\vec{k} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot (i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) u_{nk} + e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla_{\vec{r}_i}^2 u_{nk} + k^2 e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} \right] + V e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} = E_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} \quad (4.23)$$

Pero  $\vec{p} = -(i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i})$  y  $\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2 = p^2$ , entonces,

$$\frac{1}{2m} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} \left( p^2 + 2\hbar \vec{k} \cdot \vec{p} + \hbar^2 k^2 \right) u_{nk} + V e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} = E_{nk} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk} \quad (4.24)$$

Al factorizar  $e^{\vec{k} \cdot \vec{r}}$  en (4.24) se obtiene (4.25). Para garantizar que la ecuación (4.25) se satisfaga de manera general, entonces se debe cumplir (4.26).

$$e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[ \frac{1}{2m} \left( p^2 + 2\hbar \vec{k} \cdot \vec{p} + \hbar^2 k^2 \right) u_{nk} + V u_{nk} - E_{nk} u_{nk} \right] = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{2m} \left( p^2 + 2\hbar\vec{k} \cdot \vec{p} + \hbar^2 k^2 \right) u_{nk} + V u_{nk} = E_{nk} u_{nk} \quad (4.26)$$

Para cada punto del espacio recíproco se puede resolver la ecuación (4.26) reemplazando el respectivo valor de  $\vec{k}$ . Un punto de marcada importancia en el espacio recíproco es el punto de alta simetría  $\Gamma$  el cual se presenta en  $\vec{k} = 0$ . Para  $\Gamma$  la ecuación (4.26) toma la siguiente forma:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V \right) u_{n0} = E_{nk} u_{n0} \quad (4.27)$$

La ecuación (4.27) puede ser resuelta de manera más simple que (4.26) y de ella se pueden calcular tanto las funciones  $u_{n0}(\vec{r}_i)$  como los auto valores de energía,  $E_{nk}$ . Una vez se tienen las funciones  $u_{n0}(\vec{r}_i)$  y los valores propios  $E_{nk}$ , se puede utilizar la teoría de perturbaciones para resolver otros valores de  $k$ . Esto es posible debido a que  $u_{n0}(\vec{r}_i)$  forma un conjunto completo de funciones base ortogonales. Para aplicar la teoría de perturbaciones se toma al término  $\frac{\hbar}{m}\vec{k} \cdot \vec{p}$  como término perturbativo. El término  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , por ser una constante, sólo introduce un nivel de referencia en los valores de energía, por lo tanto, este valor se puede extraer de la ecuación y se agrega directamente en la energía total al finalizar los cálculos, como se indica en (4.99).

A este método para calcular la estructura de bandas a partir de la ecuación para un electrón utilizando las funciones de Bloch como funciones de onda para los electrones dentro del cristal para el caso  $\vec{k} = 0$  y posteriormente utilizar la teoría de perturbaciones para extender el resultado a otros valores de  $\vec{k} \neq 0$  se le conoce como el método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

## 4.2. Singularidades de Van Hove y Espectroscopia de Electro-Modulación

A continuación se estudiará la función dieléctrica del cristal, las singularidades de Van Hove y su efecto en la probabilidad de transición electrónica, para ello se hará uso de una descripción simplificada de la teoría semiclassical de la función dieléctrica. Además, se estudiará el efecto de un campo eléctrico externo sobre la función dieléctrica, efecto Franz-Keldysh, para introducir la espectroscopia de electromodulación. Por último, se describe la espectroscopia de fotorreflectancia, técnica experimental por medio de la cual se pueden estudiar las singularidades de Van Hove.

### 4.2.1. Teoría Semiclásica de la Función Dieléctrica

Para estudiar la interacción de la radiación electromagnética con los electrones dentro de un cristal, se derivará la expresión para el Hamiltoniano que describe la interacción de una onda electromagnética (perspectiva clásica) con una onda de Bloch electrónica (perspectiva cuántica para describir los electrones en un cristal). Después se derivará la expresión para la permisividad eléctrica a partir de la regla de oro de Fermi y se estudiará el efecto de las singularidades de Van Hove sobre la función dieléctrica.

Sea una onda electromagnética que incide sobre un cristal semiconductor. Supongamos que esta onda electromagnética cumple con el gauge de Coulomb, es decir,  $\varphi = 0$  y  $\vec{\nabla} \cdot \vec{a} = 0$  donde  $\varphi$  es el potencial eléctrico y  $\vec{A}$  el potencial vector. Entonces, el potencial vector se puede definir como:

$$\vec{A} = A_0 \hat{a} \quad (4.28)$$

En el gauge de Coulomb el campo eléctrico,  $\vec{\mathcal{E}}$ , y el magnético,  $\vec{B}$ , están relacionados por:

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (4.29)$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (4.30)$$

Por lo tanto,

$$A_0 = -\frac{\mathcal{E}_0}{2|\vec{k}|c} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (4.31)$$

Donde  $\mathcal{E}_0$  es la magnitud del campo eléctrico,  $\vec{k}$  y  $\omega$ , el vector de onda y la frecuencia neperiana de la onda electromagnética, respectivamente; y  $c$ , la velocidad de la luz en el vacío. El vector potencial y el campo eléctrico apuntan hacia la misma dirección y sentido,  $\hat{a} = \frac{\vec{A}}{|\vec{A}|}$ .

Por el principio de correspondencia, es posible escribir el Hamiltoniano cuántico que describe el movimiento de un electrón en un campo electromagnético externo reemplazando el operador momentum en el Hamiltoniano para un electrón, (4.4), por el momentum conjugado,  $\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c}$ , (Yu y Cardona, 2005, pág. 256).

$$H = \frac{1}{2m} \left| \vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right|^2 + V \quad (4.32)$$

Como  $\vec{A}$  y  $\vec{p}$  son operadores, cuando éstos actúan sobre una función cualquiera,  $\psi$ , se cumple (4.33). Teniendo en cuenta que el gauge de Coulomb implica que  $\vec{p} \cdot \vec{A} = -(\i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) \cdot \vec{A} = 0$ , entonces, (4.33) se puede simplificar, (4.34). La ecuación (4.34) implica que los operadores  $\vec{p}$  y  $\vec{A}$  conmutan. Además, la magnitud al cuadrado del momentum conjugado se puede expresar como (4.35) <sup>1</sup>.

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})\psi = \vec{A} \cdot (\vec{p}\psi) + (\vec{p} \cdot \vec{A})\psi \quad (4.33)$$

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})\psi = \vec{A} \cdot (\vec{p}\psi) \quad (4.34)$$

$$\left| \vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right|^2 = |\vec{p}|^2 + 2\frac{e}{c}\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{c^2}|\vec{A}|^2 \quad (4.35)$$

Reemplazando (4.35) en (4.32) se obtiene el Hamiltoniano que describe la interacción de una onda electromagnética con una onda de Bloch, (4.36), con el cual se puede estudiar la función dieléctrica de sólidos cristalinos.

$$H = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2 + V \quad (4.36)$$

Cuando se calculan las propiedades ópticas lineales, el término  $\frac{e}{2mc^2}A^2$  se puede despreciar, (Yu y Cardona, 2005, pág. 257), y (4.36) se simplifica, (4.37). El término  $\frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}$  en (4.37) describe la interacción electrón-radiación y  $H_{1e}$ , es el Hamiltoniano para un electrón, (4.4).

$$H = H_{1e} + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} \quad (4.37)$$

Para estudiar las propiedades ópticas lineales de un sólido es necesario que el potencial vector  $\vec{A}$  sea lo suficientemente pequeño de tal manera que las correcciones a los autovalores de energía introducidos por  $\frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}$  sean mucho menores que los valores propios del Hamiltoniano de un electrón, (4.4). Bajo esta condición, se puede utilizar la teoría de perturbaciones para calcular la probabilidad de transición del dipolo eléctrico,  $\mathfrak{R}$ , para un electrón que pasa de un cierto estado en la banda de valencia,  $|v\rangle$ , a otro en la banda de conducción,  $|c\rangle$ .

La tasa de transiciones desde un estado  $|i\rangle$  a un estado  $|j\rangle$ ,  $\Gamma_{i \rightarrow j}$ , está dada por la regla de oro de Fermi, (4.38), (Craig y Thirunamachandran, 1984, pág. 86), donde  $H_1$  es el

<sup>1</sup>En la ecuación (4.35) se hace uso del hecho que los  $\vec{p}$  y  $\vec{A}$  conmutan, es decir, se usa (4.34).

Hamiltoniano de la perturbación responsable de la transición desde el estado  $|i\rangle$  al estado  $|j\rangle$ , y  $n(E)$  es la densidad de estados.

$$\Gamma_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | H_1 | i \rangle|^2 n(E) \quad (4.38)$$

La regla de oro de Fermi, aplicada a las transiciones de dipolo eléctrico en un cristal, establece que la probabilidad de transición de dipolo eléctrico,  $\mathfrak{R}$ , para la absorción por unidad de tiempo se puede escribir en términos de la regla de oro de Fermi, (4.39).

$$\mathfrak{R} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_c, \vec{k}_v} \left| \langle c | \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} | v \rangle \right|^2 \delta [E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega] \quad (4.39)$$

Dado que para energías bajas de excitación (por debajo de los rayos X) el vector de onda de la radiación electromagnética que incide sobre el cristal es mucho menor que los vectores del espacio recíproco, la magnitud del vector de onda no presenta variaciones significativas entre un número finito de celdas del cristal. Por consiguiente, se puede considerar que  $\vec{A} = A_0 \hat{a} \simeq -\frac{e\mathcal{E}_0}{2kc} e^{-i\omega t}$ . Entonces,  $\left| \langle c | \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} | v \rangle \right| \simeq \frac{e}{mc} \frac{\mathcal{E}_0}{2kc} \langle c | \hat{a} \cdot \vec{p} | v \rangle = \frac{e}{mc} \frac{\mathcal{E}_0}{2\omega} \langle c | \hat{a} \cdot \vec{p} | v \rangle$  y la probabilidad de transición de dipolo eléctrico,  $\mathfrak{R}$ , se puede expresar como sigue <sup>2</sup>:

$$\mathfrak{R} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e\mathcal{E}_0}{2m\omega} \right)^2 \sum_{\vec{k}} \delta |\mathcal{P}_{cv}|^2 [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (4.40)$$

$$|\mathcal{P}_{cv}|^2 = |\langle c | \hat{a} \cdot \vec{p} | v \rangle|^2 \quad (4.41)$$

La parte imaginaria de la permitividad eléctrica se puede calcular directamente de (4.40) a partir la pérdida de potencia de la radiación por la absorción por unidad de volumen dentro del cristal, (Yu y Cardona, 2005, 260-261), ecuación (4.42). La parte real de la permitividad eléctrica, ecuación (4.44), se puede calcular aplicando la relación de Kramers-Kronig, (4.43) <sup>3</sup>.

$$\epsilon_i = \frac{\pi}{\epsilon_0} \left( \frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_{\vec{k}} |\mathcal{P}_{cv}|^2 \delta [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (4.42)$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{v \epsilon_i(v)}{v^2 - \omega^2} dv \quad (4.43)$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{2e^2}{m^2 \epsilon_0} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\hbar \omega_{cv}} \frac{|\mathcal{P}_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega} \quad (4.44)$$

<sup>2</sup> Los términos matriciales  $\mathcal{P}_{cv}$  están definidos por la ecuación (4.41)

<sup>3</sup> En la ecuación (4.43),  $\wp$  designa la parte principal de la integral.

$$\hbar\omega_{cv} = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) \quad (4.45)$$

#### 4.2.2. Singularidades de Van Hove

Como consecuencia de la simetría, en la estructura de bandas electrónicas de los cristales aparecen unos valores para el vector de onda  $\vec{k}$  en los cuales se presentan algunas singularidades en la densidad de estados electrónicos, dichos valores están asociados a ciertas transiciones electrónicas permitidas, ver sección 4.2.1. Estas singularidades se conocen como puntos críticos o singularidades de Van Hove. A continuación se describe un análisis simplificado para estudiar bajo qué condiciones se presentan estas singularidades.

De acuerdo al teorema general de Morse, cualquier función con más de una variable, la cual es periódica en todas las variables, tiene por lo menos un cierto número de lomos (puntos tipo silla). El número de lomos es determinado por consideraciones topológicas y dependen sólo del número de variables independientes. Léon Van Hove demostró en 1953 que el teorema de Morse para la distribución de frecuencias elásticas de un cristal implica la existencia de ciertas singularidades en la densidad de estados, (Hove, 1953). Estas singularidades se conocen como singularidades de Van Hove y determinan transiciones correspondientes a ciertos puntos en la estructura de banda electrónica, (Jones y March, 1973). A continuación se hará un análisis simplificado de la densidad de estados electrónicos en un cristal.

Sean dos superficies de energía constante en el espacio de fase del cristal, una denotada por  $E$  y la otra por  $E + dE$ . Si  $d\Omega_k$  es un volumen en el espacio de fase, el cual encierra las dos superficies, entonces, habrán  $\frac{1}{8\pi^3}$  valores permitidos para  $\vec{k}$  por unidad de volumen del cristal. La densidad de estados electrónicos,  $n(E)dE$  estará dada por:

$$n(E)dE = \frac{1}{8\pi^3} d\Omega_k \quad (4.46)$$

Sea el diferencial de área  $d\vec{S}$ , normal a la superficie de energía constante. La geometría analítica establece que:

$$d\Omega_k = \int_{E(\vec{k})} \Delta\vec{k} \cdot d\vec{S} \quad (4.47)$$

Además,  $dE = \Delta\vec{k} \cdot \nabla_k E = \Delta k |\vec{\nabla}_k E|$ . De esta manera, la densidad de estados electrónicos estará dada por:

$$n(E) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{E(\vec{k})} \frac{d\vec{S}}{|\vec{\nabla}_k E|} \quad (4.48)$$

Lo cual indica que cuando  $|\vec{\nabla}_k E| = 0$ , o discontinuo, existen puntos de singularidad, (Jones y March, 1973, págs. 27-34), que corresponden a los puntos críticos, o singularidades Van Hove. En la ecuación (4.40) se puede observar que  $\mathfrak{R}$  es función de los vectores de onda  $\vec{k}$ . Los vectores de onda  $\vec{k}$  mantienen la periodicidad del cristal debido a la simetría traslacional descrita por el operador traslación, ecuación (2.7). Esto implica una periodicidad en  $\vec{k}$ . De acuerdo al teorema de More y, teniendo en cuenta los resultados de Van Hove, (Hove, 1953), se puede concluir que los puntos en la estructura de bandas electrónicas del semiconductor para los cuales  $|\vec{\nabla}_k E_{cv}| = 0$ , es decir,  $|\vec{\nabla}_k E_c(\vec{k}) - \nabla_k E_v(\vec{k})| = 0$ , están asociados a transiciones ópticas, (Yu y Cardona, 2005, págs. 261-262). En otras palabras, para los puntos en la estructura de bandas que satisfacen  $|\vec{\nabla}_k E_c(\vec{k}) - \nabla_k E_v(\vec{k})| = 0$  se presentarán transiciones que se verán reflejadas en la función dieléctrica del cristal, ecuaciones (4.42) y (4.44).

Es importante resaltar que dado que la sumatoria sobre los delta de Dirac que aparecen en la ecuación (4.40) representa las transiciones permitidas, ésta se puede reemplazar por una integral de la densidad de estados electrónicos, ecuación (4.49). La integral sobre la densidad de estados electrónicos se puede utilizar para estudiar las transiciones debidas a la absorción o emisión de fotones (ver secciones 4.3 y 4.4).

$$\mathfrak{R} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e\mathcal{E}_0}{2mc\omega} \right)^2 \int |\mathcal{P}_{cv}|^2 n(E_{cv}) dE_{cv} \quad (4.49)$$

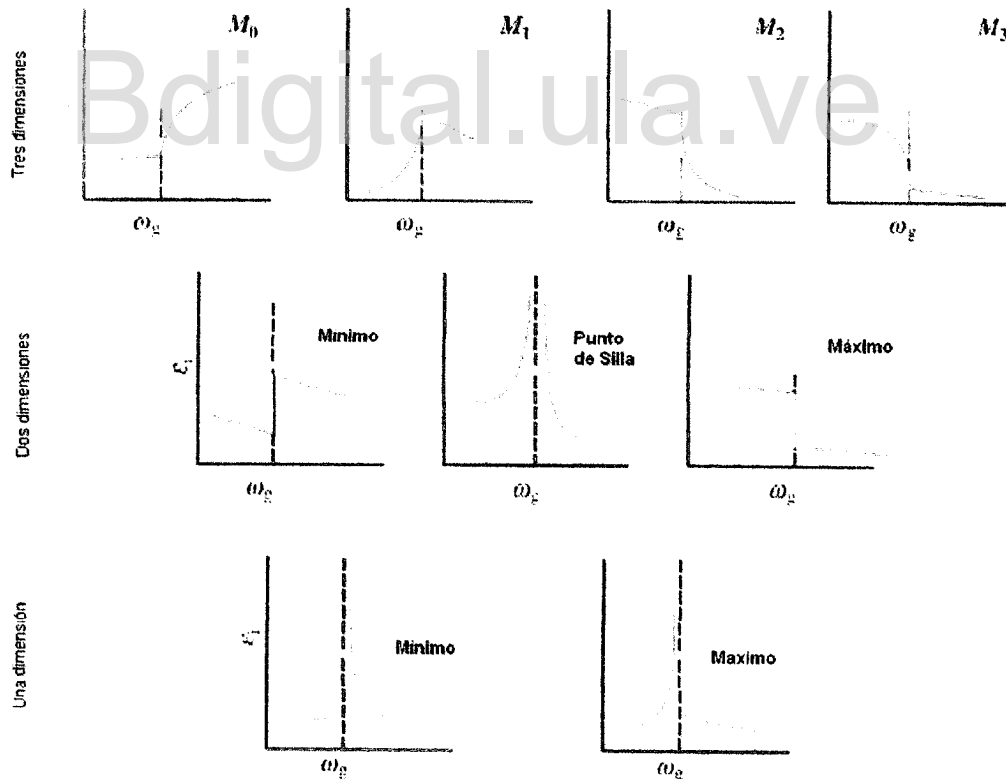
De acuerdo a la dimensionalidad del sistema físico, los puntos críticos pueden tener diferentes densidades de estado, tabla 4.1, que se verán reflejadas en la función dieléctrica. En la figura 4.3 se muestra de manera esquemática la forma de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica en la cercanía de cada uno de los diferentes tipos de puntos críticos. En el marco de la aproximación de masa efectiva, cada uno de los puntos críticos  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  se puede asociar a determinados valores para las masas efectivas, como se muestra en la tabla 4.2, (Brust, 1964). En esta aproximación, las superficies de energía constante cerca de la energía mínima de la banda de conducción se pueden aproximar como superficies cuadráticas con tres ejes de simetría, cada uno asociado a una masa efectiva:  $m_{ex}$ ,  $m_{ey}$ ,  $m_{ez}$ . Las masas efectivas, asociadas a cada uno de los ejes de simetría, para los huecos en la banda de valencia se designan como:  $m_{hx}$ ,  $m_{hy}$ ,  $m_{hz}$  (Aspnes, 1966). En coordenadas relativas de pares hueco-electrón, las masas reducidas se pueden expresar como:

$$m_\alpha^* = \mu_\alpha = \frac{m_{e\alpha} m_{h\alpha}}{m_{e\alpha} + m_{h\alpha}} \quad \forall \quad \alpha = x, y, z \quad (4.50)$$

Tabla 4.1: Singularidades de Van Hove en una, dos y tres dimensiones, tomado de (Yu y Cardona, 2005, pág- 263)

	Tipo de singularidad	$n(E)$ para: $E < E_0$	$n(E)$ para: $E > E_0$
Tres dimensiones (3D)	$M_0$	0	$\sqrt{E - E_0}$
	$M_1$	$C - \sqrt{E_0 - E}$	$C$
	$M_2$	$C$	$C - \sqrt{E - E_0}$
	$M_3$	$\sqrt{E_0 - E}$	0
Dos dimensiones (2D)	$M_0$	0	$C$
	$M_1$	$-\ln(E_0 - E)$	$\ln(E - E_0)$
	$M_2$	$C$	0
Una dimensiones (1D)	$M_0$	0	$\frac{1}{\sqrt{E - E_0}}$
	$M_1$	$\frac{1}{\sqrt{E_0 - E}}$	0

Figura 4.3:  $\epsilon_i(\omega)$  cerca de las singularidades de Van Hove. Adaptado de (Yu y Cardona, 2005, pág. 263)



### 4.2.3. Movimiento de una Partícula en un Campo Eléctrico Homogéneo

La descripción cuántica de una partícula en un campo eléctrico homogéneo se obtiene al solucionar la ecuación de Schrödinger estacionaria con energía potencia electrostática  $U = -q\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ , (Landau y Lifshitz, 1967, pág. 86). Sea una partícula confinada en un espacio unidimensional,  $x$ , con masa  $m$ , la cual se encuentra inmersa en un campo eléctrico homogéneo,  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\hat{i}$ , entonces, la ecuación de Schrödinger que describe su comportamiento cuántico estará dada por:

$$\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + (q\mathcal{E}x + E)\Psi = 0 \tag{4.51}$$

Si en la ecuación (4.51) se hace el siguiente cambio de variables, se obtiene la ecuación (4.53), cuya solución son las funciones de Airy,  $Ai(\xi)$  y  $Bi(\xi)$ , definidas por las ecuaciones (4.54) y (4.55), respectivamente, (Aspnes, 1966)(Abramowitz y Stegun, 1972, pág. 446-455), ver figura 4.4.

$$\xi = \left(\frac{2qm\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{E}{q\mathcal{E}} + x\right) \tag{4.52}$$

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \xi\Psi = 0 \tag{4.53}$$

$$Ai(\xi) = \frac{1}{N} \int_0^\infty \cos\left(\frac{1}{3}s^2 + \xi s\right) ds = \frac{1}{2N} \int_0^\infty e^{i(\frac{1}{3}s^2 + \xi s)} ds \tag{4.54}$$

$$Bi(\xi) = \frac{1}{N} \int_0^\infty ds \left[ e^{-(\frac{1}{3}s^2 + \xi s)} - \text{sen}\left(\frac{1}{3}s^2 + \xi s\right) \right] \tag{4.55}$$

En las ecuaciones (4.54) y (4.55),  $N$  es una constante de normalización que puede ser  $\pi$  ó  $\pi^{1/2}$ , (Aspnes, 1966). Las autofunciones para la ecuación (4.53) están dada por (4.56), donde,  $\Theta$  se conoce como la energía electro-óptica, además, los valores permitidos para la

Tabla 4.2: Relación entre los diferentes puntos críticos en el marco de la aproximación de masa efectiva,(Brust, 1964)

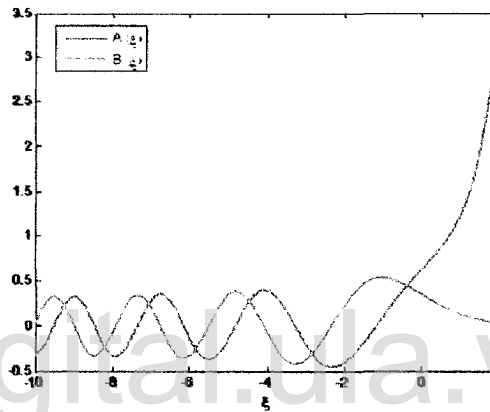
Tipo de singularidad	$m_x^* = \mu_x$	$m_y^* = \mu_y$	$m_z^* = \mu_z$
$M_0$	$> 0$	$> 0$	$> 0$
$M_1$	$> 0$	$> 0$	$< 0$
$M_2$	$> 0$	$< 0$	$< 0$
$M_3$	$< 0$	$< 0$	$< 0$

energía de la partícula forman un espectro continuo, dado que la energía está ligada a los valores que pueda tomar la variable espacial, la cual no tiene restricciones.

$$\Psi(\xi) = \frac{\sqrt{q\mathcal{E}}}{\Theta} Ai(\xi) \quad (4.56)$$

$$\Theta = \left( \frac{q^2 \mathcal{E}^2 \hbar^2}{2m} \right)^{1/3} \quad (4.57)$$

Figura 4.4: Funciones de Airy



#### 4.2.4. Efecto Franz-Keldysh

En 1958, Franz y Keldysh utilizaron la aproximación de masa efectiva isotrópica (EMA) para estudiar la influencia de un campo eléctrico en el coeficiente de absorción de un semiconductor directo. Ellos encontraron que el coeficiente de absorción describe una caída exponencial para energías del fotón menores que la energía de la brecha,  $E_g$ , acompañada de unas oscilaciones conocidas como oscilaciones Frank-Keldysh, (Hader et al., 1997). En la figura 4.5 se muestra un esquema del efecto Frank-Keldysh en las bandas de conducción y valencia de un semiconductor, así como el espectro de absorción Frank-Keldysh para una muestra de GaAs.

Las oscilaciones de Frank-Keldysh tienen una amplitud y frecuencia que depende de la intensidad del campo eléctrico. En la figura 4.6 se presentan el espectro de Frank-Keldysh de absorción del GaAs, además de su primera derivada, para dos valores diferentes de campo eléctrico. Los espectros derivativos fueron calculados por (Hader et al., 1997) con la aproximación de masa efectiva isotrópica (EMA) y por el método  $k - p$  (kp). En la figura

4.6 se pueden observar las oscilaciones Frank-Keldysh. La caída exponencial, así como el periodo y la amplitud de las oscilaciones Frank-Keldysh aumentan con la intensidad del campo eléctrico.

K. Tharmalingam y David E. Aspnes, en la década de 1960, realizaron valiosos aportes en la comprensión del efecto Frank-Keldysh, (Aspnes, 1966, 1967; Aspnes et al., 1968; Tharmalingam, 1963). Su investigación se basó, fundamentalmente, en el estudio del efecto de un campo eléctrico sobre la constante dieléctrica en sólidos. A continuación se estudiará este efecto bajo la aproximación de masa efectiva para campo débil en el caso isotrópico, es decir, en la vecindad de ejes  $M_0$ .

Sea un campo eléctrico uniforme,  $\mathcal{E}$ , aplicado en la dirección  $z$ , sobre un sólido semiconductor con superficie pulida y paralela al plano  $xy$ . En la aproximación de masa efectiva de campo débil, los procesos ópticos dentro del semiconductor se pueden atribuir a los pares electrón-hueco, conocidos como excitones, (Elliot, 1957). El campo eléctrico  $\mathcal{E}$  introduce una perturbación en el Hamiltoniano de los excitones, la cual está dada por  $H_E = -e\mathcal{E}z$ , donde  $e$  es la carga eléctrica del electrón. La ecuación de Schrödinger para los excitones está dada por la ecuación (4.58), donde  $\mu$  es la masa efectiva del excitón, (Yu y Cardona, 2005, pág. 276).

$$\left(-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla_r^2 - e\mathcal{E}z\right)\phi(\vec{r}) = E_r\phi(\vec{r}) \quad (4.58)$$

Figura 4.5: Esquema del efecto Frank-Keldysh y espectro de absorción Frank-Keldysh para GaAs, (Hader et al., 1997)

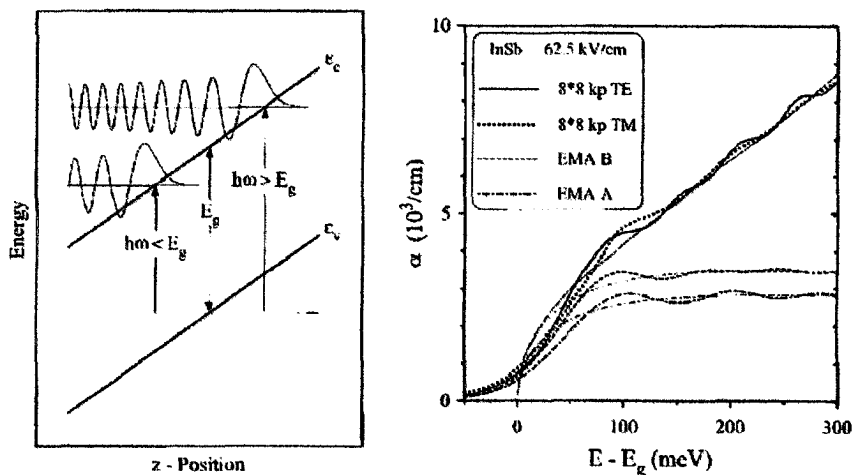
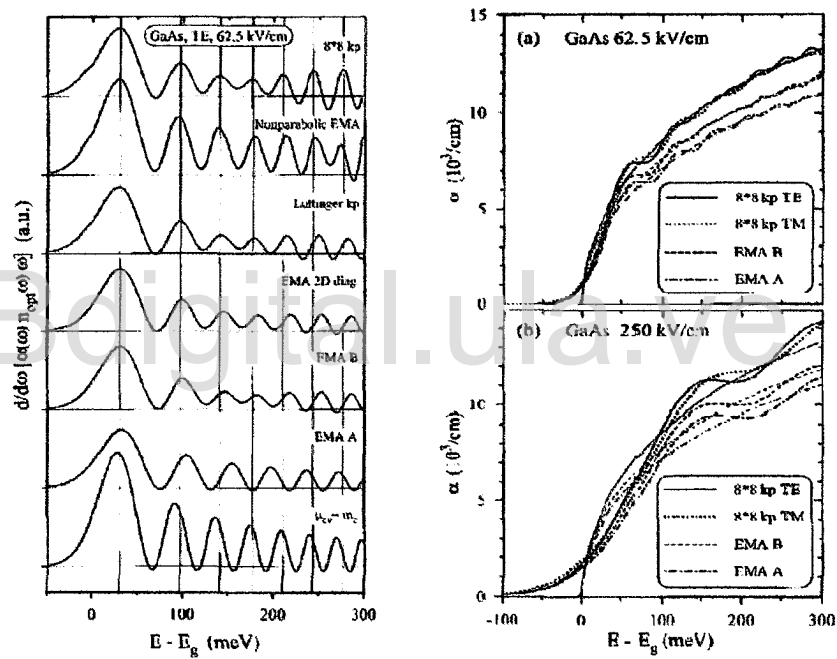


Figura 4.6: Espectro Frank-Keldysh de absorción y su primera derivada para GaAs, (Hader et al., 1997)



La ecuación (4.58) se puede dividir en dos, una para  $z$  (en dirección del campo eléctrico aplicado) y otra para las direcciones  $x, y$ :

$$\left(-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2 \phi}{dz^2} - e\mathcal{E}z\right) \phi(z) = E_z \phi(z) \quad (4.59)$$

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}\right) \phi(x, y) = E_{x,y} \phi(x, y) \quad (4.60)$$

La solución para (4.59) fue estudiada anteriormente y esta dada por (4.56). Por otra parte, (4.60) corresponde a la ecuación para una partícula libre, cuya solución esta dada por (4.61), donde  $\mathfrak{N}$  es una constante de normalización.

Dado que el campo eléctrico externo modifica las funciones de onda, las constantes matriciales  $\mathcal{P}_{cv}$ , (4.41), también se verán modificadas y toman los valores dados por la ecuación (4.62), (Tharmalingam, 1963), donde  $C_0$  y  $C_1$  son constantes independientes de  $k$ , las cuales incluyen los elementos de la matriz para las partes periódicas de los estados de Bloch en los ejes de las bandas, es decir, los elementos de la interacción, (Aspnes, 1966).

$$\phi(x, y) = \frac{1}{\mathfrak{N}} e^{-i(k_x x + k_y y)} \quad (4.61)$$

$$\mathcal{P}_{cv} = \begin{cases} \phi(0) C_0 \delta_{k_v, k_c} & \text{para transiciones permitidas} \\ \hbar |\nabla_z \phi(0)| C_1 \delta_{k_v, k_c} & \text{para transiciones prohibidas} \end{cases} \quad (4.62)$$

De acuerdo a lo anterior, la parte imaginaria de la permitividad eléctrica, bajo la influencia de un campo eléctrico externo, estará dada por (4.63), (Tharmalingam, 1963). La integral de la función de Airy en (4.63) se puede obtener con la representación integral estándar (4.64) y las funciones electro-ópticas, (4.65) (4.66).

$$\epsilon_i(\omega, \mathcal{E}) = \frac{2\pi e^2 \sqrt{(2\mu)^3 \Theta}}{m^2 \hbar^3 \omega^2} C_0^2 \int_{\frac{E_0-E}{\Theta}}^{\infty} Ai^2(\xi) d\xi \quad (4.63)$$

$$\int_{\frac{E_0-E}{\Theta}}^{\infty} Ai^2(\xi) d\xi = \left| Ai' \left( \frac{E_0-E}{\Theta} \right) \right|^2 - \left| \frac{E_0-E}{\Theta} \right| \left| Ai \left( \frac{E_0-E}{\Theta} \right) \right|^2 \quad (4.64)$$

$$F(\eta) = \frac{\mathcal{N}^2}{\pi} \left| Ai'^2(\eta) - \eta Ai^2(\eta) \right| - i\sqrt{\eta} u(-\eta) \quad (4.65)$$

$$G(\eta) = \frac{\mathcal{N}^2}{\pi} \left| Ai'(\eta) Bi'(\eta) - \eta Ai(\eta) Bi(\eta) \right| + \sqrt{\eta} u(\eta) \quad (4.66)$$

$$u(\eta) = \begin{cases} 0 & \forall \eta < 0 \\ 1 & \forall \eta \geq 0 \end{cases} \quad (4.67)$$

Reemplazando (4.64) y (4.65) en (4.63), la parte imaginaria de la permitividad eléctrica,  $\epsilon_i$ , se puede escribir como se indica en la ecuación (4.68).

$$\epsilon_i(\omega, \mathfrak{E}) = \frac{2\pi e^2 \sqrt{(2\mu)^3 \Theta}}{m^2 \hbar^3 \omega^2} C_0^2 \frac{\pi}{\mathcal{N}^2} \left[ F \left( \frac{E_0 - E}{\Theta} \right) - \sqrt{\frac{E - E_0}{\Theta}} u \left( \frac{E - E_0}{\Theta} \right) \right] \quad (4.68)$$

#### 4.2.5. Espectroscopia de Electro-Modulación

El efecto Frank-Keldysh se puede describir satisfactoriamente como un fenómeno electro-óptico en el cual un campo eléctrico externo interactúa con los excitones dentro de material ‘resaltando’ ciertas oscilaciones (conocidas como oscilaciones Frank-Keldysh) en la permitividad eléctrica compleja, (Aspnes et al., 1968). Este efecto se observa en la vecindad de las singularidades de Van Hove como pequeñas variaciones en la permitividad eléctrica alrededor de los puntos críticos, lo cual implica una dificultad experimental para su medición. Una forma de observar picos bien definidos alrededor de las singularidades de Van Hove consiste en medir las derivadas de la permitividad eléctrica respecto al campo eléctrico externo, a estas técnicas experimentales se le conocen como espectroscopias de electro-modulación. Para la parte imaginaria de la permitividad eléctrica compleja, ésta variación se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta\epsilon_i = \epsilon_i(\omega, \mathfrak{E}) - \epsilon_i(\omega, 0) \quad (4.69)$$

En términos de la función electro-óptica, la variación de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica respecto al campo eléctrico externo, en la vecindad de  $M_0$ , está dada por la ecuación (4.70). La parte real  $\epsilon_r$  se puede calcular utilizando la relación de Kramers-Kronig, (4.43).

$$\Delta\epsilon_i = \frac{B\sqrt{\Theta}}{\omega^2} F \left( \frac{E_0 - E}{\Theta} \right) \quad (4.70)$$

$$B = \frac{2\pi e^2 \sqrt{(2\mu)^3}}{m^2 \hbar^3} C_0^3 \frac{\pi}{\mathcal{N}^2} \quad (4.71)$$

David E. Aspnes extendió el anterior resultado para los demás puntos críticos en tres dimensiones, es decir, para  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ , (Aspnes, 1967). Los resultados obtenidos por

Aspnes son válidos incluso para bandas con no parabolicidades, (Rowe y Aspnes, 1970). En la tabla 4.3 se presenta la parte real (expresada como  $\epsilon_1$ ) y la parte imaginaria (expresada como  $\epsilon_2$ ) de la permitividad eléctrica compleja para un sólido anisotrópico en presencia de un campo eléctrico con dirección arbitraria, para los diferentes puntos críticos en tres dimensiones, así como las variaciones de las componentes de la permitividad eléctrica respecto a la aplicación del campo eléctrico externo, (Aspnes, 1967).

Las técnicas de electro-modulación se basan fundamentalmente en medir la reflectancia<sup>4</sup>, o absorbancia, modulada por un campo eléctrico externo. Para pequeñas amplitudes, la reflectancia modulada por un campo eléctrico externo,  $\frac{\Delta R}{R}$ , se puede expresar en término de las componentes de la permitividad eléctrica compleja por medio de los coeficientes de Seraphin y Bottka (1966),  $\beta_r$  y  $\beta_i$ .

$$\frac{\Delta R}{R} = \beta_r \Delta \epsilon_r + \beta_i \Delta \epsilon_i \quad (4.72)$$

$$\beta_r = \frac{(\epsilon_r - 1)A_+ + \epsilon_i A_-}{(\epsilon_r - 1)^2 + \epsilon_i^2} \quad (4.73)$$

$$\beta_i = \frac{2\epsilon_i}{(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)[(\epsilon_r - 1) + \epsilon_i^2]} \left( \frac{\epsilon_r - 1}{A_+} - \frac{\epsilon_i}{A_-} \right) \quad (4.74)$$

$$A_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{2[(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2) \pm \epsilon_r]}{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}} \quad (4.75)$$

Para campos eléctricos de muy baja intensidad, en los espectros de electro-modulación,  $\frac{\Delta R}{R}$ , se obtienen picos determinados completamente por las propiedades intrínsecas del cristal. Estos picos están estrechamente relacionados con la tercera derivada de la función dieléctrica no perturbada. La relación con la tercera derivada de la función dieléctrica no perturbada es muy importante desde el punto de vista espectroscópico dado que la tercera derivada de la función dieléctrica se caracteriza por la presencia de pronunciadas estructuras asociadas a puntos críticos y los efectos de fondo (*background*) son fuertemente suprimidos. El ancho de los picos de tercera derivada está determinado por el ensanchamiento de vida medio (lifetime broadening), o parámetro de ensanchamiento,  $\Gamma$ . Por consiguiente, estos picos están localizados en energía, lo cual permite resolver puntos críticos degenerados, con energías muy cercanas. Esta localización en energía también puede ser utilizada para obtener la energía de la transición asociada al punto crítico y el parámetro de ensanchamiento,  $\Gamma$ , directamente del ajuste de los datos experimentales a un modelo teórico para este fenómeno,

<sup>4</sup>Electro-reflectancia y fotorreflectancia

Tabla 4.3: Permitividad eléctrica en presencia de un campo eléctrico externo, (Aspnes, 1967).

TABLE I. The dielectric constant  $\epsilon(\omega, \mathcal{E}) = \epsilon_1(\omega, \mathcal{E}) + i\epsilon_2(\omega, \mathcal{E})$  in an electric field, near  $M_0(m_x, m_y, m_z > 0)$ ,  $M_1(m_x, m_y > 0; m_z < 0)$ ,  $M_2(m_x, m_y < 0; m_z > 0)$ , and  $M_3(m_x, m_y, m_z < 0)$  critical points. Constants and functions used in this table are summarized in Sec. IV.

Critical point	$\eta$	$\Delta\epsilon_1(\omega, \mathcal{E})$	$\Delta\epsilon_2(\omega, \mathcal{E})$	$\epsilon_1(\omega, \mathcal{E})$	$\epsilon_2(\omega, \mathcal{E}) - 1$
$M_0$	$\frac{E_0 - \hbar\omega}{\hbar\theta}$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} G(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} F(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} \left\{ 2 \left( \frac{E_0}{\hbar\theta} \right)^{1/2} - \left( \frac{E_0 + \hbar\omega}{\hbar\theta} \right)^{1/2} \right.$	$\left. + \frac{N^2}{\pi} [A_1'(\eta) B_1'(\eta) - \eta A_1(\eta) B_1(\eta)] \right\}$
$M_1$ parallel $\theta_x > \theta_y$	$\frac{\hbar\omega - E_0}{\hbar\theta}$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} G(\eta)$	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} F(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} \left[ \frac{N^2}{\pi} [L_1' A_1'(\eta) - A_1'^2(\eta)] + \left( \frac{E_0}{\hbar\theta} \right)^{1/2} \right]$	$\dots$
$M_1$ transverse $\theta_x > \theta_y$	$\frac{E_0 - \hbar\omega}{\hbar\theta}$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} F(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} C(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} \left[ \frac{N^2}{\pi} [L_1' A_1'(\eta) B_1'(\eta) - A_1'^2(\eta)] + \left( \frac{E_0}{\hbar\theta} \right)^{1/2} \right]$	$\dots$
$M_2$ parallel $\theta_x > \theta_y$	$\frac{E_0 - \hbar\omega}{\hbar\theta}$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} G(\eta)$	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} F(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} \left[ \frac{N^2}{\pi} [L_1' A_1'(\eta) - A_1'^2(\eta)] + \left( \frac{E_0}{\hbar\theta} \right)^{1/2} \right]$	$\dots$
$M_2$ transverse $\theta_x > \theta_y$	$\frac{\hbar\omega - E_0}{\hbar\theta}$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} F(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} C(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} \left[ \frac{N^2}{\pi} [L_1' A_1'(\eta) B_1'(\eta) - A_1'^2(\eta)] + \left( \frac{E_0}{\hbar\theta} \right)^{1/2} \right]$	$\dots$
$M_3$	$\frac{\hbar\omega - E_0}{\hbar\theta}$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} G(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} F(\eta)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^3} \frac{N^2}{\pi} [A_1'(\eta) B_1'(\eta) - \eta A_1(\eta) B_1(\eta)]$	$\dots$

(Aspnes, 1973a).

El fenómeno físico involucrado en el proceso de tercera derivada es el efecto electro-óptico resonante de segundo orden, (Aspnes, 1973a). A continuación se describirá el origen de este fenómeno en el marco del modelo propuesto por Aspnes (1973a).

Cuando un campo eléctrico externo es aplicado sobre un sólido cristalino, se produce una pequeña perturbación en las propiedades dieléctricas del sólido no perturbado. Esta perturbación es descrita en términos de un cambio,  $\Delta\epsilon(\omega, \mathcal{E})$ , en la función dieléctrica,  $\epsilon$ . En general, tanto  $\Delta\epsilon(\omega, \mathcal{E})$  como  $\epsilon$  son tensores de orden dos. La perturbación  $\Delta\epsilon(\omega, \mathcal{E})$  puede ser obtenida agregando al Hamiltoniano del cristal no perturbado el término perturbativo  $-e\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ , es decir, se toma la diferencia entre la función dieléctrica perturbada y la no perturbada:  $\Delta\epsilon(\omega, \mathcal{E}) = \epsilon(\omega, \mathcal{E}) - \epsilon(\omega, 0)$ . Es muy importante resaltar que el término perturbativo  $-e\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$  no tiene la periodicidad de la red, por lo tanto, dicha perturbación produce fuerzas internas que aceleran los portadores de carga y la invariancia traslacional del Hamiltoniano del cristal se pierde en la dirección del campo.

Para comprender mejor la pérdida de la invarianza traslacional del Hamiltoniano del cristal es conveniente analizar la energía de una partícula libre y compararla con la energía para electrones en un cristal con bandas electrónicas parabólicas, es decir, bajo la aproximación de un electrón. Un electrón libre es descrito por medio del Hamiltoniano  $H_0 = \frac{p^2}{2m}$ , el cual es invariante ante cualquier traslación, es decir,  $\{\epsilon, \tau\}H_0 = H_0$ , donde  $\{\epsilon, \tau\}$  es el operador traslación definido por la ecuación (2.7). El momentum del electrón,  $p = \hbar k$ , se conserva rigurosamente. La estructura para las bandas de energía es una parábola,  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . El electrón no puede absorber ningún fotón sin que cambie su momentum, por lo tanto, este proceso está prohibido (dado que el momentum se conserva rigurosamente). Por consiguiente, la suma de todas las transiciones permitidas es igual a cero y la parte imaginaria de la función dieléctrica,  $\epsilon_i$ , será igual a cero para el electrón libre sin perturbación externa.

Si ahora suponemos que el electrón se encuentra en un cristal, el Hamiltoniano que describe su comportamiento estará dado por  $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ , el cual sólo es invariante a un tipo especial de traslación que toma en cuenta la simetría del cristal. En consecuencia, la conservación del momentum es débil y el momentum  $\hbar k$  será un buen número cuántico solamente para ciertos valores  $\vec{K}_n$  determinados por la red recíproca. La parábola de energía del electrón libre se rompe en bandas de energía. En este caso, la absorción óptica es posible en el primer orden utilizando un vector de la red recíproca que permita conservar el momentum del electrón. En el esquema de zona reducida, la transición óptica aparecerá como una línea vertical en la estructura de bandas de energía como se indica en la parte superior

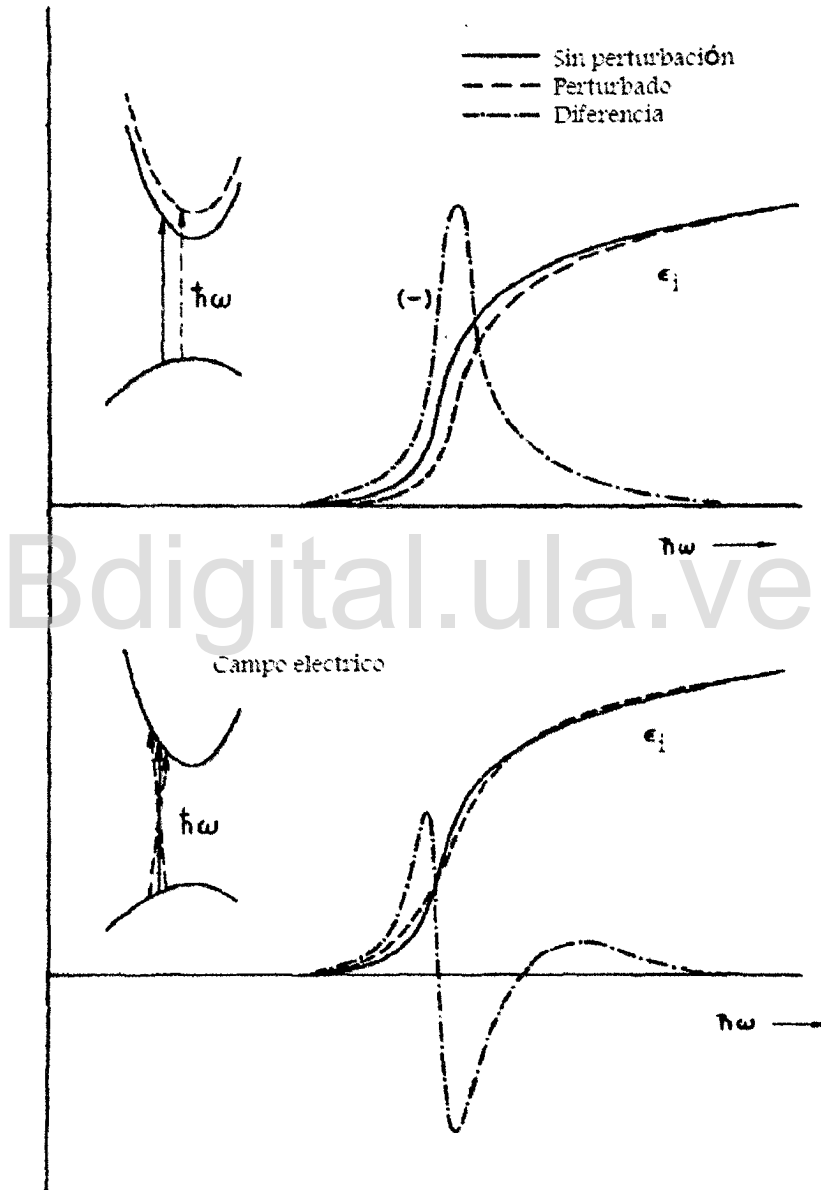
de la figura 4.7.

Para un eje de absorción fundamental tridimensional,  $M_0$ , la parte imaginaria de la función dieléctrica toma una forma de raíz cuadrada en su umbral, como se muestra en la figura 4.7. Cuando el cristal es perturbado, su Hamiltoniano,  $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) + H'$ , tendrá una menor simetría, la cual dependerá del término perturbativo,  $H'$ . Si la perturbación introducida al cristal mantiene la periodicidad del mismo (como, por ejemplo, en el caso de perturbaciones mecánicas en la piezorreflectancia y térmicas, en la termorreflectancia, entre otras) el momentum sigue siendo un buen número cuántico asociado a los vectores de la red recíproca. Entonces, las transiciones ópticas se mantendrán verticales como se muestra en la parte superior de la figura 4.7, a pesar de la reducción en la simetría. En consecuencia, los cambios dominantes corresponderán a pequeñas variaciones en la brecha de energía,  $E_g$ . A pesar que estos cambios son pequeños, respecto a la escala de la brecha de energía, la perturbación induce cambios de primer orden en la función dieléctrica que pueden ser aproximados con picos de primera derivada, como se indica en la parte superior de la figura 4.7.

Por otra parte, si la perturbación es un campo eléctrico,  $H' = -e\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ , la invariancia trasnacional se pierde. Los electrones se aceleran y el momentum no es un buen número cuántico en la dirección del campo eléctrico. Esto produce que las funciones de Bloch para el cristal no perturbado se mezclen, lo cual corresponde a extender las transiciones verticales sobre un rango finito de momentos, como se muestra en la parte inferior de la figura 4.7. Si el campo eléctrico es pequeño, la mezcla se restringe a funciones de onda cercanas a la transición vertical permitida para el caso de no pérdida de simetría. Esto produce estructuras en la función dieléctrica que se observan como espectros diferenciales con cambios de signo, ver parte inferior derecha de la figura 4.7. Estos espectros pueden aproximarse sólo por derivadas de orden superior (mayores a uno) de la función dieléctrica no perturbada. Los dos cruces por cero mostrados en la figura 4.7 son característicos de la tercera derivada de  $\Delta\epsilon(\omega, 0)$ , (Aspnes, 1973a).

Sea  $a_0$  el parámetro de la celda unitaria en dirección del campo eléctrico externo. En el caso de campos eléctricos muy pequeños,  $|e\mathcal{E}a_0| \ll E_g$ , las transiciones posibles pueden ocurrir entre bandas (mecanismo interbanda) o dentro de las bandas de energía (mecanismo intrabanda). La perturbación y las energías para los mecanismos interbanda están determinadas por la caída de potencial dentro de la celda unidad,  $e\mathcal{E}a_0$ , y la separación de energías entre el par de bandas en consideración, respectivamente. Las energías para los mecanismos intrabanda están determinadas por la energía electro-óptica característica  $\Theta = \hbar\Omega$  y el parámetro fenomenológico de ensanchamiento del tiempo de vida medio,  $\Gamma$ . La

Figura 4.7: Esquema de bandas de energía parabólicas para un cristal, con y sin perturbación. Adaptado de (Aspnes, 1973a)



Bdigital.ula.ve

masa  $m$  en la ecuación (4.57) se cambia por la masa reducida  $\mu$  de las bandas de valencia y conducción evaluada en dirección del campo eléctrico.

Si  $|e\mathcal{E}a_0| \ll E_g$  y  $|\hbar\Omega| < \frac{\Gamma}{3}$ ,  $\Delta\epsilon$  se puede obtener, con un muy buen grado de exactitud, directamente de la tercera derivada de la función dieléctrica no perturbada, (Aspnes, 1973a). La expresión general para  $\epsilon$  y  $\Delta\epsilon$  fue obtenida por Aspnes utilizando la integral de convolución asintótica que describe el efecto de un campo eléctrico en la función dieléctrica, (Aspnes, 1973a; Hamakawa et al., 1968; Shay, 1970). Entonces,  $\Delta\epsilon$  estará dada por la ecuación (4.76)

$$\Delta\epsilon(\mathcal{E}, \Gamma, E) \cong \frac{(\hbar\Omega)}{3E} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2\epsilon(\Gamma, E)] \quad (4.76)$$

Debido a que la reflectancia modulada se puede relacionar directamente con la función dieléctrica, a través de los coeficientes de Seraphin, ecuación (4.72), la expresión para  $\frac{\Delta R}{R}$ , asumiendo la aproximación de bandas parabólicas, está dada por la ecuación (4.77), (Misiewicz et al., 2003), donde  $\Re$  indica la parte real,  $E_g$ , la energía de transición asociada a un punto crítico,  $\Gamma$ , el parámetro fenomenológico de ensanchamiento ( $\Gamma \sim \frac{1}{\tau}$ ) y  $A, \phi$  son los factores de amplitud y fase, respectivamente. El parámetro  $m$  es un factor del pico, el cual depende de la dimensión del punto crítico. En la tabla 4.4 se resumen, para los diferentes rangos de trabajo, los efectos de un campo eléctrico externo sobre los espectros de electro-modulación.

$$\frac{\Delta R}{R} = \Re \left\{ A e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{-m} \right\} \quad (4.77)$$

$$m = \begin{cases} \frac{5}{3} & \text{para } 3D \\ 3 & \text{para } 2D \\ \frac{7}{3} & \text{para } 1D \end{cases} \quad (4.78)$$

#### 4.2.6. Fotorreflectancia

La fotorreflectancia es una técnica de electro-modulación que consiste en medir la reflectancia de una muestra bajo la perturbación de un haz de luz monocromático producido con un láser, u otra fuente monocromática intensa. En la figura 4.9 se presenta un esquema del montaje experimental básico para medir el espectro de fotorreflectancia. La energía de los fotones emitidos por el láser, por lo general, es mayor a la brecha de energía del semiconductor en estudio. Energías menores a la de la brecha son utilizadas para estudiar impurezas o estados superficiales, (Misiewicz et al., 2003). La radiación del láser es modulada

Tabla 4.4: Efecto de un campo eléctrico sobre los espectros de electro-modulación. Adaptado de (Aspnes, 1973b; Misiewicz et al., 2003)

Rango	Energía de la perturbación versus la energía del sistema		Fenómeno físico y características espectrales
	Intrabanda (coherencia de largo rango)	Interbanda (periodicidad de la celda)	
Alto	$ \hbar\Omega  \gtrsim \Gamma$	$ e\mathcal{E}a_0  \sim E_g$ Estructura de bandas modificada.	Efecto Stark, Las reglas de selección son modificadas
Intermedio		$ e\mathcal{E}a_0  \ll E_g$	Efecto Frank-Keldysh
Bajo	$ \hbar\Omega  \leq \frac{\Gamma}{3}$	Estructura de bandas no alterada	Se altera la periodicidad de la red en la dirección del campo eléctrico y los portadores de carga son acelerados. Los picos tienen la forma de la tercera derivada de la función dieléctrica.

con un cortador mecánico (chopper) a una cierta frecuencia. Una lámpara, por lo general alógena, y un monocromador se utilizan para producir fotones con energía que varía dentro del rango de estudio. La radiación reflejada por la muestra, y modulada por el láser, se hace incidir sobre un detector, el cual puede ser un fotomultiplicador o un detector de estado sólido. La señal proveniente del detector se mide con un amplificador sintonizado (*lock-in*) y un multímetro digital.

Si la señal medida con el amplificador sintonizado es  $v_{ac}$  y la medida con el multímetro es  $v_{DC}$ , entonces, la fotorreflectancia estará dada por:

$$\Delta R/R = \gamma \frac{v_{ac}}{v_{DC}} \quad (4.79)$$

Donde  $\gamma$  es una constante que depende de los factores de medición del detector sintonizado y el multímetro digital. Es importante anotar que el cociente  $\frac{v_{ac}}{v_{DC}}$  es del orden de  $10^{-5}$ .

El mecanismo de la electro-modulación inducida por los fotones del láser se explicará utilizando como ejemplo un semiconductor tipo n. Esta descripción es válida para semiconductores tipo p y se puede extender a semiconductores intrínsecos, sin embargo, por simplicidad, se utilizará como marco de referencia el semiconductor tipo n.

Debido a presencia de la energía de Fermi,  $E_F$ , en la superficie del semiconductor, existe una capa de espacio cargado. Los estados superficiales ocupados contienen electrones provenientes del volumen. Los pares electrón-hueco fotoexcitados son separados por el campo eléctrico del volumen y los portadores minoritarios (en este caso, huecos) son arrastrados hacia la superficie. En la superficie, los huecos neutralizan las cargas atrapadas, reduciendo el campo del volumen desde  $\mathcal{E}_{DC}$  hasta  $\mathcal{E}_{DC} - \mathcal{E}_{AC}$ , donde  $\mathcal{E}_{AC}$  es el cambio en el campo eléctrico del volumen, (Misiewicz et al., 2003). Esta reducción en el campo eléctrico tiene el mismo efecto que la aplicación de un campo eléctrico externo a la muestra (electrorreflectancia). En la figura 4.8 se presenta un esquema de lo descrito anteriormente.

La forma de las oscilaciones que describirá el espectro de fotorreflectancia estarán determinadas por el régimen en el cual se encuentre el experimento, como se resume en la tabla 4.4.

Es importante tener en cuenta que a pesar que el montaje experimental para la fotorreflectancia es relativamente simple, la puesta a punto de las condiciones experimentales para obtener un espectro (por ejemplo: la alineación del sistema, el ajuste de las intensidades de la radiación proveniente del monocromador y la potencia del láser) puede resultar una ardua labor. Esto se debe fundamentalmente a las dificultades asociadas a encontrar las condiciones apropiadas de campo bajo, requeridas para observar la fotorreflectancia

de tercera derivada. Estas condiciones dependen de la muestra en estudio y deben ser encontradas para cada espécimen a caracterizar.

En la figura 4.10 se muestra el espectro de fotorreflectancia para una muestra de *GaAs*, medido en el Laboratorio de Física Aplicada de la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. La curva de ajuste que se muestra en la figura 4.10 se obtuvo con una rutina programada en Matlab basada en algoritmos genéticos con la cual se ajustaron los datos experimentales a la ecuación (4.80).

De acuerdo al rango de trabajo del experimento fotorreflectancia, y a la disponibilidad de portadores de carga que puedan ser acelerados, se pueden presentar tres fenómenos físicos diferentes, (Misiewicz et al., 2003), como se describe a continuación.

### Fotorreflectancia de tercera derivada

Se presenta para el régimen de campo bajo, es decir, cuando la energía electro-óptica,  $\hbar\Omega$ , es menor que el parámetro fenomenológico de ensanchamiento,  $\Gamma$ , para el rango de energía eléctrica por celda unidad,  $e\mathcal{E}a_0$ , menor que la brecha de energía,  $E_g$ , ver tabla 4.4. Adicionalmente, se requiere que haya portadores de carga que puedan ser acelerados por el campo eléctrico  $\mathcal{E}$ . En este caso, el espectro de fotorreflectancia, para  $N$  puntos críticos, se puede expresar en términos de las funciones de Aspnes (4.77) como se muestra en la

Figura 4.8: Diagrama esquemático del efecto fotorreflectancia, adaptado de (Misiewicz et al., 2003)

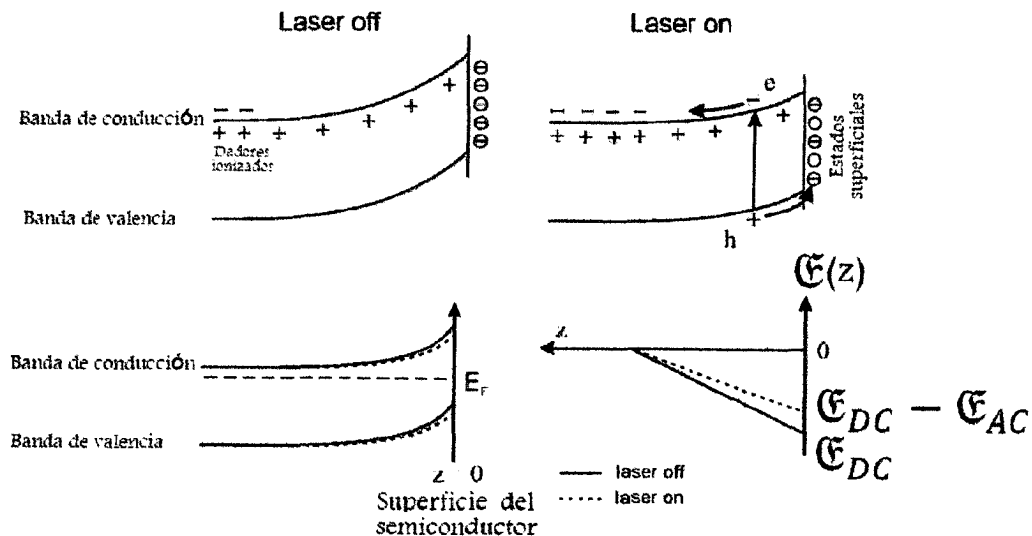


Figura 4.9: Montaje experimental para medir fotorreflectancia

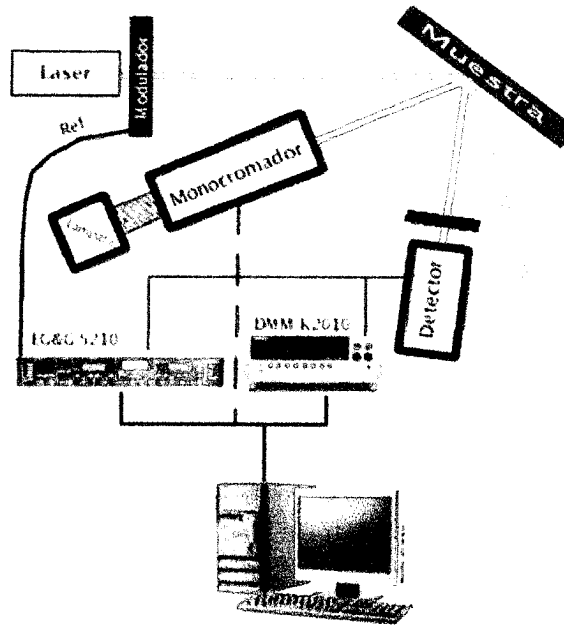
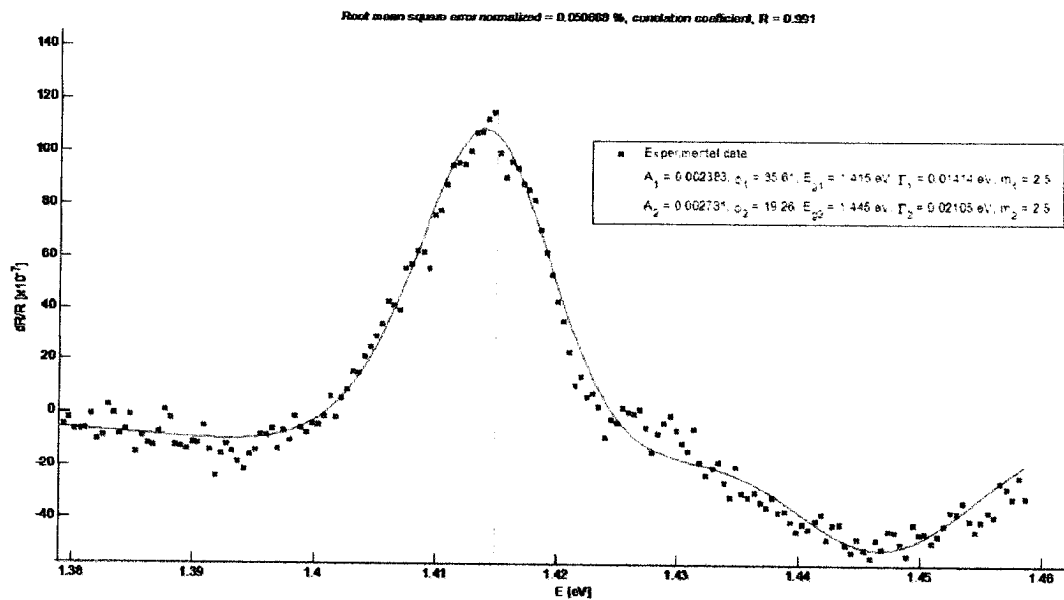


Figura 4.10: Espectro de fotorreflectancia obtenido en el LFA-ULA para GaAs sin decapar.



ecuación (4.80), donde  $m_\alpha$  es la dimensionalidad para cada punto crítico y esta dada por (4.78).

$$\frac{\Delta R}{R} = \Re \left[ \sum_{l=\alpha}^N A_\alpha e^{i\phi_\alpha} (E - E_{g\alpha} + i\Gamma_\alpha)^{-m_\alpha} \right] \quad (4.80)$$

### Fotorreflectancia de primera derivada

También se presenta para el rango de campo bajo, ver tabla 4.4. En este caso, los portadores de carga no pueden ser acelerados en la dirección del campo externo y la función dieléctrica puede ser tipo lorenciano o gaussiano.

Para la función dieléctrica tipo gaussiano la reflectancia modulada esta dada por la siguiente expresión <sup>5</sup>:

$$\frac{\Delta R}{R} = Af_E^1 + Bf_E^2 \quad (4.81)$$

$$f_E^1 = -\mathcal{F} \left( 1, \frac{1}{2}, -\frac{y^2}{2} \right) \quad (4.82)$$

$$f_E^2 = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} y e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (4.83)$$

$$y = \frac{E - E_g}{\Gamma} \quad (4.84)$$

### Oscilaciones Frank-Keldysh

Se presenta para el rango de campo intermedio, ver tabla 4.4. Para este caso, la expresión que describe la reflectancia modulada, ecuación (4.85), fue calculada por primera vez por Aspnes (1973b). En la ecuación (4.85),  $\chi$  es un factor de fase que depende de la de interacción entre electrones y huecos, la dimensionalidad del sistema y la dispersión de corto rango.

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \frac{1}{E^2(E - E_g)} e^{-2\Gamma \sqrt{\frac{E - E_g}{(\hbar\Omega)^2}}} \cos \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{E - E_g}{\hbar\Omega} \right)^{3/2} + \chi \right] \quad (4.85)$$

La expresión para el  $n$ -ésimo extremo en la oscilación Frank-Keldysh esta dada por:

$$n\pi = \frac{4}{3} \left( \frac{E - E_g}{\hbar\Omega} \right)^{3/2} + \chi \quad (4.86)$$

<sup>5</sup>  $\mathcal{F}$  es la función hipergeométrica

### 4.3. Absorción Óptica Fundamental

Cuando un electrón pasa de un estado de baja energía a otro de mayor energía por la absorción de un fotón se dice que ha ocurrido un proceso de absorción óptica. Desde el punto de vista ondulatorio, la intensidad de radiación transmitida,  $I$ , por una muestra de espesor  $x$  cuando una intensidad de radiación  $I_0$  incide sobre la misma está dada por la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.87)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica, o simplemente coeficiente de absorción.

Los procesos de transición electrónica asociados a la absorción de fotones pueden ser descrito por la regla de oro de Fermi, ecuación (4.38), si se tiene en cuenta que la pérdida de potencia de la radiación electromagnética es proporcional a la probabilidad de transición de dipolo eléctrico para una determinada energía de fotón,  $\hbar\omega$ :

$$\frac{dI}{dt} = -\hbar\omega\mathfrak{R} \quad (4.88)$$

Pero:

$$\frac{dI}{dt} = \left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = -\alpha \left(\frac{c}{\eta}\right) I = \frac{\alpha \epsilon_0 |\mathfrak{E}_0|^2}{2} \quad (4.89)$$

Donde  $\eta$  es el índice de refracción del material y  $\mathfrak{E}_0$  la amplitud del campo eléctrico de la radiación incidente. Al despejar el coeficiente de absorción en la ecuación (4.89) y reemplazar en las ecuaciones (4.49) y (4.88) se obtiene:

$$\alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\pi \hbar \eta e^2}{\epsilon_0 (mc^2)^2} \int_{E_k} |\mathcal{P}_{cv}|^2 n(E_{cv}) dE_{cv} \quad (4.90)$$

La absorción óptica fundamental ocurre entre la parte más alta de la banda de valencia y la más baja de la banda de conducción. Asumiendo que la aproximación de masa efectiva es válida y que ocurre una transición directa, es decir, la parte más alta de la banda de valencia y la más baja de la de conducción se presentan al mismo valor de  $\vec{k}$ , entonces, la transición fundamental está asociada a una singularidad de van Hove (punto crítico)  $M_0$  la cual tiene una densidad de estado proporcional a  $\sqrt{E - E_0}$  (ver tabla 4.1). En este caso el coeficiente de absorción estará dado por:

$$\alpha = \frac{A_1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4.91)$$

Donde  $E_g = (E_c)_{min} - (E_v)_{max}$  es la brecha de energía y  $A_1$  es una constante.

Para el caso de una transición indirecta, es decir, cuando la parte más alta de la banda de valencia y la más baja de la de conducción se presentan a diferentes valores de  $\vec{k}$ , entonces se requiere de un fonón para que la transición tenga lugar. En tal caso el coeficiente de absorción es de la forma:

$$\alpha = A_2(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_q)^2 \quad (4.92)$$

Donde  $\hbar\omega_q$  es la energía del fonón absorbido (o emitido) para que la transición indirecta tenga lugar.

Otras posibles transiciones asociadas a procesos de absorción de fotones son: transiciones excitónicas, entre bandas, entre impurezas y bandas, transiciones por portadores libres en una banda y resonancias debidas a los estados vibracionales de la red y las impurezas. Para más detalles ver (Pankove, 1971, pág. 34-106) y (Yu y Cardona, 2005, pág. 243-315).

#### 4.4. Fotoluminiscencia

A diferencia de la absorción óptica, en el proceso de fotoluminiscencia se produce la emisión de fotones, en otras palabras, es el proceso inverso a la absorción óptica. Mientras que en la absorción óptica la energía de los fotones incidentes crean pares hueco-electrón en el proceso de emisión un par hueco-electrón es destruido y se emite un fotón. Para que este proceso de emisión de fotones tenga lugar se requiere una excitación externa encargada de energizar la muestra. Una posibilidad es la inyección de electrones y huecos por medio de una corriente externa, proceso conocido como electroluminiscencia, para el caso de bombardeo de electrones sobre la muestra el proceso se conoce como catodoluminiscencia. Si la producción de fotones se produce por calentamiento de la muestra, entonces tiene lugar un proceso de termoluminiscencia<sup>6</sup>. En el caso que una excitación mecánica produzca un proceso luminiscente, éste se conoce como triboluminiscencia. La emisión luminiscente en una reacción química se conoce como quimioluminiscencia. Por último, cuando fotones con energía mayor a la brecha de energía del material son absorbidos y ocurre la emisión de fotones de menor energía se tiene un proceso de fotoluminiscencia. Como técnica de caracterización de materiales, la fotoluminiscencia es una técnica no destructiva que permite determinar la calidad del material y es particularmente útil para estudiar los portadores

<sup>6</sup>La termoluminiscencia no es una simple excitación térmica, la cual es llamada incandescencia. La termoluminiscencia requiere una excitación a baja temperatura para congelar los portadores de carga en estados trampa de los cuales éstos puedan ser excitados térmicamente

minoritarios en semiconductores, (Yu y Cardona, 2005, pag. 345-375) (Pavesi y Guzzi, 1994) (Pankove, 1971, pag.107-159).

La primera descripción satisfactoria de los procesos de emisión de radiación electromagnética fue realizada por Einstein a principios del siglo pasado. Para el intervalo de frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + \Delta\nu$ , Einstein definió la velocidad de absorción y emisión estimuladas por unidad de densidad de energía electromagnética, debida a la transición de un electrón entre un nivel  $n$  a otro nivel  $m$ , como  $B_{nm}$  mientras que la velocidad para la emisión espontánea debida a una transición del nivel  $n$  al  $m$  la definió como  $A_{nm}$ . Estas velocidades de transición se conocen como coeficientes de Einstein.

Con base en el principio de balance detallado <sup>7</sup> Einstein mostró que los coeficientes  $A_{nm}$ ,  $B_{nm}$  y  $B_{mn}$  para dos niveles no degenerados en un medio con índice de refracción  $\eta$  están relacionados por:

$$B_{nm} = B_{mn} \quad (4.93a)$$

$$A_{nm} = \frac{8\pi h\nu^3 \eta^3}{c^3} B_{nm} \quad (4.93b)$$

Si se define la densidad de energía de los fotones,  $\rho_e(\nu)$ , como la densidad de energía para fotones con frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + \Delta\nu$ , entonces, la velocidad total de emisión de radiación desde un nivel  $n$  a otro  $m$ ,  $R_{nm}$ , para un sistema en equilibrio térmico a una temperatura  $T$ , está dada por:

$$R_{nm} = A_{nm} + B_{nm}\rho_e(\nu) \quad (4.94)$$

Al tener en cuenta el número de ocupación de fotones, definido como  $N_p = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3 \eta^3} \rho_e$ , (Yu y Cardona, 2005, pag. 347), se obtiene:

$$R_{nm} = A_{nm} (1 + N_p) \quad (4.95)$$

Donde el primer término,  $A_{nm}$ , corresponde a la emisión espontánea y el segundo,  $A_{nm}N_p$ , a la estimulada, (Yu y Cardona, 2005, pag. 347). A pesar que esta expresión fue obtenida en el marco de la mecánica clásica, está en concordancia con la mecánica cuántica. Si despreciamos el término de emisión estimulada, la velocidad de emisión para una transición desde la banda de conducción (c) a la de valencia (v) y si las ocupancias electrónicas para la banda de conducción y valencia son conocidas ( $f_c$  y  $f_v$ , respectivamente)

<sup>7</sup>El principio de balance detallado establece, para el caso de radiación electromagnética, que si un cuerpo permanece en equilibrio, entonces, cada proceso de emisión por el cuerpo es balanceado por un proceso inverso de absorción de la radiación incidente (Federick y Reif, 1985, pag. 381-388)

entonces:

$$R_{cv} = A_{cv} f_c (1 - f_v) \quad (4.96)$$

Utilizando el principio de balance detallado, Roosbroek y Shochley establecieron una relación entre las velocidad de emisión y el coeficiente de absorción óptica, (van Roosbroeck y Shockley, 1954):

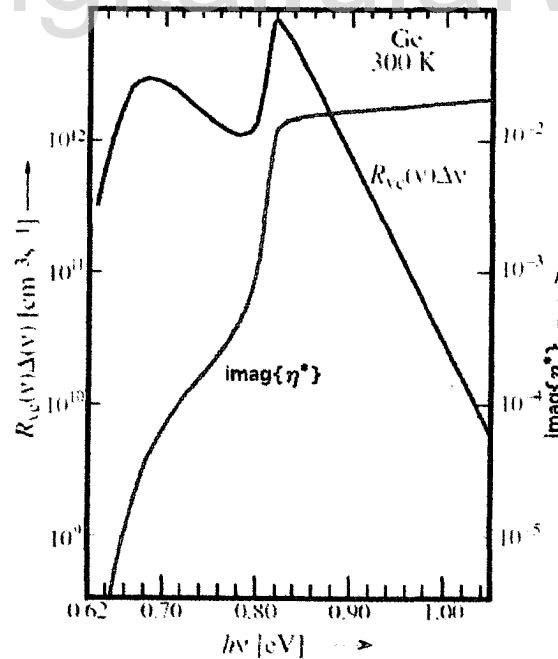
$$R_{cv} = \eta^2 \alpha(\nu) U \quad (4.97a)$$

$$U = \frac{8\pi}{c^2} \left( \frac{k_B T}{h} \right)^3 \frac{u^2}{e^u - 1} \quad (4.97b)$$

$$u = \frac{h\nu}{k_B T} \quad (4.97c)$$

Por consiguiente, los procesos de absorción óptica y emisión radiativa están relacionados como se evidencia en la figura 4.11, donde se muestra un ejemplo de la aplicación de la ecuación (4.97).

Figura 4.11: Velocidad de emisión  $R_{vc}(\nu)$  y parte imaginaria del índice de refracción complejo,  $\eta^*$ , para Ge a  $T = 300K$ , (Yu y Cardona, 2005, pag. 348).



El proceso de recombinación radiativa en la fotoluminiscencia comienza con la excitación de pares hueco electrón por una fuente externa monocromática, usualmente un láser, con energía de fotón mayor a la brecha de energía del material. A continuación, los pares huecos electrón se relajan a una distribución de equilibrio cuasi-térmico y por último los pares hueco electrón termalizados se recombinan radiativamente para producir la emisión, (Yu y Cardona, 2005, pag. 345-375) (Pavesi y Guzzi, 1994) (Pankove, 1971, pag.107-159). En un proceso radiativo típico la energía de los pares hueco electrón excitados decrece a medida que la temperatura aumenta debido a la disminución de la brecha de energía con la temperatura y la activación de diferentes procesos de recombinación. Esto conduce a la emisión de fotones con menor energía que los emitidos a menor temperatura.

La emisión radiativa en un proceso de fotoluminiscencia da lugar a un espectro que se puede dividir en tres regiones energéticas principales, cada una con diferentes características, (Pavesi y Guzzi, 1994):

- Emisiones cerca de la brecha de energía. Esta región está asociada con transiciones interbanda, recombinación de excitones libres y ligados así como con transiciones electrón ligado - hueco libre. A temperatura ambiente los donadores superficiales relacionados con la luminiscencia están suprimidos térmicamente. La recombinación banda-banda domina el espectro y la fotoluminiscencia puede ser utilizada para determinar la composición de la aleación.
- Emisión de impurezas poco profundas.
- Luminiscencia de nivel profundo, en la cual se observa la recombinación de impurezas profundas y defectos.

Es importante anotar que cuando se excita un cristal con radiación monocromática no sólo se presentan fenómenos de luminiscencia sino también procesos como la dispersión Raman (ver sección 5.4.1). En un proceso luminiscente, como la fotoluminiscencia, la energía de los fotones emitidos no tiene correlación con el proceso de excitación, sólo depende de la estructura de bandas electrónicas del material y de las probabilidades de transición entre diferentes estados energéticos. En el caso de un proceso de dispersión Raman la energía de los fotones dispersados está correlacionada con la excitación. Esto se ve más claramente en la ecuación (5.104) que muestra las frecuencias de las componentes Raman Stokes,  $\omega_S$ , y Anti-Stokes,  $\omega_{AS}$ , moduladas por la frecuencia de la excitación,  $\omega_0$  (llamada componente Rayleigh, ver sección 5.4.1).

Detalles sobre los procesos que tienen lugar en la fotoluminiscencia pueden ser encontrados en: (Pankove, 1971; Pavesi y Guzzi, 1994; Yu y Cardona, 2005).

## 4.5. Estructura de Bandas Electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$

### 4.5.1. Antecedentes

El método  $k-p$  descrito en la sección 4.1 junto con el uso de las propiedades de simetría del cristal, permite calcular la estructura de bandas para un semiconductor, sin embargo, debido al gran número de electrones en los átomos  $Hg$ ,  $Cd$  y  $Se$ , para calcular la estructura de bandas de las aleaciones cristalinas  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  es necesario agregar a la ecuación (4.26) algunas correcciones relativistas, (Chu y Sher, 2008; Kane, 1966). Estas correcciones corresponden a la interacción espín-órbita, independiente y dependiente de  $\vec{k}$ . La teoría  $k-p$  con correcciones por la interacción espín-órbita fue propuesta por Dresselhaus et al. (1955) para explicar la resonancia ciclotrónica de los electrones y huecos en silicio y germanio. Posteriormente Kane (1957) utilizó el método  $k-p$  para calcular la estructura de bandas del antimonio de indio. El formalismo desarrollado por Kane <sup>8</sup>, (Kane, 1966), ha sido extendido al estudio de otros semiconductores, incluyendo algunas aproximaciones a la estructura de bandas para las aleaciones cristalinas  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$ , (Iwanowski et al., 1978; Mycielski et al., 1982; Nelson et al., 1978; Summers y Broerman, 1980).

Si  $\vec{\sigma}$  es el operador espín, entonces, la ecuación de Schrödinger con correcciones relativistas está dada por (4.98), (Kane, 1966, págs. 81-83) (Jones y March, 1973, pág. 89-99) (Chu y Sher, 2008, pág. 161-170).

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} + V \right] + \\ \frac{\hbar}{4m^2 c^2} [(\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} + \hbar(\nabla V \times \vec{k}) \cdot \vec{\sigma}] \end{array} \right\} u_{nk} = E'_{nk} u_{nk} \quad (4.98)$$

$$E'_{nk} = E_{nk} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.99)$$

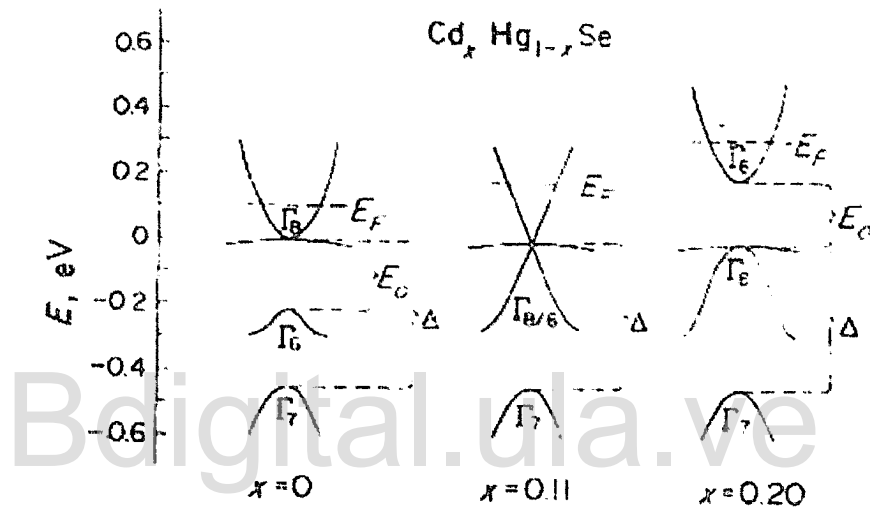
Para resolver la ecuación (4.98) primero se soluciona la ecuación (4.26) y luego se introducen, uno a uno, los dos términos relativistas utilizando la teoría de perturbaciones. En la figura 4.12 se presenta un modelo simplificado para la estructura de bandas de las aleaciones cristalinas  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  a 4.2K, cerca del punto de alta simetría  $\Gamma$ , reportada por Iwanowski et al. (1978).

Una de las implicaciones importantes de considerar las interacciones espín-órbita corresponde al aumento de la simetría de las funciones de onda que describen a los electrones dentro del cristal (Dresselhaus et al., 2008, págs. 337-366). Cuando la interacción espín-órbita se tienen en cuenta, es necesario utilizar los grupos dobles para incluir la simetría

<sup>8</sup>El formalismo desarrollado por Kane se conoce como la teoría de Kane.

extra introducida por el espín<sup>9</sup>. Para el caso de una estructura tipo Zinc-Blenda, en la representación de los grupos dobles aparecen las representaciones irreducibles  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ , (Yu y Cardona, 2005, págs. 71-82). En la figura 4.12 se encuentran identificadas las bandas que corresponden a las representaciones irreducibles  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$  del grupo puntual doble para una estructura tipo Zinc-Blenda.

Figura 4.12: Modelo simplificado de la estructura de bandas cerca del punto  $\Gamma$  para  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  a 4.2K, (Iwanowski et al., 1978)



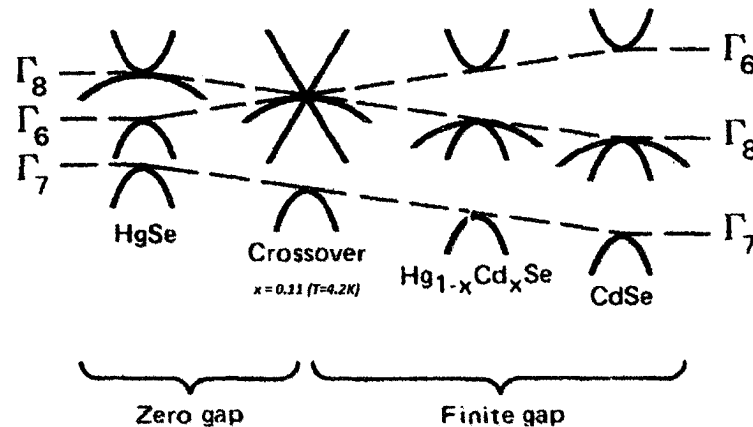
La estructura de bandas para las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  varía con la fracción molar de  $CdSe$ ,  $x$ , (Slodowy y Giriat, 1971), desde una estructura semi-metálica perfecta,  $x = 0$ , a una semiconductora<sup>10</sup>,  $x > 0.11$ , (Iwanowski et al., 1978). En la estructura de bandas semi-metálica se presenta una estructura de bandas invertida, en la cual los electrones dentro de la aleación  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ocupan bandas formadas por niveles de energía de orbitales tipo  $s$  (banda  $\Gamma_6$ ) y tipo  $p$  (banda  $\Gamma_8$ ), (Whitsett et al., 1981), que al ser comparadas con la estructura de bandas semiconductoras,  $x > 0.11$  para la misma aleación, se observa que las bandas se “*invierten*”, como se muestra en la figura 4.13. Para  $x = 1.0$ , el nivel  $\Gamma_6$  de  $CdSe$  corresponde a la parte más baja de la banda de conducción y el nivel  $\Gamma_8$ , a la parte más alta de la banda de valencia, como en un semiconductor normal. A medida que  $x$  disminuye, la separación entre las bandas  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_8$  disminuye. En  $x = 0.11$ ,

<sup>9</sup>En el apéndice A se presenta una breve introducción a la teoría de la simetría.

<sup>10</sup>El cambio de estructura de semimetal a semiconductor depende de la temperatura, para 4.2K el cambio ocurre para  $x = 0.11$  y a temperatura ambiente ( $\sim 290K$ ) para  $x = 0.05$ , (Iwanowski et al., 1978)

a  $T = 4.2K$ , (Iwanowski et al., 1978), se cruzan dichas bandas y para  $x < 0.11$ , a  $T = 4.2K$ , (Iwanowski et al., 1978), se invierten, convirtiéndose la banda  $\Gamma_8$  en la parte más baja de la banda de conducción. A este fenómeno se le conoce como inversión de bandas.

Figura 4.13: Estructura de bandas electrónicas para las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas con el modelo k-p, (Nelson et al., 1978)



En 1968 Giritat sugirió la ocurrencia de una estructura de bandas invertida en mezclas de cristales con mercurio:  $HgTe - HgSe$ ,  $HgSe - \beta HgS$ ,  $HgTe - \beta HgS$ . Este tipo de bandas invertida fue sugerido por primera vez por Groves y Paul (1963) para  $\alpha - Sn$  y posteriormente para  $HgSe$  y  $HgTe$  por (Harman et al., 1964). En 1997 Gawlik et al., con base en mediciones angulares de foto-emisión (*angular-resolved photomission measurements -ARPES-*) en  $HgSe$ , sugirieron que las predicciones del modelo de banda invertida para compuestos de mercurio  $II - VI$  era incorrecto. En 1998 Rohlfing y Louie calcularon, ab-initio, la estructura de bandas para  $HgSe$ , con el objetivo de aclarar la controversia generada por (Gawlik et al., 1997); el resultado del estudio de (Rohlfing y Louie, 1998) mostró que el  $HgSe$  presenta una estructura de bandas invertidas, típica de un semimetal. La evidencia experimental, que refuta la sugerencia de (Gawlik et al., 1997), fue reportada por Orłowski et al. (2000) quienes estudiaron experimentalmente la estructura de bandas de  $HgTe$  con medidas angulares de foto-emisión (ARPES) de alta resolución, obteniendo una estructura de bandas invertidas, es decir, un comportamiento de semimetal.

Tres años después de la sugerencia de Giritat (1968), Slodowy y Giritat (1971) estudiaron la dependencia de la brecha de energía de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  respecto a su composición,  $x$ , para  $x \leq 0.6$ . En su estudio, Slodowy y Giritat (1971) encontraron una dependencia

aproximadamente lineal de la brecha de energía respecto a la fracción molar de  $CdSe$ . Además, Slodowy y Giriat (1971) mostraron que  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se comporta como un semiconductor para  $x \geq 0.2$  y para  $x$  cercano a cero verificaron la estructura de bandas invertidas, reflejando un comportamiento típico de un semimetal.

Summers y Broerman (1980), con base en un estudio detallado de la absorción óptica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $0.15 < x < 0.68$  en el rango de temperaturas  $5 < T < 300[K]$ , propusieron las siguientes expresiones empíricas para el índice de refracción,  $\eta^*$ , y la brecha de energía,  $E_g$ , con precisión mejor que  $\pm 2\%$ .

$$\begin{aligned} \eta^* = & 4.729(1 - 1.237x + 0.883x^2) - \\ & 5.679 \times 10^{-3}(1 - 3.355x + 2.724x^2)T + \\ & 7.717 \times 10^{-6}(1 - 3.443x + 2.781x^2)T^2 \end{aligned} \quad (4.100)$$

$$\begin{aligned} E_g = & -0.209(1 - 7.172x - 2.174x^2) + \\ & 7.37 \times 10^{-4}(1 - 1.277x - 0.151x^2)T + \\ & 2.001 \times 10^{-9}(1 + 23.45x - 599.4x^2)T^2 \quad [eV] \end{aligned} \quad (4.101)$$

Ziborov et al. (1973) midieron por primera vez la fotoconductividad en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $0.24 < x < 0.92$ , ver figura 4.14; ellos observaron que la longitud de onda para el pico de la fotoconductividad se mueve en el rango de  $0.7 - 5.0[\mu m]$ <sup>11</sup>, para  $x$  decreciente.

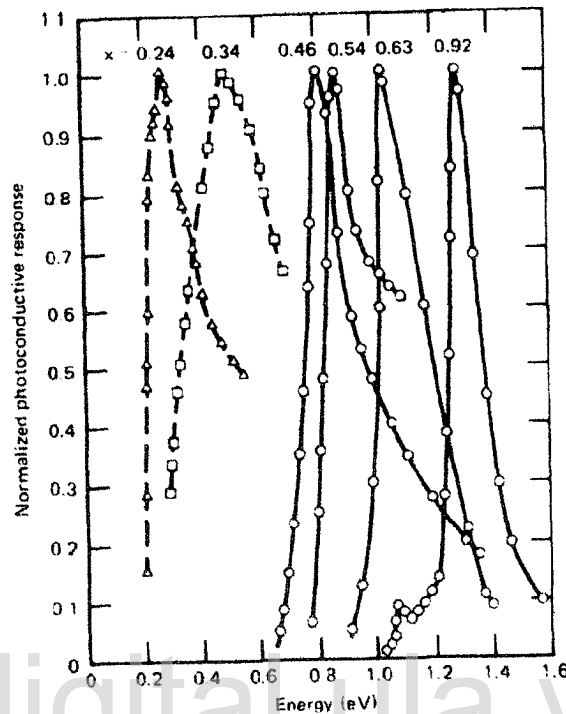
Gheorghita et al. (1996) midieron la fotoluminiscencia de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0.291$  a cuatro temperaturas diferentes, figura 4.15. El espectro de fotoluminiscencia para  $T = 4.2K$  está formado por tres bandas, designadas por  $A$ ,  $B$  y  $C$ , de las cuales la más intensa es la banda  $A$ . El espectro de fotoluminiscencia varía con la temperatura exhibiendo un corrimiento hacia el azul que está asociado con procesos radiativos atípicos. Estos procesos atípicos en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  están relacionados con la estructura de bandas electrónicas atípica de estas aleaciones la cual muestra para  $x < 0.6$  un incremento en la brecha de energía con la temperatura, contrario a lo observado en la mayoría de los semiconductores.

Algunos estudios experimentales para corroborar la estructura de bandas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , han sido reportados, (Borrisov et al., 1971; Liang y Hu, 1988; Mycielski et al., 1981, 1982).

Borrisov et al. (1971) midieron el espectro de reflectancia, a temperatura ambiente, de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para diferentes composiciones, ver figura 4.16, y determinaron, con un error de medición de  $\pm 0.01eV$ , la posición de los picos asociada con varios puntos críticos etiquetados por Borrisov et al. (1971) como se muestra en la figura 4.16. En su investigación, Borrisov et al. (1971) identificaron la transición menos energética medida como  $E'_0$  y la interpretaron como la transición  $\Gamma_{8v} - \Gamma_{6c}$ , es decir, la brecha de energía, pero su valor

<sup>11</sup>Es decir, para energías del fotón en el rango  $0.24 - 1.77[eV]$

Figura 4.14: Fotoconductividad normalizada para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  (Ziborov et al., 1973)



numérico no concuerda con la brecha de energía,  $E_g$ , reportada por Summers y Broerman (1980) y determinada por medidas de absorción óptica; adicionalmente, el punto crítico etiquetado como  $E_0$  permanece invariante con la fracción molar de  $CdSe$ ,  $x$ , ver figura 4.17, lo cual no concuerda con la evidencia experimental de la dependencia de la brecha de energía con la fracción molar de  $CdSe$ . Esto permite concluir que el punto crítico etiquetado por Borrisov et al. (1971) como  $E_0$  no corresponde a la brecha de energía,  $E_g$ .

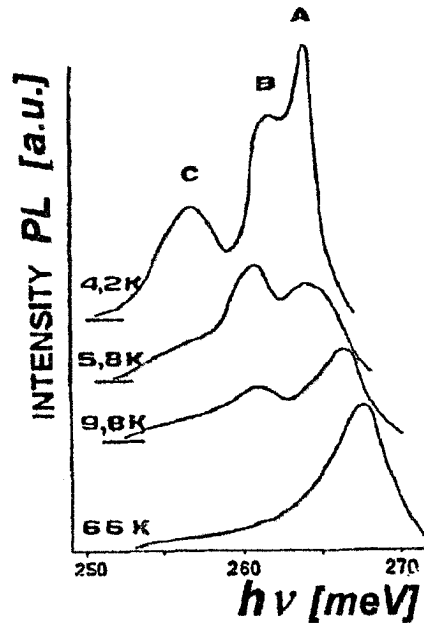
Mycielski et al. (1981) por medio de medidas magneto-ópticas y utilizando el modelo de Kane, determinaron la brecha de energía y los elementos matriciales de Kane para  $x < 0.13$ .

Mycielski et al. (1982), utilizando medidas de magneto-absorción, para  $T \leq 40K$ , determinaron que la brecha de energía para  $x = 0$ ,  $HgSe$ , es  $|E_0| \simeq \frac{2}{3}\Delta$ , donde  $\Delta = E_{\Gamma_{8v}} - E_{\Gamma_{7v}}$  es el desdoblamiento espín-órbita. Además, extendieron el modelo de Kane (1966) a cinco bandas y determinaron los parámetros para el mismo.

Liang y Hu (1988) reportan las primeras medidas de electro-reflectancia <sup>12</sup>, a  $T = 295K$ , en películas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x < 0.5$  obtenidas por crecimiento epitaxial de transporte

<sup>12</sup>La electro-reflectancia es una medida electro-modulación en la cual el campo eléctrico externo es aplicado directamente sobre la muestra a través de un par, o varios, electrodos, ver sección 4.2.5

Figura 4.15: Fotoluminiscencia de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0.267$ , (Gheorghita et al., 1996).

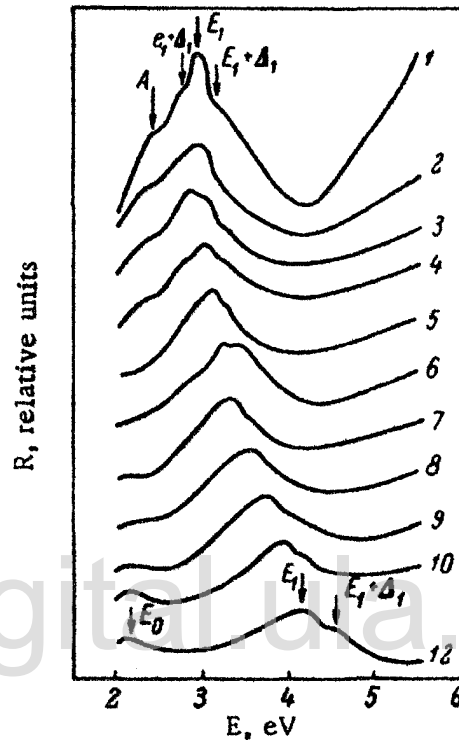


químico en fase vapor, CVT. En la figura 4.18 se muestran los espectros de electro-reflectancia reportados por Liang y Hu (1988) y en la tabla 4.5, el valor de energía para los puntos críticos estudiados experimentalmente. Los valores para el punto crítico asignado como  $E_0$ , correspondiente a la brecha de energía, son un poco más altos que la brecha de energía,  $E_g$ , reportada por Summers y Broerman (1980), para los mismos valores de  $x$ . Esta discrepancia puede estar relacionada con el hecho que las medidas reportadas por Liang y Hu (1988) fueron realizadas sobre películas delgadas, mientras que las reportadas por Summers y Broerman (1980) fueron hechas en aleaciones cristalinas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

Tabla 4.5: Energía para los puntos críticos  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  y  $\Delta_1$ , (Liang y Hu, 1988).

Muestra	$E_0$ [eV]	$E_1$ [eV]	$E_1 + \Delta_1$ [eV]	$\Delta_1$ [eV]	$x$
<i>c</i>	—	2.88	—	—	0.05
<i>a</i>	—	2.91	3.30	0.39	0.10
<i>b</i>	—	3.20	—	—	0.45
<i>III</i>	1.56	—	—	—	0.89
<i>II</i>	1.68	—	—	—	0.95
<i>I</i>	1.74	—	—	—	1.00

Figura 4.16: Reflectancia de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para 1)  $x = 0$ , 2)  $x = 0.09$ , 3)  $x = 0.15$ , 4)  $x = 0.2$ , 5)  $x = 0.3$ , 6)  $x = 0.4$ , 7)  $x = 0.5$ , 8)  $x = 0.61$ , 9)  $x = 0.72$ , 10)  $x = 0.79$  y 12)  $CdSe$  hipotéticamente cúbico, (Borrisov et al., 1971).

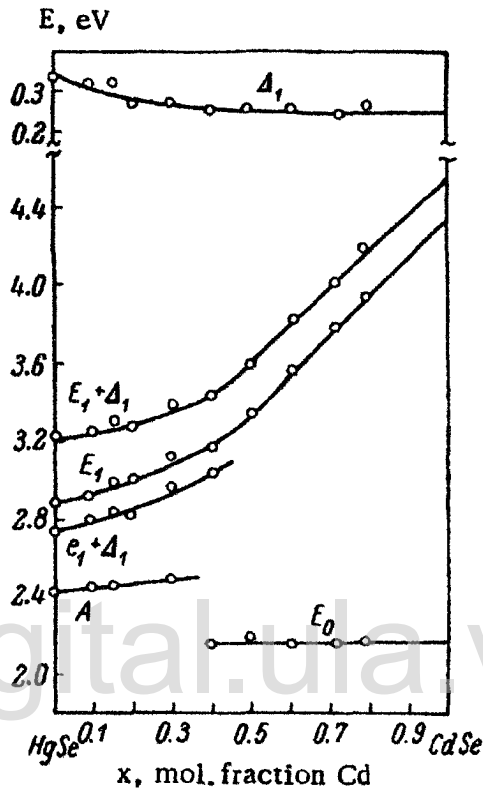


#### 4.5.2. Detalles Teóricos

Con el fin de estudiar la estructura de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se realizó un estudio ab-initio, en el cual se consideró, para todas las fracciones molares, una estructura cristalina tipo zincblenda. Este estudio fue realizado en el marco de la teoría del funcional de densidad (DFT), (Hohenberg y Kohn, 1964), implementada con la ayuda del código ABINIT, (Gonze et al., 2002), bajo la aproximación de la densidad local (LDA), (Ceperley y Alder, 1980; Kohn y Sham, 1965), ver apéndice C. En la implementación de DFT en ABINIT se utilizan ondas planas y una aproximación de pseudopotenciales<sup>13</sup> que conservan la norma (*norm-conserving pseudopotential*) para el potencial de los iones, así como una parametrización de Teter-Padé para calcular la contribución de intercambio y correlación, (Goedecker et al., 1996). Todos los cálculos se realizaron con los pseudopotenciales de

<sup>13</sup>Ver definición de pseudopotenciales en el la sección C.3.

Figura 4.17: Variación con la composición para diferentes puntos críticos de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , (Borrisov et al., 1971).

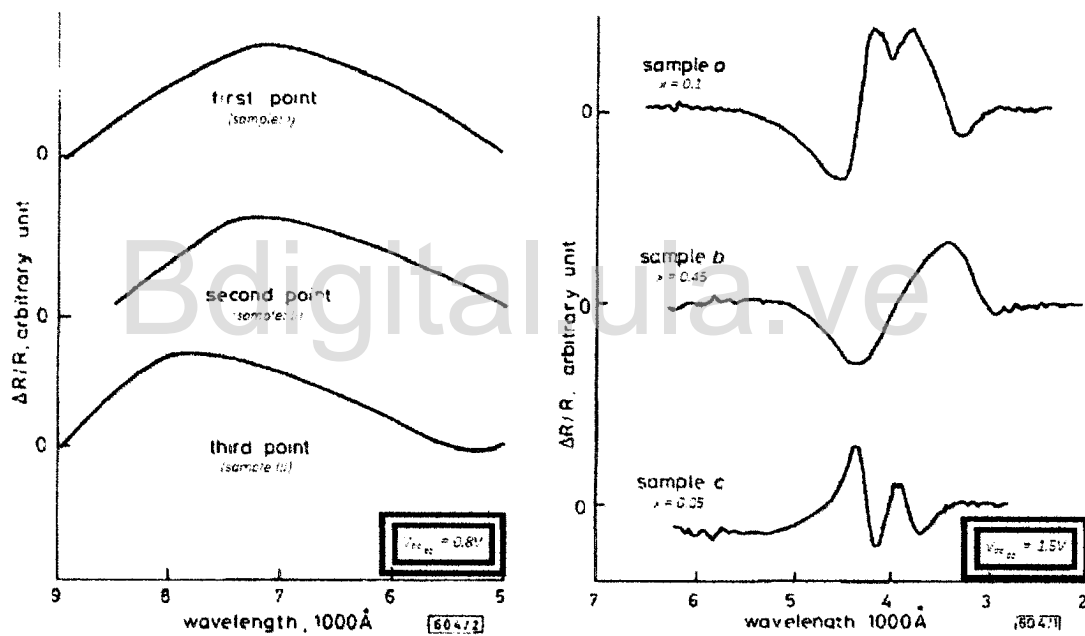


Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) con y sin semi-núcleo<sup>14</sup>, (Hartwigsen et al., 1998). Se utilizó la aproximación de cristal virtual para obtener un pseudopotencial mezclado (alquímico) con una proporción de  $x$  de cadmio y  $(1 - x)$  de mercurio.

De manera similar que en el estudio de altas presiones, el número de ondas planas empleado en la descripción de cada sistema cuántico que permitiera garantizar una relajación para los parámetros de celda cuando el cristal es sometido a altas presiones, se limitó con una energía de corte de 60 Ha (1632.7 eV) para la energía cinética y una dispersión de 0.5 Ha (13.6 eV) en concordancia con el método descrito por (Bernasconi et al., 1995).

<sup>14</sup>El pseudopotencial se puede definir de tal forma que incluya el núcleo atómico y todos los electrones que no sean los de valencia (sin semi-núcleo). Por otra parte, también se puede definir un pseudopotencial en el cual se excluyan del ion varios electrones que no son de valencia y se dejen como electrones que puedan interactuar con otros átomos (semi-núcleo). El uso de uno u otro tipo de pseudopotencial permite estudiar diferentes interacciones que tienen lugar en un cristal (o molécula), como se muestra en la sección 4.5.3.

Figura 4.18: Espectros de electro-reflectancia para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidos con voltaje de polarización DC de  $-1.00V$ , adaptado de (Liang y Hu, 1988).



Adicionalmente, debido al comportamiento semimetálico de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para valores pequeños de  $x$ , se consideró un ensanchamiento de  $10^{-3}$  Ha en los números de ocupación con el fin de garantizar la convergencia de los cálculos.

Para describir todas las cantidades electrónicas dentro de la zona de Brillouin se utilizó una red de Monkhorst-Pack de  $8 \times 8 \times 8$ , (Monkhorst y Pack, 1976). En el estudio fueron consideradas las correcciones relativistas espín-órbita.

En el siguiente enlace se encuentra un tutorial preparado para CECALCULA en el cual se muestra el procedimiento para calcular la estructura de bandas electrónica del silicio utilizando ABINIT: <http://wiki.cecalc.ula.ve/index.php/Abinit>.

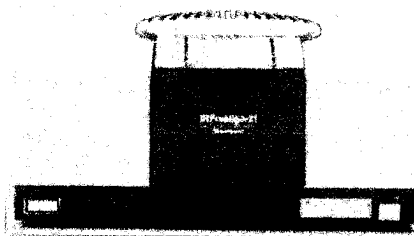
### 4.5.3. Detalles Experimentales

En la parte experimental se midieron los espectros de absorción óptica, fotoluminiscencia y fotorefectancia, como se describe a continuación. Todas las medidas ópticas fueron realizadas en el Laboratorio de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío, Armenia, Colombia.

Antes de hacer las medidas ópticas todas las muestras fueron sometidas a un procedimiento de decapado químico con una solución de bromo al 0.3% en 10 ml de metanol, por un tiempo menor a cinco minutos<sup>15</sup>.

Los espectros de absorción óptica para  $x \leq 0.5$  se midieron a temperatura ambiente (300 K) con un espectrofotómetro de transformada de Fourier en la región del infrarrojo medio y cercano (FT-IR) marca Shimadzu, modelo IRPrestige 21 (ver figura 4.19).

Figura 4.19: Espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu, modelo IRPrestige 21, utilizado para hacer las medidas de absorción óptica.



Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos para  $x = 0.5$  utilizando un láser de argón en la línea de 488 nm en el rango de temperaturas de 11 a 110K. Las medidas se realizaron en un sistema cerrado de Helio líquido equipado con un controlador de

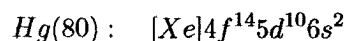
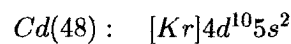
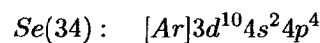
<sup>15</sup>Un largo tiempo de exposición de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  en la solución de bromo en metanol puede redundar en pérdida de material.

temperatura LakeShore 330 con dos sensores de silicio. La potencia de salida del láser se varió entre 5 y 40 mW. Se utilizó un cortador mecánico con frecuencia de corte de 83Hz para modular la radiación proveniente del láser. Los espectros de fotoluminiscencia se midieron con un monocromador SPEX 500 utilizando un detector Hamamatzu de GaInAs enfriado termoelectricamente y un detector sincrónico de fase (*lock-in amplifier*).

El espectro de fotorelectancia para  $x = 0.5$  fue medido a temperatura ambiente (300K) utilizando un láser de argón en la línea 488 nm y una potencia de 5 mW. Se empleó un cortador mecánico con una frecuencia de corte de 255 Hz para modular la luz del láser. La reflexión en la muestra se midió con un fotodetector Hamamatzu de InGaAs.

#### 4.5.4. Resultados y Discusión

Como se discutió en los anteriores capítulos, un cristal está formado por átomos uniformemente distribuidos en el espacio. Cuando los átomos aislados se acercan para formar un sólido, las funciones de onda (orbitales) de los electrones de valencia juegan un papel muy importante en el sistema obtenido al alcanzar el equilibrio. En otras palabras, con el fin de comprender mejor los fenómenos electrónicos que tienen lugar en las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , la configuración electrónica de los átomos aislados debe ser considerada antes de estudiar la estructura de bandas electrónicas. La configuración electrónica de los átomos mercurio, cadmio y selenio es (el número atómico se presenta entre paréntesis):



El selenio tiene dos de sus electrones de valencia en un orbital  $s$  y los otros cuatro en orbitales  $p$ , mientras que el cadmio y el mercurio tienen sus electrones de valencia en orbitales  $s$ . Debido al gran número de electrones en el cadmio y el mercurio (en especial el mercurio) los electrones en el orbital  $d$  pueden influir en las propiedades del cristal  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , además de exhibir un comportamiento relativista (ver sección 4.5.1). A pesar que el selenio tiene seis electrones de valencia, cuando forma enlaces con otros átomos, dos de los electrones de valencia se mantienen en un orbital  $s$  lleno y otros dos en uno de los tres orbitales  $p$  quedando dos electrones en orbitales  $p$  para formar enlaces covalentes con dos vecinos cercanos. Debido a esto los compuestos con selenio presentan dos enlaces

covalentes, (Decius y Hexter, 1977, pág. 101). Cuando el selenio forma enlace con átomos de la columna  $II_B$  de la tabla periódica, como el mercurio y el cadmio, el selenio toma los dos electrones de valencia del átomo  $II_B$ . Como la diferencia de electronegatividad para los átomos de selenio, cadmio y mercurio no es muy grande, entre estos átomos se forma un enlace mezclado, parcialmente iónico y covalente, (Kaxiras, 2003, pág. 1-36).

La descripción de las propiedades electrónicas dentro del cristal se puede realizar en términos de funciones de onda análogas a los orbitales de los átomos aislados (método de suma lineal de orbitales atómicos), sin embargo, la periodicidad del cristal permite que una base de ondas planas sea utilizada para describir el comportamiento de los electrones. La ventaja de utilizar ondas planas en vez de la suma de orbitales atómicos para describir las propiedades electrónicas de un cristal radica en que las ondas planas aprovechan la periodicidad de la red, lo cual simplifica considerablemente las ecuaciones que rigen el comportamiento de los electrones (ver sección 4.1.4). Además, la periodicidad de la red impone condiciones periódicas a las funciones de onda de los electrones (teorema de Bloch), por lo tanto, las funciones de onda plana son una mejor elección que la suma de orbitales atómicos para estudiar cristales.

Al considerar un pseudopotencial con núcleo completo<sup>16</sup> (HGH-valencia) sin tener en cuenta las correcciones relativistas, la estructura de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sugiere un comportamiento semiconductor para todas las fracciones molares, con una muy pequeña variación de la brecha de energía al aumentar la fracción molar de cadmio,  $x$ , figura 4.20.

La parte más alta de la banda de valencia puede ser asociada principalmente con los orbitales  $p$  del selenio y corresponde con un estado seis veces degenerado, mientras que la parte más baja de la banda de conducción se puede asociar con orbitales  $s$  de los átomos de cadmio y mercurio, que corresponden con un estado doblemente degenerado, (Chu y Sher, 2008, pág. 57). Además, los orbitales  $d$  del mercurio y el cadmio se encuentran cerca de la parte más alta de la banda de valencia (Cohen y Chelikowsky, 1988). Tanto la parte más alta de la banda de valencia como la más baja de la banda de conducción se presentan en el punto de mayor simetría,  $\Gamma$ , de la zona de Brillouin,  $\vec{k} = 0$ . La parte más alta de la banda de valencia corresponde con la representación irreducible<sup>17</sup>  $\Gamma_{15}$  la cual se desdobra

<sup>16</sup>Un pseudopotencial con núcleo completo quiere decir que éste incluye todos los electrones excepto los de valencia.

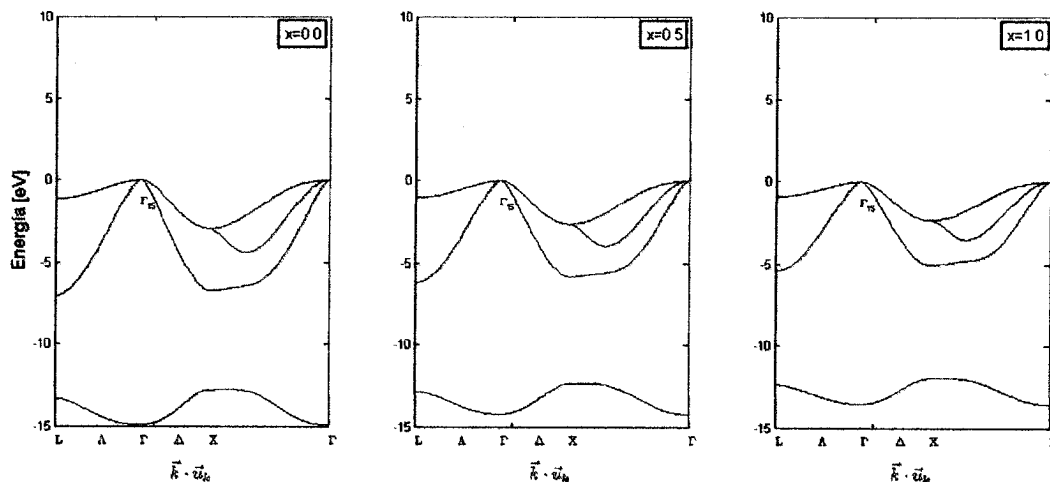
<sup>17</sup>El grupo espacial para la estructura zincblenda, cuando no se consideran las correcciones relativistas, puede ser relacionado con el grupo puntual  $T_d$ , cuya tabla de caracteres se presenta en la tabla A.1. La representación  $\Gamma_{15}$  recibe su nombre porque la banda de valencia para  $\vec{k}$  en dirección de  $\Delta$  se desdobra en dos bandas que en  $\vec{k} = \Delta$  son nombradas como  $\Delta_1$  y  $\Delta_5$  para un sistema cúbico y en  $\vec{k} = \bar{X}$ , como  $X_1$  y  $X_5$ , para la estructura zincblenda, (Bouckaert et al., 1936; Parmenter, 1955).

en dos bandas para  $|\vec{k}| > 0$ : la banda de mayor curvatura se conoce como huecos ópticos (*light hole, lh*) y la de menor curvatura, como huecos pesados (*heavy hole, hh*). En términos de la teoría k-p, el desdoblamiento de la banda de conducción se debe a la ruptura de la simetría del Hamiltoniano para  $\vec{k} \neq 0$  porque el término  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  introduce una perturbación que aumenta a medida que el número de onda crece en magnitud.

Cuando se agregan correcciones relativistas, pero se sigue considerando un pseudopotencial con núcleo completo, la estructura de bandas electrónica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sigue sugiriendo un comportamiento tipo semiconductor para todas las fracciones molares, figura 4.21.

Las correcciones relativistas introducen una nueva perturbación en el Hamiltoniano del cristal, la cual hace que la banda  $\Gamma_{15}$  se desdoble en las bandas  $\Gamma_8$  y  $\Gamma_7$ . Es de resaltar que al incluir las correcciones relativistas no es posible simplificar la descripción de la simetría del cristal utilizando el grupo puntual  $T_d$ , por el contrario, se hace necesario utilizar el grupo doble  $T_d^2$ . De hecho, el desdoblamiento de la banda  $\Gamma_{15}$  en las bandas  $\Gamma_8$  y  $\Gamma_7$  está determinado por la tabla de compatibilidad que relaciona el grupo simple  $T_d$  con el grupo doble  $T_d^2$ , (Parmenter, 1955). La banda de conducción que sin correcciones relativistas, en el punto de mayor simetría de la zona de Brillouin, está descrita por la representación irreducible  $\Gamma_1$  ahora se encuentra asociada a la representación irreducible  $\Gamma_6$  del grupo doble  $T_d^2$ . El valor de la corrección relativista debido a la interacción espín-órbita aumentan con el número atómico porque los electrones de valencia tienen asociada una mayor velocidad en

Figura 4.20: Estructuras de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas con pseudopotenciales HGH-valencia sin correcciones relativistas.



sus órbitas. La interacción espín-órbita produce un efecto de acercamiento entre las bandas de valencia y conducción, lo cual reduce la brecha de energía. Al comparar las estructuras de bandas sin y con correcciones espín-órbita, se puede notar que las curvaturas de la banda de huecos pesados y huecos ópticos son similares en el punto de mayor simetría de la zona de Brillouin, sin embargo, un comportamiento no parabólico es introducido en la banda de huecos ópticos para  $|\vec{k}| \gg 0$ . Además, la banda de huecos ópticos se desdobra entre  $X$  y  $\Gamma$ .

Pese a la valiosa información suministrada por las estructuras de bandas electrónicas consideradas anteriormente, éstas no reproducen el comportamiento esperado para las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . Una de las consideraciones que influye considerablemente en no obtener el comportamiento esperado se debe a que los electrones de orbitales  $d$  para los átomos de mercurio y cadmio fueron introducidos en el pseudopotencial. Ésto hace que las fuerzas de repulsión entre los electrones en la banda de valencia y conducción sea tal que la separación de las mismas resulte muy grande, en especial para bajas fracciones molares de cadmio, donde se espera un comportamiento semimetálico.

En las figuras 4.22 y 4.23 se presentan las estructuras de bandas electrónicas sin y con correcciones relativistas, respectivamente, para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  calculadas en el marco de la teoría del funcional de densidad bajo la aproximación LDA utilizando pseudopotenciales con semi-núcleo (HGH-semi-núcleo) para el cadmio y el mercurio. En los pseudopotenciales utilizados se excluyen de los electrones del núcleo los electrones en los orbitales  $4d$  del cadmio y  $5d$  del mercurio.

Figura 4.21: Estructuras de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas con pseudopotenciales HGH-valencia con correcciones relativistas.

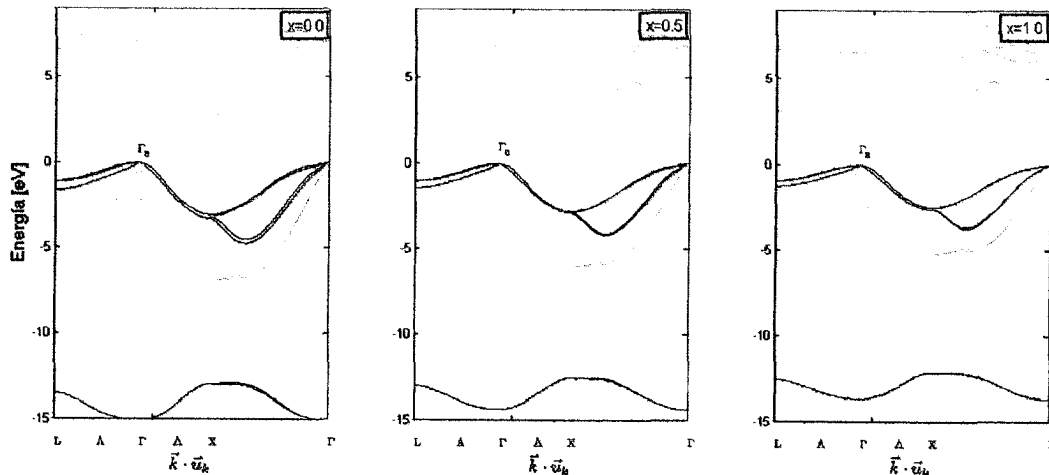
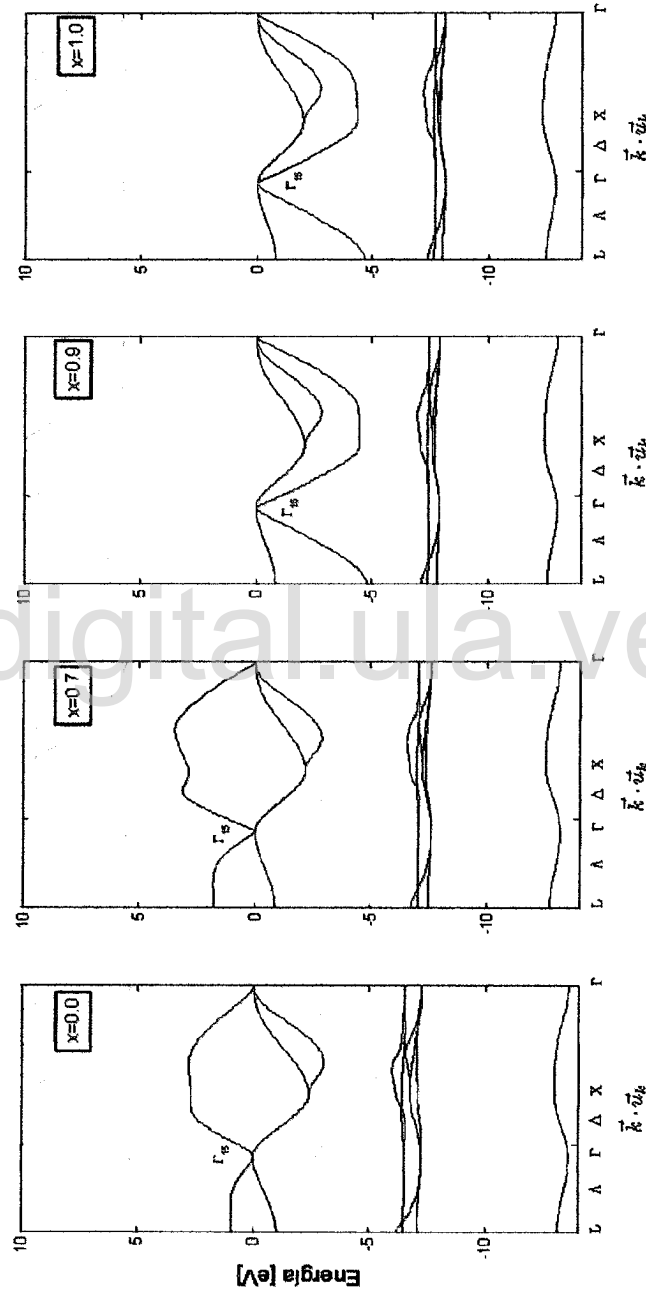
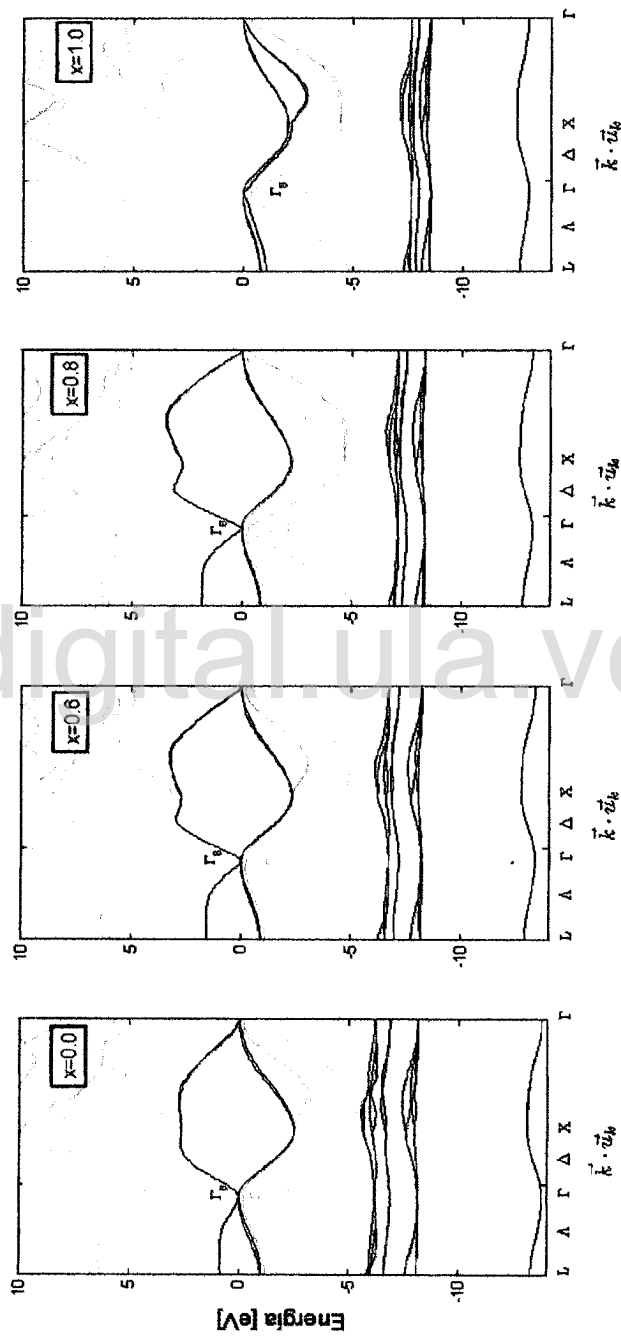


Figura 4.22: Estructuras de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas con pseudopotenciales HGH-semi-núcleo sin correcciones relativistas.



Bo digital.ula.ve

Figura 4.23: Estructuras de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas con pseudopotenciales HGH-semi-núcleo con correcciones relativistas.



Bdigital.ula.ve

El resultado obtenido es una estructura de bandas electrónicas que cambia, al aumentar la fracción molar de cadmio, de semimetal a semiconductor. El comportamiento semimetal se puede atribuir a la interacción de los electrones en orbitales  $d$  y  $s$  de los átomos de mercurio y cadmio. Cuando los electrones de los estados  $d$  son incluidos en el pseudopotencial (HGH-valencia), éste actúa como un potencial que repele los electrones de valencia para mantenerlos lejos del núcleo cargado positivamente. Al excluir a los electrones en orbitales  $d$  del pseudopotencial, éstos se mantendrán alejados del núcleo iónico debido al efecto del pseudopotencial con semi-núcleo (HGH-semi-núcleo). Como la banda  $\Gamma_1$  está relacionada con los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en los orbitales  $s$ , (Chu y Sher, 2008, pág. 57), que eran mantenidos alejados de los electrones en orbitales  $d$  de los mismos átomos por efecto del pseudopotencial con núcleo completo (HGH-valencia), ahora los electrones en los átomos de cadmio y mercurio en orbitales  $s$  experimentan un menor potencial repulsivo. Los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en orbitales  $d$  se encuentran cerca de la banda  $\Gamma_{15}$ , (Cohen y Chelikowsky, 1988), por lo cual, como el potencial repulsivo que mantenía alejado a los electrones en los orbitales  $s$  del núcleo ahora no mantiene los electrones en orbitales  $s$  alejados de los que se encuentran en orbitales  $d$ , los electrones en la banda  $\Gamma_1$  puede ocupar un estado de menor energía, incluso menor que los de la banda  $\Gamma_{15}$ . Para valores de  $x < 0.79$  en la figura 4.22 se observa que la banda  $\Gamma_1$  está por debajo de la banda  $\Gamma_{15}$ . Al considerar las correcciones relativistas, figura 4.23, la energía de los electrones en la banda  $\Gamma_6$  es mucho más baja que la de la banda  $\Gamma_8$ <sup>18</sup>.

La fracción molar de cadmio para la cual se presenta el cambio de semimetal a semiconductor, predicha por los cálculos ab-initio, es  $x = 0.79$ , cuando no se consideran las correcciones relativistas y  $x = 0.85$ , al considerar las correcciones relativistas. Nótese que esta fracción molar no concuerda con la observada experimentalmente a 4.2 K:  $x = 0.11$ , (Iwanowski et al., 1978). Esta diferencia se debe a que la brecha de energía calculada con la teoría del funcional de la densidad bajo la aproximación LDA es mucho menor a la observada en el experimento<sup>19</sup>. En la figura 4.24 se compara la variación de la brecha de energía,  $E_g$ , con respecto a la fracción molar de cadmio,  $x$ , para los diferentes cálculos realizados y los resultados experimentales de Summer y Broerman. La línea discontinua gruesa corresponden con los resultados reportados por (Summers y Broerman, 1980)<sup>20</sup> y las líneas sólidas son los valores predichos por los cálculos ab-initio.

<sup>18</sup>Cuando se incluyen las correcciones relativistas la banda  $\Gamma_1$  se transforma en  $\Gamma_6$  y la banda  $\Gamma_{15}$  se desdobra en las bandas  $\Gamma_8$  y  $\Gamma_7$ .

<sup>19</sup>Una mayor concordancia con el experimento se obtiene al calcular la brecha de energía bajo la aproximación GWA, ver sección C.4.

<sup>20</sup>Las líneas discontinuas delgadas en figura 4.24 son una extrapolación de los valores medidos en los experimentos de Summer y Broerman.

Figura 4.24: Brecha de energía,  $E_g$ , versus la fracción molar de cadmio en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

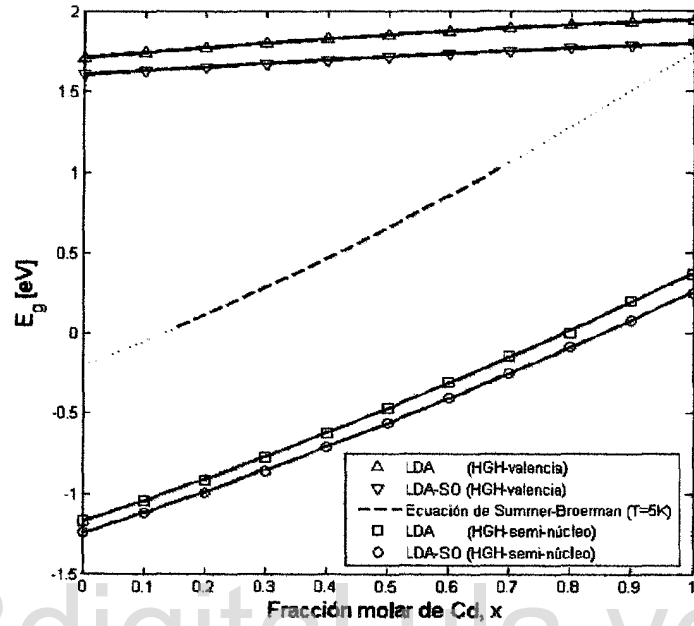
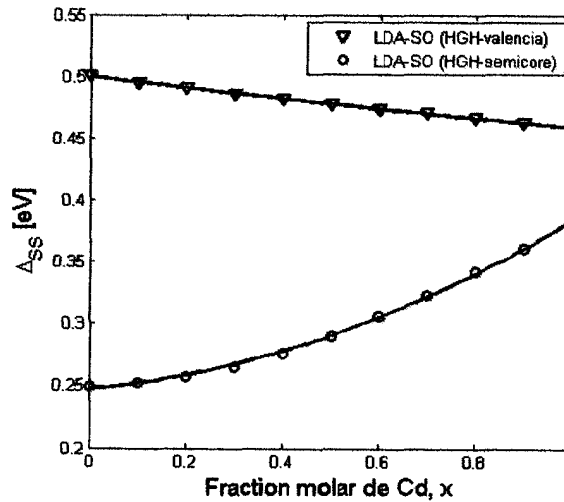


Figura 4.25: Desdoblamiento espín-órbita,  $\Delta_{SS}$ , versus la fracción molar de cadmio en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .



En la figura 4.25 se comparan los valores teóricos de la energía de desdoblamiento espín-órbita,  $\Delta_{SS}$ , definida como:

$$\Delta_{SS} = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7} \quad (4.102)$$

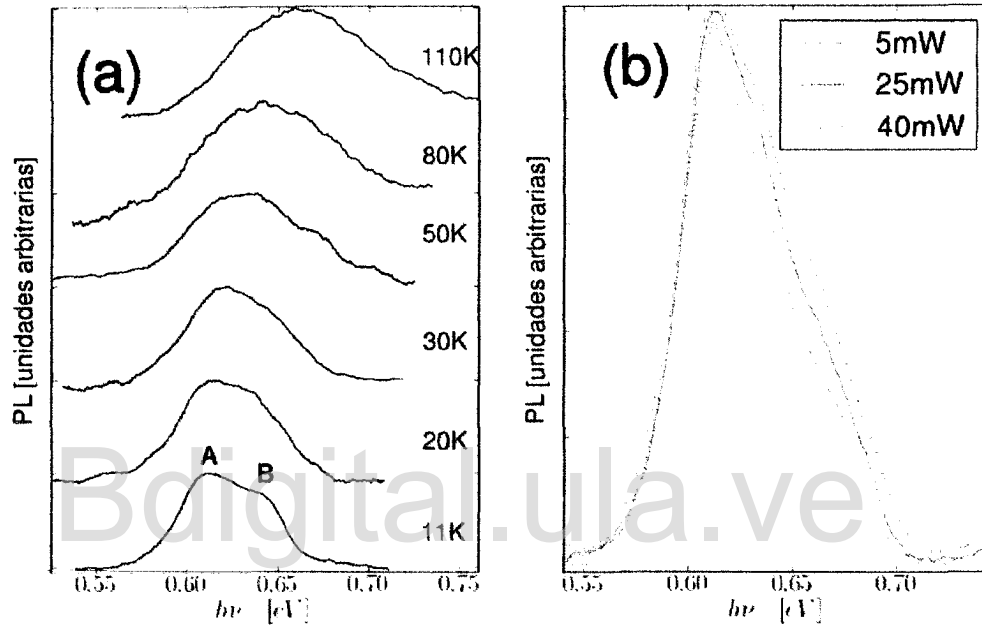
Cuando se considera el pseudopotencial con núcleo completo (HGH-valencia), al aplicar las correcciones relativistas, los electrones en los orbitales  $s$  de los átomos de cadmio y mercurio experimentarán una interacción espín-órbita que aumenta cuando la fracción molar de cadmio disminuye. En este caso, se esperaría un mayor desdoblamiento para valores pequeños de  $x$ , por tanto,  $\Delta_{SS}$  disminuirá cuando aumenta la fracción molar de cadmio.

Al excluir los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en orbitales  $d$  del pseudopotencial (HGH-semi-núcleo) además de las correcciones relativistas se presenta el fenómeno descrito anteriormente, por medio del cual la energía de los electrones en los estados  $s$  disminuye. El compromiso entre el desdoblamiento por la interacción espín-órbita y la menor repulsión que experimentan los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en orbitales  $s$  y  $d$ , producen un efecto de disminución de la energía de desdoblamiento espín-órbita,  $\Delta_{SS}$ , con respecto a cuando es considerado el pseudopotencial con núcleo completo. El efecto es mayor a bajas fracciones molares de cadmio y en general produce un aumento de  $\Delta_{SS}$  cuando aumenta  $x$ . En especial, el valor de  $\Delta_{SS}$  para  $x = 0.0$  (HgSe) calculado con el pseudopotencial con semi-núcleo, concuerda con el reportado en otros estudios, (Cardona et al., 2009; Fleszar y Hanke, 2005; Sakuma et al., 2011).

El comportamiento atípico de la estructura de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se ve reflejado en sus propiedades ópticas. El espectro de fotoluminiscencia para  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ , figura 4.26, muestra dos bandas,  $A$  y  $B$ , cuyo máximo aumenta al aumentar la temperatura. La separación entre los máximos de las dos bandas es de aproximadamente  $31meV$  a  $11K$  y el máximo de la banda  $B$  se encuentra  $58meV$  por debajo de la brecha de energía medida por Summer y Broerman, (Summers y Broerman, 1980). Lo anterior sugiere que las dos bandas observadas en el experimento están asociadas a transiciones cerca de la brecha de energía y sus máximos siguen el mismo comportamiento descrito por la ecuación de Summer-Broerman, ecuación (4.101). La banda  $A$  en la figura 4.26(a) se puede asociar con transiciones ópticas por defectos en el cristal y la banda  $B$  a transiciones excitónicas. El incremento de la energía del fotón para la mayor intensidad fotoluminiscente al aumentar la potencia de la excitación, 4.26(b), es similar al observado en la figura 4.26(a), por lo que se puede asociar el corrimiento al azul con un calentamiento local de la muestra debido al aumento de la potencia del láser. Es importante resaltar que los procesos de recombinación radiativa observados en el espectro de fotoluminiscencia son atípicos debido a que la energía

del fotón asociado a la mayor intensidad de emisión aumenta al aumentar la temperatura, en contraste con lo reportado para un semiconductor típico, ver sección 4.4.

Figura 4.26: Espectro de fotoluminiscencia para  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$  a diferentes temperaturas (a) y bajo diferentes intensidades de excitación (b).



La brecha de energía medida para las aleaciones estudiadas en esta investigación, figuras 4.27 y 4.28, concuerdan con las reportadas por Summer y Broerman, (Summers y Broerman, 1980). Sin embargo, se observó una pequeña diferencia en la fracción molar sugerida por la ecuación de Summer-Broerman y los resultados obtenidos del estudio de difracción de rayos x. Además, el espectro de fotoreflectancia medido para  $x = 0.5$ , figura 4.28, sugiere un valor de brecha de energía  $E_g = 0.777eV$ , ligeramente diferente al obtenido con la absorción óptica,  $E_g = 0.698eV$ . El parámetro de ensanchamiento determinado a partir del espectro de fotoreflectancia,  $64.3meV$ , es del orden de los obtenidos para otros semiconductores con respuesta óptica en el infrarrojo.

Figura 4.27: Absorción óptica a 300K para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  medida con un FT-IR. En la figura se muestra la fracción molar de cadmio,  $x$ , determinada por rayos X (en concordancia con la fracción molar de fabricación, ver sección 3.3 así como la predicha por la ecuación de Summer-Broerman (S-B),  $x_{S-B}$ ). La ecuación de Summer-Broerman, (4.101), es válida sólo para  $0.24 < x < 0.92$ .

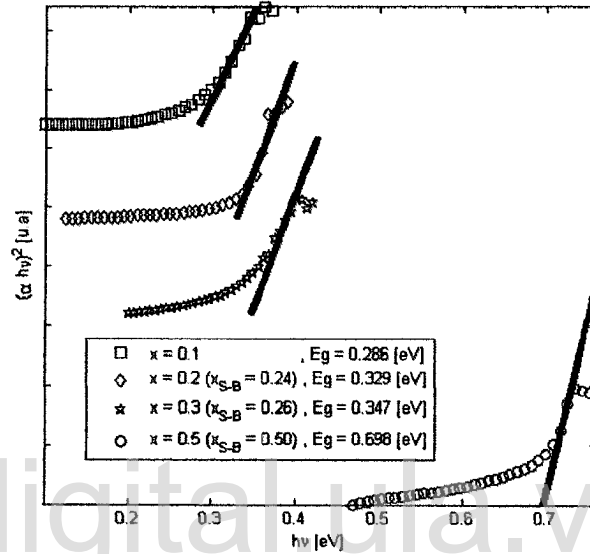
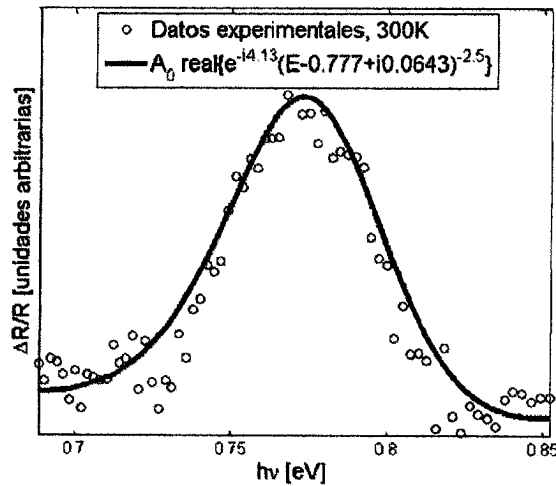


Figura 4.28: Espectro de fotorreflectancia a 300K para  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ .



---

## Capítulo 5

# Vibraciones en el Cristal

Las vibraciones en un cristal están determinadas por el movimiento de los átomos que lo conforman alrededor de sus posiciones de equilibrio. Estas vibraciones pueden ser de frecuencias relativamente bajas, conocidos como modos acústicos, o altas, conocidos como modos ópticos. Los modos acústicos se caracterizan por la vibración sincronizada de átomos adyacentes mientras que los modos ópticos reciben su nombre porque están asociados a vibraciones que producen momentos dipolares alternantes cuyas amplitudes tienen la simetría del cristal e interactúan fuertemente con el campo eléctrico de una onda electromagnética. El número de modos vibracionales con actividad óptica, Raman o infrarroja, en un cristal (3D) con  $Z^B$  átomos en la celda unitaria de Bravais es  $3Z^B$ , de los cuales tres son acústicos y  $3(Z^B - 1)$  son ópticos (Chu y Sher, 2008, pag. 511)(Fateley et al., 1971).

Una característica importante de las vibraciones en un cristal es su cuantización conocida como fonón<sup>1</sup>. En un sólido cristalino hay dos tipos de fonones, los acústicos y los ópticos:

- Los fonones acústicos tienen frecuencias bajas y grandes longitudes de onda, que corresponden con ondas de sonido que se propagan por la red. Los fonones acústicos pueden ser longitudinales, LA, o transversales, TA, dependiendo de la forma en que se propagan por la red.
- Los fonones ópticos son aquellos que pueden ser excitados fácilmente por radiación infrarroja de manera directa, llamados activos infrarrojo, o indirecta, llamados activos Raman. Los fonones ópticos pueden ser longitudinales, LO, o transversales, TO,

---

<sup>1</sup>Un fonón es una cuasi-partícula de vibraciones de la red que se propaga por un sólido, (Federick y Reif, 1985, pág. 405)

dependiendo de como se propaguen por la red cristalina<sup>2</sup>.

A continuación se estudian las vibraciones en el cristal partiendo del formalismo desarrollado en la sección 4.1.

### 5.1. Planteamiento del Problema

El Hamiltoniano que describe un cristal perfecto fue estudiado en el capítulo 4 y está dado por la ecuación (4.1). La parte del Hamiltoniano del cristal perfecto que está relacionada con el movimiento nuclear, vibraciones en el cristal, está dada por:

$$H_{iones} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_{j' > j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (5.1)$$

Donde  $R_j$  es la posición del núcleo atómico  $j$ ,  $P_j$ , el momentum,  $Z_j$ , el número atómico y  $M_j$ , la masa nuclear. Por los mismos argumentos utilizados la sección 4.1, se utiliza la aproximación adiabática, con lo cual, el Hamiltoniano para las vibraciones en el cristal toma la siguiente forma:

$$H_{iones} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (5.2)$$

Donde  $E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  es la interacción entre los iones por medio de los electrones y corresponde a la energía total de los electrones de valencia con los iones estacionarios en las posiciones  $\vec{R}$ , (Yu y Cardona, 2005, pág. 108). Por medio de técnicas de computación de alto rendimiento es posible calcular  $E_e$  utilizando métodos ab-initio, sin embargo, desde la perspectiva fenomenológica es importante contar con una descripción analítica del fenómeno que permita ampliar la comprensión del mismo.

Para llegar a una solución analítica es necesario hacer algunas aproximaciones que simplifiquen el problema. El Hamiltoniano  $H_{iones}$  se puede expandir como una función de los desplazamientos  $\delta\vec{R}_j$  de los núcleos respecto de sus posiciones de equilibrio,  $\vec{R}_{j_0}$ :

$$H_{iones} = H_0(\vec{R}_{1_0}, \vec{R}_{2_0}, \dots, \vec{R}_{N_0}) + H(\delta\vec{R}_1, \delta\vec{R}_2, \dots, \delta\vec{R}_N) \quad (5.3)$$

$H_0(\vec{R}_{1_0}, \vec{R}_{2_0}, \dots, \vec{R}_{N_0})$  es el Hamiltoniano del cristal con todos los núcleos en sus posiciones de equilibrio y  $H(\delta\vec{R}_1, \delta\vec{R}_2, \dots, \delta\vec{R}_N)$  es el cambio en  $H_{iones}$  debido a los desplazamientos de los núcleos respecto de sus posiciones de equilibrio en una cantidad pequeña  $\delta\vec{R}_j$ .

<sup>2</sup><http://en.wikipedia.org/wiki/Phonon>

Como  $H_0(\vec{R}_{1_0}, \vec{R}_{2_0}, \dots, \vec{R}_{N_0})$  describe el estado de equilibrio, las vibraciones cristalinas estarán determinadas por  $H(\delta\vec{R}_1, \delta\vec{R}_2, \dots, \delta\vec{R}_N)$ . Para solucionar  $H(\delta\vec{R}_1, \delta\vec{R}_2, \dots, \delta\vec{R}_N)$  primero, se trata el Hamiltoniano bajo el formalismo clásico y segundo, se cuantizan las energías de los modos vibracionales, (Yu y Cardona, 2005, pág. 108-110).

La cuantización de los modos vibracionales corresponde a la descripción cuántica de las oscilaciones en el cristal. En la aproximación armónica esto corresponde con la descripción del oscilador armónico cuántico (Brown, 1970, págs. 174-179) (Yu y Cardona, 2005, págs. 109), el cual tiene una energía cuantizada de la forma:

$$E_{n_\gamma} = \hbar\omega_\gamma \left( n_\gamma + \frac{1}{2} \right) \quad (5.4)$$

Donde  $k$  denota el modo de vibración,  $\omega_\gamma$ , la frecuencia angular de la vibración y  $n_\gamma$  es el número cuántico asociado a dicho modo.

La descripción en el marco clásico de las vibraciones en un cristal es descrita en detalle en las siguientes secciones.

## 5.2. Vibraciones Armónicas en una Red Lineal

Para estudiar las vibraciones en un cristal se comenzará con un estudio detallado del modelo para una red lineal mono atómica y di-atómica, tanto para los modos longitudinales como para los transversales. Este estudio de la red lineal es importante por dos razones: primero, permite comprender el fenómeno físico y segundo, puede ser aplicado en estudios cuantitativos.

El modelo de la red lineal ha sido utilizado en el estudio cuantitativo de diversos compuestos. Por ejemplo, (Decius y Hexter, 1977, págs. 94-100) utilizó una red lineal para estudiar las vibraciones de polímeros cristalinos y (Pérez et al., 2006) utilizaron un modelo de red lineal para describir las vibraciones cristalinas en direcciones de alta simetría de cristales volumétricos (máscicos) y aplicaron la red lineal en el estudio de las propiedades vibracionales de los compuestos binarios con nitrógeno del grupo III, (Pérez y Álvarez, 2010).

### 5.2.1. Planteamiento del problema en coordenadas cartesianas

Como en el movimiento asociado a las vibraciones intervienen muchos átomos, éste debe ser descrito por un modelo de muchas partículas, el cual se puede tratar de manera general utilizando el formalismo Hamiltoniano. En la descripción clásica, para determinar

el Hamiltoniano de un sistema de partículas es necesario escribir las energías cinética,  $T$ , y potencial,  $V$ , para el mismo.

En general, en un problema de  $N$  partículas oscilantes, la energía potencial dependerá de los desplazamientos alrededor de las posiciones de equilibrios de las partículas. Sea  $\vec{r}_t$  la posición de la partícula  $t$  en coordenadas cartesianas,  $\vec{r}_{t0}$ , su posición de equilibrio y  $\vec{\xi}_t$  el desplazamiento desde la posición de equilibrio para la partícula  $t$ , entonces:

$$\vec{\xi}_t = \vec{r}_t - \vec{r}_{t0} \quad (5.5)$$

$$V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{t, t' \\ t \neq t'}} \mathcal{V}(\vec{r}_t - \vec{r}_{t'}) \quad (5.6)$$

Como las vibraciones dentro del cristal corresponden a pequeños desplazamientos respecto de las posiciones de equilibrio, la energía potencial se puede representar por una serie de potencias alrededor de las mismas:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\vec{r}_t - \vec{r}_{t'}) &= \mathcal{V}(\vec{r}_{t0} - \vec{r}_{t'0}) + \left[ \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_t} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} \xi_t + \left[ \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_{t'}} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} \xi_{t'} + \\ &\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_t^2} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} \xi_t^2 + \left[ \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_t \partial r_{t'}} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} \xi_t \xi_{t'} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_{t'}^2} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} \xi_{t'}^2 + \dots \end{aligned} \quad (5.7)$$

En la aproximación armónica se desprecian los términos de orden superior al segundo orden. Además, la condición de equilibrio establece que:

$$\left[ \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_{t'}} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} = 0 \quad (5.8)$$

Al tomar la sumatoria para todas las partículas y usando  $f_{tt'}$ , se obtiene:

$$f_{tt'} = \left[ \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_t \partial r_{t'}} \right]_{\substack{\vec{r}_{t0} \\ \vec{r}_{t'0}}} \quad (5.9)$$

$$\sum_{\substack{t, t' \\ t \neq t'}} \mathcal{V}(\vec{r}_t - \vec{r}_{t'}) \approx \sum_{\substack{t, t' \\ t \neq t'}} \mathcal{V}(\vec{r}_{t0} - \vec{r}_{t'0}) + \sum_{t, t'} f_{tt'} \xi_t \xi_{t'} \quad (5.10)$$

Por otra parte, la energía cinética del sistema de  $N$  partículas con masas  $m_t$  está dada por:

$$T' = \frac{1}{2} \sum_t m_t \dot{\xi}_t^2 \quad (5.11)$$

Entonces, el Hamiltoniano,  $H$ , que describe el sistema de muchas partículas vibrando armónicamente se obtiene al sumar la energía cinética con la energía potencial. Se debe anotar que en la ecuación de la energía potencial, (5.10), se puede prescindir del término constante  $\mathcal{V}(\vec{r}_{t0} - \vec{r}_{v0})$  puesto que éste sólo agrega un nivel de referencia:

$$H = \frac{1}{2} \sum_t m_t \dot{\xi}_t^2 + \frac{1}{2} \sum_{t,v} f_{tv} \xi_t \xi_v \quad (5.12)$$

Asumiendo que todas las partículas tienen la misma masa,  $m_t = m$ , el sistema de ecuaciones de movimiento de Hamilton es (5.13), cuya solución está dada por (5.14).

$$m \ddot{\xi}_t = - \frac{\partial H}{\partial r_t} = - \sum_v f_{tv} \xi_v$$

$$m \ddot{\xi}_t + \sum_v f_{tv} \xi_v = 0 \quad (5.13)$$

$$\xi_t = \Xi_t \cos(\omega t + c) \quad (5.14)$$

Al reemplazar (5.14) en (5.13) se obtiene (5.15) cuya solución está determinada por la ecuación secular (5.17).

$$\sum_v (f_{tv} - m\omega^2 \delta_{t,v}) \Xi_v = 0 \quad (5.15)$$

$$\begin{vmatrix} f_{11} - m\omega^2 & f_{12} & \dots & f_{1N} \\ f_{21} & f_{22} - m\omega^2 & \dots & f_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{N1} & f_{N,2} & \dots & f_{NN} - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.16)$$

En forma matricial se puede escribir la anterior ecuación como sigue, donde  $\hat{f}$ , es la matriz de constantes de fuerza e  $\hat{I}$  es la matriz identidad:

$$\det(\hat{f} - m\omega^2 \hat{I}) = 0 \quad (5.17)$$

### 5.2.2. Planteamiento del problema en coordenadas internas e internas simétricas

Tradicionalmente la descripción de las vibraciones en un cristal se realiza con base en coordenadas cartesianas y se omiten algunas consideraciones derivadas de la teoría de grupos. Con el objetivo de presentar un estudio más detallado, se presenta la descripción de las vibraciones en un cristal utilizando la teoría desarrollada por (Decius y Hexter, 1977) la cual hace uso de la teoría de la simetría.

El método de las coordenadas internas simétricas fue desarrollado inicialmente para estudiar las vibraciones moleculares, (E. Bright Wilson et al., 1980) y luego fue extendido para vibraciones en cristales, (Decius y Hexter, 1977). El método se basa en describir el movimiento de las partículas en término de coordenadas que tienen la misma simetría del sistema, para ello se hace uso de las llamadas coordenadas internas y el operador proyección de Wigner, ver sección A.1.14, como se describe a continuación.

Las coordenadas internas,  $S_i$ , se definen como aquellas coordenadas que no son afectadas por las rotaciones o traslaciones del sistema como un todo. En los cristales, los átomos que lo conforman oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio, por lo tanto, con el estudio de los estiramientos de enlaces se pueden describir las vibraciones de cristales con un átomo por posición cristalográfica. En el caso de átomos con moléculas en una o más posiciones cristalográficas, algunas vibraciones de las moléculas constituyentes podrían ser observadas en el cristal, sin embargo, en este capítulo se estudiará sólo el caso de cristales con un átomo en cada una de sus posiciones cristalográficas.

Al expresar en término de las coordenadas internas,  $S_i$ , la energía cinética y potencial, el Hamiltoniano que describe el movimiento armónico alrededor de sus posiciones de equilibrio para los átomos en una red lineal toma la forma de la ecuación (5.18), donde  $\vec{S}$  representa un vector con todas las coordenadas internas,  $\hat{B}$ , la matriz de transformación entre desplazamientos cartesianos y coordenadas internas,  $G_{\omega}$ , los coeficientes de la matriz  $\hat{G}$  y  $F_{\omega}$ , los términos de la matriz de constantes de fuerza,  $\hat{F}$ , escrita en coordenadas internas, (E. Bright Wilson et al., 1980).

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\omega'} (G^{-1})_{\omega'} \dot{S}_i \dot{S}_\nu + \frac{1}{2} \sum_{i,\nu} F_{i\nu} S_i S_\nu \quad (5.18)$$

$$\vec{S} = \hat{B} \vec{\xi} \quad (5.19)$$

$$G_{\omega} = \sum_{\nu} B_{\omega} B_{\nu} \quad (5.20)$$

Los términos de la matriz  $\hat{G}$  pueden ser expresados como una combinación lineal de vectores de máximo desplazamiento,  $\vec{s}_{t\nu}$ :

$$G_{tt} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \vec{s}_{t\alpha} \cdot \vec{s}_{t\alpha} \quad (5.21)$$

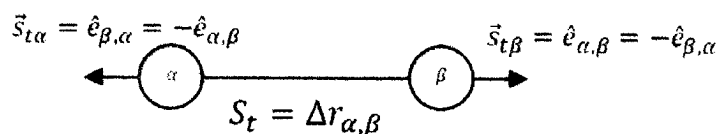
Por ejemplo, la coordenada interna denominada estiramiento de enlace<sup>3</sup>,  $S_t = \Delta r_{\alpha,\beta}$ , corresponde a la coordenada que describe las vibraciones por cambios en la distancia entre dos átomos con un cierto enlace entre ellos. Esta coordenada puede ser descrita por dos vectores unitarios de máximo desplazamiento, como se muestra en la figura 5.1, por medio de la siguiente expresión, (E. Bright Wilson et al., 1980, págs. 54-56):

$$S_t = \Delta r_{\alpha,\beta} = \sum_{\nu=1}^N \vec{s}_{t\nu} \cdot \vec{\xi}_{\nu} \quad (5.22)$$

$$\vec{s}_{t\nu} = \begin{cases} \hat{e}_{\beta,\alpha} & \nu = \alpha \\ -\hat{e}_{\beta,\alpha} & \nu = \beta \\ 0 & \nu \neq \alpha, \beta \end{cases} \quad (5.23)$$

$$G = G_{rr}^2 = \frac{1}{m_{\alpha}} + \frac{1}{m_{\beta}} = \mu_{\alpha} + \mu_{\beta} \quad (5.24)$$

Figura 5.1: Coordenada interna estiramiento de enlace.



La otra coordenada interna que involucra sólo los enlaces entre átomos corresponde a la coordenada de estiramiento de enlace combinados,  $\Delta r_{\beta\alpha,\alpha\gamma}$ , ver figura 5.2, descrita por tres vectores unitarios:

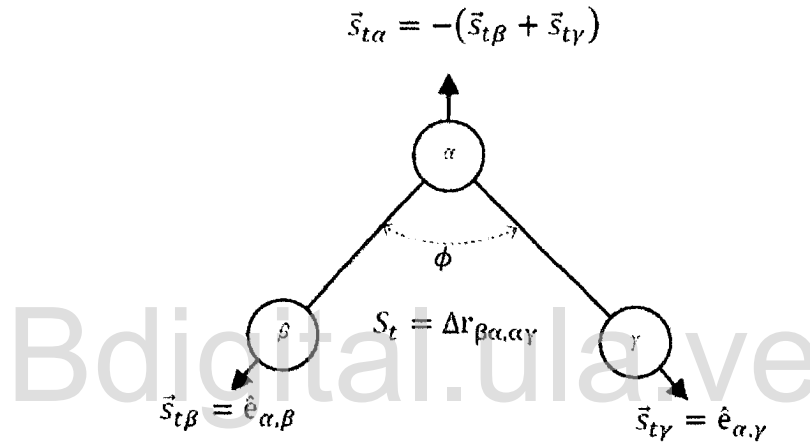
$$S_t = \Delta r_{\beta\alpha,\alpha\gamma} = \sum_{\nu=1}^N \vec{s}_{t\nu} \cdot \vec{\xi}_{\nu} \quad (5.25)$$

<sup>3</sup>La descripción completa de las posibles coordenadas internas de una molécula se encuentra reportada en (E. Bright Wilson et al., 1980).

$$\vec{s}_{t\nu} = \begin{cases} -(\hat{e}_{\alpha,\beta} + \hat{e}_{\alpha,\gamma}) & \nu = \alpha \\ \hat{e}_{\alpha,\beta} & \nu = \beta \\ \hat{e}_{\alpha,\gamma} & \nu = \gamma \\ 0 & \nu \neq \alpha, \beta, \gamma \end{cases} \quad (5.26)$$

$$G = G_{rr'}^1 = \frac{\cos(\phi)}{m_\alpha} = \mu_\alpha \cos(\phi) \quad (5.27)$$

Figura 5.2: Coordenada interna estiramiento de enlace combinado.



La ecuación secular (5.17) en coordenadas internas toma la siguiente forma, (E. Bright Wilson et al., 1980, pags. 63-65):

$$\det(\hat{G}\hat{F} - \omega^2\hat{I}) = 0 \quad (5.28)$$

Las coordenadas internas simétricas se obtienen al aplicar el operador proyección de Wigner a las coordenadas internas. Como en la red lineal la principal operación de simetría es la traslación, entonces, el operador proyección de Wigner estará determinado por las representaciones de este grupo Abeliano, (A.11). Esta operación se puede describir como una transformación lineal por una matriz unitaria  $\hat{U}$ , ecuación (5.29). Las matrices  $\hat{G}$  y  $\hat{F}$ , así como la ecuación secular, se transforman como indican las ecuaciones (5.30), (5.31) y (5.32), respectivamente, (E. Bright Wilson et al., 1980).

$$\vec{S} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-j2\pi n/N} \vec{S}_n = \hat{U}\vec{S} \quad (5.29)$$

$$\hat{G} = \hat{U} \hat{G} \hat{U}^\dagger \quad (5.30)$$

$$\hat{F} = \hat{U} \hat{F} \hat{U}^\dagger \quad (5.31)$$

$$\det(\hat{G}\hat{F} - \omega^2 \hat{I}) = 0 \quad (5.32)$$

El producto de matrices  $\hat{G}\hat{F}$  (similar para  $\hat{G}\hat{F}$ ) se conoce como matriz dinámica, (Yu y Cardona, 2005, pág. 110). A continuación se llamarán matrices dinámicas a las matrices  $\hat{G}$  y  $\hat{F}$  (también aplica para  $\hat{G}$  y  $\hat{F}$ ), indistintamente de su producto.

### 5.2.3. Una partícula por celda unidad

Sea un conjunto de  $N$  átomos con masas  $m_n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$ , igualmente espaciados sobre una línea, con una separación constante  $a$  entre dos átomos consecutivos. Si  $N$  tiende a infinito y  $m_n = m\forall n$ , todos los átomos son equivalentes, pero para un número  $N$  finito, no. Para hacer todos los átomos equivalentes y aprovechar las condiciones de simetría, se puede introducir la siguiente suposición: el siguiente átomo después del último es el primer átomo, en otras palabras, se asume que la línea sobre la cual están distribuidos los átomos está cerrada sobre si misma. Además, se asumirá que todos los átomos tienen la misma masa,  $m$ .

La operación de simetría que genera todos los elementos del grupo es la operación de traslación  $\{\varepsilon, \tau_n\}$  donde  $\vec{r} = na\hat{e}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$ , y  $n = 0$  corresponde a la operación identidad. El grupo de las traslaciones es Abeliano, por lo cual, todas las representaciones son unidimensionales y los caracteres son las raíces complejas de la unidad:

$$\chi_n^{(\gamma)} = e^{j2\pi n\gamma/N} \quad (5.33)$$

Donde  $\gamma = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$  son la representaciones irreducibles del grupo Abeliano de traslaciones  $\{\varepsilon, \tau_n\}$ .

Además de la simetría traslacional, la red lineal puede tener simetría puntual. Para una red lineal con todos los átomos iguales y que cumplen con la condición de estar distribuidos sobre una línea cerrada sobre si misma, entonces, la simetría puntual asociada a cada átomo de la red es  $D_{\infty h}$ . En la tabla de caracteres del grupo  $D_{\infty h}$ , (Dresselhaus et al., 2008, pág. 487), hay un modo degenerado asociado a  $z$  y uno doblemente degenerado asociado a  $(x, y)$ . Esto quiere decir que existirá una onda longitudinal ( $z$ ) propagándose a lo largo de la red

lineal, junto con un modo transversal  $(x, y)$ . Por esta razón se tratarán ambos modos, cada uno por separado, considerando para el modo transversal sólo un componente.

### Vibraciones longitudinales

Las vibraciones longitudinales corresponden a aquellas donde la onda se propaga en la misma dirección que el movimiento de los átomos. Estos modos son descritos por dos tipos de coordenadas internas: estiramientos de enlaces y estiramientos de enlaces combinados, ver figuras 5.1 y 5.2. La energía potencial y cinética para los modos longitudinales, representados por  $\vec{S}_L$ , es:

$$V = \frac{1}{2} \vec{S}_L^T \hat{F}_L \vec{S}_L \quad (5.34)$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{S}}_L^T \hat{G}_L \dot{\vec{S}}_L \quad (5.35)$$

Donde  $\hat{G}_L$  es la matriz  $\hat{G}$  para los modos longitudinales. Esta matriz tiene sólo dos tipos de componentes diferentes de cero:  $G_{rr}^2$ , asociada a las coordenadas de estiramientos de enlaces y  $G_{rr'}^1$ , asociada a las coordenadas estiramientos de enlaces combinados:

$$\hat{G}_L = \begin{bmatrix} G_{rr}^2 & G_{rr'}^1 & 0 & 0 & \dots & G_{rr'}^1 \\ G_{rr'}^1 & G_{rr}^2 & G_{rr'}^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & G_{rr'}^1 & G_{rr}^2 & G_{rr'}^1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & G_{rr'}^1 & G_{rr}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{rr'}^1 & 0 & 0 & 0 & \dots & G_{rr}^2 \end{bmatrix} \quad (5.36)$$

Las componentes  $G_{rr}^2$  y  $G_{rr'}^1$  están dadas por las ecuaciones (5.24) y (5.27), respectivamente, donde  $m_\alpha = m_\beta = m_\gamma = m$  y  $\phi = \pi$  ( $180^\circ$ ):

$$G_{rr}^2 = \frac{2}{m} = 2\mu \quad (5.37)$$

$$G_{rr'}^1 = -\frac{1}{m} = -\mu \quad (5.38)$$

Las coordenadas internas simétricas se obtienen al aplicar el operador proyección de Wigner para un grupo Abelianiano a las coordenadas internas, ecuación (5.29) y las matrices dinámicas simétricas,  $\hat{G}_L$  y  $\hat{F}_L$ , están dadas por las ecuaciones (5.30) y (5.31), respectivamente. Como todas las representaciones son unidimensionales, por tratarse de

Tabla 5.1: Terminos no nulos de la sumatoria (5.39).

$n$	$n'$	$n - n'$	$(\hat{G}_L)_{nn'}$	$\chi_{n-n'}^{(\gamma)}$
$n$	$n - 1$	1	$-\mu$	$e^{j2\pi\gamma/N}$
$n$	$n$	0	$2\mu$	1
$n$	$n + 1$	-1	$-\mu$	$e^{-j2\pi\gamma/N}$
0	$N - 1$	$1 - N$	$-\mu$	$e^{j2\pi\gamma/N}$
$N - 1$	0	$N - 1$	$-\mu$	$e^{-j2\pi\gamma/N}$

un grupo Abelian, entonces, las matrices dinámicas simétricas serán matrices diagonales, es decir, todos los términos fuera de la diagonal son cero. Los términos de la matriz  $\hat{G}_L$  diferentes de cero están dados por:

$$(\hat{G}_L)_{\gamma\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \chi_{n-n'}^{(\gamma)} (\hat{G}_L)_{n,n'} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{j2\pi\gamma(n-n')/N} (\hat{G}_L)_{n,n'} \quad (5.39)$$

Para realizar la sumatoria de la ecuación (5.39) es conveniente sumar sobre las diagonales. En la tabla 5.1 se muestran los términos diferentes de cero que se deben sumar en la ecuación (5.39). Nótese que la matriz  $\hat{G}_L$  tiene  $N$  términos  $G_{rr}^2$  y  $2N$  términos  $G_{rr'}^1$ , además,  $e^{\pm j2\pi\gamma(1-N)/N} = e^{\pm j2\pi\gamma/N}$ . Entonces, al realizar la sumatoria tomando en cuenta lo anterior se obtiene la expresión (5.40).

$$(\hat{G}_L)_{\gamma\gamma} = G_{rr'}^1 e^{-j2\pi\gamma/N} + G_{rr}^2 + G_{rr'}^1 e^{j2\pi\gamma/N} = 2\mu - 2\mu \cos(2\pi\gamma/N) = 4\mu \sin^2(\pi\gamma/N) \quad (5.40)$$

La matriz  $\hat{F}_L$  tiene la siguiente forma general:

$$\hat{F}_L = \begin{bmatrix} F_0 & F_1 & F_2 & \cdots & F_{N-2} & F_{N-1} \\ F_1 & F_0 & F_1 & \cdots & F_{N-3} & F_{N-2} \\ F_2 & F_1 & F_0 & \cdots & F_{N-4} & F_{N-3} \\ F_3 & F_2 & F_1 & \cdots & F_{N-5} & F_{N-4} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ F_{N-1} & F_{N-2} & F_{N-3} & \cdots & F_1 & F_0 \end{bmatrix} \quad (5.41)$$

Debido a las condiciones de simetría, se cumple que  $F_{N-1} = F_1, F_{N-2} = F_2, \dots$

$$F_{N-n} = F_n \quad (5.42)$$

La constante de fuerza  $F_0$  indica la interacción de dos átomos adyacentes,  $F_1$ , representa la interacción entre dos enlaces entre tres átomos donde uno de ellos es común a los dos enlaces y, en forma general,  $F_n$  representa la interacción entre enlaces separados una distancia  $(n + 1)a$  respecto a un átomo central.

La matriz de constantes de fuerza simétrica,  $\hat{F}_L$ , corresponde a una matriz diagonal<sup>4</sup> cuyos términos se calculan de manera análoga que los de la matriz  $\hat{G}_L$ :

$$(\hat{F}_L)_{\gamma\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \chi_{n-n'}^{(\gamma)} (\hat{F}_L)_{n,n'} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{j2\pi\gamma(n-n')/N} (\hat{F}_L)_{n,n'} \quad (5.43)$$

La anterior sumatoria se puede descomponer en tres términos, la suma de los términos de la diagonal,  $F'_0$ , sobre la diagonal,  $A$ , y debajo de la diagonal,  $B$ :

$$(\hat{F}_L)_{\gamma\gamma} = F'_0 + A + B \quad (5.44)$$

$$F'_0 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n}^{N-1} \chi_{n-n'}^{(\gamma)} F_{n'-n} \quad (5.45)$$

$$A = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n+1}^{N-1} \chi_{n-n'}^{(\gamma)} F_{n'-n} \quad (5.46)$$

$$B = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=1}^{n-1} \chi_{n-n'}^{(\gamma)} F_{n-n'} \quad (5.47)$$

Sea  $\eta = n - n'$ . Para  $A$ ,  $\eta < 0$ , mientras que para  $B$ ,  $\eta > 0$ , además, la secuencia de  $\eta$  en cada sumatoria es:

$$A: \quad \eta = -1, -2, \dots, -N + 1, \dots, -N + 2, \dots, -1, -2, -3, -4, -1, -2, -3, -1, -2, -1$$

$$B: \quad \eta = +1, +2, +1, +3, +2, +1, +4, +3, +2, +1, \dots, +N - 2, \dots, +N - 1, \dots, +2, +1$$

Tanto en  $A$  como en  $B$ ,  $\eta$  toma los mismos valores pero con signos contrarios y en orden diferente. Además, la cantidad de términos de ambas sumatorias es la misma:  $N$  términos. Entonces,  $B$  se puede escribir como:

$$B = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n+1}^{N-1} e^{-j2\pi\gamma(n'-n)/N} F_{n'-n} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n+1}^{N-1} \chi_{n-n'}^{(\gamma)\dagger} F_{n'-n} \quad (5.48)$$

<sup>4</sup>La razón que sea una matriz diagonal reside en que las representaciones del grupo Abeliano de traslaciones son unidimensionales y al ser simetrizadas las matrices dinámicas se obtienen matrices en forma de bloques con un único término, es decir, matrices diagonales.

Entonces:

$$(\hat{F}_L)_{\gamma\gamma} = F_0 + \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n+1}^{N-1} \left[ e^{j2\pi\gamma(n'-n)/N} + e^{-j2\pi\gamma(n'-n)/N} \right] F_{n'-n} \quad (5.49)$$

$$(\hat{F}_L)_{\gamma\gamma} = F_0 + \frac{2}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n+1}^{N-1} \cos [2\pi\gamma(n' - n)/N] F_{n'-n} \quad (5.50)$$

Para realizar la sumatoria es conveniente ordenar los términos a sumar en forma matricial utilizando una notación apropiada. Sea  $\eta = n - n'$  y  $C_\eta = \cos [2\pi\gamma(n' - n)/N]$ , entonces:

	$n' = 1$	$n' = 2$	$n' = 3$	$\dots$	$n' = N - 3$	$n' = N - 2$	$n' = N - 1$
	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$n = 0 \rightarrow$	$C_{-1}F_1$	$C_{-2}F_2$	$C_{-3}F_3$	$\dots$	$C_{-N+3}F_{N-3}$	$C_{-N+2}F_{N-2}$	$C_{-N+1}F_{N-1}$
$n = 1 \rightarrow$		$C_{-1}F_1$	$C_{-2}F_2$	$\dots$	$C_{-N+4}F_{N-4}$	$C_{-N+3}F_{N-3}$	$C_{-N+2}F_{N-2}$
$n = 2 \rightarrow$			$C_{-1}F_1$	$\dots$	$C_{-N+5}F_{N-5}$	$C_{-N+4}F_{N-4}$	$C_{-N+3}F_{N-3}$
				$\ddots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n = N - 4 \rightarrow$					$C_{-1}F_1$	$C_{-2}F_2$	$C_{-3}F_3$
$n = N - 3 \rightarrow$						$C_{-1}F_1$	$C_{-2}F_2$
$n = N - 2 \rightarrow$							$C_{-1}F_1$

Si se utiliza la ecuación (5.42) y se tiene en cuenta que:

$$C_\eta = \cos(2\pi\gamma\eta/n) = \cos[2\pi\gamma(N - \eta)/N] = \cos(-2\pi\gamma\eta/n) = C_{-\eta}$$

Entonces, los términos de la sumatoria toman la siguiente forma:

	$n' = 1$	$n' = 2$	$n' = 3$	$\dots$	$n' = N - 3$	$n' = N - 2$	$n' = N - 1$
	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$n = 0 \rightarrow$	$C_1F_1$	$C_2F_2$	$C_3F_3$	$\dots$	$C_3F_3$	$C_2F_2$	$C_1F_1$
$n = 1 \rightarrow$		$C_1F_1$	$C_2F_2$	$\dots$	$C_4F_4$	$C_3F_3$	$C_2F_2$
$n = 2 \rightarrow$			$C_1F_1$	$\dots$	$C_5F_5$	$C_4F_4$	$C_3F_3$
				$\ddots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n = N - 4 \rightarrow$					$C_1F_1$	$C_2F_2$	$C_3F_3$
$n = N - 3 \rightarrow$						$C_1F_1$	$C_2F_2$
$n = N - 2 \rightarrow$							$C_1F_1$

Nótese que hay  $(N - 1)$  valores  $C_1 F_1$  en la diagonal principal y uno en la posición  $(n = 0, n' = N - 1)$ , para un total de  $N$  valores  $C_1 F_1$ . También se tienen  $(N - 2)$  valores  $C_2 F_2$  seguidos a los términos de la diagonal principal, otro en  $(n = 0, n' = N - 2)$  y uno más en  $(n = 1, n' = N - 1)$ , para un total de  $N$  valores  $C_2 F_2$ . Lo mismo aplica para todos los términos  $C_\eta F_\eta$ , es decir, hay  $N$  términos iguales de la forma  $C_\eta F_\eta$  en la sumatoria, por lo tanto:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=n+1}^{N-1} \cos [2\pi\gamma(n' - n)/N] F_{n'-n} = N \sum_{\eta=1}^{N-1} \cos(2\pi\gamma\eta/N) F_\eta$$

Reemplazando en la ecuación (5.50) se obtiene:

$$(\hat{F}_L)_{\gamma\gamma} = F'_0 + 2 \sum_{\eta=1}^{N-1} F'_\eta \cos(2\pi\gamma\eta/N) \quad (5.51)$$

Al reemplazar (5.40) y (5.51) en la ecuación secular simétrica, (5.32) se pueden calcular los modos vibracionales  $\nu_\gamma = \frac{\omega}{2\pi}$ :

$$\omega_{\gamma L}^2 = 4\mu \text{sen}^2(\pi\gamma/N) \left[ F_0 + 2 \sum_{\eta=1}^{N-1} F_m \cos(2\pi\gamma\eta/N) \right] \quad (5.52)$$

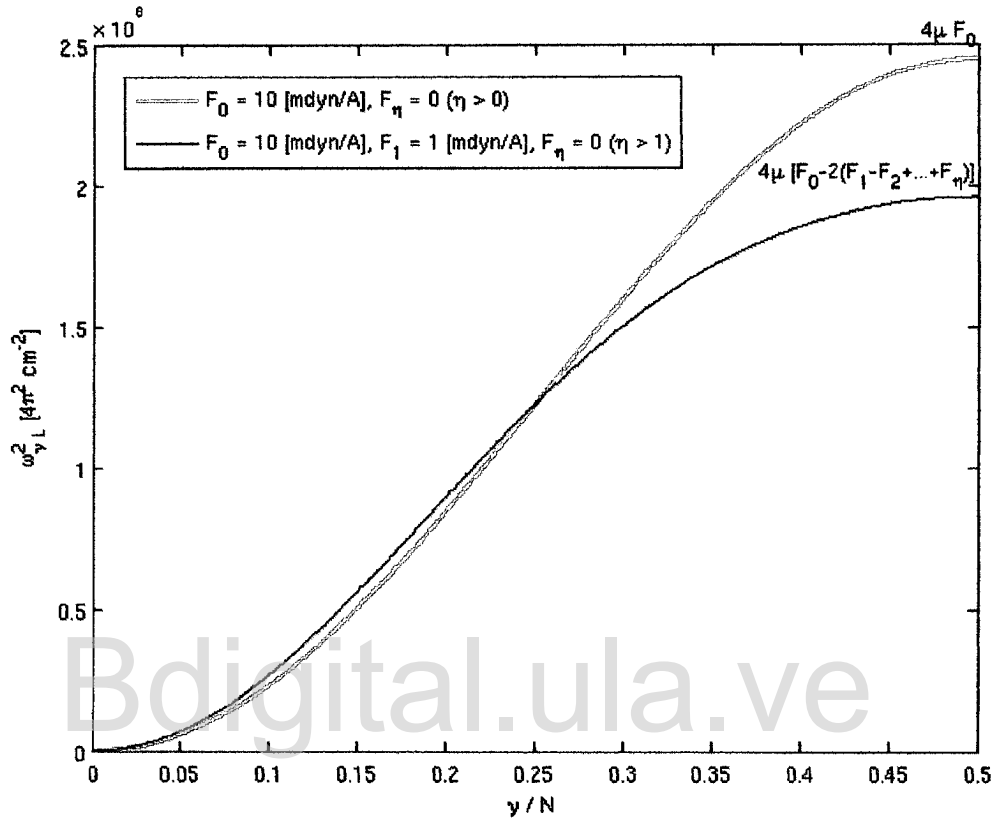
$$\nu_{\gamma L} = \text{sen}(\pi\gamma/N) \sqrt{\frac{\mu F'_0}{\pi} + \frac{2\mu}{\pi} \sum_{\eta=1}^{N-1} F'_m \cos(2\pi\gamma\eta/N)} \quad (5.53)$$

En la figura 5.3 se muestran dos curvas de dispersión para modos longitudinales de dos redes lineales con un átomo por celda unidad. En la figura se asume una hipotética red lineal de  $N = 100$  átomos de carbono,  $\mu = 1/12[UMA^{-1}]$ , con constantes de fuerza  $F_0 = 10[\text{mdyn}/\text{Å}]^5$  y  $F_1 = 1[\text{mdyn}/\text{Å}]$ . Los valores de  $\omega_\gamma^2$  para  $\gamma = 50$  son, respectivamente,  $4\mu F'_0$  y  $4\mu \left[ F'_0 + 2 \sum_{\eta=1}^{N-1} (-1)^\eta F'_\eta \right]$ . Nótese que las constantes de fuerza  $F'_\eta$  para  $\eta > 0$  disminuyen el valor de la frecuencia máxima de las vibraciones en la red en un factor de  $\omega_\gamma^2 - 4\mu F'_0 = 8\mu \sum_{\eta=1}^{N-1} (-1)^\eta F'_\eta$ .

Antes de continuar es importante discutir el significado físico de las representaciones  $\gamma$  en (5.52) y (5.53), para ello es conveniente retomar la discusión presentada en la sección 4.1.4. En la red mono-atómica estudiada en esta sección, los átomos, separados una distancia  $a$  entre si, se mueven con una diferencia de fase  $\frac{2\pi\gamma n}{N}$ , ecuación (5.29). Para una red cristalina tridimensional se ha mostrado que  $n_\alpha |\vec{k}_{a\alpha}| = \frac{2\pi\gamma\alpha}{L_\alpha}$   $\alpha = 1, 2, 3$ , ecuación (4.10), donde  $\vec{k}_{a\alpha}$ ,

<sup>5</sup>Tomado de (Halford, 1956).

Figura 5.3: Modos longitudinales para dos hipotéticas redes lineales de carbono.



es el vector de onda en la dirección  $a_\alpha$ ,  $L_\alpha = a_\alpha N_\alpha$ , la longitud del cristal en la dirección  $a_\alpha$ ,  $N_\alpha$ , la dimensión del grupo Abelian en la dirección  $a_\alpha$  (que en la red unidimensional es  $N$  y corresponde con el número de átomos de la red) y  $\gamma_\alpha$ , la representación del grupo Abelian asociado a la misma dirección. Por consiguiente, la representación  $\gamma$  está relacionada con el número de onda:

$$k = \frac{2\pi\gamma}{Na} \tag{5.54}$$

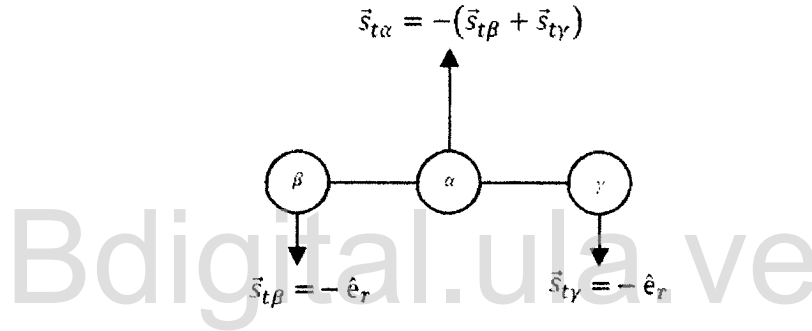
### Vibraciones transversales

Las vibraciones transversales son aquellas en las cuales los átomos oscilan perpendicularmente a la dirección de propagación de la onda. Los modos transversales se calculan de

manera análoga a los longitudinales. Estos modos son descritos por coordenadas internas diferentes a los modos longitudinales y por consiguiente, los términos de la matriz  $\hat{G}_T$  son diferentes a los de la matriz  $\hat{G}_L$ . Los modos transversales se describen por las coordenadas internas tipo flexión, como se muestra en la figura 5.4 y sus vectores de máximo desplazamiento están dados por:

$$\vec{s}_{t\nu} = \begin{cases} -\hat{e}_T & \nu = \beta, \gamma \\ 2\hat{e}_T & \nu = \alpha \\ 0 & \nu \neq \alpha, \beta, \gamma \end{cases} \quad (5.55)$$

Figura 5.4: Coordenada interna para los modos transversales en una red lineal.



Para calcular los elementos no nulos de la matriz  $\hat{G}_T$  es conveniente observar cuatro redes lineales sobre las cuales se identifiquen los vectores de máximo desplazamiento para la coordenada interna de los modos transversales,  $S_t$ , figura 5.5.

$$(\hat{G}_T)_{t,t'} = \sum_{i=0}^{N-1} \mu_i \vec{s}_{i,t} \cdot \vec{s}_{i,t'} \quad (5.56)$$

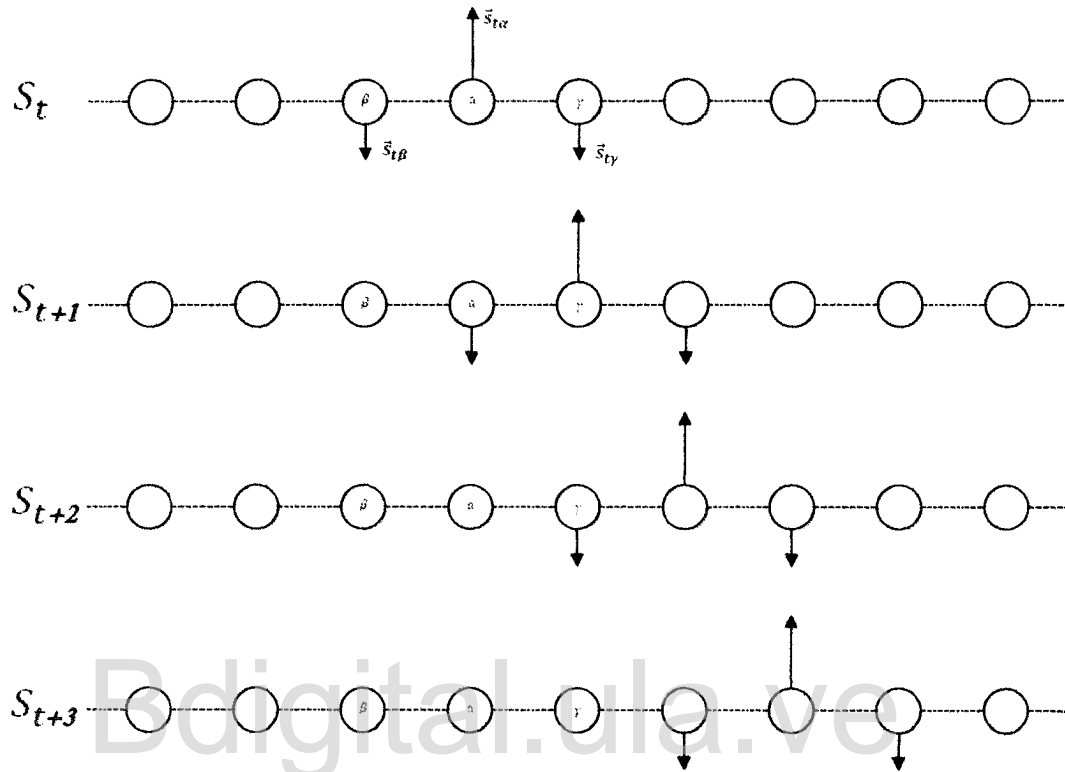
De acuerdo a la figura 5.5, los términos no nulos son:

$$(\hat{G}_T)_{t,t'} = \mu (\vec{s}_{t,\alpha} \cdot \vec{s}_{t',\alpha} + \vec{s}_{t,\beta} \cdot \vec{s}_{t',\beta} + \vec{s}_{t,\gamma} \cdot \vec{s}_{t',\gamma}) \quad (5.57)$$

Entonces, existen tres posibles términos no nulos:

$$(\hat{G}_T)_{t,t} = \mu [(2\hat{e}_T) \cdot (2\hat{e}_T) + (-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T) + (-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)] = 6\mu = G_{t,t} \quad (5.58)$$

Figura 5.5: Coordenadas de máximo desplazamiento para modos transversales.



$$(\hat{G}_T)_{t,t+1} = \hat{G}_{t+1,t} = \mu [(2\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T) + (-\hat{e}_T) \cdot (0) + (-\hat{e}_T) \cdot (2\hat{e}_T)] = -4\mu = G_{t,t+1} \quad (5.59)$$

$$(\hat{G}_T)_{t,t+2} = \hat{G}_{t+2,t} = \mu [(2\hat{e}_T) \cdot (0) + (-\hat{e}_T) \cdot (0) + (-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)] = \mu = G_{t,t+2} \quad (5.60)$$

$$\hat{G}_T = \begin{bmatrix} G_{t,t} & G_{t,t+1} & G_{t,t+2} & 0 & \cdots & 0 & G_{t,t+2} & G_{t,t+1} \\ G_{t,t+1} & G_{t,t} & G_{t,t+1} & G_{t,t+2} & \cdots & 0 & 0 & G_{t,t+2} \\ G_{t,t+2} & G_{t,t+1} & G_{t,t} & G_{t,t+1} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{t,t+2} & G_{t,t+1} & G_{t,t} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & G_{t,t} & G_{t,t+1} & G_{t,t+2} \\ G_{t,t+2} & 0 & 0 & 0 & \cdots & G_{t,t+1} & G_{t,t} & G_{t,t+1} \\ G_{t,t+1} & G_{t,t+2} & 0 & 0 & \cdots & G_{t,t+2} & G_{t,t} & G_{t,t} \end{bmatrix} \quad (5.61)$$

Como  $\hat{G}_T$  es una matriz de  $N \times N$ , existen  $N$  elementos  $G_{t,t}$  en la diagonal principal. También se tienen  $2(N - 1)$  términos  $G_{t,t+1}$  adyacentes a la diagonal principal con dos más en los extremos de la matriz, es decir, en total se tienen  $2N$  valores  $G_{t,t+1}$ . Lo mismo aplica para  $G_{t,t+2}$ , de los cuales también hay  $2N$  términos.

Ahora se deben calcular las matrices dinámicas adaptadas a la simetría. Como las representaciones del grupo Abelian asociado a la red son unidimensionales, la matriz  $\hat{G}_T$  será una matriz diagonal, que se calcula de manera análoga a como se realizó para los modos longitudinales. En la tabla 5.2 se muestran los términos no nulos de la sumatoria para calcular los elementos diferentes de cero de la matriz  $\hat{G}_T$ .

$$(\hat{G}_L)_{\gamma\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \chi_{n-n'}^{(\gamma)} (\hat{G}_T)_{n,n'} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{j2\pi\gamma(n-n')/N} (\hat{G}_T)_{n,n'} \quad (5.62)$$

Al sumar los elementos que se presentan en la tabla 5.2, se obtienen los términos no nulos de la matriz  $\hat{G}_T$ :

$$\begin{aligned} (\hat{G}_L)_{\gamma\gamma} &= \mu \left[ e^{j4\pi\gamma/N} - 4e^{j2\pi\gamma/N} + 6 - 4e^{-j2\pi\gamma/N} + e^{-j4\pi\gamma/N} \right] \\ (\hat{G}_T)_{\gamma\gamma} &= 2\mu [3 - 4\cos(2\pi\gamma/N) + \cos(4\pi\gamma/N)] \end{aligned} \quad (5.63)$$

Asumiendo que sólo interactúan apreciablemente las componentes diagonales de la matriz  $\hat{F}_T$ , es decir, los elementos no nulos de dicha matriz son  $(\hat{F}_T)_{\gamma\gamma} = F'_{0T}$ , entonces, la solución de la ecuación secular (5.32) para los modos trasversales es:

$$\omega_{\gamma T}^2 = 2\mu F'_{0T} [3 - 4\cos(2\pi\gamma/N) + \cos(4\pi\gamma/N)] \quad (5.64)$$

Tabla 5.2: Terminos no nulos de la sumatoria (5.62).

$n$	$n'$	$n - n'$	$(\hat{G}_T)_{nn'}$	$\chi_{n-n'}^{(\gamma)}$
$n$	$n - 2$	2	$G_{t,t+2} = \mu$	$e^{j4\pi\gamma/N}$
$n$	$n - 1$	1	$G_{t,t+1} = -4\mu$	$e^{j2\pi\gamma/N}$
$n$	$n$	0	$G_{t,t} = 6\mu$	1
$n$	$n + 1$	1	$G_{t,t+1} = -4\mu$	$e^{-j2\pi\gamma/N}$
$n$	$n + 2$	2	$G_{t,t+2} = \mu$	$e^{-j4\pi\gamma/N}$
0	$N - 2$	$2 - N$	$G_{t,t+2} = \mu$	$e^{j4\pi\gamma/N}$
0	$N - 1$	$1 - N$	$G_{t,t+1} = -4\mu$	$e^{j2\pi\gamma/N}$
1	$N - 1$	$2 - N$	$G_{t,t+2} = \mu$	$e^{j4\pi\gamma/N}$
$N - 2$	0	$N - 2$	$G_{t,t+2} = \mu$	$e^{-j4\pi\gamma/N}$
$N - 1$	0	$N - 1$	$G_{t,t+1} = -4\mu$	$e^{-j2\pi\gamma/N}$
$N - 1$	1	$N - 2$	$G_{t,t+2} = \mu$	$e^{-j4\pi\gamma/N}$

$$\nu_{\gamma T} = \frac{\sqrt{2\mu F_{0T} [3 - 4\cos(2\pi\gamma/N) + \cos(4\pi\gamma/N)]}}{2\pi} \quad (5.65)$$

En la figura 5.6 se muestra la curva de dispersión para los modos longitudinal y transversal de una hipotética red lineal de  $N = 100$  átomos de carbono,  $\mu = 1/12[UMA^{-1}]$ , con constantes de fuerza  $F_0 = 10[m\text{dyn}/\text{Å}]^6$  y  $F_{0T} = 0.6[m\text{dyn}/\text{Å}]$ .

#### 5.2.4. Dos partículas por celda unidad

Hay dos posibles tipos redes lineales diatómicas, con y sin elementos de simetría puntual adicional a la simetría traslacional. Un ejemplo de red lineal sin elementos de simetría puntual se muestra en la figura 5.7(a) y dos ejemplos de redes lineales con simetría puntual se muestran en la figura 5.7 (b) y (c). En los dos primeros casos se tienen dos átomos por celda unidad ( $Z = 2$ ) y en el último, cuatro átomos por celda unidad ( $Z = 4$ ).

A continuación se centrará el estudio de la red lineal diatómica con simetría puntual y  $Z = 2$ , es decir, la red de la figura 5.7 (b), asumiendo que los átomos tienen masas  $m_a \geq m_b$  ( $\mu_b \geq \mu_a$ ).

Los elementos de simetría generadores son: la traslación  $\{\varepsilon, \tau\}$ , un eje de rotación de segundo orden,  $C_2$  (que en este caso es equivalente a un plano de reflexión o la inversión  $i$ ) y el elemento identidad,  $\varepsilon$ .

<sup>6</sup>Tomado de (Halford, 1956).

Figura 5.6: Modos longitudinales y transversales para una hipotética red lineal de carbono.

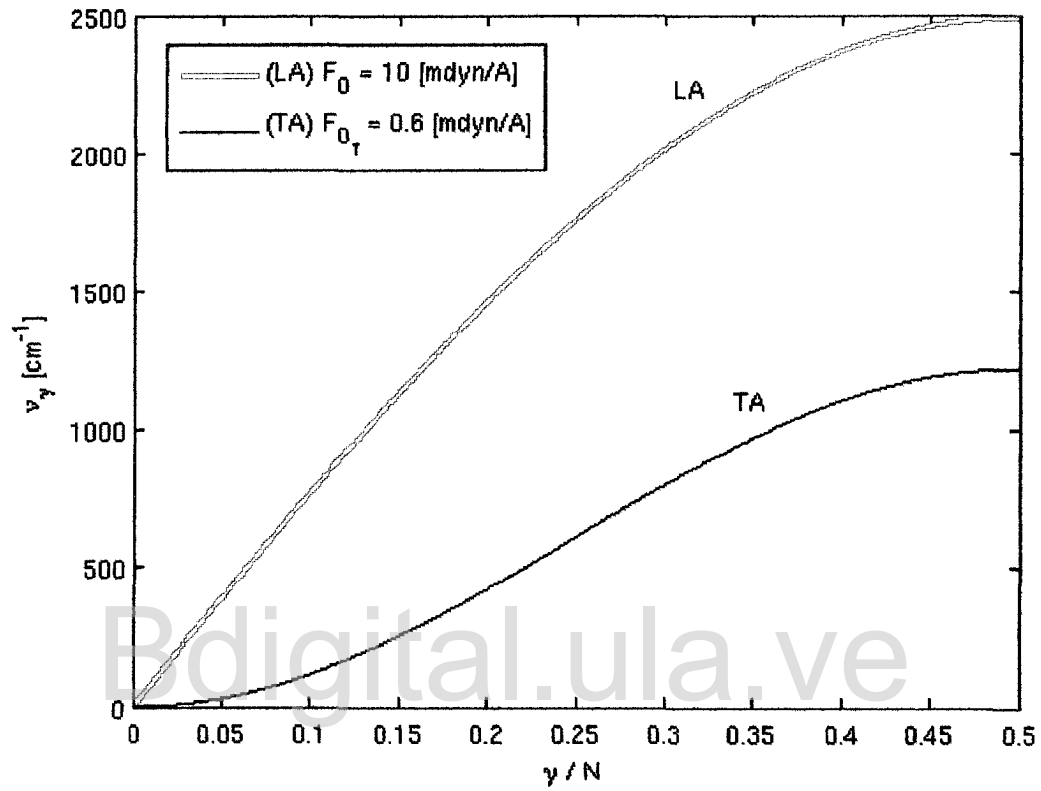
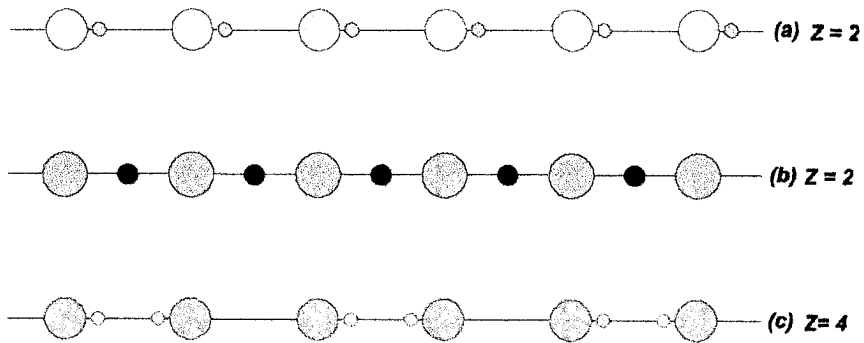


Figura 5.7: Tres ejemplos de redes lineales diatómicas.



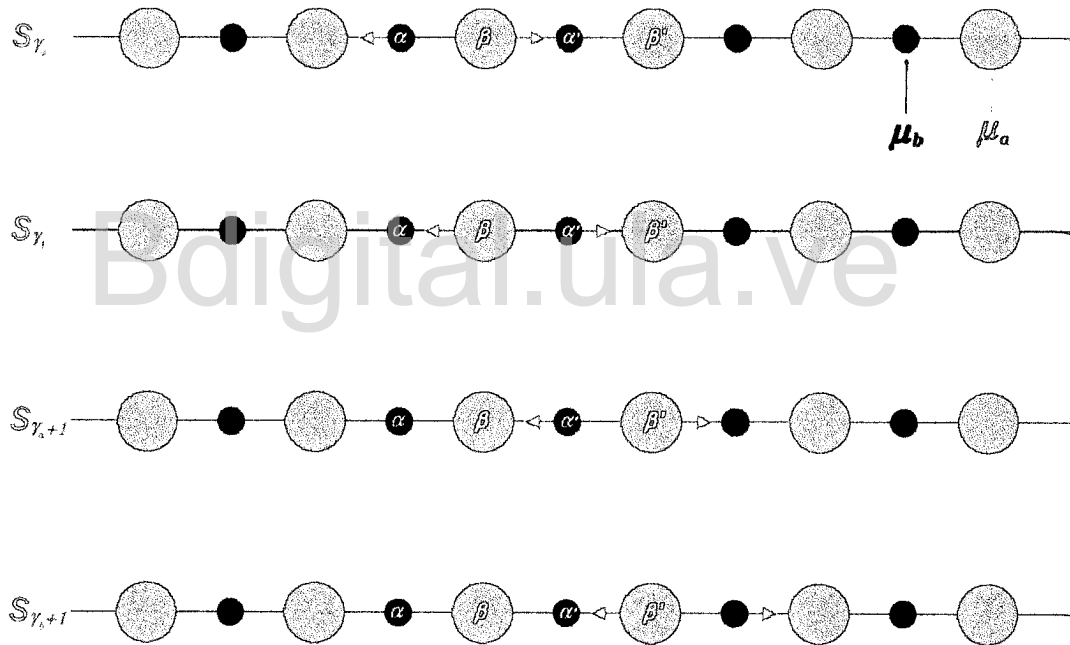
### Vibraciones longitudinales

Sea una red lineal diatómica con simetría puntual  $C_2$ , separación  $a$  entre dos átomos consecutivos y dos átomos por celda unidad,  $Z = 2$ , figura 5.7 (b), conformada por  $N$  celdas

unidad:  $N$  átomos con masa  $m_a$  y  $N$  átomos con masa  $m_b$ , donde  $m_a \geq m_b$  ( $\mu_b \geq \mu_a$ ). Además, se asumen las mismas condiciones impuestas a la red uniatómica para garantizar la simetría traslacional. Los modos longitudinales para la red diatómica se calcularán de manera similar a como se realizó en la sección anterior salvo algunas adaptaciones necesarias para estudiar una red con más de un átomo por celda unidad.

Como hay dos átomos por celda unidad se tendrán dos tipos de coordenadas de estiramientos de enlaces, las cuales se denotarán por  $S_{\gamma_a}$  y  $S_{\gamma_b}$ . En la figura 5.8 se muestran ejemplos de vectores de máximo desplazamiento para cuatro coordenadas internas de estiramiento de enlace.

Figura 5.8: Cuatro ejemplos de coordenadas internas de estiramientos de enlace para la red diatómica lineal. Nota: el átomo etiquetado como  $\alpha$  es el mismo para los cuatro ejemplos, similar ocurre para  $\beta$ ,  $\alpha'$  y  $\beta'$ .



Los elementos diferentes de cero para la matriz  $\hat{G}_L$  son similares a los de la red uniatómica, pero con diferentes masas reducidas. Es decir, se tendrán dos tipos de coordenadas de estiramientos de enlace y dos de estiramientos de enlaces combinado, una para cada tipo de coordenada  $S_{\gamma_a}$  y  $S_{\gamma_b}$ . Los elementos diferentes de cero para la matriz  $\hat{G}_L$  son:  $G_{rr}^2$  y  $G_{rr}^1$ , determinados por las ecuaciones (5.24) y (5.27), respectivamente, con  $\phi = \pi$  ( $180^\circ$ ):

$$(\hat{G}_L)_{\gamma_a \gamma_a} = (\hat{G}_L)_{\gamma_b \gamma_b} = \mu_a + \mu_b = G_{rr}^2 \quad (5.66)$$

$$(\hat{G}_L)_{\gamma_a\gamma_b} = (\hat{G}_L)_{\gamma_b\gamma_a} = -\mu_a = G_{rra}^1 \quad (5.67a)$$

$$(\hat{G}_L)_{\gamma_{a+1},\gamma_b} = (\hat{G}_L)_{\gamma_b,\gamma_{a+1}} = -\mu_b = G_{rrb}^1 \quad (5.67b)$$

$$\hat{G}_L = \begin{array}{l} S_{(0)a} \\ S_{(1)a} \\ S_{(2)a} \\ \vdots \\ S_{(N-1)a} \\ S_{(0)b} \\ S_{(1)b} \\ S_{(2)b} \\ \vdots \\ S_{(N-1)b} \end{array} \rightarrow \begin{array}{cccccccc} S_{(0)a} & S_{(1)a} & S_{(2)a} & & S_{(N-1)a} & S_{(0)b} & S_{(1)b} & S_{(2)b} & & S_{(N-1)b} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\ \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} G_{rr}^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & G_{rra}^1 & 0 & 0 & \cdots & G_{rrb}^1 \\ 0 & G_{rr}^2 & 0 & \cdots & 0 & G_{rrb}^1 & G_{rra}^1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & G_{rr}^2 & \cdots & 0 & 0 & G_{rrb}^1 & G_{rra}^1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & G_{rr}^2 & 0 & 0 & 0 & \cdots & G_{rra}^1 \\ \hline G_{rra}^1 & G_{rrb}^1 & 0 & \cdots & 0 & G_{rr}^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & G_{rra}^1 & G_{rrb}^1 & \cdots & 0 & 0 & G_{rr}^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & G_{rra}^1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & G_{rr}^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{rrb}^1 & 0 & 0 & \cdots & G_{rra}^1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & G_{rr}^2 \end{array} \right]$$

Nótese que la matriz  $\hat{G}_L$  se puede escribir en término de dos matrices  $N \times N$ :  $\hat{G}_1$  y  $\hat{G}_2$ . La matriz  $\hat{G}_1$  es diagonal, con términos  $G_{rr}^2$  y  $\hat{G}_2$  tiene los términos  $G_{rra}^1$  en la diagonal principal con sólo un término no nulo adicional,  $G_{rrb}^1$ , por fila.

$$\hat{G}_L = \begin{bmatrix} \hat{G}_1 & \hat{G}_2 \\ \hat{G}_2^\dagger & \hat{G}_1 \end{bmatrix} \quad (5.68)$$

Como tenemos dos tipos de coordenadas internas, también habrán dos tipos de coordenadas internas simétricas:

$$S_{\gamma_a} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} S_{\gamma_a} e^{-j2\pi\gamma n/N} \quad (5.69)$$

$$S_{\gamma_b} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} S_{\gamma_b} e^{-j2\pi\gamma n/N} \quad (5.70)$$

La matriz adaptada a la simetría  $\hat{G}_L$  tendrá términos diferentes de cero fuera de la diagonal principal, pero se puede escribir en términos de dos matrices diagonales que se obtienen al aplicar (5.30) a cada uno de los cuatro bloques matriciales que forman la matriz

$\hat{G}_L$ , es decir:

$$\hat{G}_L = \begin{bmatrix} \hat{D}_1 & \hat{D}_2 \\ \hat{D}_2^\dagger & \hat{D}_1 \end{bmatrix} \quad (5.71)$$

$$\hat{D}_\alpha = \hat{U} \hat{G}_\alpha \hat{U}^\dagger \quad \alpha = 1, 2 \quad (5.72)$$

Es importante resaltar que  $(\hat{D}_2)^\dagger = (\hat{U} \hat{G}_2 \hat{U}^\dagger)^\dagger = (\hat{U}^\dagger)^\dagger \hat{G}_2^\dagger \hat{U}^\dagger = \hat{U} \hat{G}_2^\dagger \hat{U}^\dagger = \hat{D}_2^\dagger$ , es decir, sólo se requieren calcular dos matrices:  $\hat{D}_1$  y  $\hat{D}_2$  puesto que la matriz  $\hat{D}_2^\dagger$  es la matriz transpuesta conjugada de  $\hat{D}_2$ . Los términos diferentes de cero de estas dos matrices diagonales son:

$$(\hat{D}_1)_{\gamma\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{j2\pi\gamma(n-n')/N} (\hat{G}_1)_{n,n'} = G_{rr}^2 = \mu_a + \mu_b \quad (5.73)$$

$$(\hat{D}_2)_{\gamma\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{j2\pi\gamma(n-n')/N} (\hat{G}_2)_{n,n'} = G_{rr_a}^1 e^0 + G_{rr_b}^1 e^{-j2\pi\gamma/N} \quad (5.74a)$$

$$(\hat{D}_2)_{\gamma\gamma} = -\mu_a - \mu_b e^{-j2\pi\gamma/N} \quad (5.74b)$$

Entonces, para la representación  $\gamma$  las componentes de la matriz  $\hat{G}_L$  son:

$$\hat{G}_L^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} (\hat{D}_1)_{\gamma\gamma} & (\hat{D}_2)_{\gamma\gamma} \\ (\hat{D}_2^\dagger)_{\gamma\gamma} & (\hat{D}_1)_{\gamma\gamma} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_a + \mu_b & -\mu_a - \mu_b e^{-j2\pi\gamma/N} \\ -\mu_a - \mu_b e^{j2\pi\gamma/N} & \mu_a + \mu_b \end{bmatrix} \quad (5.75)$$

Si asumimos sólo interacción entre los vecinos más cercanos de tal manera que la matriz  $\hat{F}_L$  se pueda expresar como una matriz diagonal, con todos los elementos de la diagonal iguales a  $F_0$ , entonces, las dos soluciones de la ecuación secular (5.32) para la representación  $\gamma$  están dadas por (5.77). El modo (5.77a) es acústico mientras que (5.77b) es óptico.

$$\hat{F}_L^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} F_0 & 0 \\ 0 & F_0 \end{bmatrix} \quad (5.76)$$

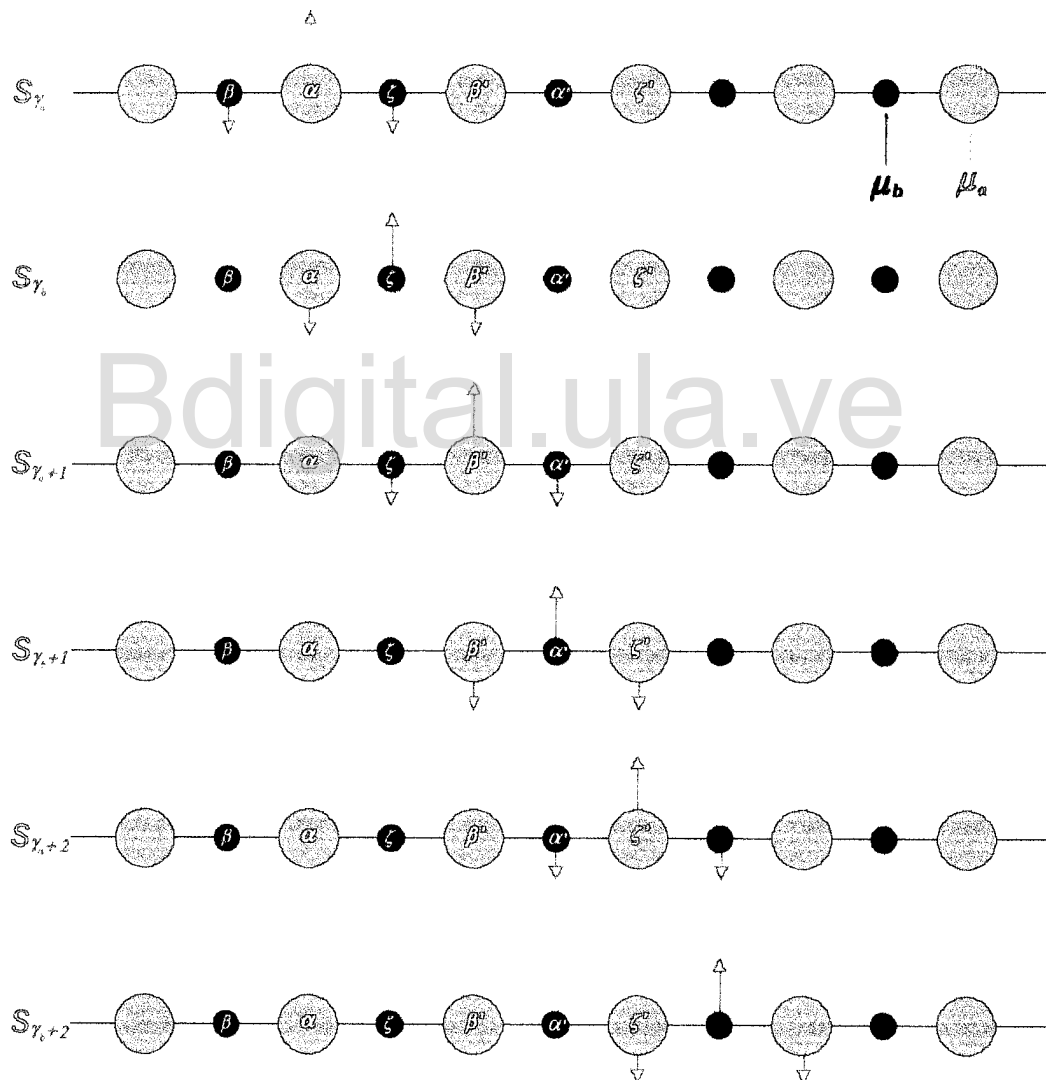
$$\omega_{\gamma LA}^2 = F_0 \left[ (\mu_a + \mu_b) - \sqrt{(\mu_a + \mu_b)^2 - 4\mu_a\mu_b \text{sen}^2(\pi\gamma/N)} \right] \quad (5.77a)$$

$$\omega_{\gamma LO}^2 = F_0 \left[ (\mu_a + \mu_b) + \sqrt{(\mu_a + \mu_b)^2 - 4\mu_a\mu_b \text{sen}^2(\pi\gamma/N)} \right] \quad (5.77b)$$

Vibraciones transversales

Para calcular las vibraciones transversales de la red lineal con dos átomos por celda unidad se utilizará el mismo razonamiento utilizado en la sección 5.2.3. En la figura 5.9 se muestran los vectores de máximo desplazamiento para seis ejemplos de coordenadas internas asociadas a vibraciones trasversales en una red lineal diatómica.

Figura 5.9: Seis ejemplos de coordenadas internas para modos transversales en una red lineal con dos átomos por celda unidad.



Los términos de la matriz  $\hat{G}_T$  están dados por:

$$(\hat{G}_T)_{\gamma,\gamma'} = \sum_{i=0}^{N-1} \mu_i \vec{s}_{\gamma,i} \cdot \vec{s}_{\gamma',i} \quad (5.78)$$

De acuerdo a la figura 5.9 ,los términos no nulos se calculan de la siguiente manera:

$$(\hat{G}_T)_{\gamma,\gamma'} = \mu_\alpha \vec{s}_{\gamma,\alpha} \cdot \vec{s}_{\gamma',\alpha} + \mu_\beta \vec{s}_{\gamma,\beta} \cdot \vec{s}_{\gamma',\beta} + \mu_\zeta \vec{s}_{\gamma,\zeta} \cdot \vec{s}_{\gamma',\zeta} \quad (5.79)$$

Entonces, existen seis posibles términos no nulos:

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a,\gamma_a} = \mu_a(2\hat{e}_T) \cdot (2\hat{e}_T) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a,\gamma_a} = 4\mu_a + 2\mu_b = G_{aa} \quad (5.80)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_b,\gamma_b} = \mu_b(2\hat{e}_T) \cdot (2\hat{e}_T) + \mu_a(-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T) + \mu_a(-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_b,\gamma_b} = 4\mu_b + 2\mu_a = G_{bb} \quad (5.81)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a,\gamma_b} = \mu_a(2\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (0) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (2\hat{e}_T)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a,\gamma_b} = -2\mu_b - 2\mu_a = G_{ab} \quad (5.82)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a,\gamma_{a+1}} = (\hat{G}_L)_{\gamma_a+1,\gamma_a} = \mu_a(2\hat{e}_T) \cdot (0) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (0) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a,\gamma_{a+1}} = (\hat{G}_L)_{\gamma_a+1,\gamma_a} = \mu_b = G_{aa'} \quad (5.83)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_b,\gamma_{b+1}} = (\hat{G}_L)_{\gamma_b+1,\gamma_b} = \mu_b(2\hat{e}_T) \cdot (0) + \mu_a(-\hat{e}_T) \cdot (0) + \mu_a(-\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_b,\gamma_{b+1}} = (\hat{G}_L)_{\gamma_b+1,\gamma_b} = \mu_a = G_{bb'} \quad (5.84)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a+1,\gamma_b} = \mu_a(0) \cdot (-\hat{e}_T) + \mu_b(-\hat{e}_T) \cdot (2\hat{e}_T) + \mu_a(2\hat{e}_T) \cdot (-\hat{e}_T)$$

$$(\hat{G}_T)_{\gamma_a+1,\gamma_b} = -2\mu_a - 2\mu_b = G_{a'b} \quad (5.85)$$

Entonces, la matriz  $\hat{G}_T$  está dada por:

$$\hat{G}_T = \begin{array}{l} S_{(0)a} \rightarrow \\ S_{(1)a} \rightarrow \\ S_{(2)a} \rightarrow \\ \vdots \\ S_{(N-1)a} \rightarrow \\ S_{(0)b} \rightarrow \\ S_{(1)b} \rightarrow \\ S_{(2)b} \rightarrow \\ \vdots \\ S_{(N-1)b} \rightarrow \end{array} \begin{array}{cccc|cccc} S_{(0)a} & S_{(1)a} & S_{(2)a} & S_{(N-1)a} & S_{(0)b} & S_{(1)b} & S_{(2)b} & S_{(N-1)b} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \left[ \begin{array}{cccc|cccc} G_{aa} & G_{aa'} & 0 & \dots & G_{aa'} & G_{ab} & 0 & 0 & \dots & G_{a'b} \\ G_{aa'} & G_{aa} & G_{aa'} & \dots & 0 & G_{a'b} & G_{ab} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & G_{aa'} & G_{aa} & \dots & 0 & 0 & G_{a'b} & G_{ab} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{aa'} & 0 & 0 & \dots & G_{aa} & 0 & 0 & 0 & \dots & G_{ab} \\ \hline G_{ab} & G_{a'b} & 0 & \dots & 0 & G_{bb} & G_{bb'} & 0 & \dots & G_{bb'} \\ 0 & G_{ab} & G_{a'b} & \dots & 0 & G_{bb'} & G_{bb} & G_{bb'} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & G_{ab} & \dots & 0 & 0 & G_{bb'} & G_{bb} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{a'b} & 0 & 0 & \dots & G_{ab} & G_{bb'} & 0 & 0 & \dots & G_{bb} \end{array} \right] \end{array}$$

Nótese que la matriz  $\hat{G}_T$  se puede escribir en término de tres matrices  $N \times N$ :  $\hat{G}_{T_1}$ ,  $\hat{G}_{T_2}$  y  $\hat{G}_{T_3}$ . Además, la matriz adaptada al simetría  $\hat{G}_T$  también se puede escribir en términos de tres matrices diagonales, por los mismos argumentos utilizados para calcular los modos longitudinales de la red lineal diatómica:

$$\hat{G}_T = \begin{bmatrix} \hat{G}_{T_1} & \hat{G}_{T_2} \\ \hat{G}_{T_2}^\dagger & \hat{G}_{T_3} \end{bmatrix} \quad (5.86)$$

$$\hat{G}_T = \begin{bmatrix} \hat{D}_1 & \hat{D}_2 \\ \hat{D}_2^\dagger & \hat{D}_3 \end{bmatrix} \quad (5.87)$$

$$\hat{D}_\alpha = \hat{U} \hat{G}_{T_\alpha} \hat{U}^\dagger \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (5.88)$$

Como las matrices  $\hat{G}_{T_1}$  y  $\hat{G}_{T_3}$  son similares a  $\hat{G}_L$  en (5.36), entonces los términos no nulos de  $\hat{D}_1$  y  $\hat{D}_3$  se pueden calcular de manera análoga a como se calculó  $(\hat{G}_L)_{\gamma\gamma}$ , ecuación (5.40). Lo mismo ocurre con  $\hat{G}_{T_2}$ , la cual es similar a  $\hat{G}_2$  en (5.68), por lo tanto, los términos

no nulos de  $\hat{D}_2$  se pueden calcular de la misma forma que  $(\hat{D}_2)_{\gamma\gamma}$  en (5.74a):

$$(\hat{D}_1)_{\gamma\gamma} = G_{aa} + 2G_{aa'}\cos(2\pi\gamma/N) = 4[\mu_a + \mu_b\cos(\pi\gamma/N)] \quad (5.89)$$

$$(\hat{D}_2)_{\gamma\gamma} = G_{ab} + 2G_{a'b}e^{-2\pi\gamma/N} = -2(\mu_a + \mu_b)(1 + e^{-j2\pi\gamma/N}) \quad (5.90)$$

$$(\hat{D}_3)_{\gamma\gamma} = G_b + 2G_{bb'}\cos(2\pi\gamma/N) = 4[\mu_b + \mu_a\cos(\pi\gamma/N)] \quad (5.91)$$

Entonces, para la representación  $\gamma$  las componentes de la matriz  $\hat{G}_T$  son:

$$\hat{G}_T^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} (\hat{D}_1)_{\gamma\gamma} & (\hat{D}_2)_{\gamma\gamma} \\ (\hat{D}_2^\dagger)_{\gamma\gamma} & (\hat{D}_3)_{\gamma\gamma} \end{bmatrix} \quad (5.92)$$

$$\hat{G}_T^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} 4[\mu_a + \mu_b\cos(\pi\gamma/N)] & -2(\mu_a + \mu_b)(1 + e^{-j2\pi\gamma/N}) \\ -2(\mu_a + \mu_b)(1 + e^{j2\pi\gamma/N}) & 4[\mu_b + \mu_a\cos(\pi\gamma/N)] \end{bmatrix} \quad (5.93)$$

Asumiendo la matriz  $\hat{F}_T$  como una matriz diagonal, es decir, sólo se tendrá en cuenta la interacción entre vecinos más cercanos, con todos los elementos de la diagonal iguales a  $F_{0T}$ , entonces, las dos soluciones de la ecuación secular (5.32) para la representación  $\gamma$  están dadas por (5.95).

$$\hat{F}_T^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} F_{0T} & 0 \\ 0 & F_{0T} \end{bmatrix} \quad (5.94)$$

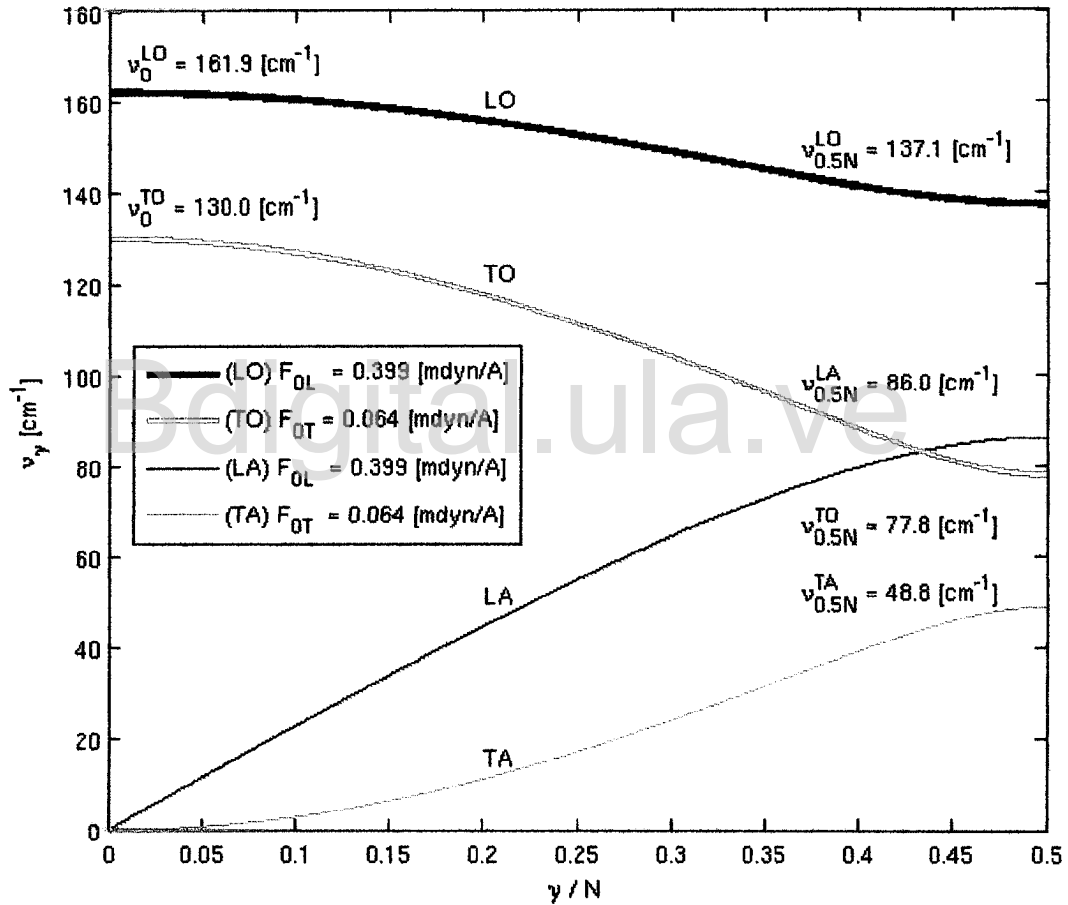
$$\omega_{\gamma TA}^2 = F_{0T}(\mu_a + \mu_b)[3 + \cos(2\pi\gamma/N)] - 2F_{0T}\sqrt{(\mu_a - \mu_b)^2 [1 + \cos^2(\pi\gamma/N)]^2 + 16\mu_a\mu_b\cos^2(\pi\gamma/N)} \quad (5.95a)$$

$$\omega_{\gamma TO}^2 = F_{0T}(\mu_a + \mu_b)[3 + \cos(2\pi\gamma/N)] + 2F_{0T}\sqrt{(\mu_a - \mu_b)^2 [1 + \cos^2(\pi\gamma/N)]^2 + 16\mu_a\mu_b\cos^2(\pi\gamma/N)} \quad (5.95b)$$

Nótese que si  $\mu_a = \mu_b = \mu$  y  $N = \mathcal{N}/2$  entonces la ecuación (5.95a) se transforma en:  $\omega_{\gamma TA}^2 = 2F_{0T}\mu[3 - 4\cos(2\pi\gamma/\mathcal{N}) + \cos(4\pi\gamma/\mathcal{N})]$ , que corresponde con el modo transversal para la red con un sólo átomo por celda unidad, ecuación (5.64).

En la figura 5.10 se muestra la curva de dispersión para los modos longitudinal y transversal de una hipotética red lineal diatómica formada por  $N = 100$  átomos de selenio y  $N = 100$  átomos de mercurio,  $\mu_a = 1/78.79[UMA^{-1}]$  y  $\mu_b = 1/200.59[UMA^{-1}]$ , respectivamente, con constantes de fuerza  $F_{0L} = 0.399[mdyn/\text{Å}]$  y  $F_{0T} = 0.064[mdyn/\text{Å}]$  <sup>7</sup>.

Figura 5.10: Modos longitudinales y transversales para una hipotética red lineal de HgSe.



<sup>7</sup>Las constantes de fuerza fueron tomadas de (Ford et al., 1982), donde  $F_{0L}$  corresponde a la constante de fuerza para los estiramientos entre enlaces y  $F_{0T} = \frac{16.1}{100} F_{0L}$ .

### 5.3. Vibraciones en el cristal (3D)

Las vibraciones en un cristal (3D) también se pueden estudiar en el marco de las coordenadas internas simétricas, como se discutió en la sección anterior, teniendo en cuenta que el operador traslación se puede descomponer en tres grupos Abelianos, ver ecuación (4.8) en la sección 4.1.4. De esta manera, las coordenadas internas simétricas se calculan como se indica a continuación:

$$\vec{S} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-j\vec{k} \cdot \vec{r}_{\mathbf{n}}} \vec{S}_{\mathbf{n}} = \hat{U} \vec{S} \quad (5.96)$$

El procedimiento para calcular los modos vibracionales en un cristal (3D) es similar al descrito previamente, salvo algunas variaciones<sup>8</sup>, manteniendo la misma forma para los modos vibracionales:

$$\omega_{\vec{\kappa}}^2 = C f[\mu, F, \cos(\vec{\kappa})] \quad (5.97)$$

Donde  $\vec{\kappa}$  es la posición de la red recíproca en radianes,  $C$ , una constante (por ejemplo, 1, 2 y 4) y  $f[\mu, F, \cos(\vec{\kappa})]$  una función del inverso de las masas,  $\mu = 1/m$ , las constantes de fuerza,  $F'$  y el coseno del vector de la red recíproca,  $\cos(\kappa)$ . Por ejemplo, para el caso en que todos los átomos de la celda unidad son iguales, entonces:  $\omega_{\vec{\kappa}}^2 = C\mu F_0 \cos(\kappa)$  y para el modo  $A_1$  de una red cúbica de cloruro de cesio ( $CsCl$ ) con grupo espacial  $Pm3m$ ,  $\omega_l^2(A_1) = \frac{8}{3} \frac{F_0 + 2F + F'}{m_{Cl} + m_{Cs}} [1 - \cos(\kappa)]$ , (Decius y Hexter, 1977, pág. 152).

Para calcular las curvas de dispersión fonónica en cristales se han planteado varios modelos, entre ellos se encuentran: el modelo de las constantes de fuerza, de chaqueta (*shell modell*), de enlace (*bond-model*) y el modelo de carga enlazante (*bond charge model*), (Yu y Cardona, 2005, págs. 114-121):

- Modelo de las constantes de fuerza: fue propuesto por Born-von Kármán en la década de los cincuenta. Este modelo corresponde a la primera aproximación para calcular la dispersión fonónica en cristales semiconductores. En este modelo se asumen los átomos como esferas rígidas conectadas por resortes. Las constantes de los resortes es calculada por ajuste de los datos experimentales. El modelo fue aplicado con éxito en Si y Ge, pero requiere muchas constantes de fuerza con una difícil interpretación física.
- Modelo de chaqueta (*shell modell*): este modelo mejora los resultados obtenidos con

<sup>8</sup>Para más detalles, consultar (Decius y Hexter, 1977).

el modelo de las constantes de fuerza. Fue desarrollado por (Cochran, 1959) para explicar las vibraciones cristalinas del germanio. Este modelo se basa en suponer que los átomos de la red están formados por un núcleo rígido (compuesto por los protones, neutrones y los electrones de las capas internas) y una chaqueta de electrones (electrones de valencia). La interacción entre dos átomos de la red se describe en términos de resortes entre los núcleos y las chaquetas. Con este modelo se pueden ajustar los datos los experimentales de semiconductores tipo IV y III-V, con menos de quince constantes de fuerza. La principal crítica a este modelo estriba en la difícil interpretación física al aplicarlo a semiconductores con estructura tipo diamante y zinc-blenda.

- Modelo de enlace (*bond model*): Este modelo consiste en describir las vibraciones en la red por medio de los estiramientos de enlaces y flexión del ángulo entre enlaces de los campos de fuerza de los electrones de valencia. Sin embargo, funciona bien cuando solo un pequeño número de fuerzas de valencia son suficientes para explicar la curva de dispersión.
- Modelo de carga-enlace (*bond-charge model -BCM-*): En este modelo fue propuesto por (Phillips, 1968) y su mayor aporte consistió en incluir el término de interacción electrostática en los enlaces entre átomos más cercanos. (Weber, 1974, 1977) le incluyó la aproximación adiabática (modelo de carga-enlace adiabático, ABCM): las cargas enlazantes se pueden mover adiabaticamente de los núcleos. Si se considera la aproximación adiabática, este es el modelo más simple que mejor describe las curvas de dispersión de los semiconductores IV, III-V y II-VI (Rajput y Browne, 1996).

#### 5.4. Técnicas Experimentales

Las técnicas experimentales más utilizadas para estudiar los modos vibracionales en cristales semiconductores son: espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Brillouin, difracción inelástica de neutrones (IND) y difracción inelástica de rayos X (IXD).

En esta sección, por el uso de varios vectores de onda, se usará  $\vec{q}$  para representar al vector de onda de un fonón que se propaga dentro del cristal. Para las demás secciones de este libro, a menos que se indique lo contrario, se utiliza  $\vec{k}$  en vez de  $\vec{q}$ .

### 5.4.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy utilizada para el estudio de los semiconductores, con la cual se pueden determinar los modos vibracionales para el punto de alta simetría en la red inversa. El espectro Raman tiene su origen en la polarización electrónica causada por radiación ultravioleta, visible o en el infrarrojo cercano, (Nakamoto, 2009, pág. 5). A continuación se describe la teoría macroscópica de la difracción inelástica de la luz por fonones de la red, con la cual se explica el fenómeno Raman.

Sea un medio con susceptibilidad eléctrica<sup>9</sup>  $\hat{\chi}$ , sobre el cual incide onda electromagnética plana con campo eléctrico  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \cos(\vec{k}_{inc.} \cdot \vec{r} - \omega_{inc.} t) \quad (5.98)$$

Debido al campo eléctrico de la onda electromagnética, es inducida una polarización periódica  $\vec{\mathcal{P}}(\vec{r}, t)$  determinada por:

$$\vec{\mathcal{P}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{P}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \cos(\vec{k}_{inc.} \cdot \vec{r} - \omega_{inc.} t) \quad (5.99a)$$

$$\vec{\mathcal{P}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) = \hat{\chi}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \vec{\mathcal{E}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \quad (5.99b)$$

Si el medio está a una temperatura finita, las vibraciones térmicas producirán algunas fluctuaciones en la susceptibilidad eléctrica,  $\hat{\chi}$ , (Yu y Cardona, 2005, pág. 376). Estas vibraciones atómicas están cuantizadas en partículas conocidas como fonones, como se discutió en las secciones anteriores. El desplazamiento atómico asociado con un fonón puede ser expresado como una onda plana con vector de onda  $\vec{q}$  y frecuencia  $\omega_0$ :

$$\vec{\xi}(\vec{r}, t) = \vec{\Xi}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (5.100)$$

Asumiendo que la aproximación adiabática es válida, ( $\omega_{inc.} \gg \omega_0$ ), entonces, la influencia de las vibraciones atómicas puede ser considerada como una variable de la cual depende la susceptibilidad eléctrica. Como a temperaturas finitas las amplitudes de las vibraciones atómicas son muy pequeñas comparadas con las constantes de celda del cristal, se puede expandir alrededor de  $\vec{x}_i$  la susceptibilidad eléctrica utilizando series de Taylor:

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}, \vec{\xi}) = \hat{\chi}_0(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) + \sum_{l=1}^3 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \xi_l} \right)_0 \xi_l(\vec{r}, t) + \dots \quad (5.101)$$

<sup>9</sup>La cual susceptibilidad eléctrica,  $\hat{\chi}$ , es un tensor de segundo orden

Donde  $\hat{\chi}_0$  denota la susceptibilidad eléctrica del medio sin fluctuaciones y  $\sum_{l=1}^3 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \xi_l} \right)_0 \xi_l$  determina el tensor de segundo orden,  $\hat{\mathcal{T}}$ :

$$\hat{\mathcal{T}} = \sum_{l=1}^3 \left[ \frac{\partial \chi}{\partial \xi_l} \right]_{\vec{\xi}=0} \Xi_l(\vec{q}, \omega_0) \quad (5.102)$$

Si despreciamos los términos de orden superior al primero en (5.101), al reemplazar esta expresión en (5.99), la polarización se puede expresar en dos términos: la componente que vibra en fase con la radiación incidente,  $\vec{\mathcal{P}}_0(\vec{r}, t)$  y la polarización inducida por los fonones u otra fluctuación en el cristal,  $\vec{\mathcal{P}}_{ind.}(\vec{r}, t, \vec{\xi})$ :

$$\vec{\mathcal{P}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{P}}_0(\vec{r}, t) + \vec{\mathcal{P}}_{ind.}(\vec{r}, t, \vec{\xi}) \quad (5.103a)$$

$$\vec{\mathcal{P}}_0(\vec{r}, t) = \hat{\chi}_0(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \vec{\mathcal{E}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \cos(\vec{k}_{inc.} \cdot \vec{r} - \omega_{inc.} t) \quad (5.103b)$$

$$\vec{\mathcal{P}}_{ind.}(\vec{r}, t, \vec{\xi}) = \hat{\mathcal{T}} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \vec{\mathcal{E}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \cos(\vec{k}_{inc.} \cdot \vec{r} - \omega_{inc.} t) \quad (5.103c)$$

La polarización inducida  $\vec{\mathcal{P}}_{ind.}(\vec{r}, t, \vec{\xi})$  se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\vec{\mathcal{P}}_{ind.}(\vec{r}, t, \vec{\xi}) = \frac{1}{2} \hat{\mathcal{T}} \vec{\mathcal{E}}_{inc.}(\vec{k}_{inc.}, \omega_{inc.}) \left[ \cos(\vec{k}_{AS} \cdot \vec{r} - \omega_{AS} t) + \cos(\vec{k}_S \cdot \vec{r} - \omega_S t) \right] \quad (5.104a)$$

$$\vec{k}_{AS} = \vec{k}_{inc.} + \vec{q} \quad (5.104b)$$

$$\omega_{AS} = \omega_{inc.} + \omega_0 \quad (5.104c)$$

$$\vec{k}_S = \vec{k}_{inc.} - \vec{q} \quad (5.104d)$$

$$\omega_S = \omega_{inc.} - \omega_0 \quad (5.104e)$$

Donde  $\vec{k}_S$  es el vector de onda para la componente Stokes y  $\vec{k}_{AS}$  para la anti-Stokes, similar para las frecuencias, donde  $\omega_S$  es la frecuencia Stokes y  $\omega_{AS}$  la anti-Stokes. Entonces, la radiación incidente sobre la muestra es dispersada por la misma y, para una onda incidente monocromática, se obtendrán tres tipos de ondas debido a tres procesos: con la misma frecuencia de la radiación incidente (dispersión Rayleigh), con frecuencia mayor (dispersión Raman, anti-Stokes) y otra con frecuencia menor (dispersión Raman, Stokes).

En el experimento Raman se suele utilizar radiación monocromática en el visible y el número de onda del fonón asociado con el proceso es aproximadamente cero:  $\vec{q} \approx 0$ .

Reemplazando  $\vec{q} \approx 0$  en (5.102) se obtiene el tensor Raman,  $\mathcal{R}$ :

$$\hat{\mathcal{R}} = \sum_{l=1}^3 \left[ \frac{\partial \hat{\chi}}{\partial \xi_l} \right]_{\xi=0} \Xi_l(\omega_0) \quad (5.105)$$

#### 5.4.2. Espectroscopia Brillouin

El experimento Raman permite estudiar sólo los modos ópticos (LO y TO) para los cuales  $\vec{q} = 0$ . La técnica experimental con la cual se pueden estudiar de los modos acústicos (LA y TA) con  $\vec{q} = 0$ , de manera análoga al experimento Raman, se conoce como espectroscopia Brillouin, (Loudon, 1964, pág. 458). En otras palabras, con la espectroscopia Brillouin se estudia la difracción inelástica de la luz por ondas acústicas, (Yu y Cardona, 2005, pág. 398). Similar que la espectroscopia Raman, en la difracción Brillouin existen dos componentes: la Stokes y la anti-Stokes.

#### 5.4.3. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica experimental por medio de la cual se pueden estudiar los modos vibracionales de moléculas y cristales que son activos en el infrarrojo. El espectro infrarrojo, en este caso, se debe a las transiciones entre dos niveles vibracionales de la molécula o el cristal en su estado base, (Nakamoto, 2009, pág. 5). Esta técnica puede ser realizada por reflexión o transmisión, dependiendo de la muestra.

#### 5.4.4. Difracción Inelástica de Neutrones (IND)

La difracción inelástica de neutrones (IND) es una técnica experimental que permite la medición del momento transferido desde un fonón a un neutrón (o la creación de un fonón por la pérdida de energía de un neutrón) cuando un haz de neutrones se hace incidir sobre el cristal en estudio. Esta técnica se soporta en tres características del haz de neutrones: primero, la sección transversal del haz dispersado por los núcleos es suficientemente débil que permite una gran penetración del haz de neutrones, segundo, la energía de los neutrones de los neutrones que conforman el haz es comparable con la energía de los fonones en el cristal y, tercero, el momentum de los neutrones puede ser utilizado para determinar las curvas de dispersión del material, (Hippert et al., 2006, pág. 169).

Con la difracción inelástica de neutrones se pueden estudiar los modos vibracionales, tanto ópticos como acústicos, para la primera zona de Brillouin de la red recíproca, no sólo para el punto de alta simetría,  $\vec{q} = 0$ .

#### 5.4.5. Difracción Inelástica de rayos X (IXD)

La difracción inelástica de rayos X (IXD) es similar a la difracción inelástica de neutrones (IND) con la diferencia que en IXD se utilizan fotones mientras que en IND se utilizan neutrones. Esta técnica tiene la ventaja que la energía de los fotones es mucho mayor que la de los neutrones, permitiendo estudiar fonones más energéticos, además, no es sensible a los fenómenos relacionados con los isótopos a que es sensible la IND. Otra ventaja de la IXD es que al usar fotones que se propagan a gran velocidad, se pueden estudiar fonones rápidos que con IND no es posible, (Chu y Sher, 2008, págs. 513-514), (Hippert et al., 2006, págs. 169-186).

### 5.5. Reglas de Selección Raman e IR para $\vec{k} = 0$ : Método de Correlación

Las reglas de selección corresponden a la determinación de los modos vibracionales que son activos, en este caso, activos Raman y/o infrarrojo. Como los modos Raman e infrarrojo para procesos de un fotón ocurren a  $\vec{k} = 0$ , entonces, el estudio del grupo factor y la correlación de los grupos puntuales asociados a cada posición en la celda de Bravais, asumiendo vibraciones armónicas, permite determinar los modos activos y por ende, las reglas de selección (Bhagavantam y Venkatarayudu, 1962; Hornig, 1948; Winston y Halford, 1949).

A pesar que los pioneros en el desarrollo de este método fueron (Bhagavantam y Venkatarayudu, 1962; Hornig, 1948; Winston y Halford, 1949) una mayor claridad y ejemplificación del método se puede atribuir al trabajo de (Fateley et al., 1971, 1972). A continuación se describirá el método de correlación siguiendo los mismos pasos de Fateley y colaboradores y tomando como ejemplo una estructura binaria tipo zinc-blenda,  $AB$ , con grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , los átomos  $A$  en las posiciones de Wyckoff  $4a$   $(0,0,0)$  y los  $B$  en  $4c$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

#### 5.5.1. Estructura cristalina

Lo primero que se debe conocer es la estructura cristalina del cristal en estudio. De no conocerse la estructura cristalina, se puede asumir una estructura y comparar los modos vibracionales obtenidos con los datos experimentales para verificar si la selección fue la correcta, de no ser, se continua el proceso hasta encontrar la estructura cristalina apropiada. Un ejemplo de este último procedimiento es ilustrado por (Rivera et al., 1995),

Tabla 5.3: Número de puntos de la red (LP).

Tipo de Red	LP
A	2
B	2
C	2
F	4
I	2
P	1
R	3 ó 1

quienes determinaron la estructura cristalina correcta para  $ZnIn_2S_4$  calculando los modos vibracionales para cuatro posibles grupos espaciales. Con los datos de la estructura cristalina se identifica el grupo factor.

Para el caso en estudio, sistema binario  $AB$ : el grupo espacial es  $F\bar{4}3m$ , los átomos  $A$  se encuentran en las posiciones de Wyckoff  $4a$   $(0, 0, 0)$  y los  $B$  en  $4c$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (ver sección 3.4.2). Por lo tanto, el grupo factor es el grupo  $T_d$ .

### 5.5.2. Número de moléculas por celda de Bravais, $Z^B$

Para obtener representación irreducible para las vibraciones en la red usualmente se utiliza la celda de Bravais. La red cristalográfica puede ser múltiplo entero o igual a la celda de Bravais<sup>10</sup>. Las representaciones irreducibles obtenidas de las celdas cristalográficas, diferentes de la primitiva (P), contienen dos, tres o cuatro veces el número de vibraciones necesarias para representar las vibraciones del cristal. El número de celdas de Bravais que tiene una determinada celda cristalográfica es numéricamente igual al número de moléculas en la celda de Bravais,  $Z^B$ , el cual se calcula dividiendo el número de moléculas por celda unidad cristalográfica,  $Z$ , por un número entero conocido como número de puntos de la red (LP), dado por los valores mostrados en la tabla 5.3.

$$Z^B = \frac{Z}{LP} \quad (5.106)$$

Para el sistema binario  $AB$  se tiene:  $Z = 4$  y  $LP = 4$ , por lo tanto,  $Z^B = 1$ .

<sup>10</sup>Es igual para el caso de la red primitiva.

### 5.5.3. Sitio de simetría de cada átomo en la celda de Bravais

La posición de equilibrio de cada átomo es aquella asociada a un sitio con su misma simetría. Este sitio es el subgrupo de la simetría completa de la celda unidad de Bravais. La determinación correcta del sitio de simetría de cada átomo es crucial en este método, pero en ciertos casos puede resultar complejo y se requiere el conocimiento de las posiciones de Wyckoff de cada átomo en la red, (Decius y Hexter, 1977, págs. 345-355). Con el conocimiento de las posiciones de Wyckoff de cada átomo en la celda unidad cristalográfica, se puede determinar con precisión el sitio de simetría de cada componente.

Para el sistema binario  $AB$  cuyos sitios en la celda cristalográfica están dados por las posiciones de Wyckoff  $4a$  y  $4c$ , ambos tipos de átomos tienen el mismo sitio de simetría:  $T_d$ , (Decius y Hexter, 1977, pág. 355).

### 5.5.4. Correlación del sitio del grupo con el grupo factor

Las especies simétricas deben ser identificadas para cada conjunto equivalente de desplazamientos atómicos en el sitio de cada átomo. En el caso del sistema binario  $AB$ , todos los átomos tienen la misma simetría del sitio en la red,  $T_d$  y los desplazamientos  $(x, y, z)$  corresponden con la especie  $T_2$ , ver la tabla de caracteres para el grupo  $T_d$ , tabla A.1. Los desplazamientos  $(x, y, z)$  corresponden con las vibraciones de la red en el cristal. Al conocer las especies de cada sitio para los desplazamientos (en el caso de  $AB$  sólo hay una especie:  $T_2$ ) se utilizan las tablas de correlación (Fateley et al., 1972) para correlacionar cada especie de los grupos de los sitios con las especies del grupo factor. Esta correlación identifica explícitamente las especies de las vibraciones en la red y permite predecir la actividad Raman e infrarroja. Una vez se tienen las especies de cada grupo del sitio para cada vibración de la red, esta información es integrada a través de la tabla de correlación para cada especie del cristal que contiene esta vibración de la red.

Antes de aplicar la correlación del grupo del sitio con el grupo factor, es necesario definir unos términos usados en el método:

$t^\gamma$  Número de traslaciones en un sitio de la especie  $\gamma$ . Este número puede tomar valores de 0, 1, 2 ó 3, dependiendo del número de traslaciones asociadas a cada especie. Para el sistema binario  $AB$  se tiene  $t^{T_2} = 3$  y  $t^\gamma = 0$  para las otras especies<sup>11</sup>.

$R^\gamma$  Es el número de rotaciones para la especie  $\gamma$  del sitio. Puede tomar valores de 0, 1, 2 ó 3, dependiendo del número de rotaciones asociadas a cada especie. Para el sistema

<sup>11</sup>La especie  $T_2$  contiene las tres traslaciones:  $(x, y, z)$ , ver tabla A.1.

Tabla 5.4: Coeficientes  $C_\zeta$  para calcular los grados de libertad de cada especie en el método de correlación.

Especie	$C_\zeta$
A	1
B	1
E	2
F	3
G	4
H	5

$AB$  se tiene  $R^{T_2} = 0$ ,  $R^{T_1} = 3$  y  $R^\gamma = 0$  para las otras especies<sup>12</sup>.

$f^\gamma$  Grados de libertad vibracionales de la especie  $\gamma$  del sitio. Este valor se calcula de la siguiente forma: sea  $n$  el número de átomos de un conjunto equivalente, entonces:

$$f^\gamma = nt^\gamma \quad (5.107)$$

Para el sistema  $AB$  se tiene  $n = 1$ , por consiguiente  $f^{T_2} = 3$  y  $f^\gamma = 0$  para las otras especies.

$f_R^\gamma$  Grados de libertad para rotaciones de la especie  $\gamma$  del sitio. Este valor se calcula de la siguiente forma:

$$f_R^\gamma = nR^\gamma \quad (5.108)$$

$a_\gamma$  Grados de libertad con que contribuye cada especie  $\gamma$  del sitio con la especie  $\zeta$  del grupo factor. Para calcular  $a_\gamma$  se utilizan las siguientes expresiones:

$$f^\gamma = a_\gamma \sum_{\zeta}^{\gamma} C_\zeta \quad (5.109)$$

Para el sistema  $AB$  se tiene  $a_{T_2} = 1$ , dado que  $C_{T_2} = 3$  y  $a_\gamma = 0$  para las otras especies.

<sup>12</sup>La especie  $T_1$  contiene las tres rotaciones:  $(R_x, R_y, R_z)$ , ver tabla A.1.

Una vez calculadas las cantidades anteriormente descritas, se puede verificar el resultado obtenido por medio de las siguientes expresiones:

$$3n = (\text{Grados de libertad})_{\text{sitio}} = \sum_{\gamma} f^{\gamma} \quad (5.110a)$$

$$3n = (\text{Grados de libertad})_{\text{Grup. Factor}} = \sum_{\zeta} a_{\zeta} f^{\zeta} \quad (5.110b)$$

$$a_{\zeta} = \sum_{\gamma} a_{\gamma} \quad (5.110c)$$

La representación irreducible del cristal corresponde con el número de las vibraciones de la red en cada especie del grupo factor. La representación irreducible del cristal,  $\Gamma^{Cristal}$ , es la combinación lineal de las representaciones irreducibles para cada conjunto equivalente de átomos,  $\Gamma_{Eq.Set.}$ , es decir:

$$\Gamma_{Eq.Set.} = \sum_{\zeta} a_{\zeta} \zeta \quad (5.111)$$

$$\Gamma^{Cristal} = \sum \Gamma_{Eq.Set.} \quad (5.112)$$

La representación del cristal contiene los modos acústicos los cuales transforman de manera similar que las traslaciones, (Fateley et al., 1972, pág. 17) y corresponden con los modos Brillouin. Entonces, la representación para las vibraciones del cristal,  $\Gamma_{Vib.}^{Cristal}$ , está dada por la resta de la representación para los modos acústicos,  $\Gamma^{Acus.}$ , de la representación del cristal:

$$\Gamma_{Vib.}^{Cristal} = \Gamma^{Cristal} - \Gamma^{Acus.} \quad (5.113)$$

Para el sistema  $AB$  se tiene:  $\Gamma_A = \Gamma_B = T_2$ , por lo cual  $\Gamma^{Cristal} = 2T_2$ . Los modos acústicos para el grupo  $T_d$  corresponden con la especie  $T_2$ , por lo cual,  $\Gamma_{Vib.}^{AB} = T_2$ . En la tabla 5.5 se muestra la tabla de correlación para los átomos equivalentes  $A$ , que es igual para los átomos equivalentes  $B$ .

### 5.5.5. Actividad Raman e infrarroja

Para determinar la actividad Raman e infrarroja<sup>13</sup> de cada componente de la representación de las vibraciones del cristal se debe verificar si la especie transforma como el

<sup>13</sup>Actividad en este contexto hace referencia a si los modos se observan o no en el experimento.

Tabla 5.5: Tabla de correlación para los átomos equivalentes  $A$  del sistema binario  $AB$  con grupo espacial  $T\bar{4}3m$ .

$f^{\gamma}$	$t^{\gamma}$	$T_d$ (sitio)	Correlación	$T_d$ (G. Factor)	$C_{\zeta}$	$a_{\zeta} = a_{T_2}$
3	3 $(x, y, z)$	$T_2$	$\rightarrow$	$T_2$	3	1 = 1

dipolo eléctrico y/o la polarizabilidad,  $\alpha$ , (Decius y Hexter, 1977, pág. 154):

- Los modos activos Raman transforman como la polarizabilidad  $\alpha$ . Por ejemplo, para el grupo  $T_d$  las especies activas Raman son:  $A_1$ ,  $E$  y  $T_2$ , ver tabla A.1.
- Los modos activos infrarrojo son aquellos que transforma como el dipolo eléctrico, es decir, aquellos que transforman similar que las coordenadas. Por ejemplo, para el grupo  $T_d$  la única especie activa en infrarrojo es la  $T_2$ , ver tabla A.1.

Entonces, para el sistema  $AB$  las vibraciones,  $T_2$ , serán activas tanto en Raman como en infrarrojo. Los modos acústicos también estarán triplemente degenerados y serán de la especie  $T_2$ .

### 5.6. Vibraciones en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Para $0 < x \leq 0.5$

Las constantes de red,  $a$ , de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  exhiben una variación aproximadamente lineal con la fracción molar de cadmio para  $x < 0.6$ , lo cual fue sugerido por primera vez por (Kalb y Leute, 1971), ver figura 3.6 y verificado en el estudio presentado en la sección 3.3, ecuación (5.114), ver figura 3.11, mientras que las constantes elásticas, estudiadas por primera vez por (Kumazaki, 1980), presentan un comportamiento no lineal, (Kumazaki y Abe, 1983).

$$a(x) = -0.0097x + 6.0885 \quad [\text{Å}] \tag{5.114}$$

En estas aleaciones, para  $0.0 \leq x \leq 0.3$ , un acople plasmón<sup>14</sup> LO-fonón LO ha sido identificado por medio del estudio de los espectro Raman resonante, cerca de  $E_1 + \Delta_1$ , (Kumazaki, 1989), e infrarrojo lejano, (Kumazaki et al., 1986). Mientras que los modos TO observados en los espectros de infrarrojo lejano, para  $0.12 \leq x \leq 0.68$ , han sido interpretados como la contribución combinada de los modos asociados a las subredes  $HgSe$  y  $CdSe$ ,

<sup>14</sup>Los plasmones corresponden a las cuantizaciones de las oscilaciones del plasma, es decir, las oscilaciones de los portadores de carga libre, (Yu y Cardona, 2005, pág. 335).

(Nelson et al., 1978; Summers et al., 1978). Estos modos TO pueden ser descritos por las ecuaciones empíricas (5.115) y (5.116), (Nelson et al., 1978).

$$\omega_{TO_{HgSe}} = 55.54x^2 - 3.39x + 134.43[cm^{-1}] \quad (5.115)$$

$$\omega_{TO_{CdSe}} = 33.59x^2 - 39.45x + 189.76[cm^{-1}] \quad (5.116)$$

### 5.6.1. Modelo para modos longitudinales y transversales de semiconductores II-VI, III-V y sus aleaciones

Los modos vibracionales en el punto de máxima simetría de la red recíproca,  $\vec{k} = 0$ , corresponden con aquellos que pueden ser activos en Raman y/o infrarrojo, (Decius y Hexter, 1977, pág. 123). En la figura 5.10 se muestran los modos ópticos y acústicos para una hipotética red lineal de *HgSe*. Los modos LO y TO para  $\vec{k} = 0$  están dados por (5.117) y (5.118), respectivamente, donde  $\mu_A = 1/m_{Hg}$  y  $\mu_B = 1/m_{Se}$ . Nótese que los valores numéricos obtenidos,  $\nu_{LO}^{\vec{k}=0} 161.9[cm^{-1}]$  y  $\nu_{TO}^{\vec{k}=0} = 130.0[cm^{-1}]$ , están en concordancia con los reportados, (Martienssen y Warlimont, 2005):  $\nu_{LO} = 174[cm^{-1}]$  y  $\nu_{TO} = 130[cm^{-1}]$ . La gran similitud entre la predicción hecha con el modelo del arreglo lineal de *HgSe* y el experimento se puede atribuir al hecho que los modos en una red en tres dimensiones se pueden descomponer en modos de redes lineales, (Pérez et al., 2006; Pérez y Álvarez, 2010).

$$\nu_{LO}^{\vec{k}=0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(2F_0)(\mu_A + \mu_B)} \quad (5.117)$$

$$\nu_{TO}^{\vec{k}=0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(8F_{0T})(\mu_A + \mu_B)} \quad (5.118)$$

Los modos vibracionales para un cristal pueden ser descritos por varios modelos, ver sección 5.3. A pesar de la marcada correlación con el experimento para modelos como el de carga-enlace adiabático (ABCM), (Rajput y Browne, 1996), en el estudio de los modos activos Raman y/o infrarrojo es conveniente contar con modelos más simples como el propuesto por (Romcevic y Romcevic, 2006) para describir los fonones en aleaciones multicomponentes. (Romcevic et al., 2009) aplicaron este modelo en el estudio de las interacciones plasmón-fonón encontradas en las aleaciones  $Hg_{1-x}Mg_xSe$  para  $x \leq 0.3$ . A pesar que dicho modelo describe correctamente las vibraciones Raman e infrarroja, el gran número de parámetros que requiere para su implementación (más de diez para un compuesto ternario) hace de su aplicación una tarea laboriosa.

Por otro lado, recientemente (Verma, 2008) propuso unas expresiones simples para las

constantes de fuerza de estiramiento de enlaces y flexión del ángulo entre enlaces basadas en el producto de las cargas iónicas ( $Z_1 Z_2$ ) y la distancia entre vecinos más cercanos ( $\frac{4\sqrt{3}}{3}a$ ), para compuestos semiconductores binarios II-VI y III-V. Estas constantes de fuerza han sido utilizadas en la descripción de las vibraciones en cristales semiconductores  $A^{II}B^{VI}$  y  $A^{III}B^V$ , (Decius y Hexter, 1977; Keating, 1966).

Con base en lo anterior se puede plantear la hipótesis que los modos TO y LO para semiconductores  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  y sus aleaciones se pueden describir en términos de las cargas iónicas y la distancia entre vecinos más cercanos utilizando expresiones análogas a las obtenidas con el modelo de (Decius y Hexter, 1977) para la red lineal, descrito en la sección 5.2. Utilizando los resultado del estudio de (Verma, 2008) y asumiendo que la constante de fuerza para los modos transversales puede expresarse también en términos de las ionicidades ( $Z_1 Z_2$ ) y las distancias entre vecinos más cercanos ( $d$ ), entonces, los modos LO y TO activos Raman y/o infrarrojo se pueden expresar como:

$$\nu_{LO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{LO}(Z_1 Z_2)^{S_{LO}}}{d^3} (\mu_A + \mu_B)} \quad [cm^{-1}] \quad (5.119)$$

$$\nu_{TO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{TO}(Z_1 Z_2)^{S_{TO}}}{d^3} (\mu_A + \mu_B)} \quad [cm^{-1}] \quad (5.120)$$

$$d = \frac{4\sqrt{3}}{3} a \quad (5.121)$$

Donde  $A_{LO}$ ,  $A_T$ ,  $S_{LO}$  y  $S_{TO}$  son constantes obtenidas siguiendo la metodología empleada por (Verma, 2008), es decir, se obtienen al minimizar el error cuadrático medio entre los valores teóricos y experimentales. El proceso de optimización se realizó con algoritmos genéticos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.6, donde:

$$A_{LO} = 607552935 \quad \left[ \frac{\text{\AA}^3 \text{uma}}{cm^2} \right]$$

$$A_{TO} = 331172200 \quad \left[ \frac{\text{\AA}^3 \text{uma}}{cm^2} \right]$$

$$S_{LO} = 0.51$$

$$S_{TO} = 0.69$$

Tabla 5.6: Modos LO y TO para semiconductores II-VI y III-V. Los valores experimentales, tomados de (Martienssen y Warlimont, 2005), están identificados por (*exp.*) y los calculadas con el modelo propuesto por (*mod.*).

	$d$ [Å]	$\nu_{LO}^{(exp.)}$ [ $cm^{-1}$ ]	$\nu_{LO}^{(mod.)}$ [ $cm^{-1}$ ]	$\nu_{TO}^{(exp.)}$ [ $cm^{-1}$ ]	$\nu_{TO}^{(mod.)}$ [ $cm^{-1}$ ]	Grupo espacial
AlAs	2.43	404	407	361	367	$F\bar{4}3m$
AlN	1.87	890	885	-	797	$P6_3mc$
AIP	2.36	501	499	439	449	$F\bar{4}3m$
AlSb	2.66	340	337	319	303	$F\bar{4}3m$
BAs	2.04	714	767	695	691	$F\bar{4}3m$
BN	1.57	1305	1419	1054	1278	$F\bar{4}3m$
BP	1.94	-	898	809	809	$F\bar{4}3m$
CdS	2.52	305	280	234	234	$P6_3mc$
CdSe	2.62	210	193	166	162	$P6_3mc$
CdTe	2.81	169	153	140	128	$F\bar{4}3m$
GaAs	2.45	285	298	268	268	$F\bar{4}3m$
GaP	2.36	420	409	365	369	$F\bar{4}3m$
GaSb	2.65	-	239	218	215	$F\bar{4}3m$
HgS	2.53	296	264	284	221	$P6_3mc$
HgSe	2.63	174	174	130	146	$F\bar{4}3m$
HgTe	2.80	120	135	118	113	$F\bar{4}3m$
InAs	2.61	217	242	239	218	$F\bar{4}3m$
InN	2.08	694	648	478	584	$P6_3mc$
InP	2.54	344	344	307	309	$F\bar{4}3m$
InSb	2.81	197	190	185	171	$F\bar{4}3m$
ZnS	2.34	350	336	274	282	$P6_3mc$
ZnSe	2.46	250	242	203	203	$F\bar{4}3m$
ZnTe	2.64	207	198	177	166	$F\bar{4}3m$

### 5.6.2. Modelo Romcevic-Romcevic

Recientemente, los profesores Romcevic de Servia propusieron un modelo para describir los fonones en aleaciones multicomponente, tales como  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . En esta sección se describe el modelo de Romcevic-Romcevic para un compuesto ternario  $A_{1-x}B_xC$  (Romcevic y Romcevic, 2006) donde  $A = Hg$ ,  $B = Cd$  and  $C = Se$ . Este modelo está basado en tres suposiciones básicas:

- (a) La red del cristal está formada por dos subredes mezcladas, en una de las cuales se encuentran los átomos de  $Se$  y en la otra los de  $Hg$  o  $Cd$  distribuidos aleatoriamente.
- (b) Los átomos de la misma especie vibran a la misma fase y la misma amplitud.
- (c) Cada átomo es influenciado por fuerzas producidas por el promedio estacionario de los átomos que lo rodean.

Al tomar en cuenta la influencia del campo eléctrico en el movimiento de los átomos en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$m_{Hg} \ddot{u}_{Hg} = -F_{HgSe}(u_{Hg} - u_{Se}) - xF_{HgCd}(u_{Hg} - u_{Cd}) + e_{HgSe}E_{loc.} \quad (5.122)$$

$$m_{Cd} \ddot{u}_{Cd} = -F_{CdSe}(u_{Cd} - u_{Se}) - (1-x)F_{HgCd}(u_{Cd} - u_{Hg}) + e_{CdSe}E_{loc.} \quad (5.123)$$

$$m_{Se} \ddot{u}_{Se} = -xF_{CdSe}(u_{Se} - u_{Cd}) - (1-x)F_{HgSe}(u_{Se} - u_{Hg}) - [(1-x)e_{HgSe} + xe_{CdSe}]E_{loc.} \quad (5.124)$$

$$E_{loc.} = \frac{1}{\eta} [(1-x)e_{HgSe}(u_{Hg} - u_{Se}) + xe_{CdSe}(u_{Cd} - u_{Se})] \quad (5.125)$$

$$\eta = v\xi - [(1-x)(\alpha_{Hg} + \alpha_{Se}) + x(\alpha_{Cd} + \alpha_{Se})] \quad (5.126)$$

$$\xi = \begin{cases} +\frac{3}{4\pi} & \text{para modos TO} \\ -\frac{3}{8\pi} & \text{para modos LO} \end{cases} \quad (5.127)$$

Donde  $m_Y$  es la masa del átomo  $Y$  ( $Y = Hg, Cd$  y  $Se$ );  $u_Y$ , son los desplazamientos;  $F_{HgSe}$  y  $F_{CdSe}$ , son las constantes de fuerza entre vecinos más cercanos,  $F_{HgCd}$ , entre

segundos vecinos,  $e_{HgSe}$  y  $e_{CdSe}$  son las cargas efectivas de los correspondientes compuestos binarios.  $E_{loc.}$  es el campo eléctrico local;  $\alpha_Y$ , la polarizabilidad electrónica del átomo  $Y$  y  $v = 1/4a^3$  el volumen de la red unitaria primitiva. Los anteriores parámetros pueden ser utilizados para calcular los modos vibracionales. En la siguiente sección se propone un nuevo algoritmo para implementar el modelo de Romcevic-Romcevic para calcular los modos vibracionales de los fonones en aleaciones multicomponentes.

### 5.6.3. Algoritmo para implementar el modelo Romcevic-Romcevic

El gran número de parámetros del modelo Romcevic-Romcevic dificulta su implementación. En esta sección se propone un algoritmo para implementar este modelo basado en las sugerencias de sus creadores, (Romcevic y Romcevic, 2006).

Asumiendo que las masas de todos los átomos son conocidas, el algoritmo propuesto es como sigue:

- (a) Mida, estime o encuentre en la literatura las frecuencias para los modos vibracionales TO y LO de cada binario  $A_iB_j$ ,  $\omega_{TO_{A_iB_j}}$  y  $\omega_{LO_{A_iB_j}}$ ; las permitividades eléctricas a baja frecuencia,  $\epsilon_{0_{A_iB_j}}$ , y las frecuencias vibracionales asociadas a un átomo  $A_k$  de impurezas en el compuesto binario  $A_iB_j$ ,  $\omega_I(A_k, A_iB_j)$ .
- (b) Use las siguientes ecuaciones para calcular  $\epsilon_{\infty_{A_iB_j}}$  para cada compuesto binario  $A_iB_j$  asociado a la aleación multicomponente:

$$\epsilon_{\infty_{A_iB_j}} = \frac{\omega_{TO_{A_iB_j}}^2}{\omega_{LO_{A_iB_j}}^2} \epsilon_{0_{A_iB_j}} \quad (5.128)$$

- (c) Calcule  $F_{A_iB_j}$  y  $F_{A_kA_i}$ :

$$F_{A_iB_j} = \mu_{A_iB_j} \frac{\epsilon_{0_{A_iB_j}} + 2}{\epsilon_{\infty_{A_iB_j}} + 2} \omega_{TO_{A_iB_j}}^2 \quad (5.129)$$

$$F_{A_kA_i} = [m_{A_k} \omega_I(A_k, A_iB_j)] - F_{A_kB_j} \quad (5.130)$$

- (d) Mida el parámetro de celda,  $a$ , o estimelo para una determinada fracción molar  $x_i$  y  $y_j$  como se indica a continuación:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_{A_iB_j} x_i y_j \quad (5.131)$$

(e) Calcule  $e_{A_i B_j}$ :

$$e_{A_i B_j} = \frac{3}{2} \frac{\omega_{TO_{A_i B_j}}}{\epsilon_{\infty_{A_i B_j}} + 2} \sqrt{\frac{(\mu_{A_i B_j} v_{A_i B_j})(\epsilon_{0_{A_i B_j}} - \epsilon_{\infty_{A_i B_j}})}{\pi}} \quad (5.132)$$

$$v_{A_i B_j} = \frac{1}{4a^3} \quad (5.133)$$

(e) Calcule  $e'_Y$ , donde  $Y = \{A_i, B_j\}$ :

$$e'_Y = \frac{e_Y}{\sqrt{\eta}} \quad (5.134)$$

$$e_{A_i} = \sum_{j=1}^m y_j e_{A_i B_j} \quad (5.135)$$

$$e_{B_i} = \sum_{i=1}^n x_i e_{A_i B_j} \quad (5.136)$$

$$\eta = v\xi - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{3x_i y_j v_{A_i B_j} \epsilon_{\infty_{A_i B_j}} - 1}{4\pi (\epsilon_{\infty_{A_i B_j}} + 2)} \quad (5.137)$$

(f) Para las mismas fracciones molares,  $x_i$  y  $y_j$ , calcule los términos de la matriz  $M_{11}$ :

$$\{M_{11}\}_{pp} = m_{A_p} \omega^2 + x_p e'_{A_p}{}^2 - \sum_{k \neq p}^n x_k F_{A_p A_k} - \sum_{k=1}^m y_k F_{A_p B_k} \quad (5.138)$$

$$\{M_{11}\}_{pq} = x_q (F_{A_p A_q} + e'_{A_p} e'_{A_q}) \quad (5.139)$$

(g) Calcule los términos de la matriz  $M_{12}$  de  $n \times m$  ( $p = 1, 2, \dots, n$  y  $q = 1, 2, \dots, m$ ):

$$\{M_{12}\}_{pq} = y_q (F_{A_q B_p} - e'_{A_p} e'_{B_q}) \quad (5.140)$$

(h) Calcule los términos de la matriz  $M_{21}$  de  $m \times n$  ( $p = 1, 2, \dots, m$  y  $q = 1, 2, \dots, n$ ):

$$\{M_{21}\}_{pq} = x_q (F_{A_q B_p} - e'_{A_q} e'_{B_p}) \quad (5.141)$$

- (i) Calcule los términos de la matriz  $M_{22}$  de  $m \times m$  ( $p, q = 1, 2, \dots, m$ ):

$$\{M_{22}\}_{pp} = m_{B_p} \omega^2 + y_p e'_{B_p}{}^2 - \sum_{k \neq p}^m y_k F_{B_p B_k} - \sum_{k=1}^n x_k F_{A_k B_p} \quad (5.142)$$

$$\{M_{22}\}_{pq} = y_q (F_{B_p B_q} + e'_{B_p} e'_{B_q}) \quad (5.143)$$

- (j) Calcule los modos vibracionales resolviendo la ecuación secular  $\det(M) = 0$  para la matriz  $M$  de  $(n + m) \times (n + m)$  formada por las matrices  $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{21}$  and  $M_{22}$  de la siguiente manera:

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (5.144)$$

- (k) Repita los pasos (d) a (j) para cada fracción molar  $x_i$  y  $y_j$ .

#### 5.6.4. Espectros Raman

Para este estudio se utilizaron muestras de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  con fracciones molares de cadmio  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ , las cuales fueron cortadas y pulidas mecánicamente. Las muestras se cortaron en una dirección arbitraria, es decir, no se garantizó que el corte correspondiera con uno de los planos de simetría del cristal. Las medidas Raman fueron tomadas en el Centro de Estudio de Semiconductores (CES) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, con un espectrómetro confocal Dilor XY800 de alta resolución. Como fuente de excitación se utilizó un láser de argón con longitud de onda de  $514.5[nm]$ , a una potencia de  $60mW$ . El espectro Raman fue colectado con un detector CCD (*Charge-Coupled Device*) de alta definición enfriado a  $77K$  con Nitrógeno líquido. El tiempo de exposición después de optimizar la geometría y reducir las pérdidas fue de dos minutos por medida, en el modo de acumulación.

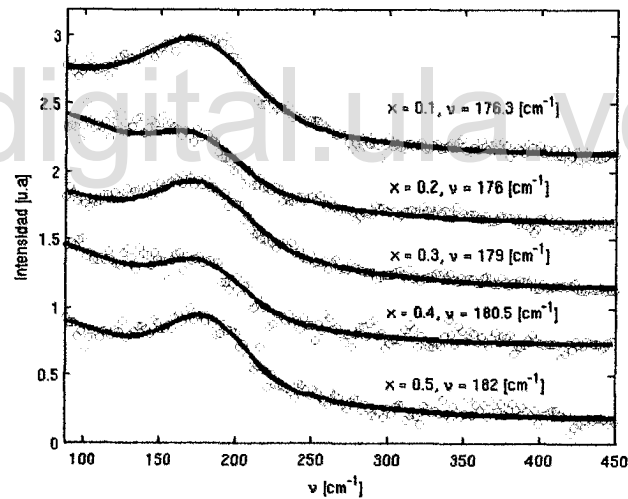
En la sección 5.5.5 se determinó que los compuestos de la forma  $AB$  con grupo espacial  $F\bar{4}3m$  tienen un sólo modo activo Raman e infrarrojo, el cual es triplemente degenerado,  $T_2$ . Las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x \leq 0.5$  tienen grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , ver tabla 3.3, y corresponden a aleaciones sustitucionales donde los átomos de  $Cd$  reemplazan a los de  $Hg$ . Entonces, estas aleaciones se pueden tratar como un compuesto pseudo-binario de la forma  $MSe$  donde  $M = (1 - x)Hg + xCd$ , siendo  $x$  la fracción molar de  $Cd$ . Lo anterior implica que los espectros Raman se pueden analizar como la superposición de una componente Rayleigh ( $\nu = 0$ ) más un modo triplemente degenerado. En la figura 5.11 se muestran los

Tabla 5.7: Parámetros utilizados en la implementación del modelo Romcevic-Romcevic (R-R) para fonones en las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , (Martienssen y Warlimont, 2005).

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$m_{Hg}$	200.590[u]	$m_{Cd}$	110.411[u]
$m_{Se}$	78.960[u]		
$\omega_{LO_{HgSe}}$	213[ $cm^{-1}$ ]	$\omega_{TO_{HgSe}}$	130[ $cm^{-1}$ ]
$\omega_{LO_{CdSe}}$	173[ $cm^{-1}$ ]	$\omega_{TO_{CdSe}}$	166[ $cm^{-1}$ ]
$\omega_I(Cd, HgSe)$	250[ $cm^{-1}$ ]	$\omega_I(Hg, CdSe)$	260[ $cm^{-1}$ ]
$\epsilon_{0_{HgSe}}$	25.60	$\epsilon_{0_{CdSe}}$	9.29

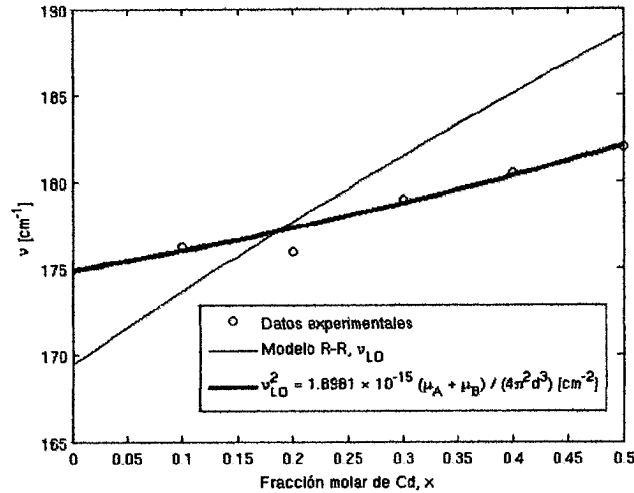
espectros Raman así como la deconvolución gaussiana del pico Raman y la componente Rayleigh.

Figura 5.11: Espectro Raman de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $T = 300K$  y  $x \leq 0.5$ .



Si se consideran las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  como pseudo-binarios, se puede aplicar el modelo descrito en la sección 5.6.1, en este caso, se asume  $m_A = (1 - x)m_{Hg} + xm_{Cd}$  y  $m_B = m_{Se}$ . La distancia entre vecinos más cercanos está determinada por el parámetro de celda, dado por la ecuación (5.114) para  $x \leq 0.5$ . En la figura 5.12 se muestra la variación con la fracción molar de cadmio para los picos Raman obtenidos por deconvolución gaussiana y el modelo de Romcevic-Romcevic (R-R) implementado con los parámetros mostrados en la tabla 5.7 y constantes de celda dadas por  $a = -0.0097x + 6.0885[\text{Å}]$ .

Figura 5.12: Frecuencia de los fonones en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  versus la fracción molar de cadmio.  $\mu_A^{-1} = (1-x)m_{Hg} + xm_{Cd}$  [gr],  $\mu_B^{-1} = m_{Se}$  [gr] y  $d$  [cm] es la distancia entre vecinos más cercanos, calculada con las ecuaciones (5.114) y (5.121).



En la figura 5.12 se puede observar que el modelo propuesto describe mejor los resultados experimentales que el modelo Romcevic-Romcevic, excepto para la fracción molar  $x = 0.2$ . Esta mejor descripción puede estar asociada con las suposiciones en que se basa el modelo Romcevic-Romcevic, en las cuales se asume una misma fase y amplitud de vibración para los átomos de la misma especie.

Por otra parte, en el estudio de los fenómenos de transporte electrónico en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  reportado por (Nelson et al., 1978), el ensanchamiento de los modos LO es interpretado como el resultado de la superposición de picos. El desdoblamiento resulta en picos tan cercanos que (Nelson et al., 1978) consideró, para interpretar la movilidad Hall en estas aleaciones, un sólo pico ancho con frecuencia central igual al promedio de los picos constituyentes. Este ensanchamiento se puede asociar a una disminución en la simetría del cristal debido a fenómenos con aportes no armónicos a la energía potencial del sistema, (Hornig, 1948), lo cual hace que el modo  $T_2'$ , triplemente degenerado, se desdoble en picos cercanos que al superponerse resultan en el pico ancho observado en el experimento.

### 5.6.5. Curvas de Dispersión Fonónica

En las figuras 5.13 a 5.16 se presentan las curvas de dispersión fonónica para los modos acústicos de las vibraciones en las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , obtenidas para diferentes fracciones molares de cadmio por medio de cálculos ab-initio, en el marco de la teoría del funcional de la densidad bajo la aproximación LDA, utilizando las mismas consideraciones descritas en la sección 3.4.2 pero sin someter el cristal a altas presiones.

Al comparar las curvas de dispersión para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  con la obtenida para el modelo del arreglo lineal de HgSe, figura 5.10, se observa un comportamiento similar sólo para la banda más energética, identificada en el modelo de red lineal con modos longitudinales acústicos (LA). Los modos longitudinales acústicos tienen una mayor frecuencia que los transversales acústicos, por lo cual, la banda con menores frecuencias, cerca de  $\Gamma$ , se puede asociar a modos transversales acústicos (TA).

Para números de onda alrededor del punto de mayor simetría en la zona de Brillouin,  $\Gamma$ , se observa una dispersión aproximadamente lineal. Este tipo de dispersión lineal es más notorio en la banda de mayor frecuencia (LA). La importancia de la dispersión lineal radica en que con ella se pueden describir propiedades de transporte asociadas a procesos térmicos, ver sección 6.4.

Figura 5.13: Curva de dispersión fonónica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.0$ .

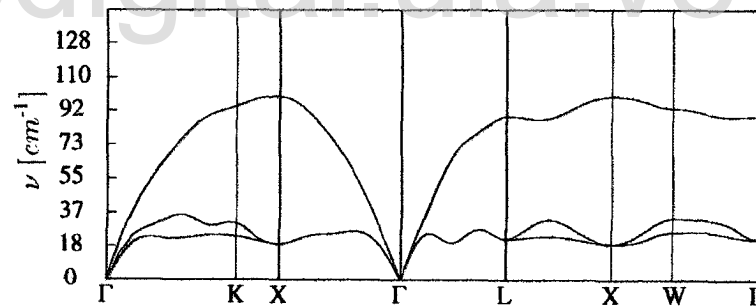


Figura 5.14: Curva de dispersión fonónica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.1$ .

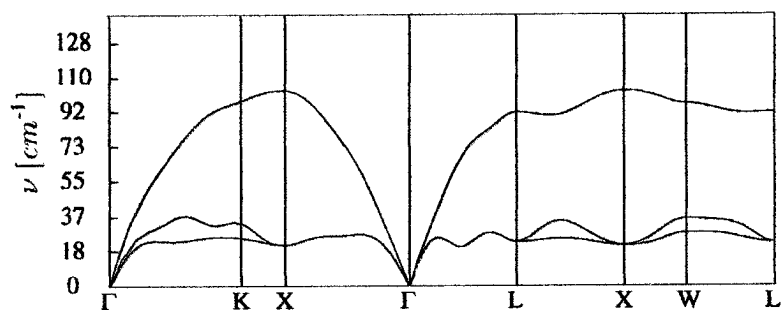


Figura 5.15: Curva de dispersión fonónica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.5$ .

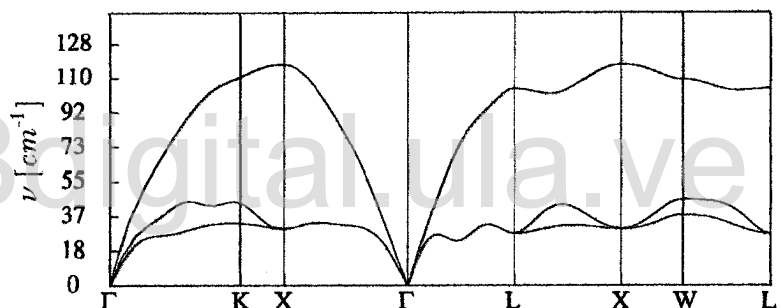
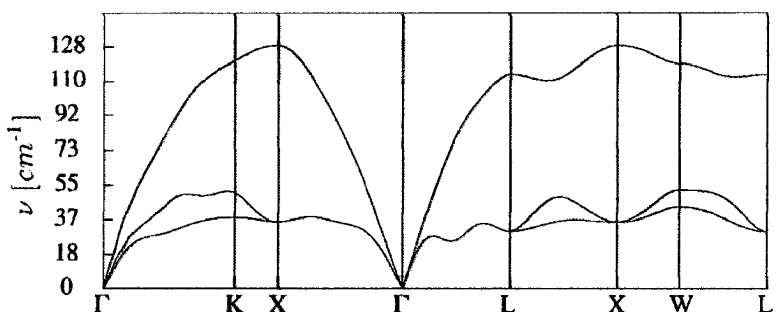


Figura 5.16: Curva de dispersión fonónica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.75$ .



---

## Capítulo 6

# Propiedades Eléctricas y de Transporte

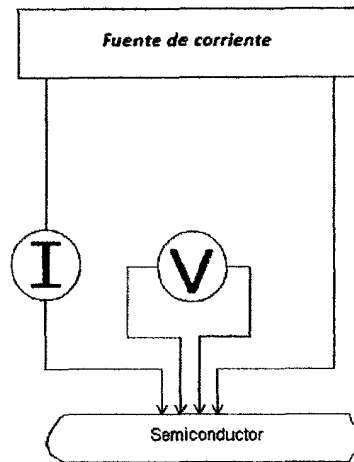
En este capítulo se describen las propiedades eléctricas y de transporte de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , además de la capacidad calórica para algunas fracciones molares de cadmio calculadas en el marco de la teoría del funcional de la densidad bajo la aproximación LDA.

### 6.1. Medida de la resistividad (conductividad) eléctrica

Las medidas eléctricas que usualmente se realizan sobre un material consisten en la medición de su resistividad (o conductividad) eléctrica, coeficiente Hall y movilidad de portadores. La configuración experimental para realizar estas medidas depende de la forma cómo se prepare la muestra y del tipo de medición que se quiera realizar. Las dos configuraciones experimentales usualmente utilizadas para la caracterización eléctrica de materiales son: medidas de cuatro puntas en línea y el método van der Pauw.

Las medidas cuatro puntas demanda una preparación especial de las muestras en forma de barra cilíndrica o de paralelepípedo rectangular. El método de cuatro puntas, para medir la resistividad (conductividad) eléctrica, consiste en excitar el material, por dos electrodos en su superficie, con una fuente de corriente y medir la respuesta en voltaje por medio de los otros dos electrodos, como se ilustra en la figura 6.1. El método de las cuatro puntas en línea también se puede usar medir la resistividad eléctrica en muestras en forma de oblea de espesor  $d$ . La resistividad eléctrica se calcula a partir de la geometría del material y el cociente entre el voltaje y la corriente,  $R = V/I$ . Para el una muestra en forma de barra la resistividad eléctrica se calcula con la ecuación (6.1), y para una muestra en forma de oblea, con la ecuación (6.2)

Figura 6.1: Método de las cuatro puntas para medir la resistividad eléctrica.



$$\rho_{\text{barra}} = 2\pi aR \quad (6.1)$$

$$\rho_{\text{oblea}} = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (6.2)$$

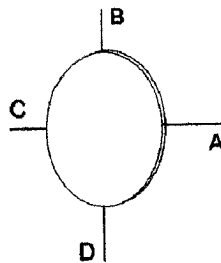
Donde  $a$  es la distancia entre las dos puntas de prueba donde se mide el voltaje y  $d$  es el espesor de la oblea.

En el método de van der Pauw se usan también cuatro contactos, como se muestra en la figura 6.2, pero para calcular la resistividad eléctrica se utiliza el teorema de van der Pauw, descrito más adelante. Este método es empleado para medir la resistividad de muestras irregulares con una superficie pulida y libre de huecos. Este método es ampliamente usado en el estudio de semiconductores por su flexibilidad en cuanto al tamaño y forma de las muestras a caracterizar, así como por la exactitud de la medida. Respecto al método de los cuatro puntos para una barra tiene la ventaja que las muestras no deben ser cortadas de una forma especial (barras) para realizar las mediciones.

**Teorema de Van der Pauw.** *Dada una muestra con ancho constante (oblea) con cualquier forma superficial y libre de huecos en su superficie se cumple siempre:*

$$e^{-\frac{\pi R_{AB,CD}}{\rho} d} + e^{-\frac{\pi R_{BC,DA}}{\rho} d} = 1 \quad (6.3)$$

Figura 6.2: Conexiones para medidas van der Pauw.



$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} \quad (6.4)$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}} \quad (6.5)$$

Donde  $d$  es el ancho de la muestra,  $\rho$ , la resistividad eléctrica,  $V_D$ , es el voltaje medido en el punto  $D$  e  $I_{AB}$  denota la corriente que entra por  $A$  y sale por  $B$ .

Para aplicar el método de van der Pauw se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Que la muestra esté pulida, es decir, su superficie debe estar libre de huecos.
- El ancho de la muestra debe ser constante, esto es, la muestra debe ser tipo oblea.

El valor de la resistividad eléctrica se calcula a partir del teorema de van der Pauw, es decir, resolviendo la ecuación (6.3). Esto puede ser realizado gráficamente, con aproximaciones o utilizando métodos numéricos basados en computador.

## 6.2. Medida de la constante Hall: Efecto Hall

El efecto Hall es el resultado de la interacción de un campo magnético con los portadores de carga de un cierto material por el cual circula una corriente constante. El campo magnético,  $B_z$ , incide perpendicular a la dirección del flujo de corriente,  $I_x$  y produce la deflexión de los portadores de carga hacia los extremos del material, mutuamente perpendiculares al campo magnético y al flujo de corriente, con lo cual aparece una diferencia de potencial en las dos caras opuestas del mismo, es decir, donde se depositan los portadores de carga. A este voltaje se le conoce como voltaje Hall,  $V_y$ , y está dado por la siguiente expresión:

$$V_y = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad (6.6)$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $R_H$  es la constante Hall.

La movilidad Hall se define como,

$$\mu_H = R_H \sigma_0 \quad (6.7)$$

Donde  $\sigma_0$  es la conductividad eléctrica en continua, o *DC*.

La constante Hall se puede medir por medio de dos configuraciones, la estándar, figura 6.3, o por van der Pauw, figura 6.4.

Figura 6.3: Medida del coeficiente Hall para muestras en forma de barra. (Chu y Sher, 2008, pág. 446)

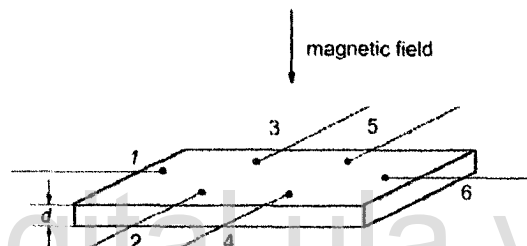
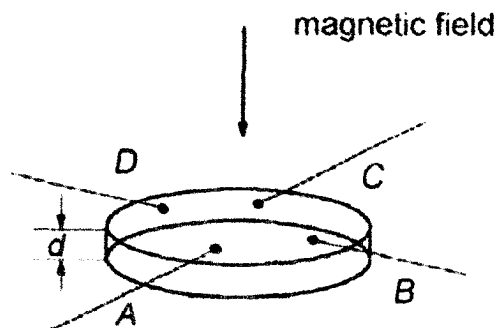


Figura 6.4: Medida del coeficiente Hall por van der Pauw. (Chu y Sher, 2008, pág. 446)



El método estándar, figura 6.3, consiste en aplicar una corriente constante entre los terminales 1 y 6. El voltaje Hall es medido entre los terminales 2 y 3, ó 4 y 5. También se puede medir el voltaje de magnetoressitencia entre los terminales 2 y 4, ó 3 y 5.

$$R_H = \frac{V_y d}{I_x B_z} \quad (6.8)$$

La medida del coeficiente Hall por el método van der Pauw consiste en medir la resistividad eléctrica con y sin campo magnético aplicado perpendicular a la muestra, figura 6.4.

$$R_H = \frac{V_{BD}(B_z) - V_{BD}(0)}{2B_z I_{AB}} + \frac{V_{AC}(B_z) - V_{AC}(0)}{2B_z I_{BC}} \quad (6.9)$$

Donde  $V(B_z)$  indica que la diferencia de potencial es medida con el campo magnético aplicado y  $V(0)$  sin campo magnético. La movilidad Hall se puede calcular por la siguiente expresión:

$$\mu_H = \frac{d}{B_z} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2\rho} \quad (6.10)$$

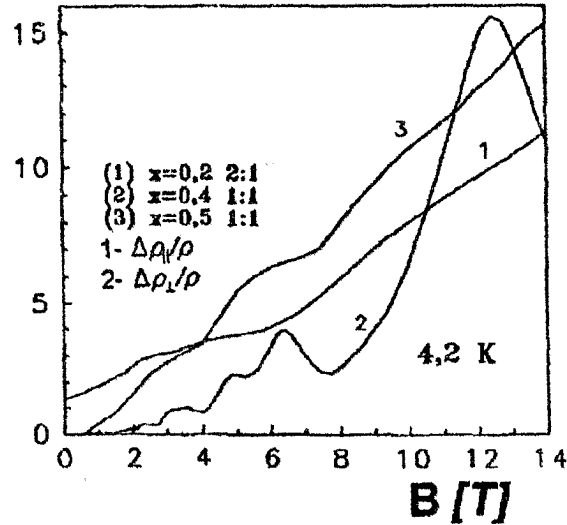
### 6.3. Propiedades Eléctricas y de Transporte de $Hg_{1-x}Cd_xSe$

Varios estudios de las propiedades eléctricas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , movilidad electrónica, oscilaciones Shubnikov-de Haas y dispersión de electrones, tanto teóricos como experimentales, han sido reportados, (Dietl y Szymanska, 1978; Iwanowski y Dietl, 1976; Stankiewicz et al., 1974; Summers y Broerman, 1980; Szymanska y Dietl, 1978). En estos estudios se muestra la dependencia de las propiedades eléctricas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  con la fracción molar de cadmio,  $x$ .

Utilizando el efecto Shubnikov-de Haas, consistente en medir las oscilaciones en el cambio de la resistividad eléctrica debido a la presencia de un campo magnético, Stankiewicz et al. (1974) comprobaron que la masa efectiva del electrón varía con la composición, además, encontraron que la banda de conducción en estas aleaciones cristalinas presenta no parabolicidades, ver sección 4.5.4. Giriat et al. (1975) midieron el efecto Shubnikov-de Haas a  $T = 4.2K$  para  $x = 0.072$  y determinaron el factor  $g$  para el nivel de Fermi,  $E_F$  y para la parte más baja de la banda de conducción:  $g(E_F) = 31.1$  y  $g(0) = 116$ . Gheorghita et al. (1996) reportaron medidas para el cambio de la resistividad eléctrica bajo el efecto de un campo magnético, efecto Shubnikov-de-Haas, a  $T = 4.2K$  para tres fracciones molares de  $CdSe$ , ver figura 6.5.

Iwanowski y Dietl (1976) sugirieron que para  $x \leq 0.1$  la movilidad electrónica a bajas temperaturas está limitada por la dispersión por centros ionizados. Stankiewicz (1979) midió el coeficiente Hall y la movilidad de los electrones en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para

Figura 6.5: Efecto Shubnikov-de Hass en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0.2, 0.4$  y  $0.5$ , medido a  $T = 4.2K$  (Gheorghita et al., 1996).



$0.035 \leq x \leq 0.05$  en el rango de temperaturas de  $4.2$  a  $300K$  e interpretó satisfactoriamente los datos de movilidad con el modelo de Kane (1966) considerando como mecanismos de dispersión de electrones: la dispersión polar-óptica-fonónica, dispersión por centros cargados, dispersión electrón-hueco y la dispersión acústica-fonónica.

Los principales mecanismos de dispersión electrónica en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  son, Whitsett et al. (1981, págs. 96-101):

- Dispersión óptica-fonónica longitudinal,  $LO$ , polar: debido al carácter iónico de los binarios  $HgSe$  y  $CdSe$ , el mecanismo de dispersión electrónica óptica-fonónica longitudinal polar es el más importante para todo el rango de composiciones,  $x$ , en las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . En esta interacción el electrón se acopla al momento dipolar longitudinal óptico-fonónico, es decir, el electrón se dispersa por la absorción o emisión de un fonón longitudinal óptico ( $LO$ ).
- Dispersión óptica-fonónica no polar: se produce por la interacción de los electrones con los fonones ópticos longitudinales,  $LO$ , y transversales,  $TO$ , a través de un acople potencial-deformación.
- Dispersión acústica-fonónica,  $ac$ : se produce por la interacción de los electrones con los fonones acústicos a través de un acople potencial-deformación.

- Dispersión por centros ionizados y electrón-hueco, *i.i.*: esta dispersión se presenta por la interacción Coulombiana de los electrones con el potencial debido los centros ionizados y a los dipolos electrón-hueco.
- Dispersión desorden-composición y defectos neutros, *dis.*: en la descripción de la estructura electrónica de las aleaciones se asume un modelo de cristal virtual con un potencial periódico promedio. Sin embargo, el potencial aleatorio asociado con el desorden debido a la composición de la aleación y defectos neutros puede no ser despreciable y contribuirá en la dispersión de los electrones dentro de la aleación.

En la figura 6.6 se comparan los resultados teóricos y las medidas experimentales de la movilidad Hall reportadas por Nelson et al. (1978). El modelo teórico propuesto por Nelson et al. (1978) considera interacciones de largo rango, es decir, parte de la suposición que los portadores de carga interactúan con todo el cristal (interacciones electrón-fonón) o con potenciales de defecto de las impurezas, las cuales tienen un rango de acción del orden de cincuenta a cien veces la constante de red,  $a$ . Este modelo permite describir la tendencia de la movilidad Hall con la temperatura, sin embargo, para fracciones molares de cadmio altas el modelo falla en la descripción cuantitativa de la movilidad Hall; Nelson et al. (1978) sugieren que las fallas en el modelo propuesto pueden estar asociadas a la complejidad de los fenómenos de dispersión de electrones que tienen lugar en el cristal.

(Malyk, 2009) sugiere que las discrepancias entre el experimento y el modelo teórico desarrollado por Nelson et al. (1978) de deben fundamentalmente a la consideración de interacciones de largo rango, las cuales, según (Malyk, 2009), contradicen la relatividad especial porque ésta predice que los portadores de carga sólo pueden interactuar con sus vecinos más cercanos. Recientemente, (Malyk, 2006) desarrolló un modelo para describir las propiedades eléctricas y de transporte donde las inconsistencias de considerar interacciones de largo rango han sido corregidas y sólo se tienen en cuenta interacciones de corto rango.

El modelo de Malyk considera las interacciones óptica polar y no polar, piezo-óptica, piezo-acústica, fonones acústicos e impurezas ionizadas bajo aproximaciones de interacción de rango corto. En la figura 6.7 se comparan las medidas experimentales de Nelson et al. (1978) con el modelo teórico propuesto por (Malyk, 2009). Al considerar las interacciones de rango corto la concordancia entre el experimento y la teoría mejoran notoriamente.

Figura 6.6: Movilidad Hall para dos concentraciones. (Nelson et al., 1978)

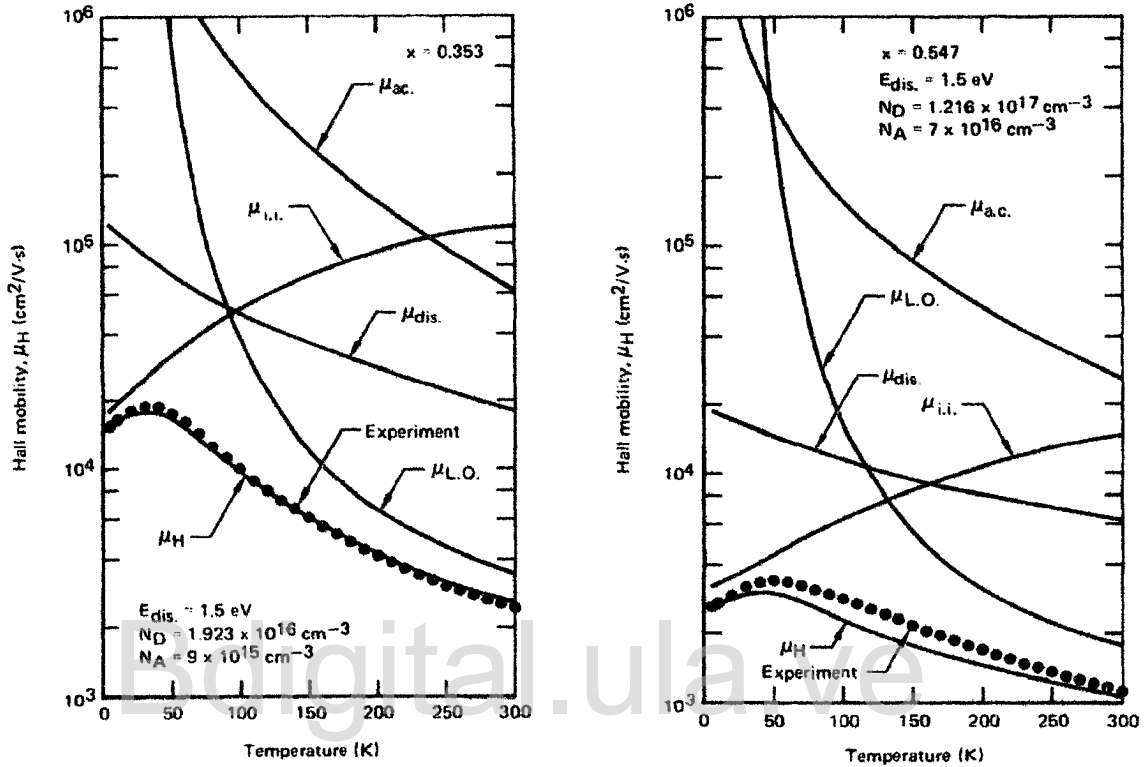
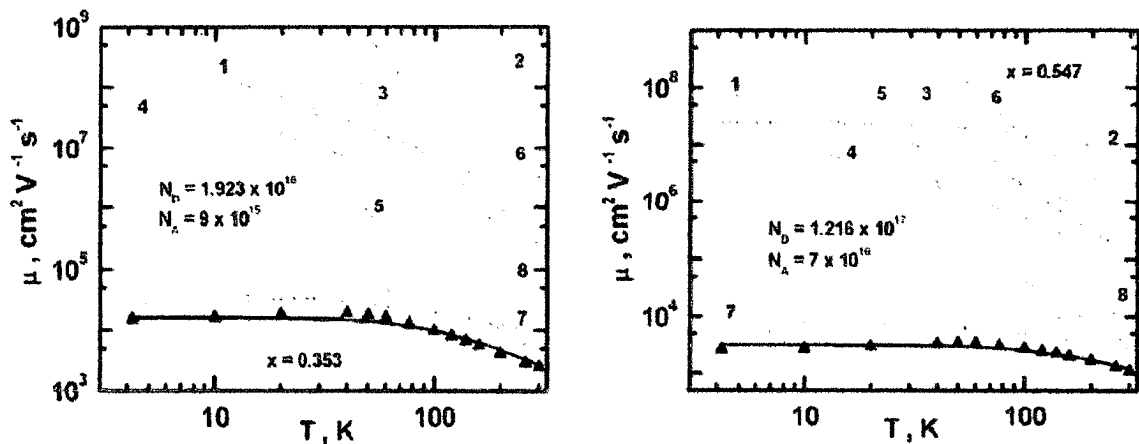


Figura 6.7: Comparación de la movilidad Hall medida por Nelson et al. (1978) con el modelo propuesto por (Malyk, 2009).



#### 6.4. Calor Específico de $Hg_{1-x}Cd_xSe$

El calor específico, o capacidad calórica, de un material se define como la variación de la energía,  $U$ , respecto a la variación de la temperatura,  $T$ , a un determinado volumen (o presión) constante. Las capacidades calóricas a volumen y presión constante,  $C_V$  y  $C_p$ , respectivamente, están dadas por:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (6.11)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (6.12)$$

La diferencia entre la capacidad calórica a volumen y presión constante está determinada por el coeficiente de expansión térmica lineal,  $\alpha$ , el volumen,  $V$ , el módulo de compresibilidad volumétrica,  $B$  y la temperatura,  $T$ . Esta diferencia es muy pequeña para sólidos y por lo general se desprecia.

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 BVT \quad (6.13)$$

Las propiedades térmicas en un cristal están asociadas a los fenómenos de transporte que tienen lugar dentro del mismo. En especial, la distribución energética de los fonones acústicos puede ser utilizada para estudiar el calor específico de un cristal. Debye demostró que al considerar una dispersión lineal para los fonones acústicos limitando el número de fonones a los que tienen una frecuencia menor que una frecuencia de corte, la capacidad calórica a volumen constante está dada por, (Kittel, 2005, pág. 112-113):

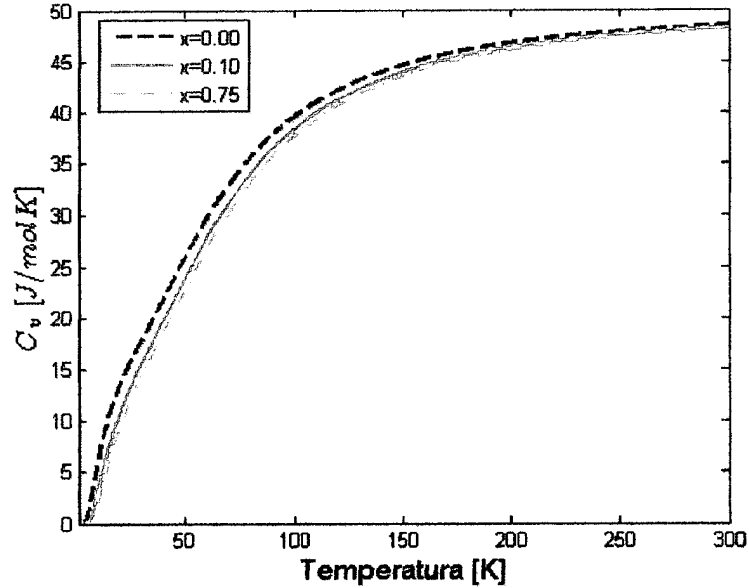
$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (6.14)$$

Donde  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye,  $N$ , el número de átomos en el cristal y  $k_B$ , la constante de Boltzman.

En la figura 6.8 se muestra la capacidad calórica calculada en el marco de la teoría del funcional de la densidad utilizando las mismas consideraciones descritas en la sección 3.4.2 pero sin someter el cristal a altas presiones. En la figura, la capacidad calórica a volumen constante está expresada en términos de el número de átomos por celda unidad en la estructura zincblenda.

Para temperaturas mucho mayores que la temperatura de Debye,  $T \gg \Theta_D$ , la capacidad calórica dividida por el número de átomos en la celda unidad tiende al valor universal

Figura 6.8: Capacidad calórica a volumen constante para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .



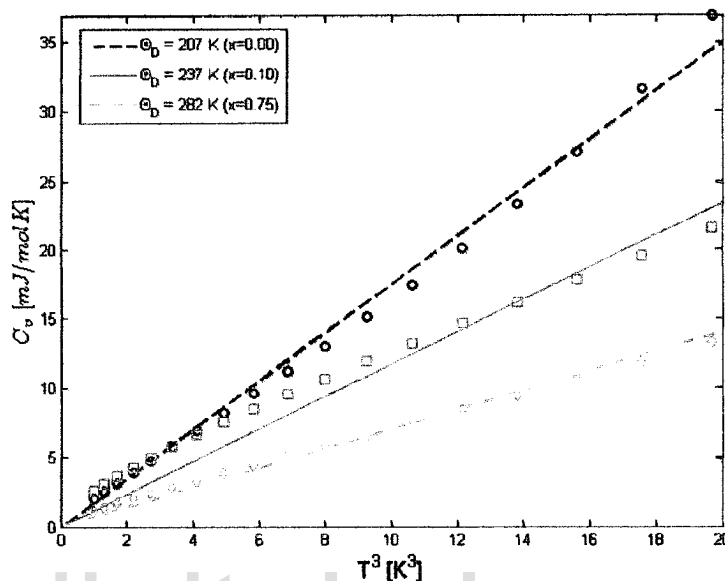
$3N_Ak_B \approx 24.943[J/molK]$ . Al multiplicar por los dos átomos en la celda unidad de la estructura zincblenda se obtiene  $6N_Ak_B \approx 49.887[J/molK]$ . Esta tendencia se puede observar en la figura 6.8. En los resultados experimentales reportados por (Cardona et al., 2009) para HgSe, el valor de la capacidad calórica a presión constante para 300K es aproximadamente  $50J/molK$ . La diferencia con el valor obtenido para los cálculos ab-initio se deben a la suposición que la capacidad calórica a volumen y presión constante son iguales. (Cardona et al., 2009) sugieren, para HgSe, una corrección lineal con la temperatura, debida a la expansión térmica,  $(4 \times 10^{-3}J/molK^2)T$ , con lo cual la predicción teórica concuerda con los datos experimentales.

Para valores de temperatura mucho menores que la temperatura de Debye,  $T \ll \Theta_D$ , la capacidad calórica exhibe una dependencia cúbica con la temperatura, la cual se conoce como la ley de Debye:

$$C_V(T < \Theta_D) \sim \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (6.15)$$

En la figura 6.9 se muestra la capacidad calórica a volumen constante calculada para bajas temperaturas, así como los valores obtenidos para la temperatura de Debye.

Figura 6.9: Capacidad calórica a volumen constante para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  a temperaturas  $T \ll \Theta_D$ .



(?, pág. 29) sugiere una expresión para la temperatura de Debye como función de la constante de red,  $a[\text{Å}]$ , de semiconductores de los grupos IV, III-IV y II-VI:

$$\Theta_D = e^{10.53 - 0.834a} [K] \quad (6.16)$$

Para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se encontró que la constante de red  $a$  decrece al aumentar la fracción molar de cadmio, ver figura 3.11. Esto sugiere que la temperatura de Debye aumenta con la fracción molar de cadmio, como se obtuvo de los cálculos ab-initio. Sin embargo, el valor numérico dado por la ecuación (6.16) no concuerda con el esperado para las fracciones molares en estudio. Para HgSe, esta diferencia puede estar asociada a las anomalías en las curvas de dispersión para la dirección  $\Gamma - X$  obtenidas con los cálculos LDA que reporta (Cardona et al., 2009), lo cual puede ser válido también para las otras fracciones molares.

---

## Capítulo 7

# Conclusiones

Los compuestos binarios  $CdSe$ ,  $CdTe$ ,  $CdS$ ,  $HgSe$ ,  $HgS$ ,  $HgTe$ ,  $PbS$  y sus aleaciones han despertado el interés de muchos investigadores en el mundo, fundamentalmente por su aplicación en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos, entre ellos detectores infrarrojos y celdas solares, (Afzaal y O'Brien, 2006; Cardona et al., 2009, 2010a,b; Chang et al., 2007; Galazka, 2006; Pujari et al., 2004).

Las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  son unos materiales con propiedades atípicas que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones, entre ellas, como detectores infrarrojos. Recientemente ha sido sugerido que estas aleaciones son los mejores materiales para desarrollar la tercera generación de detectores infrarrojos, (Brill y Chen, 2011). La tercera generación de detectores infrarrojos corresponde a dispositivos con capacidad para discriminar no sólo en intensidad sino también en longitud de onda y con una buena resolución espacial.

Para este estudio se utilizaron aleaciones cristalinas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x \leq 0.5$ , preparadas por Doctor Santos Adán López Rivera utilizando el método de Bridgman. La fracción molar de estas aleaciones fue estudiada utilizando varias metodologías, ver tabla 7.1. Se obtuvo una muy buena concordancia entre valores de las fracciones molares utilizadas en la preparación y los obtenidos a partir del estudio de difracción de rayos X y al analizar los datos de absorción óptica con la ecuación de Summer-Broerman, ecuación 4.101. Las diferencias obtenidas para las fracciones molares determinadas con EDS y XRF, respecto a los valores esperados, está asociado al límite de detección de estas técnicas experimentales.

El estudio de difracción de rayos X realizado mostró que las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x \leq 0.5$ , son sustitucionales con una estructura cristalina tipo zincblenda y grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , ver sección 3.3.4. En estas aleaciones los átomos de cadmio y mercurio ocupan posiciones de Wickoff  $4a$  (0,0,0) y los de selenio,  $4b$  (1/4,1/4,1/4). Es importante anotar que la cristalinidad de las muestras estudiadas se evidencia en los agudos y bien definidos

picos de difracción de rayos X, figura 3.10.

La estabilidad estructural de estas aleaciones fue estudiada teóricamente utilizando la teoría del funcional de densidad (DFT) en la aproximación de campo local (LDA). Al someter a altas presiones a las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  su estructura cristalina cambia. La secuencia de estructuras cristalinas obtenidas al aumentar la presión es zincblenda (wurtzita)  $\rightarrow$  cinabrio  $\rightarrow$  Rs para  $x \leq 0.5$  y zincblenda (wurtzita)  $\rightarrow$  Rs para  $x \geq 0.6$ , ver sección 3.4.3. Se observó una pequeña diferencia entre la energía para las estructuras zincblenda y wurtzita, por ello no fue posible determinar cuál de las dos es la más estable a presión atmosférica. La mayor presión de transición de fase entre la estructura zincblenda y cinabrio se presenta alrededor de  $x \sim 0.6$ , lo que sugiere que esta es la fracción molar con mayor estabilidad estructural a presión atmosférica, ver figura 3.21.

Una de las características más importantes de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  es su estructura de bandas electrónicas que cambia de semimetal a semiconductor cuando aumenta la fracción molar de cadmio,  $x$ . Para  $x < 0.11$ , a 4K, la estructura de bandas electrónicas corresponde con la de un semimetal, (Iwanowski et al., 1978). Los cálculos ab-initio realizados muestran que los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en orbitales  $d$  juegan un papel importante en la estructura de bandas electrónicas. Cuando estos electrones no se tienen en cuenta en la interacción entre los diferentes átomos, es decir, cuando son incluidos entre los electrones del núcleo, la separación de las bandas de valencia y conducción obtenida es tal que la estructura de bandas electrónicas obtenida es la de un semiconductor para todos los valores de  $x$ , ver figuras 4.20 y 4.21.

Los cálculos ab-initio muestran que las correcciones espín-órbita corresponden con una interacción atractiva, sin embargo, esta interacción es mucho menor que el potencial de

Tabla 7.1: Fracciones molares de cadmio,  $x$ , en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas del análisis semi-cuantitativo (EDS y XRF), estudio de difracción de rayos X (XRPD) y medidas de absorción óptica (AbsOpt). Los valores de  $x$  para la columna "Preparación" corresponden a la respectiva relación usada en la fabricación de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

Preparación	EDS	XRF	XRPD	AbsOpt
0.0	0.00	0.00	0.00	-
0.1	0.07	0.14	0.09(1)	-
0.2	0.12	0.15	0.22(2)	0.24
0.3	0.20	0.36	0.27(3)	0.26
0.4	0.43	-	0.38(2)	-
0.5	0.34	0.65	0.51(1)	0.50
1.0	0.79	0.98	-	-

repulsión que mantiene los electrones de valencia lejos del núcleo. Cuando se considera un semi-núcleo donde los electrones de los átomos de cadmio y mercurio en orbitales  $d$  son excluidos de los electrones del núcleo, la separación entre las bandas de valencia y conducción se reduce dramáticamente, tanto si se consideran las correcciones relativistas como si no, ver figuras 4.22 y 4.23. Los cálculos ab-initio mostraron una dependencia de la fracción molar de cadmio,  $x$ , para la brecha de energía con una tendencia (pendiente) similar a la determinada a partir de medidas de absorción óptica por (Summers y Broerman, 1980) para 5K, figura 4.24. Sin embargo, la brecha de energía calculada con la aproximación LDA es mucho menor a la reportada por los experimentos debido a que en esta aproximación no se consideran los estados excitados. Un valor más acorde con los experimentos se obtiene al incluir las correcciones GW, ver sección C.4.

Las medidas de fotoluminiscencia realizadas en  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$  evidencian procesos radiativos atípicos, ver figura 4.26. Dicho comportamiento corresponde con un comportamiento atípico puesto que al aumentar la temperatura la brecha de energía aumenta.

Las medidas de fotorelectancia y absorción óptica realizadas confirman los valores de brecha de energía esperados para las aleaciones estudiadas. Es importante resaltar que la brecha de energía corresponde con el punto crítico  $M_0$ . El estudio de los puntos críticos se realiza para comprender la estructura de bandas electrónica, la cual fue estudiada con ciertos detalles utilizando los resultados de los cálculos ab-initio y medidas experimentales.

Para el estudio de las vibraciones en la red cristalina de las aleaciones  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  se desarrolló un modelo para calcular las frecuencias de vibración de los fonones ópticos utilizando la distancia entre vecinos más cercanos y la ionicidad de los átomos, ver sección 5.6.1. El modelo fue validado para semiconductores II-VI y III-V obteniendo una buena concordancia entre los valores predichos y los experimentales, ver tabla 5.6. Este modelo también se utilizó para interpretar las frecuencias de vibración obtenidas por medidas del espectro Raman, obteniendo una muy buena concordancia con el experimento, ver figura 5.12. De acuerdo al modelo planteado, los modos observados en los espectros Raman corresponden con modos longitudinales ópticos (LO).

Las curvas de dispersión fonónica obtenidas, figuras 5.13 a 5.16, muestran un comportamiento anómalo similar al reportado por (Cardona et al., 2009) para HgSe. Este comportamiento anómalo se ve reflejado en los valores calculados para el calor específico a volumen constante y la temperatura de Debye.

Para finalizar, se encontraron dos estudios teóricos y experimentales muy detallados de las propiedades eléctricas y de transporte de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , (Malyk, 2009; Nelson et al., 1978), los cuales son descritos en el capítulo 6.

---

## Apéndice A

# Breve Introducción a la Teoría de la Simetría

La simetría de un cuerpo viene determinada por el conjunto de aquellas transformaciones que llevan al cuerpo a coincidir consigo mismo; estas transformaciones se llaman transformaciones de simetría, (Landau y Lifshitz, 1967, pág. 384).

A continuación se hace una introducción a la teoría de la simetría, para ello se presentan algunas definiciones, nomenclatura y teoremas importantes. Los teoremas no son demostrados en la descripción presentada, para más detalles puede consultar: (Dresselhaus et al., 2008), (Arfken, 1985, págs. 237-267), (Hahn y Wondratschek, 1994), (Yu y Cardona, 2005, págs. 25-40), (Tinkham, 1964, págs. 6-49), es.wikipedia: Grupo, es.wikipedia: Grupo Abelian, es.wikipedia: Homomorfismo, es.wikipedia: Isomorfismo.

### A.1. Definiciones, Nomenclatura y Teoremas

#### A.1.1. Definición de grupo

Un grupo  $G$  se define como un conjunto de objetos u operaciones  $\{g_1, g_2, \dots, g_N\}$ , llamados elementos, para los cuales está definida una operación de “multiplicación” que cumple con cuatro propiedades:

- **Clausurativa:** Sean dos elementos cualesquiera del grupo  $G$ :  $g_i$  y  $g_j$ , entonces la multiplicación de estos dos elementos, descrita como  $g_k = g_i g_j$ , debe dar como resultado otro elemento del grupo.
- **Asociativa:** Para cualquier elemento  $g_i$ ,  $g_j$  y  $g_k$  que pertenezcan al grupo  $G$  se debe

cumplir que  $(g_i g_j) g_k = g_i (g_j g_k)$ .

- **Identidad:** El grupo  $G$  debe contener un elemento  $\varepsilon$ , llamado identidad o elemento unitario, el cual cumple con  $\varepsilon g_i = g_i$  para todo  $g_i$  que pertenezca al grupo  $G$ .
- **Elemento inverso:** Para todo elemento  $g_i$  del grupo  $G$  debe existir un elemento  $g_i^{-1}$  tal que  $g_i g_i^{-1} = \varepsilon$ . El elemento  $g_i^{-1}$  es conocido como el inverso de  $g_i$ .

### A.1.2. Grupo conmutativo o Abelianiano

Cuando un grupo  $G$  cumple con la propiedad conmutativa se le conoce como grupo Abelianiano. La propiedad conmutativa se expresa como: sean dos elementos cualesquiera del grupo  $G$ :  $g_i$  y  $g_j$ , entonces la multiplicación de estos dos elementos cumple con  $g_k = g_i g_j = g_j g_i$ .

### A.1.3. Tabla de Cayley (tabla de Multiplicación del Grupo)

Para un grupo finito, es decir, un grupo que contiene un número finito de elementos, es posible definir una tabla de multiplicación que contenga todas las posibles multiplicaciones entre los elementos del grupo.

Por ejemplo, sea un grupo  $G$  definido por las seis matrices  $2 \times 2$ :

$$\begin{aligned}
 E &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & A &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & B &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix} \\
 C &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix} & D &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} & F &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Si la operación de multiplicación del grupo corresponde a la multiplicación de matrices, entonces, la tabla de multiplicación del grupo será:

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

Nótese que el grupo  $G$  no es Abeliano puesto que  $AB = D \neq BA = F$ ,  $CD = A \neq DC = B$ .

#### A.1.4. Teorema del reordenamiento

En la secuencia  $\{\varepsilon g_k, g_2 g_k, g_3 g_k, \dots, g_h g_k\}$ , Cada elemento del grupo,  $g_i$ , aparece una y sólo una vez (en la forma  $g_r g_k$ ). Los elementos son reordenados multiplicando cada uno por  $g_k$ . Lo anterior se puede expresar como: en la tabla de multiplicación de un grupo cada columna y fila de la misma solo contendrá una y sólo una vez a cada elemento del grupo.

#### A.1.5. Elementos conjugados

Sean  $g_\alpha$  y  $g_\beta$  dos elemento del grupo  $G$ , se dice que el elemento  $g_\beta$  es conjugado al elemento  $g_\alpha$  si se cumple que:

$$\begin{aligned} g_\beta &= X g_\alpha X^{-1} \\ g_\alpha &= X^{-1} g_\beta X \end{aligned} \tag{A.2}$$

Donde  $X$  es un elemento que pertenece al grupo  $G$ .

Nótese que si otro elemento  $g_\gamma$  es conjugado a  $g_\alpha$ , es decir,  $g_\gamma = Y g_\alpha Y^{-1}$  ó  $g_\alpha = Y^{-1} g_\gamma Y$ , entonces:

$$g_\beta = X g_\alpha X^{-1} = X (Y^{-1} g_\gamma Y) X^{-1} = (XY^{-1}) g_\gamma (YX^{-1}) = (XY^{-1}) g_\gamma (XY^{-1})^{-1} = Z g_\gamma Z^{-1}$$

En otras palabras, si tanto  $g_\gamma$  como  $g_\beta$  son conjugados a  $g_\alpha$ , entonces,  $g_\gamma$  y  $g_\beta$  son conjugados entre sí.

#### A.1.6. Estructura de clases

Una clase de un grupo  $G$  corresponde a todos los elementos del grupo que son conjugados entre sí. Se acostumbra a usar la letra  $C$  para simbolizar una clase.

Sea  $g_\alpha$  un elemento del grupo  $G$ , entonces, la clase que incluye al elemento  $g_\alpha$  se puede encontrar realizando las multiplicaciones:

$$\varepsilon g_\alpha \varepsilon^{-1}, g_2 g_\alpha g_2^{-1}, \dots, g_h g_\alpha g_h^{-1}$$

Hay que tener presente que algunos de los elementos obtenidos de las multiplicaciones anteriores pueden estar repetidos, por tanto, la clase estará formada sólo por los elementos

diferentes. Si el grupo está representado por matrices, entonces, la traza de todos los elementos de una misma clase será igual <sup>1</sup>.

A continuación se describen la clase identidad y las clases para un grupo Abeliano.

### Clase identidad

La identidad  $\varepsilon$  forma una clase aparte formada por ella misma. Esto se puede verificar fácilmente dado que  $X\varepsilon X^{-1} = XX^{-1} = \varepsilon$ , dado que esto es válido para  $X \in G$ , entonces, el único elemento que se obtiene de todas las multiplicaciones es la identidad.

### Clases para grupos Abelianos

Dado que los grupos Abelianos cumplen la ley conmutativa para la multiplicación, entonces, al realizar la operación  $Xg_{\alpha}X^{-1}$ , donde  $X, g_{\alpha} \in G$ , se obtiene que  $Xg_{\alpha}X^{-1} = g_{\alpha}XX^{-1} = g_{\alpha}$ , por lo tanto, cada elemento del grupo será conjugado sólo a si mismo y formará una clase aparte.

#### A.1.7. Homomorfismo

Dos grupos son homomorficos si existe una correspondencia entre los elementos de ambos grupos. La correspondencia entre los elementos debe ser de la forma:

$$A \leftrightarrow A'_1, A'_2, \dots$$

Donde  $A$  es un elemento de uno de los grupos y  $A'_i$  son elementos del otro grupo. Esto quiere decir que si  $AB = C$ , entonces, el producto de cualquier  $A'_i$  con cualquier  $B'_j$  será miembro del arreglo  $C'_k$ . Nótese que un homomorfismo es una relación de uno a varios elementos de un grupo respecto a otro.

#### A.1.8. Isomorfismo

Un isomorfismo es un homomorfismo biyectivo cuya inversa también es homomorfismo. En otras palabras, sean dos grupos con elementos  $G : \{A, B, \dots\}$  y  $G' : \{A', B', \dots\}$ , entonces, estos dos grupos son isomorficos si entre sus elementos existe una relación uno a

<sup>1</sup>Sea una matriz  $A$  de  $n \times n$  elementos de la forma  $a_{i,j}$ . La traza de la matriz  $A$  es un escalar que se define de la siguiente manera:

$$Tr(A) = \sum_{k=1}^n a_{k,k}$$

uno tal que  $AB = C$  implica que  $A'B' = C'$ . Los grupos isomorficos tienen la misma tabla de multiplicación.

### A.1.9. Representación de un grupo

Cuando un grupo  $G'$  compuesto de entidades matemáticas es homomórfico con un grupo  $G$  se dice que el grupo  $G'$  es una representación del grupo  $G$ .

La anterior definición es general, sin embargo, para el estudio de la simetría se restringe la representación de los grupos de simetría a matrices y la operación de multiplicación del grupo estará determinada por la multiplicación matricial. De esta manera, a un elemento  $A \in G$  se le asocia una matriz  $\Gamma(A)$ .

El producto de dos elementos del grupo será homomórfico con el producto matricial definido por:  $\Gamma(A)\Gamma(B) = \Gamma(AB)$ .

**Representación por matrices unitarias.** *Cualquier representación por matrices con determinantes diferente de cero es equivalente a través de una transformación de similitud a una representación por matrices unitarias.*

*Este teorema indica que, dado que un grupo de simetría debe contener el inverso del elemento, si se encuentra una representación matricial del grupo, dicha representación será equivalente a otra representación por matrices unitarias que se obtiene por operaciones de la forma:*

$$\Gamma_{Unitaria}(A) = T\Gamma(A)T^{-1} \quad (A.3)$$

Donde  $\Gamma_{Unitaria}(A)$  es una matriz unitaria que representa al elemento  $A \in G$ ,  $T$  es una matriz de transformación y  $\Gamma(A)$  es una matriz no unitaria que representa al elemento  $A \in G$ . Nótese que en este aparte se están asumiendo dos representaciones matriciales del mismo grupo, una compuestas por matrices no unitarias y otra por matrices unitarias.

La condición que el determinante de las matrices sea diferente de cero se satisface implícitamente porque la representación del grupo debe contener la inversa de cada matriz que haga parte de la representación (dado que un elemento  $A$  tendrá su inverso dentro del grupo,  $A^{-1}$ , el cual deberá ser asociado a la matriz inversa a la que representa al elemento  $A$ ).

### A.1.10. Representaciones reducibles e irreducibles

Una representación es reducible si existe una transformación unitaria que transforma las matrices de la representación del grupo en matrices diagonales por bloques <sup>2</sup>. Si no existe una transformación unitaria que transforme las matrices de una representación en matrices diagonales por bloques entonces dicha representación es irreducible.

Nótese que una representación reducible se puede escribir en términos de representaciones de una dimensión menor, en el caso de matrices esto quiere decir que una representación reducible se puede representar por matrices de menor tamaño que las de la representación. En el caso de las representaciones irreducibles, no es posible escribirlas en término de ninguna representación de menor dimensión, en otras palabras, la representación irreducible es la representación de menor dimensión posible.

**Teorema de Schur.** *Cualquier matriz que conmute con todas las matrices de una representación irreducible debe ser una matriz constante (como por ejemplo la identidad). Por consiguiente, si existe una matriz no constante que conmute con todas las matrices de una representación, entonces tal representación es reducible, pero si la matriz no existe, entonces la representación es irreducible.*

**Representaciones reducibles e irreducibles.** *Sean dos representaciones irreducibles para un grupo:  $\Gamma^{(1)}(A_i)$  y  $\Gamma^{(2)}(A_i)$ , de dimensión  $l_1$  y  $l_2$ , respectivamente. Sea una matriz  $M$  tal que:*

$$M\Gamma^{(1)}(A_i) = \Gamma^{(2)}(A_i)M \quad \forall \quad i = 1, 2, \dots, h$$

- Si  $l_1 \neq l_2$  entonces  $M = 0$ .
- Si  $l_1 = l_2$  y  $\det(M) = 0$ , entonces  $M = 0$ .
- Si  $l_1 = l_2$  y  $\det(M) \neq 0$ , entonces,  $\Gamma^{(2)}(A_i) = M\Gamma^{(1)}(A_i)M^{-1}$

<sup>2</sup>Por ejemplo:

$$\Gamma(A) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{pmatrix} \xrightarrow{\Gamma' = S\Gamma(A)S^{-1}} \Gamma'(A) = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & q_{33} & q_{34} \\ 0 & 0 & q_{43} & q_{44} \end{pmatrix}$$

En tal caso,  $\Gamma(A) = P \oplus Q$ , es decir, se puede descomponer en las representaciones  $P$  y  $Q$ :

$$P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{pmatrix} \text{ y } Q = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} \\ q_{21} & q_{22} \end{pmatrix}$$

**Teorema de dimensionalidad.** Si un grupo  $G$  formado por los  $h$  elementos  $\{\varepsilon, A_2, A_3, \dots, A_h\}$  contiene  $N$  representaciones irreducibles, entonces la suma de los cuadrados de las dimensiones de las diferentes representaciones irreducibles del grupo es igual al número de elementos del grupo:

$$\sum_{\gamma=1}^N l_{\gamma}^2 = h \tag{A.4}$$

**A.1.11. El caracter de una representación**

Al considerar que una matriz unitaria tiene traza invariante es posible definir un tipo de representación que utilice las trazas en vez de las matrices unitarias como representación del grupo. Las trazas de las matrices de una representación son llamadas los caracteres de la representación.

Para la  $\gamma$ -ésima representación de dimensión  $l_{\gamma}$ , de un grupo  $G$  formado por los  $h$  elementos  $\{\varepsilon, A_2, A_3, \dots, A_h\}$  se tiene un conjunto de  $h$  caracteres:

$$\{\chi^{(\gamma)}(\varepsilon), \chi^{(\gamma)}(A_2), \chi^{(\gamma)}(A_3), \dots, \chi^{(\gamma)}(A_h)\}$$

Donde:

$$\chi^{(\gamma)}(R) = \sum_{\mu=1}^{l_{\gamma}} \chi^{(\gamma)}(R)_{\mu\mu} \tag{A.5}$$

Es importante resaltar que como todos los elementos de una misma clase tienen igual traza el caracter para todos estos elementos será el mismo. Por tanto, si una representación de un grupo contiene  $N$  clases, el carácter asociado a todos los elementos de una de las  $N$  clases se denotará por  $C_k$ , donde  $k = 1, 2, \dots, N$ .

**El Hermoso Teorema de Ortogonalidad.** Sea un grupo  $G$  formado por los  $h$  elementos  $\{\varepsilon, A_2, A_3, \dots, A_h\}$  y dada una representación  $\Gamma^{(\gamma)}(R) = \{\Gamma^{(\gamma)}(R)_{\alpha\beta}\}$  del grupo con dimensión  $l_{\gamma}$ , donde  $R$  representa un elemento cualquiera del grupo, si se consideran todas las representaciones del grupo no equivalentes, irreducibles y unitarias, entonces:

$$\sum_R \Gamma^{(\gamma)}(R)_{\mu\nu}^* \Gamma^{(\gamma')}(R)_{\alpha\beta} = \frac{h}{l_{\gamma}} \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta} \tag{A.6}$$

Este teorema también se puede expresar para los caracteres de dos maneras equivalentes, una para las filas de la tabla de caracteres, ecuación (A.7), y la otra para las columnas, ecuación (A.8).

$$\sum_k \chi^{(\gamma)}(C_k)^* \chi^{(\gamma')}(C_k) N_k = h \delta_{\gamma\gamma'} \quad (\text{A.7})$$

$$\sum_i \chi^{(\gamma)}(C_k)^* \chi^{(\gamma)}(C_l) = \frac{h}{N_k} \delta_{kl} \quad (\text{A.8})$$

### A.1.12. Tabla de caracteres

La tabla de caracteres para un grupo corresponde a la traza de cada uno de los elementos irreducibles de la tabla de multiplicación del grupo organizado por clases. Es decir, la tabla de caracteres corresponderá a una tabla con  $N \times N$  caracteres, donde  $N$  es el número de clases de la representación del grupo.

En los casos más sencillos la tabla de caracteres puede ser obtenida directamente por inspección sin calcular las matrices de representación del grupo. Para ello se pueden seguir las siguientes reglas:

- El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de los elementos del grupo.
- La dimensionalidad  $l_\gamma$  de una representación irreducible puede ser determinada por el teorema de dimensionalidad,

$$\sum_{\gamma=1}^N l_\gamma^2 = h$$

- Las filas de la tabla de caracteres deben ser ortogonales y normalizados a  $h$ , con el factor de peso  $N_k$ , el número de elementos en  $C_k$ . Esto es:

$$\sum_k \chi^{(\gamma)}(C_k)^* \chi^{(\gamma')}(C_k) N_k = h \delta_{\gamma\gamma'}$$

- Las columnas de la tabla de caracteres deben ser vectores normalizados a  $h/N_k$ . Esto es:

$$\sum_i \chi^{(\gamma)}(C_k)^* \chi^{(\gamma)}(C_l) = \frac{h}{N_k} \delta_{kl}$$

- Los elementos de una misma fila están relacionados por la expresión:

$$N_j \chi^{(\gamma)}(C_j) \quad N_k \chi^{(\gamma)}(C_k) = l_\gamma \sum_l c_{jkl} N_l \chi^{(\gamma)}(C_l)$$

Donde  $c_{jkl}$  son las constantes definidas por la expresión que gobierna la multiplicación de clases:

$$C_i C_k = \sum_l c_{jkl} C_l$$

A continuación se presenta un ejemplo de la tabla de caracteres de la representación irreducible del grupo puntual  $C_{3v}$

	$\varepsilon$	$2C_3$	$3\sigma$
$\Gamma_1 = A_1$	1	1	1
$\Gamma_2 = A_2$	1	1	-1
$\Gamma_3 = E$	2	-1	0

Con la tabla anterior se puede ilustrar el hermoso teorema de ortogonalidad. Nótese que el número total de elementos del grupo es  $h = 6$ .

- Para filas. Se verificará el teorema para  $\gamma = \Gamma_1 = A_1$ ,  $\gamma' = \Gamma_2 = A_2$  y para  $\gamma = \gamma' = \Gamma_1 = A_1$ :

$$\sum_k \chi^{(\gamma)}(C_k) \chi^{(\gamma')}(C_k) N_k = h \delta_{\gamma\gamma'}$$

$$\sum_k \chi^{(\gamma=\Gamma_1=A_1)}(C_k) \chi^{(\gamma'=\Gamma_2=A_2)}(C_k) N_k = (1)(1)(1) + (1)(1)(2) + (1)(-1)(3) = 0$$

$$\sum_k \chi^{(\gamma=\Gamma_1=A_1)}(C_k) \chi^{(\gamma'=\Gamma_1=A_1)}(C_k) N_k = (1)(1)(1) + (1)(1)(2) + (1)(1)(3) = 6$$

- Para columnas. Se verificará el teorema para  $C_k = \varepsilon$ ,  $C_l = 2C_3$  y para  $C_k = 2C_3$ ,  $C_l = 2C_3$ :

$$\sum_i \chi^{(\gamma)}(C_k)^* \chi^{(\gamma)}(C_l) = \frac{h}{N_k} \delta_{kl}$$

$$\sum_i \chi^{(\gamma)}(C_k = \varepsilon)^* \chi^{(\gamma)}(C_l = 2C_3) = (1)(1) + (1)(1) + (2)(-1) = 0$$

$$\sum_i \chi^{(\gamma)}(C_k = 2C_3)^* \chi^{(\gamma)}(C_l = 2C_3) = (1)(1) + (1)(1) + (-1)(-1) = 3$$

### A.1.13. Descomposición de representaciones reducibles

El carácter de una representación reducible  $\Gamma$  es la suma de los caracteres de las representaciones irreducibles  $\Gamma^{(\gamma)}$  que lo componen. Para la traza de una representación reducible  $\Gamma(R)$  se tiene que:

$$\chi(R) = \sum_{\gamma} a_{\gamma} \chi^{(\gamma)}(R)$$

Multiplicando por  $\chi^{(\gamma')}(R)^*$ , sumando sobre todos los elementos del grupo y aplicando el teorema hermoso de ortogonalidad se obtiene:

$$a_{\gamma} = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\gamma)}(R)^* \chi(R) = \frac{1}{h} \sum_k N_k \chi^{(\gamma)}(C_k)^* \chi(C_k) \quad (\text{A.9})$$

Este resultado permite concluir que el número de veces que las representaciones irreducibles aparecen en una determinada representación reducible está determinado por los caracteres de la representación reducible.

### A.1.14. Operador proyección de Wigner

El operador proyección de Wigner,  $\hat{W}_{\mu}^{(\gamma)}$ , permite proyectar una cierta función sobre una determinada representación irreducible,  $\Gamma^{(\gamma)}$ , (Dresselhaus et al., 2008, pag. 64). El resultado de aplicar el operador proyección sobre una función dada se conoce como función simétricamente adaptada, o adaptada a la simetría, (Decius y Hexter, 1977, pag. 33) la cual es llamada coordenada simétrica en el marco de la teoría de las vibraciones moleculares, (E. Bright Wilson et al., 1980).

Sea  $\hat{R}$  el operador asociado a la operación de simetría  $R$  y  $\Gamma^{(\gamma)}(R)_{\mu\nu}$  la componente  $(\mu\nu)$  de la representación de la operación de simetría  $R$  de la representación irreducible  $\Gamma^{(\gamma)}$ , entonces, el operador proyección de Wigner,  $\hat{W}_{\mu}^{(\gamma)}$ , se define como:

$$\hat{W}_\mu^{(\gamma)} = \sum_R \Gamma^{(\gamma)}(R)_{\mu\nu} \hat{R} \tag{A.10}$$

La anterior definición para el operador proyección permite encontrar todas las funciones simétricamente adaptadas para una representación irreducible degenerada, es decir  $l_\gamma > 1$ . En el caso de representaciones degeneradas hay más de una función simétricamente adaptada a la simetría y cada una de ellas es denotada por el subíndice  $\mu$  en (A.10). El subíndice  $\nu$  en (A.10) hace referencia a las diferentes funciones generatrices, es decir, las funciones que serán adaptadas a la simetría, una para cada degeneración, (McWeeny, 2002, pags. 126-133).

Por ejemplo, supóngase que se tienen  $l_\gamma - 1$  funciones generatrices de la forma  $\psi_\nu$ , entonces, a partir de dichas funciones se pueden generar las funciones adaptadas a la simetría,  $\Psi_\mu^{(\gamma)}$ :

$$\Psi_\mu^{(\gamma)} = \hat{W}_\mu^{(\gamma)} \psi_\nu = \sum_R \Gamma^{(\gamma)}(R)_{\mu\nu} \hat{R} \psi_\nu$$

El operador proyección de Wigner para un grupo Abeliano con  $N$  elementos, toma la siguiente forma, (Decius y Hexter, 1977, pág. 77-79):

$$\hat{W}^{(\gamma)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-j2\pi\gamma n/N} \tag{A.11}$$

### A.1.15. Operador proyección para caracteres

El operador proyección para caracteres,  $\hat{P}^{(\gamma)}$ , conocido también como operador proyección incompleto, cumple una función análoga al operador proyección de Wigner, con la diferencia que éste es calculado a partir de los caracteres de la representación sobre la cual se quiere realizar la proyección, (Cotton, 1990, pags. 118-119).

El operador proyección incompleto está definido de la siguiente forma:

$$\hat{P}^{(\gamma)} = \frac{l_\gamma}{h} \sum_R \chi_R^{(\gamma)} \hat{R} \tag{A.12}$$

## A.2. Operaciones de Simetría

Las operaciones de simetría consisten en transformaciones que aplicadas a un objeto que contenga la operación de simetría se transforma en sí mismo. Las operaciones de simetría

se pueden catalogar en cuatro transformaciones: rotaciones alrededor de un eje, planos de reflexión, la inversión y las rotaciones impropias.

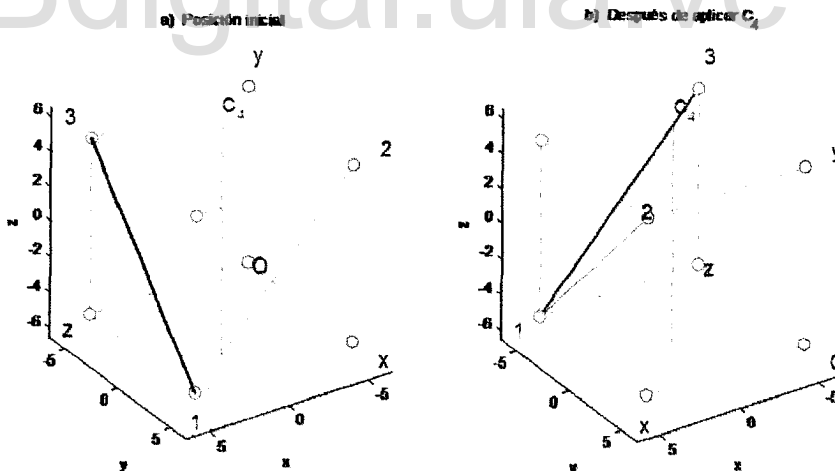
### A.2.1. Rotaciones alrededor de un eje

La operación de rotación alrededor de un eje de simetría se designa por  $C_n$ , donde  $n = \frac{360}{\theta}$  y  $\theta$  es el ángulo que se rota alrededor del eje. La rotación para un objeto en el espacio se define como la rotación de cada punto que lo conforma: sea un punto en el espacio  $P$  asociado a un vector posición  $\vec{P} = P_x\hat{i} + P_y\hat{j} + P_z\hat{z}$  y sea en eje de rotación  $C_n$  con  $n = \frac{360}{\theta}$ . Entonces, la operación  $C_n P$  es isomórfica con  $\Gamma(C_n)\vec{P}$  donde  $\Gamma(C_n)$  se define como:

$$\Gamma(C_n) = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \text{sen}(\theta) & 0 \\ -\text{sen}(\theta) & \cos(\theta) & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Donde se ha asumido que el eje  $C_n$  pasa por el origen y es paralelo al eje  $z$  del plano cartesiano de referencia. Ver figura A.1.

Figura A.1: Operación de simetría  $C_4$ , rotación



### A.2.2. Planos de reflexión

La operación de reflexión a través de un plano de simetría se designa por  $\sigma_h$ , para un plano horizontal, y  $\sigma_v$  para un plano vertical. La reflexión de un objeto en el espacio

se define como la reflexión de cada punto que lo conforma: sea un punto en el espacio  $P$  asociado a un vector posición  $\vec{P} = P_x\hat{i} + P_y\hat{j} + P_z\hat{k}$ , y sea en plano de reflexión  $\sigma_\alpha = \sigma_{ij}$ , donde  $\alpha$  puede ser  $h$  o  $v$ , y los subíndices  $ij$  pueden tomar los valores  $x, y, z$  e indican el plano al que se hace referencia (por ejemplo, el plano horizontal  $xy$  se define como  $\sigma_{xy}$ ). Entonces, la operación  $\sigma_{ij}P$  es isomórfica con  $\Gamma(\sigma_{ij})\vec{P}$ , donde  $\Gamma(\sigma_{ij})$  se definen como:

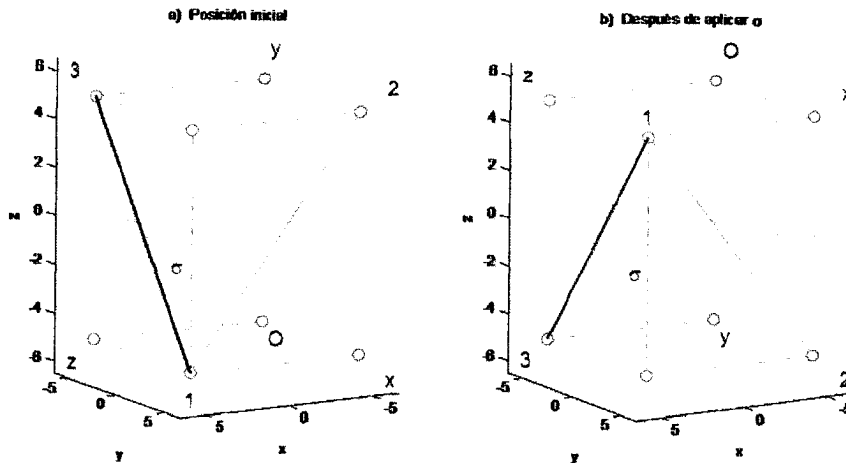
$$\Gamma(\sigma_{xy}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_{xz}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_{yz}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Donde se ha asumido que todos los planos contienen el origen del plano cartesiano de referencia. Ver figura A.2.

Figura A.2: Operación de simetría  $\sigma_{xy}$ , reflexión

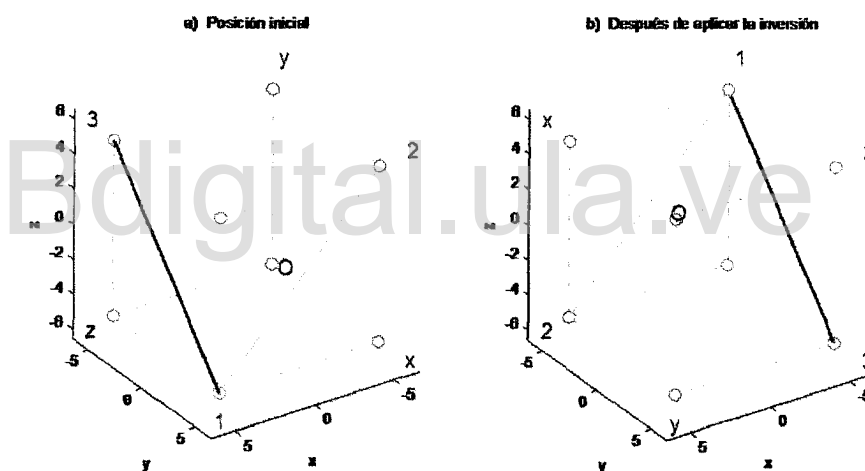


### A.2.3. La inversión

La operación de inversión a través de un centro de inversión  $i$  y se define como la inversión de cada punto que conforma un determinado objeto en el espacio: sea un punto en el espacio  $P$  asociado a un vector posición  $\vec{P} = P_x\hat{i} + P_y\hat{j} + P_z\hat{k}$ , y sea en centro de inversión  $i$  ubicado en el origen de coordenadas, ver figura A.3. Entonces, la operación  $iP$  es isomórfica con  $\Gamma(i)\vec{P}$ , donde  $\Gamma(i)$  se definen como:

$$\Gamma(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Figura A.3: Operación de simetría  $i$ , inversión



### A.2.4. Rotaciones impropias

La operación de rotación impropia alrededor de un eje  $C_n$  y a través de un plano de simetría  $\sigma_h$  se designa por  $S_n$  y corresponde a aplicar primero una rotación alrededor de  $C_n$  y luego una reflexión  $\sigma_h$  a través del plano perpendicular al eje  $C_n$ . Esta operación es equivalente a  $S_n = \sigma_h C_n$ . Nótese que primero se aplica la rotación y luego la reflexión. Ver figura A.4.

A.2.5. Roto-inversión

La operación de roto-inversión alrededor de un eje  $C_n$  se designa por  $iC_n$  y se obtiene al aplicar una rotación alrededor del eje  $C_n$  seguida de una inversión,  $i$ . Ver figura A.5.

Figura A.4: Operación de simetría  $S_4$ , rotación impropia

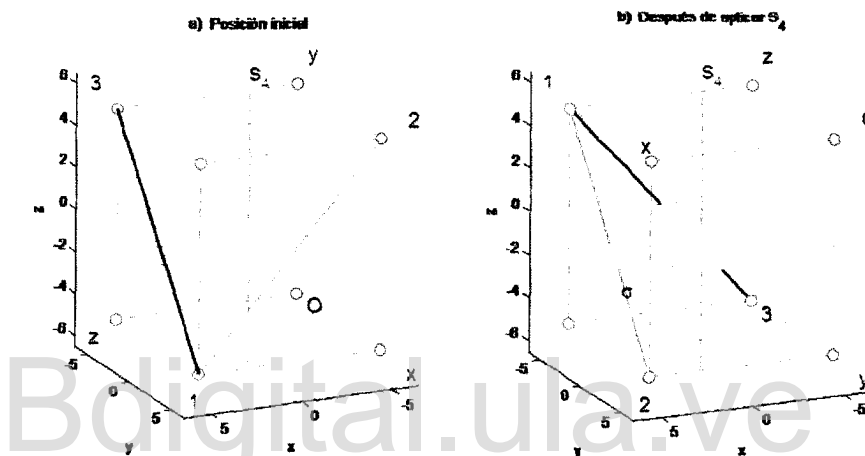
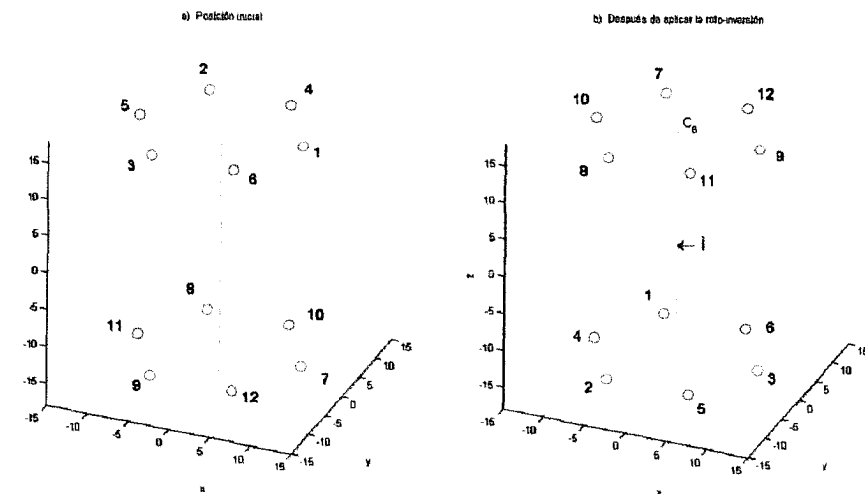


Figura A.5: Operación de simetría  $iC_6$ , roto-inversión

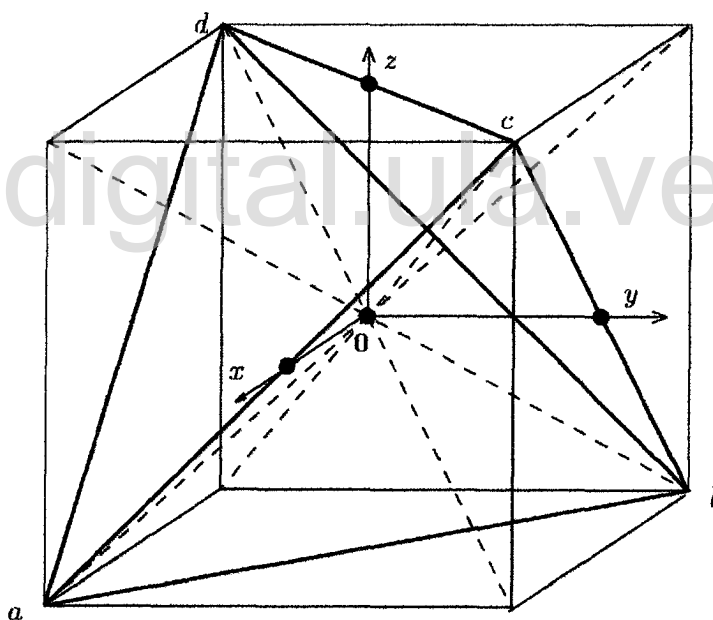


### A.3. Grupo puntual $T_d$ y el grupo doble $T_d^2$

La estructura Zinc-Blenda es común para muchos semiconductores, (Adachi, 2005), incluyendo las aleaciones cristalinas  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , (Whitsett et al., 1981). Desde el punto de vista cristalográfico, el grupo de simetría que describe un cristal en el cual el operador espín no es incluido en el Hamiltoniano se denomina un grupo simple, para la estructura Zinc-Blenda, el grupo puntual asociado es el grupo  $T_d$ . Cuando el espín es incluido en el Hamiltoniano que describe el cristal, es decir, cuando se consideran las correcciones relativistas espín-órbita, el grupo de simetría asociado al sistema es un grupo doble, para la estructura Zinc-Blenda es el grupo  $T_d^2$ , (Parmenter, 1955).

En la figura A.6 se muestran esquemáticamente las operaciones de simetría del grupo puntual  $T_d$  que corresponden a:

Figura A.6: Esquema de las operaciones de simetría del grupo  $T_d$ , (Dresselhaus et al., 2008, pág. 52-54)



- La identidad.
- Ocho operaciones  $C_3$  alrededor de las diagonales.
- Tres operaciones  $C_2$  alrededor de los ejes  $x, y, z$ .
- Seis operaciones  $S_4$  alrededor de los ejes  $x, y, z$ .

- Seis planos de reflexión  $\sigma_d$ .

La tabla A.1 corresponde a la tabla de caracteres para el grupo puntual  $T_d$ . El grupo doble se construye al hacer el producto entre las representaciones del grupo simple con  $\pm\varepsilon$ : sea  $\mathcal{R}$  una rotación en  $2\pi$  tal que  $\mathcal{R} = \pm\varepsilon$ , es decir,  $\mathcal{R}^2 = \varepsilon$ , y  $g_i$  las operaciones de simetría del grupo simple  $G = \{g_i\}$ , entonces, el grupo doble se define como  $\mathcal{R}G = \{\mathcal{R}g_i\}$ , con lo cual las operaciones de simetría del grupo se duplican, (Dresselhaus et al., 2008, págs. 342-343). La tabla A.2 corresponde a la tabla de caracteres para el grupo doble  $T_d^2$ .

Tabla A.1: Tabla de caracteres para el grupo puntual  $T_d$ , (Chu y Sher, 2008, pág. 175), (Dresselhaus et al., 2008, pág. 486), (Decius y Hexter, 1977, pág. 317)

				$\varepsilon$	$3C_4^3$	$8C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	$x^2 + y^2 + z^2$	$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
		$A_2$	$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1
$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz},$ $\alpha_{xx} - \alpha_{yy})$	$(x^2 + y^2,$ $3z^2 + r^2)$	$E$	$\Gamma_{12}$	2	2	-1	0	0
	$(R_x, R_y, R_z)$ $(yz, zx, xy)$	$T_1$	$\Gamma_{25}$	3	-1	0	1	-1
$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	$(x, y, z)$	$T_2$	$\Gamma_{15}$	3	-1	0	-1	1

Tabla A.2: Tabla de caracteres para el grupo doble  $T_d^2$ , (Chu y Sher, 2008, pág. 176), (Dresselhaus et al., 2008, pág. 522)

Representación	$\varepsilon$	$\bar{\varepsilon}$	$6C_4^2$	$8C_3$	$8C_3$	$6S_4$	$6S_4$	$12\sigma_d$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	2	2	2	-1	-1	0	0	0
$\Gamma_4$	3	3	-1	0	0	-1	-1	0
$\Gamma_5$	3	3	-1	0	0	1	1	1
$\Gamma_6$	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7$	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8$	4	-4	0	-1	1	0	0	0

---

## Apéndice B

# Difracción de Rayos X en Polvo: Tablas y Figuras

Tabla B.1: Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para  $HgSe$ ,  $x = 0.0$ .

$2\Theta_{obs.} [^\circ]$	$d_{obs.} [\text{Å}]$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs.}$	h	k	l	$2\Theta_{cat.} [^\circ]$	$d_{cat.} [\text{Å}]$	$\Delta 2\Theta [^\circ]$
25.319	3.5148	100	1	1	1	25.311	3.5159	-0.008
29.297	3.0460	10	2	0	0	29.308	3.0449	0.011
41.922	2.1533	45	2	2	0	41.926	2.1531	0.004
49.606	1.8362	28	3	1	1	49.609	1.8361	0.003
51.971	1.7581	2	2	2	2	51.975	1.7580	0.004
60.800	1.5222	4	4	0	0	60.790	1.5224	-0.010
66.927	1.3970	9	3	3	1	66.920	1.3971	-0.007
68.865	1.3623	1	4	2	0	68.899	1.3617	0.034
76.584	1.2431	6	4	2	2	76.585	1.2431	0.001
82.188	1.1719	3	5	1	1	82.183	1.1720	-0.005
91.362	1.0766	1	4	4	0	91.374	1.0765	0.012
96.916	1.0292	3	5	3	1	96.891	1.0294	-0.025

Tabla B.2: Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para  $Hg_{0.9}Cd_{0.1}Se$ ,  $x = 0.1$ .

$2\Theta_{obs.} [^\circ]$	$d_{obs.} [\text{Å}]$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs.}$	h	k	l	$2\Theta_{cal.} [^\circ]$	$d_{cal.} [\text{Å}]$	$\Delta 2\Theta [^\circ]$
25.317	3.5151	100	1	1	1	25.312	3.5158	-0.005
29.303	3.0454	10	2	0	0	29.309	3.0448	0.006
41.932	2.1528	38	2	2	0	41.928	2.1530	-0.004
49.612	1.8360	20	3	1	1	49.611	1.8361	-0.001
51.995	1.7573	2	2	2	2	51.977	1.7579	-0.018
60.801	1.5222	4	4	0	0	60.793	1.5224	-0.008
66.941	1.3967	5	3	3	1	66.923	1.3970	-0.018
68.904	1.3616	1	4	2	0	68.902	1.3617	-0.002
76.604	1.2428	4	4	2	2	76.588	1.2430	-0.016
82.209	1.1717	3	5	1	1	82.187	1.1719	-0.022
91.351	1.0767	1	4	4	0	91.379	1.0765	0.028
96.868	1.0295	2	5	3	1	96.896	1.0293	0.028

Bdigital.ula.ve

Tabla B.3: Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para  $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Se$ ,  $x = 0.2$ .

$2\Theta_{obs.} [^\circ]$	$d_{obs.} [\text{Å}]$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs.}$	h	k	l	$2\Theta_{cal.} [^\circ]$	$d_{cal.} [\text{Å}]$	$\Delta 2\Theta [^\circ]$
25.322	3.5144	100	1	1	1	25.322	3.5145	0.000
29.318	3.0439	17	2	0	0	29.320	3.0436	0.002
41.943	2.1523	53	2	2	0	41.945	2.1522	0.002
49.626	1.8355	27	3	1	1	49.631	1.8354	0.005
52.000	1.7572	2	2	2	2	51.998	1.7572	-0.002
60.801	1.5222	3	4	0	0	60.818	1.5218	0.017
66.951	1.3965	8	3	3	1	66.952	1.3965	0.001
68.955	1.3608	1	4	2	0	68.932	1.3612	-0.023
76.616	1.2426	7	4	2	2	76.622	1.2426	0.006
82.225	1.1715	3	5	1	1	82.225	1.1715	0.000
91.433	1.0760	2	4	4	0	91.424	1.0761	-0.009
96.939	1.0290	2	5	3	1	96.945	1.0289	0.006

Tabla B.4: Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para  $Hg_{0.7}Cd_{0.3}Se$ ,  $x = 0.3$ .

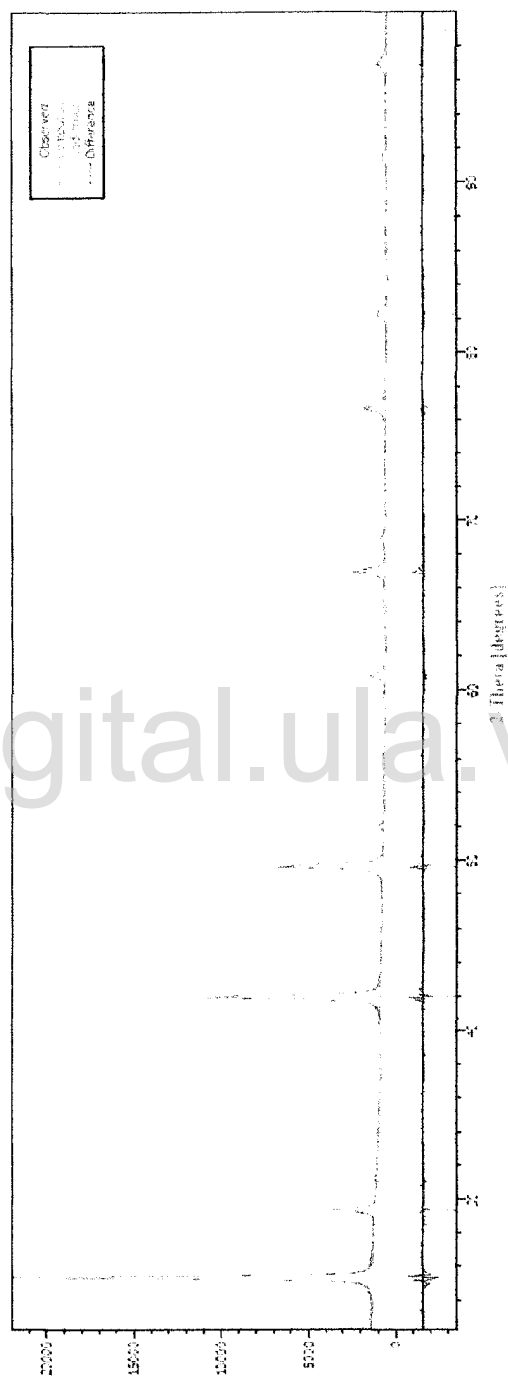
$2\Theta_{obs.} [^\circ]$	$d_{obs.} [\text{Å}]$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs.}$	h	k	l	$2\Theta_{cal.} [^\circ]$	$d_{cal.} [\text{Å}]$	$\Delta 2\Theta [^\circ]$
25.327	3.5137	100	1	1	1	25.327	3.5138	0.000
29.321	3.0436	9	2	0	0	29.326	3.0430	0.005
41.966	2.1511	52	2	2	0	41.954	2.1517	-0.012
49.647	1.8348	33	3	1	1	49.641	1.8350	-0.006
52.020	1.7566	2	2	2	2	52.009	1.7569	-0.011
60.828	1.5216	5	4	0	0	60.832	1.5215	0.004
66.973	1.3961	8	3	3	1	66.967	1.3962	-0.006
68.935	1.3611	2	4	2	0	68.948	1.3609	0.013
76.635	1.2424	7	4	2	2	76.640	1.2423	0.005
82.243	1.1713	4	5	1	1	82.245	1.1713	0.002
91.453	1.0758	2	4	4	0	91.447	1.0759	-0.006
96.967	1.0288	3	5	3	1	96.971	1.0287	0.004

Bdigital.ula.ve

Tabla B.5: Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para  $Hg_{0.6}Cd_{0.4}Se$ ,  $x = 0.4$ .

$2\Theta_{obs.} [^\circ]$	$d_{obs.} [\text{Å}]$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs.}$	h	k	l	$2\Theta_{cal.} [^\circ]$	$d_{cal.} [\text{Å}]$	$\Delta 2\Theta [^\circ]$
25.336	3.5125	100	1	1	1	25.326	3.5139	-0.010
29.316	3.0441	6	2	0	0	29.326	3.0431	0.010
41.956	2.1516	50	2	2	0	41.952	2.1518	-0.004
49.641	1.8350	28	3	1	1	49.640	1.8351	-0.001
52.009	1.7569	1	2	2	2	52.008	1.7569	-0.001
60.831	1.5215	4	4	0	0	60.830	1.5216	-0.001
66.968	1.3962	8	3	3	1	66.965	1.3963	-0.003
68.924	1.3613	1	4	2	0	68.946	1.3609	0.022
76.642	1.2423	8	4	2	2	76.638	1.2423	-0.004
82.239	1.1713	4	5	1	1	82.242	1.1713	0.003
91.455	1.0758	3	4	4	0	91.444	1.0759	-0.011
96.966	1.0288	4	5	3	1	96.968	1.0288	0.002

Figura B.1: Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.0$ .



Bdigital.ula.ve

Figura B.2: Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.1$ .

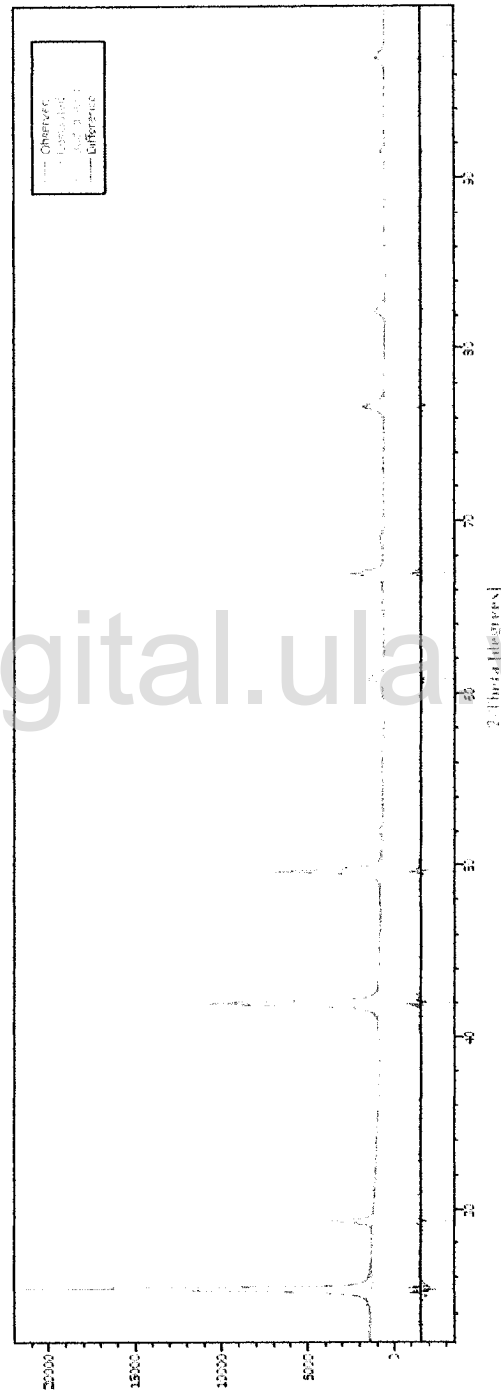
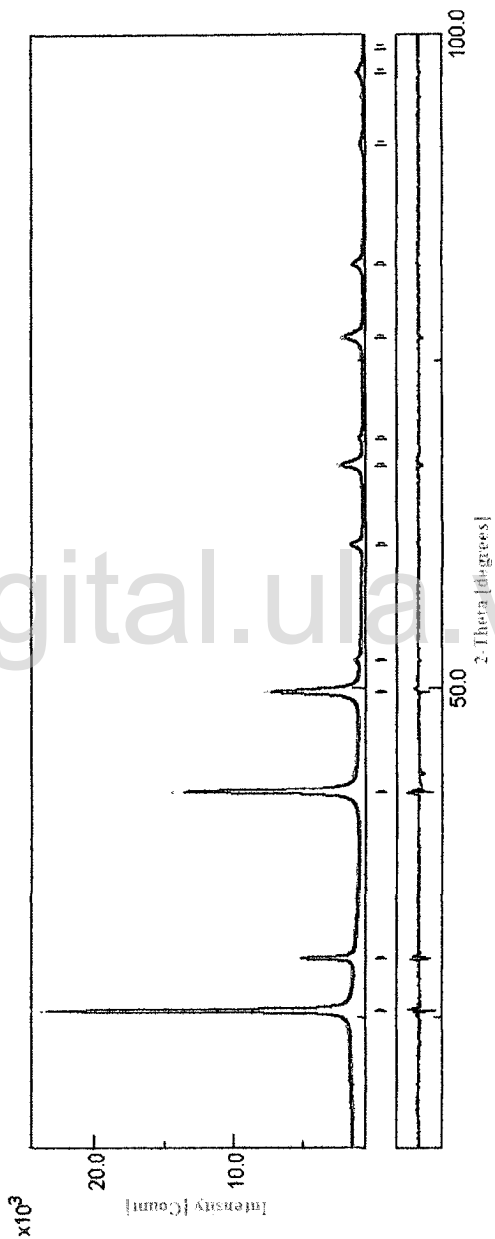


Figura B.3: Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.2$ .



Bdigital.ula.ve

Figura B.4: Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.3$ .

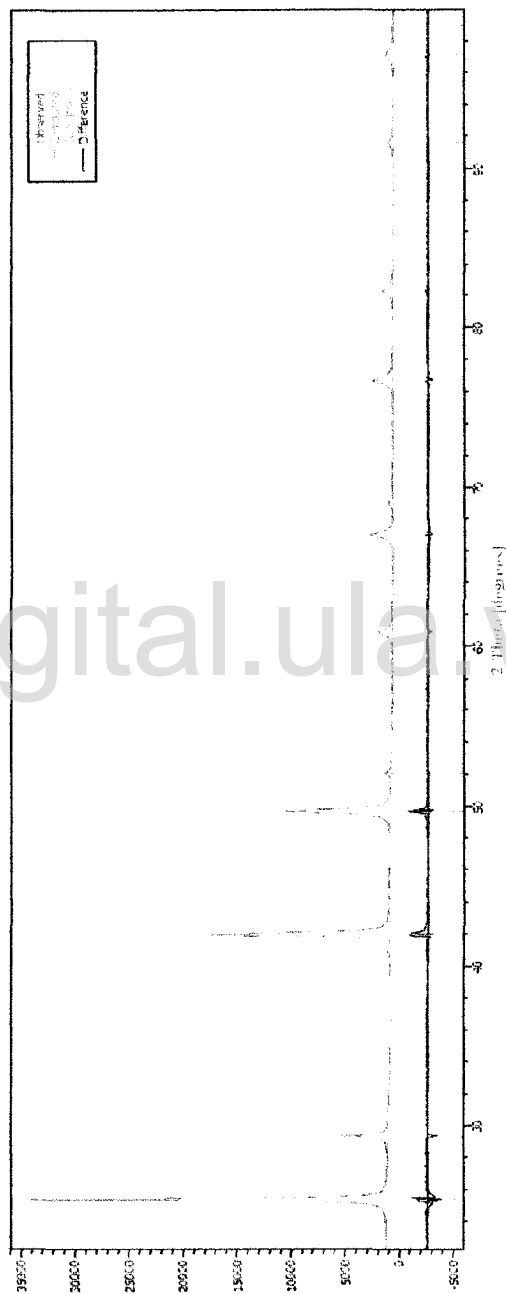
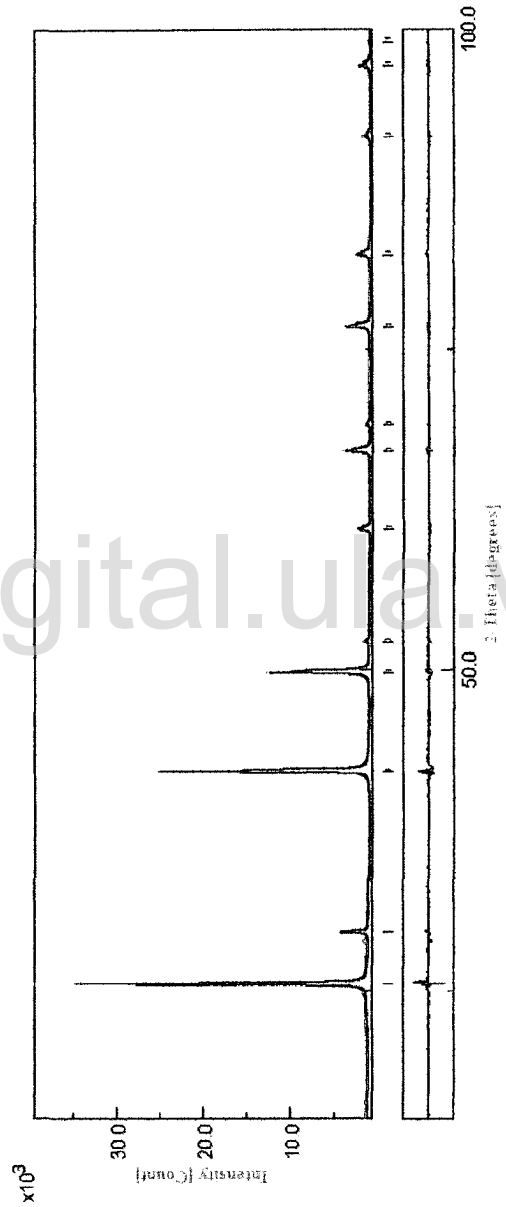
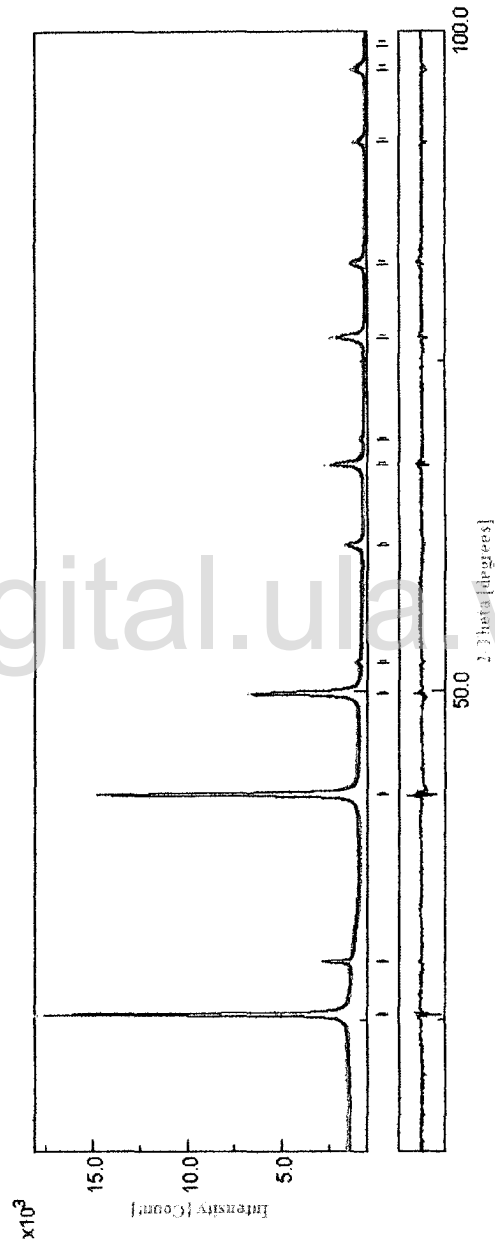


Figura B.5: Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.4$ .



Bdigital.ula.ve

Figura B.6: Detalles del refinamiento por el método de Rietveld para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ,  $x = 0.5$ .



Bdigital.ula.ve

Tabla B.6: Datos de difracción de rayos X en polvo e indexación para  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ ,  $x = 0.5$ .

$2\Theta_{obs.} [^\circ]$	$d_{obs.} [\text{Å}]$	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs.}$	h	k	l	$2\Theta_{cal.} [^\circ]$	$d_{cal.} [\text{Å}]$	$\Delta 2\Theta [^\circ]$
25.338	3.5122	100	1	1	1	25.336	3.5125	-0.002
29.333	3.0424	7	2	0	0	29.337	3.0419	0.004
41.972	2.1508	57	2	2	0	41.969	2.1510	-0.003
49.659	1.8344	30	3	1	1	49.660	1.8344	0.001
52.036	1.7561	2	2	2	2	52.029	1.7563	-0.007
60.859	1.5209	6	4	0	0	60.856	1.5210	-0.003
66.993	1.3958	9	3	3	1	66.994	1.3957	0.001
68.988	1.3602	1	4	2	0	68.976	1.3604	-0.012
76.674	1.2418	9	4	2	2	76.673	1.2419	-0.001
82.276	1.1709	5	5	1	1	82.280	1.1708	0.004
91.484	1.0755	4	4	4	0	91.489	1.0755	0.005
97.012	1.0284	5	5	3	1	97.017	1.0284	0.005

---

## Apéndice C

# Breve Descripción a la Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

El objetivo de este apéndice es presentar una muy breve descripción de la teoría del funcional de densidad, en adelante DFT, no una descripción auto-contenida de la misma. Si se quiere profundizar en el tema se sugiere estudiar el libro de (Sholl y Steckel, 2009) y luego el de (Martin, 2004), así como las referencias que aparecen en este apéndice y en los libros sugeridos.

### C.1. De la ecuación de Schrödinger a la Aproximación de Hartree-Fock

Para estudiar las propiedades de los electrones dentro de un cristal es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para muchas partículas, como se describe en la sección 4.1.

Otra perspectiva para estudiar los electrones dentro de los átomos que conforman un cristal es suponer que la interacción entre electrones puede ser tratada como un campo promedio que actúa sobre un cierto electrón. En esta perspectiva se puede suponer que el Hamiltoniano para todos los electrones,  $H$ , es la suma de los Hamiltonianos para cada electrón por separado,  $h_i$  (electrones sin interacción).

$$H = \sum_i h_i \quad (\text{C.1})$$

Al expresar el Hamiltoniano para el sistema entero,  $H$ , como la suma de Hamiltonianos para cada electrón,  $h_i$ , la función de onda del Hamiltoniano para el sistema,  $\Psi$ , será el

producto de las funciones de onda para un electrón,  $\psi$ . A la función de onda  $\Psi$  se le conoce como productos de Hartree.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \quad (C.2)$$

Como las funciones de onda para muchos electrones deben cumplir con el principio de antisimetría, que corresponde con el principio de exclusión de Pauli (Szabo y Ostlund, 1997, pág. 39-64) es necesario antisimetrizar las funciones  $\Psi$  con respecto al intercambio de coordenadas de cualquier par de electrones. La antisimetrización se puede describir de manera compacta utilizando el determinante de Slater, el cual, para un sistema de  $N$  electrones, se define de la siguiente manera:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = (N)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_i(\vec{r}_1) & \psi_j(\vec{r}_1) & \dots & \psi_k(\vec{r}_1) \\ \psi_i(\vec{r}_2) & \psi_j(\vec{r}_2) & \dots & \psi_k(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(\vec{r}_N) & \psi_j(\vec{r}_N) & \dots & \psi_k(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (C.3)$$

Entonces, el problema de muchos electrones se reduce en resolver la ecuación para un electrón en la cual la repulsión electrón-electrón es tratada de una forma promedio (Sholl y Steckel, 2009, pág. 19-23):

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i A|} + V_{iH} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (C.4a)$$

$$V_{iH}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (C.4b)$$

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (C.4c)$$

Donde  $V_{iH}$  es el potencial de Hartree,  $n(\vec{r})$ , la densidad electrónica<sup>1</sup> y  $Z_A$ , el número atómico del átomo  $A$ .

La ecuación (C.4a) es no lineal debido a que el potencial de Hartree, para el electrón  $i$  depende de los otros electrones. Por consiguiente, para resolver esta ecuación es necesario emplear un método iterativo conocido como método de campo autoconsistente (SCF por sus iniciales en inglés: *Self-Consistent-Field*).

<sup>1</sup>Note que el 2 se debe al espín.

## C.2. De las Funciones de Onda a las Densidades Electrónicas (DFT)

Pese que las funciones de onda de Hartree-Fock describen el intercambio de electrones en concordancia con el principio de exclusión de Pauli, los autovalores de energía obtenidos al utilizar infinitas funciones de un electrón ( $N \rightarrow \infty$ , este límite es conocido como límite de Hartree-Fock) no corresponde con la energía esperada para el estado base. Esta diferencia se debe a que la aproximación de Hartree-Fock no describe correctamente la forma como los electrones influyen otros electrones.

Otro enfoque para estudiar el sistema de muchas partículas consiste en estudiar la densidad de electrones que lo conforman, no la función de onda de cada electrón. Al estudiar la densidad de electrones el problema se reduce a una función que sólo depende de tres coordenadas, en cambio de las  $3N$  coordenadas necesarias para describir la función de onda de un sistema formado por  $N$  electrones. Adicionalmente, los teoremas de Kohn-Hohenberg garantizan que la densidad de electrones puede ser utilizada para describir correctamente el estado base de un sistema de muchos electrones.

**Primer teorema de Kohn-Hohenberg.** *La energía del estado base de la ecuación de Schrödinger es un único funcional<sup>2</sup> de la densidad de electrones.*

**Segundo teorema de Kohn-Hohenberg.** *La densidad de electrones que minimiza la energía del funcional total es la densidad electrónica real que corresponde con la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

El problema ahora se concentra en encontrar la densidad de electrones correcta. Kohn y Sham demostraron que esta densidad se puede calcular de forma iterativa solucionando la siguiente ecuación para un electrón, conocida como ecuación de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) + V_{iH}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (C.5)$$

Donde  $V(\vec{r})$  corresponde a la interacción entre el electrón  $i$  y los núcleos y  $V_{XC}(\vec{r})$  es la contribución de intercambio y correlación para la ecuación de un electrón definida como:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (C.6)$$

La contribución de intercambio y correlación tiene su justificación en el hecho que el potencial de Hartree introduce una contribución debida a la interacción de los electrones

<sup>2</sup>Note que mientras una función toma un determinado valor,  $x$ , y define un único valor,  $f(x)$ , un funcional toma una función,  $f(x)$ , y define un único valor para esa función,  $F[f(x)]$ .

consigo mismos, la cual no tiene sentido físico. La contribución de intercambio y correlación corrige esta inconsistencia.

La contribución de intercambio y correlación no es conocida en su forma general, pero si para el caso del gas de electrones,  $n(\vec{r}) = cte$ . Si se aproxima la contribución de intercambio y correlación con la del gas de electrones calculada localmente, entonces, esta aproximación se conoce como aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés: *Local Density Approximation*). Otra aproximación consiste en usar información adicional del gradiente local de la densidad de electrones, a esta aproximación se le conoce como aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés: *Generalized Gradient Approximation*).

Para poder solucionar la ecuación de Kohn-Sham se necesita conocer el potencial de Hartree, y para definir el potencial de Hartree se requiere la densidad de electrones. La densidad de electrones está definida en términos de las funciones de onda de un electrón, las cuales no se pueden conocer hasta tanto no se solucione la ecuación de Kohn-Sham. Por consiguiente, para poder resolver el problema se requiere una técnica iterativa, la cual se puede resumir en el siguiente algoritmo, (Sholl y Steckel, 2009, pág. 13-14):

- a Defina una densidad electrónica inicial, de prueba,  $n(\vec{r})$ .
- b Resuelva las ecuaciones de Kohn-Sham (una para cada electrón) utilizando la densidad electrónica de prueba y encuentre las funciones de onda para un electrón,  $\psi_i(\vec{r})$ .
- c Calcule la densidad electrónica definida por las funciones de onda de una partícula calculadas en el paso anterior,  $n_{KS}(\vec{r})$ .
- d Compare la densidad electrónica calculada,  $n_{KS}(\vec{r})$ , con la de prueba,  $n(\vec{r})$ . Si las dos densidades son iguales, ésta corresponderá con la densidad electrónica para el estado base. Si las densidades electrónicas son diferentes, entonces, se actualiza  $n(\vec{r})$  y se repiten los pasos b a d.

### C.3. Pseudopotenciales

En los cálculos de muchos electrones el potencial de los iones tiene singularidades alrededor de la posición que éstos ocupan. Estas singularidades dificultan los cálculos.

En 1959 Phillips y Kleinman plantearon el teorema de cancelación. Este teorema demuestra que la expansión de los coeficientes usados para garantizar que la parte de las ondas planas de las funciones de onda utilizadas en el método de las ondas planas

ortogonalizadas (OPW)<sup>3</sup> sea ortogonal a los estados de los núcleos, pueden ser agrupados para construir un potencial ortogonalizado. Este potencial es repulsivo porque debe mantener los electrones de valencia lejos de los iones. Si este potencial repulsivo es agregado al potencial atractivo de los iones, el potencial resultante es un potencial débil, o pseudopotencial. Pese que el pseudopotencial es un potencial débil, la energía calculada utilizando un pseudopotencial corresponde a la energía real del sistema, (Cohen y Chelikowsky, 1988, pág. 16-29).

#### C.4. Quasipartículas

Pese que la descripción del estado base de un sistema de muchos electrones es descrita de manera satisfactoria por la teoría DFT, los estados excitados no concuerdan de manera correcta. Por ejemplo, es bien conocido que DFT subestima el valor de la brecha de energía.

Una aproximación para determinar los estados excitados corresponde a la aproximación de interacción dinámica apantallada o aproximación GW (GWA). En esta aproximación se utiliza el concepto de cuasi-partícula y el método de las funciones de Green, (Aulbur et al., 1999).

En la aproximación GW una cuasi-partícula se define como el ensamble entre un electrón y la reducción de la carga negativa alrededor de éste debida a la repulsión Coulumbiana entre electrones. La descripción matemática de las cuasi-partículas se basa en la función de Green para una partícula,  $G$ . Para determinar la función  $G$  se necesita conocer la auto-energía de la cuasi-partícula,  $\Sigma$ , la cual corresponde a un operador no Hermítico, dependiente de la energía y no local.

En la aproximación de la interacción dinámica apantallada, o aproximación GW (GWA), la auto energía de la cuasi-partícula se expande en términos de la interacción apantallada  $W$  (de allí el nombre de aproximación GW):

$$\Sigma \sim GW \tag{C.7}$$

Para más detalles sobre la aproximación GW se sugiere consultar: (Aulbur et al., 1999) y (Martin, 2004).

---

<sup>3</sup>El método de las ondas planas ortogonalizadas (OPW por sus siglas en inglés: *Orthogonalized Plane Wave*) utiliza ondas planas ortogonalizadas a los estados atómicos de los iones.

## **C.5. Software**

Existen varios programas de computación que implementan los métodos de Hartree-Fock, la teoría DFT y la GWA. Para estudios de cristales y sistemas de baja dimensionalidad periódicos se suelen utilizar bases conformadas por funciones de ondas planas. Entre los programas de computación que implementan estas bases se encuentran: ABINIT ([www.abinit.org](http://www.abinit.org)), VASP (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>) y Spex-Fleur (<http://www.flapw.de/pm/index.php>).

Bdigital.ula.ve

C.C.Reconocimiento

---

## Apéndice D

# Productividad Académica y Reconocimientos

Bdigital.ula.ve

# Photoluminescence, Photoreflectance and Optical Absorption of $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$

David A. Miranda\*, S. A. López-Rivera<sup>†</sup> and J.J. Prías-Barragan and M. de los Ríos\*\*

\*CIMBIOS, Esc. Física, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>†</sup>LFA, Dpto Física, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

\*\*Laboratorio de Optoelectrónica y Programa de Tecnología en Electrónica, Universidad del Quindío, Armenia, Colombia

**Abstract.** Radiative recombination spectra of  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$  in the temperature range 11-110 K at different excitation power were investigated. A blue shift in the photoluminescence spectra that exposes the peculiarities of the electronic band structure of these alloys was observed. This phenomena could be associated to an atypical radiative recombination process in which high energetic photons have a higher probability of emission than low energetic ones. Furthermore, photoreflectance and optical absorption measured at 300K showed a higher value for band gap than suggested by photoluminescence at low temperature. A slight difference was observed between the values of the band gap obtained from optical absorption and photoreflectance.

**Keywords:**  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , photoluminescence, photoreflectance, optical absorption

**PACS:** 71.28.+d, 78.55.Et and 78.40.Fy

## INTRODUCTION

A great interest in developing new infrared detectors able to offer a breakthrough in several areas including greater performance with better identification ranges, less operating constraints and a lower price than available on the market, what would be the third generation of infrared detectors, has motivated the study of new materials with appropriate optical and electrical properties. Recently, it has been suggested that mercury-cadmium-selenium alloys are promising materials for the development of infrared detectors [1]. In this study we report the photoluminescence (PL), optical absorption (FT-IR) and photoreflectance (PR) spectra of  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ . There is interest in using these materials in the early detection of breast cancer. For these ends, narrow gap semiconductors can improve infrared detection to obtain better experimental data to detect angiogenesis, i.e. detect growth of new vessels that could be associated with the formation of neoplastic tissue that appear before tissue becomes malignant (cancer) [2, 3, 4, 5].

Early studies have shown atypical properties for  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . Its crystalline structure changes with molar fraction: for  $x < 0.77$  it is zinc blend, and for  $x > 0.81$  it is wurtzite [6]. The band structure changes from semimetal ( $x = 0$ ) to semiconductor and exhibits a band inversion that could be associated with important and atypical physical properties [7, 8, 9]. Optical behavior was studied for the first time by Summers and Broerman [10] founding non linear equations for the energy gap and the refractive index as a function of temperature and  $x$ .

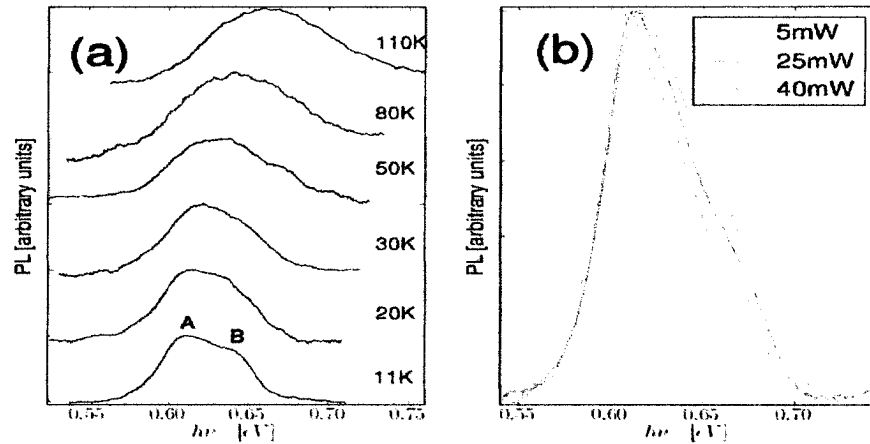
Photoluminescence (PL) experiments performed in  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  for  $x = 0.291$ , [11], showed an atypical radiative recombination process in the sense that PL bands have a blue shift as temperature increases, explained as follows: the PL spectrum can be divided into three main energy regions with different characteristics: firstly, near band gap emission, associated with interband transitions, free and bound exciton recombination and bound electron-free hole transition; secondly, shallow impurity emission and finally, deep level luminescence, in which recombination of deep impurities and defects is observed [12]. The radiative recombination process in PL begins with the excitation of electron-hole (e-h) pairs by an external monochromatic light source (usually a laser) with photon energy greater than the band gap. Next the excited e-h pairs relax towards *quasi-thermal equilibrium distributions, and finally the thermalized e-h pairs recombine radiatively to produce the emission* [13]. The main channels for the recombination process are: band to band transitions, free-to-bound transitions, donor-acceptor pair transitions, free exciton emission and bound-exciton emission [13, 14]. In a typical radiative process the energy of excited e-h pairs decreases as temperature increases because of the decreasing band gap and the activation of different recombination processes. This results in the emission of lower energetic photons than at low temperatures. At high temperatures the probability of emission of low energetic photons increases. However, for  $x < 0.6$  in  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  the band gap increases with temperature [10] showing an atypical behavior in contrast with other semiconductors.

Experimental data of photoconductivity, [15], suggested a selective infrared response. Ellipsometry, reflectance and electro-reflectance spectra, for some cadmium molar fractions, [16, 17, 18], show important optical properties which could be appropriate in developing resistive detectors.

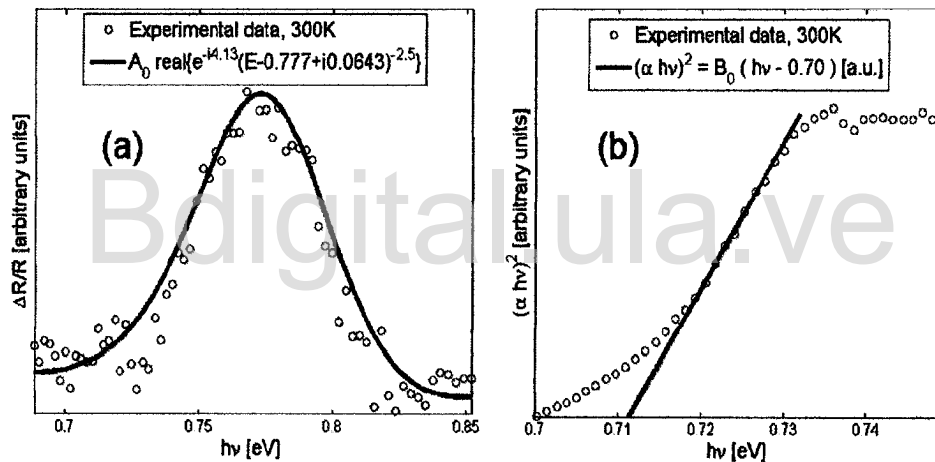
## RESULTS AND DISCUSSION

$Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$  crystalline alloy was grown by the Bridgman method. The spatial group  $F43m$  (No. 216) was confirmed by X-ray power diffraction study. PL spectra, measured from 11K to 110K using an argon ion laser at 488 nm wavelength and 5mW of power, showed broad peaks, A and B, whose positions increase in energy with temperature [see figure 1(a)]. Relative separation of PL peaks at 11K is around  $31meV$  and the maximum of B peak at 11 K ( $642meV$ ) is approximately  $14meV$  below the band gap given by the Summers-Broerman equation ( $656meV$ ) [10]. Therefore, the PL peaks are associated with the near band gap transitions in accordance with the Summers-Broerman equation, [10]. The peak named A in figure 1(a) could be associated with optical transitions for crystalline defects and the B peak to excitonic transitions.

Figure 1(a) show a blue shift in photoluminescence spectra that could be related with an atypical radiative process because the energy of emitted photons increases with temperature. Furthermore, the atypical broad PL peak could be attributed to the pseudo-random substitutional alloy structure and to the atypical band structure of mercury-cadmium-selenium alloys [7]. The increasing energy of PL peaks with increased laser power [see figure 1(b)] is similar to the increase with temperature which suggests this effect may be correlated to local heating of the sample. PR was measured by implementing the methodology described by J. J. Prías et. al., [19], and optical absorption, with the



**FIGURE 1.** Photoluminescence spectra at different (a) temperatures and (b) laser powers. Laser power for all measures in (a) was 5 mW and temperature for all measures in (b) was 11 K.



**FIGURE 2.** Band gaps estimation by (a) photoreflectance spectra and (b) optical absorption. Band gap obtained by (a) photoreflectance was 0.777 eV (with broadening parameter  $\Gamma = 64.3\text{meV}$ ) and (b) 0.70 eV by optical absorption. Note that  $A_0$  and  $B_0$  are proportionality constants.

FT-IR experiment, both at 300K [see figures 2(a) and 2(b) respectively]. The band gap calculated with optical absorption was in agreement with the Summers-Broerman equation [10]; however, the band gap calculated with PR spectra using the method described in [19] showed a slightly greater value ( $\sim 10\%$ ) than the one calculated with optical absorption. This difference could be attributed to experimental uncertainty in the determination of the band gap with optical absorption spectra.

## CONCLUSIONS

Photoluminescence spectra of  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$  consists of two energetic bands whose maximum peak positions increase with temperature and excitation power. Experimental data shown a blue shift in PL spectra in accordance with the peculiar band structure of this alloys that showed an increase in band gap with temperature. The band gap obtained at 300K by optical absorption and PR was higher than B band in PL spectra. Note that B band was associated with band to band excitonic transitions.

Broadening parameter determinate by PR,  $\Gamma = 64.3meV$ , is in agreement with numerical values for ternary and quaternary compounds with optical response in the near-infrared.

## ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the financial support of the Universidad Industrial de Santander, COLCIENCIAS and CDCHT-ULA. The authors would like to thank “Grupo de Optoelectronica de la Universidad del Quindío” for the donated time for taking measurements.

## REFERENCES

1. G. Brill and Y. Chen, *STAR, NASA* **49**, 96 (2011).
2. S. J. Erickson and A. Godavarty, *Med. Eng. Phys.* **31**, 495–509 (2009).
3. J. Backhaus, R. Mueller, N. Formanski, N. Szlama, H.-G. Meerpohl, M. Eidt and P. Buggert, *Vib. Spect.* **52**, 173–177 (2010).
4. P. Kapoor, and S. Prasad, “Image processing for early diagnosis of breast cancer using infrared images,” in *Computer and Automation Engineering (ICCAE), 2010 The 2nd International Conference on*, 2010, vol. 3, pp. 564–566.
5. S.-S. Kim, C. Young, B. Vidakovic, S. G. Grabram-Mendola, C. W. Bayer and B. Mizaikoff, *IEEE Sens. J.* **10**, 145–158 (2010).
6. C. Whitsett, J. Broerman and C. Summers, “Chapter 2. Crystal Growth and Properties of Hg<sub>1-x</sub>Cdx Se Alloys.” in *Defects, (HgCd)Se, (HgCd)Te*, edited by R. Willardson, and A. C. Beer, Elsevier, 1981, vol. 16 of *Semiconductors and Semimetals*, pp. 53–118.
7. R. J. Iwanowski, T. Dietl and W. Szymanska, *J. Phys. Solids.* **39**, 1059–1070 (1978).
8. D. A. Nelson, J. G. Broerman, C. J. Summers and C. R. Whitsett, *Phys. Rev. B* **18**, 1658–1672 (1978).
9. N. Orlowski, J. Augustin, Z. Golacki, C. Janowitz and R. Manzke, *Phys. Rev. B* **61**, R5058–R5061 (2000).
10. C. J. Summers and J. G. Broerman, *Phys. Rev. B* **21**, 559–573 (1980).
11. E. I. Gheorghita, G. S. Gudima and F. M. Munteanu, *IEEE* **2**, 583–586 (1996).
12. L. Pavesi and M. Guzzi, *J. App. Phys.* **75**, 4779–4842 (1994).
13. P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer, 2005, pp. 345–375.
14. J. L. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, 1971, pp. 107–159.
15. A. I. Ziborov, V. M. Bezborodova and P. Kireev, *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)* **6**, 1740–1742 (1973).
16. K. Kumazaki, *J. Crystal Growth* **101**, 687–690 (1990).
17. I. N. Borrisov, P. S. Kireev, V. V. Mikhailin and V. M. Bezborodova, *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)* **5**, 734–736 (1971).
18. S. Liang and D. Hu, *Electron. Letts.* **24**, 198–199 (1988).
19. J. Prías-Barragán, L. Tirado-Mejía, H. Ariza-Calderón, L. Baños, J. Perez-Bueno and M. Rodríguez, *Journal of Crystal Growth* **286**, 279–283 (2006).

## Phonons and Crystalline Structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ Alloys ( $0 < x \leq 0.5$ )

David A. Miranda<sup>1</sup>, S. A. López-Rivera<sup>2</sup>, Ch. Power<sup>3</sup>, J. A. Henao<sup>4</sup> and M. A. Macías<sup>4</sup>

<sup>1</sup> CIMBIOS, Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Cr. 27 Cll. 9, Bucaramanga, Colombia. Email: [dalemira@uis.edu.co](mailto:dalemira@uis.edu.co)

<sup>2</sup> Laboratorio de Física Aplicada, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, La Hechicera, Mérida-5101, Venezuela

<sup>3</sup> Centro de Estudio de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, La Hechicera, Mérida-5101, Venezuela

<sup>4</sup> Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Cr. 27 Cll. 9, Bucaramanga, Colombia.

### ABSTRACT

Phonons and crystalline structures of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  alloys ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) were studied by Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction patterns at 298K. The crystalline alloys were prepared by a special combination of synthesis and the Bridgman method. Experimental data showed a face-centered cubic structure,  $F\bar{4}3m$  (No. 216), for all samples, exhibiting a linear dependence for Cd molar fraction,  $x$ , for cell parameters,  $a$ , and the mass densities,  $\rho$ . Phonon frequencies were analyzed using the Romčević-Romčević model for phonons in multicomponent alloys, obtaining a fair agreement with experimental data. Furthermore, an algorithm to implement the Romčević-Romčević model is proposed.

**Keywords:** X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Hg, Cd, Se

### INTRODUCTION

Recently, the development of a third generation of infrared detector has motivated an interest in mercury cadmium selenium alloys,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , [1]. Traditional materials used in infrared detector technology are based in the binary, ternary and quaternary compounds of families II-VI, IV and III-V semiconductors, e.g. GaAs, Si and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , [2]. In this research we study the crystalline structure and phonon vibrations of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) crystalline alloys using X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. Early studies suggest a zinc-blend crystal structure for  $x < 0.77$  and the wurtzite structure for  $x > 0.81$ , [3, 4]. Vibrational properties of orientate samples at low cadmium molar fractions ( $x \leq 0.3$ ) [5,6] show a plasmon-phonon couple for longitudinal optical (LO) modes. Far infrared studies performed by Nelson *et. al.* [7] and Summers *et. al.* [8] ( $0.15 \leq x \leq 0.68$ ) suggest a combined contribution of binary sublattices (HgSe and CdSe) to these transverse optical (TO) vibrational modes which they described in quadratic equations.

Important implications for atypical properties of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  alloys are evidenced in these band structures. Mercury-Cadmium-Selenium alloys can be either a semimetal or a semiconductor depending upon the molar fraction of Cd,  $x$ . For  $x = 0$  the alloy is a semimetal with an inverted band structure, [9, 10, 11], and for  $x > 0.11$  ( $T > 4.2\text{K}$ ) it is a semiconductor, [10]. The molar fraction  $x$  at which the transition between a semimetal and semiconductor occurs decreases as temperature increases [10].

## EXPERIMENTAL DETAILS

Bulk  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  crystal alloys were grown as follows. Firstly, high purity elements, Hg, Cd and Se, were distilled and repurified in the laboratory. Secondly, the binary compounds HgSe and CdSe were synthesized by direct fusion in quartz tubes sealed under vacuum ( $\approx 10^{-6}$  Torr). Thirdly, appropriate molar fractions of CdSe and HgSe were mixed in sealed quartz tubes once more. Finally, the Bridgman method was used to prepare several  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  crystal alloys with different molar fractions of Cd, ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ). The X-ray powder diffraction (XRD) pattern was recorded with a Panalytical X'Pert diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry equipped with an X-ray tube (Cu –  $K\alpha$  radiation:  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ , 40kV and 30mA) using a nickel filter and a X'Celerator detector. The scan range,  $2\theta$ , was of  $10 - 100^\circ$ , with a step size of  $0.01^\circ (2\theta)$  and counting time of 27s/step. Powder data were collected at room temperature (298K). The XRD reflections were indexed with the computer program DICVOL06 [12] using an absolute error of  $0.03^\circ(2\theta)$  in the calculations. Afterwards, the XRD patterns were refined by the whole pattern fitting program MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) based on Rietveld method, [13, 14] and adopting an iterative least-square procedure through minimization of the residual parameters  $R_w$ ,  $R_B$  and  $R_{\text{exp}}$  [15]. Raman spectra were measured at 298K. Before Raman spectra acquisition, the samples were cut in random directions (non-orientate samples) and mechanically polished. A Dilor XY800 confocal high resolution spectrometer was used for spectra collection and a  $514\text{\AA}$  wavelength argon laser operating at 60mW of power was used as an excitation source. The Raman spectra were collected in the accumulation mode with a high definition charge coupled device (CCD) detector operating at 77K. The experimental montage was carefully optimized to obtain best spectra and this allowed us to reduce the exposure time from 120min to 2min for each sample.

## RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  alloys were processed as described before, (see Figure 1a). In each case, all reflections were indexed successfully on a cubic unit cell with space group  $F\bar{4}3m$  (No. 216), estimated by the program CHEKCELL [16] which was compatible with the systematic absences. The cell parameters calculated by Rietveld analysis are presented in Table I. A linear dependence of Cadmium molar fraction,  $x$ , for cell parameter,  $a = -0.0097x + 6.0885$  [ $\text{\AA}$ ], (see figure 1b) and density,  $\rho(x) = -2.56x + 8.23$  [ $\text{g/cm}^3$ ], were obtained. Using structural analysis it was found that Hg and Cd atoms occupied the Wyckoff positions  $4a$  (0, 0, 0) and Se atoms,  $4b$  (1/4, 1/4, 1/4) with oxidation number of +2 to Hg, +2 to Cd and -2 to Se. The XRD analysis suggests a substitutional alloy with occupation factors according to the molar fraction used in the preparation of alloys, as shown in Table I.

Raman spectra of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.5$ ) were measured at 298K as described in experimental section. Central frequencies of Raman peaks were determined by the fitting of two Gaussian contributions: a Rayleigh ( $\nu = 0[\text{cm}^{-1}]$ ) and the Raman peak, see Figure 2a.

In this paper the phonon mode behavior will be described following the Romčević-Romčević model for ternary compounds  $A_{1-x}B_xC$  [17] where  $A = \text{Hg}$ ,  $B = \text{Cd}$  and  $C = \text{Se}$ . The model is based on three basic assumptions: (a) the crystal lattice of a mixed system consists of two sublattices, in one of them there are Se atoms and in the other Hg or Cd atoms are randomly distributed, (b) the atoms of the same kind vibrate in the same phase and with the same amplitude and (c) each atom is influenced by forces produced from the statistical average of the surrounding atoms.

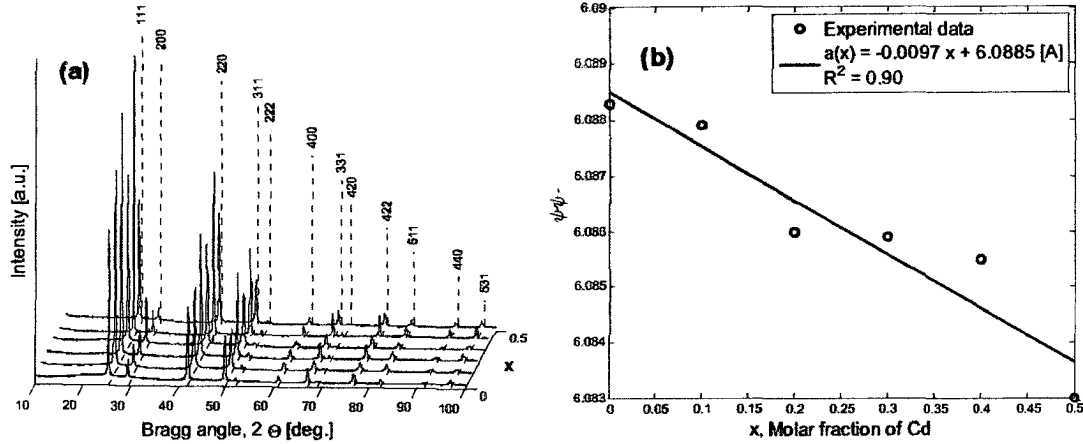


Figure 1. a) X-Ray Powder Diffraction Pattern for  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  alloy system ( $x \leq 0.5$ ) and b) variation of cell parameters,  $a$  [ $\text{\AA}$ ], with composition,  $x$ , obtained from XRD pattern analysis

Table I. Rietveld refinement details for  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . Occupancy factors,  $F_{oc}$ , atomic displacement parameters,  $B_{iso}$  [ $\text{\AA}^2$ ], and distance lengths,  $*\text{M}-\text{Se}$  [ $\text{\AA}$ ]. Notes:  $*\text{M} = (1-x)\text{Hg} + x\text{Cd}$  and the bond angles between  $\text{Se}-(*\text{M})-\text{Se}$ , obtained for all  $x$ , were  $109.47(2)^\circ$

	$x = 0$		$x = 1$		$x = 2$		$x = 3$		$x = 4$		$x = 5$	
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	6.0883(2)		6.0879(2)		6.0860(3)		6.0859(2)		6.0855(2)		6.0830(3)	
$v$ [ $\text{\AA}^3$ ]	225.68(3)		225.63(3)		225.42(4)		225.41(3)		225.37(3)		225.09(4)	
$D_{calc}$ [ $\frac{g}{\text{cm}^3}$ ]	8.23		7.97		7.71		7.46		7.20		6.95	
$R_w$	4.79		3.74		4.88		5.87		3.74		5.22	
$R_B$	4.74		2.51		4.80		4.70		2.51		4.62	
$R_{exp}$	3.25		3.07		2.98		2.99		3.07		3.12	
$\chi^2$	1.47		1.22		1.63		1.96		1.22		1.68	
$F_{oc}$	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd
	1.0	0.0	0.91(1)	0.09(1)	0.78(2)	0.22(2)	0.73(3)	0.27(3)	0.62(2)	0.38(2)	0.49(1)	0.51(1)
$B_{iso}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	1.54(8)	0.78(7)	1.53(8)	0.78(8)	1.54(7)	0.79(6)	1.53(8)	0.80(7)	1.55(7)	0.79(8)	1.53(8)	0.77(7)
$*\text{M}-\text{Se}$ [ $\text{\AA}$ ]	2.6363(5)		2.6361(6)		2.6353(6)		2.6352(6)		2.6351(6)		2.6340(6)	

Taking into account the influence of the electric field upon the motion of atoms in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , the following equations are obtained:

$$m_{\text{Hg}}\ddot{u}_{\text{Hg}} = -F_{\text{HgSe}}(u_{\text{Hg}} - u_{\text{Se}}) - xF_{\text{HgCd}}(u_{\text{Hg}} - u_{\text{Cd}}) + e_{\text{HgSe}}E_{loc} \quad (1)$$

$$m_{\text{Cd}}\ddot{u}_{\text{Cd}} = -F_{\text{CdSe}}(u_{\text{Cd}} - u_{\text{Se}}) - (1-x)F_{\text{HgCd}}(u_{\text{Cd}} - u_{\text{Hg}}) + e_{\text{CdSe}}E_{loc} \quad (2)$$

$$m_{\text{Se}}\ddot{u}_{\text{Se}} = -x F_{\text{CdSe}}(u_{\text{Se}} - u_{\text{Cd}}) - (1-x)F_{\text{HgSe}}(u_{\text{Se}} - u_{\text{Hg}}) - [(1-x)e_{\text{HgSe}} + xe_{\text{CdSe}}]E_{loc} \quad (3)$$

$$E_{loc} = \frac{1}{\eta} [(1-x)(e_{\text{HgSe}})(u_{\text{Hg}} - u_{\text{Se}}) + xe_{\text{CdSe}}(u_{\text{Cd}} - u_{\text{Se}})] \quad (4)$$

$$\eta = v\xi - [(1-x)(\alpha_{\text{Hg}} + \alpha_{\text{Se}}) + x(\alpha_{\text{Cd}} + \alpha_{\text{Se}})] \quad (5)$$

$$\xi = \begin{cases} +\frac{3}{4}\pi, & \text{for TO modes} \\ -\frac{3}{8}\pi, & \text{for LO modes} \end{cases} \quad (6)$$

Where  $m_Y$  is the mass of atom  $Y$  ( $Y = \text{Hg}, \text{Cd}$  and  $\text{Se}$ );  $u_Y$ , are the displacements;  $F_{\text{HgSe}}$  and  $F_{\text{CdSe}}$  are the force constants between the nearest neighbors,  $F_{\text{HgCd}}$  between the second neighbors,  $e_{\text{HgSe}}$  and  $e_{\text{CdSe}}$  are the effective charges of the corresponding binary compounds.  $E_{\text{loc}}$  is the local electric field;  $\alpha_Y$ , the electronic polarizabilities of atom  $Y$  and  $v = \frac{1}{4}a^3$  the volume of primitive unit cell. The below parameters could be used to calculate the vibrational modes.

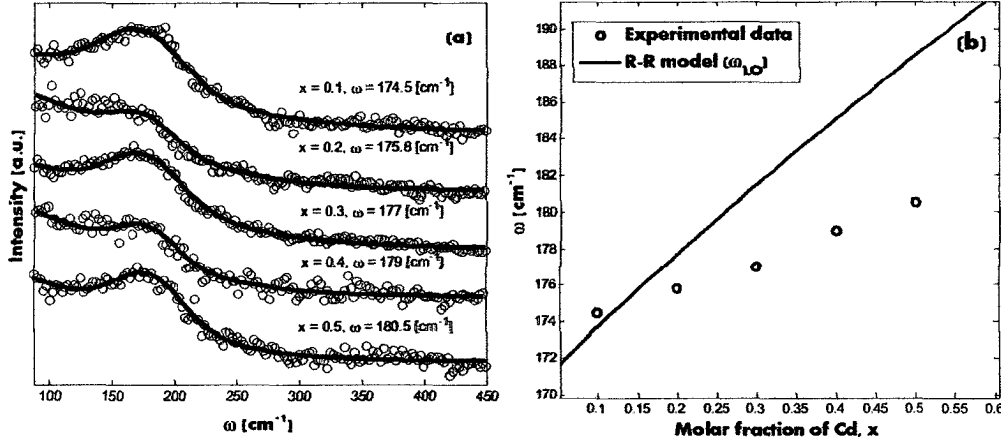


Figure 2. a) Raman peaks; b) Raman frequency as Cd molar fraction function.

The large number of parameters in the Romčević-Romčević model makes difficult its implementation. We propose an algorithm to implement the model based upon the original suggestions of its creators [17]. Assuming the masses are known for all atoms, the proposed algorithm is as follows:

- Measure, estimate or find in the literature TO and LO vibrational frequencies,  $\omega_{\text{TO}_{A_iB_j}}^2$  and  $\omega_{\text{LO}_{A_iB_j}}^2$ ; the electrical permittivity at low frequency,  $\epsilon_{0_{A_iB_j}}$ , and the vibrational frequencies associated to atom  $A_k$  impurities in the binary compound  $A_iB_j$ ,  $\omega_l(A_k, A_iB_j)$ .
- For each  $A_iB_j$  binary compound associated with the multicomponent alloy calculate:

$$\epsilon_{\infty_{A_iB_j}} = \frac{\omega_{\text{TO}_{A_iB_j}}^2}{\omega_{\text{LO}_{A_iB_j}}^2} \epsilon_{0_{A_iB_j}}$$

- Calculate:  $F_{A_iB_j} = \mu_{A_iB_j} \frac{\epsilon_{0_{A_iB_j}} + 2}{\epsilon_{\infty_{A_iB_j}} + 2} \omega_{\text{TO}_{A_iB_j}}^2$  and  $F_{A_kA_i} = [m_{A_k} \omega_l(A_k, A_iB_j)] - F_{A_kB_j}$

- Measure the cell parameter,  $a$ , or estimate it for given molar fractions  $x_i$  and  $y_j$  as:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_{A_iB_j} x_i y_j$$

- Calculate:  $e_{A_iB_j} = \frac{3}{2} \frac{w_{\text{TO}_{A_iB_j}}}{\epsilon_{\infty_{A_iB_j}} + 2} \sqrt{\frac{(\mu_{A_iB_j} v_{A_iB_j}) (\epsilon_{0_{A_iB_j}} - \epsilon_{\infty_{A_iB_j}})}{\pi}}$ , where  $v_{A_iB_j} = \frac{1}{4} a^3$

- Calculate:  $e_Y = e_Y / \sqrt{\eta}$ , where  $Y = \{A_i, B_j\}$

$$e_{A_i} = \sum_{j=1}^m y_j e_{A_i B_j}, \quad e_{B_i} = \sum_{i=1}^n x_i e_{A_i B_j}$$

$$\eta = v\xi - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{3x_i y_j v_{A_i B_j}}{4\pi} \frac{\epsilon_{\infty A_i B_j} - 1}{\epsilon_{\infty A_i B_j} + 2}$$

- (g) For the given molar fractions  $x_i$  and  $y_j$  calculate the terms for the matrixes  $M_{11}$  of  $n \times n$  ( $p, q = 1, 2, \dots, n$ ),  $M_{12}$  of  $n \times m$  ( $p = 1, 2, \dots, n$  and  $q = 1, 2, \dots, m$ ),  $M_{21}$  of  $m \times n$  ( $p = 1, 2, \dots, m$  and  $q = 1, 2, \dots, n$ ) and  $M_{22}$  of  $m \times m$  ( $p, q = 1, 2, \dots, m$ ):

$$\{M_{11}\}_{pp} = m_{A_p} \omega^2 + x_p e_{A_p}^2 - \sum_{k \neq p}^n x_k F_{A_p A_k} - \sum_{k=1}^m y_k F_{A_p B_k}$$

$$\{M_{11}\}_{pq} = x_q (F_{A_p A_q} + e_{A_p}' e_{A_q}'), \quad \{M_{12}\}_{pq} = y_q (F_{A_q B_q} - e_{A_p}' e_{B_q}')$$

$$\{M_{21}\}_{pq} = x_q (F_{A_q B_p} - e_{A_q}' e_{B_p}'), \quad \{M_{22}\}_{pq} = y_q (F_{B_p B_q} + e_{B_p}' e_{B_q}')$$

$$\{M_{22}\}_{pp} = m_{B_p} \omega^2 + y_p e_{B_p}^2 - \sum_{k \neq p}^n y_k F_{B_p B_k} - \sum_{k=1}^n x_k F_{A_k B_p}$$

- (h) Calculate the vibrational modes solving the secular equation  $\det(M) = 0$  for  $M$  matrix of  $(n + m) \times (n + m)$  formed by matrices  $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{21}$  and  $M_{22}$  as follows:

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}$$

- (i) Repeat steps (d) to (h) for each molar fractions  $x_i$  and  $y_j$ .

The algorithm previously proposed was implemented with parameters shown in Table II and cell parameters given by  $a = -0.0097x + 6.0885[\text{\AA}]$ . In Figure 2b the experimental results and implemented model have been compared. The difference in the slope for the model with respect to experimental data could be associated with the assumption (b) of the model. That could be suggested because the slope of model is similar to the reported by Summer et. al. [8] for the HgSe sublattice. Then, our experimental data could be associated with vibrational modes of crystal as an all, which has not been previously reported.

**Table II.** Parameters used in the implementation of Romčević-Romčević model, [17].

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
$m_{Hg}$	200.590 [u]	$m_{Cd}$	110.411 [u]	$m_{Se}$	78.960 [u]
$\omega_{LO_{HgSe}}$	213 [ $cm^{-1}$ ]	$\omega_{TO_{HgSe}}$	130 [ $cm^{-1}$ ]	$\omega_I(Cd, HgSe)$	250 [ $cm^{-1}$ ]
$\omega_{LO_{CdSe}}$	173 [ $cm^{-1}$ ]	$\omega_{TO_{CdSe}}$	166 [ $cm^{-1}$ ]	$\omega_I(Hg, CdSe)$	260 [ $cm^{-1}$ ]
$\epsilon_{0_{HgSe}}$	25.60	$\epsilon_{0_{CdSe}}$	9.29		

## CONCLUSIONS

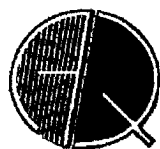
High quality  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  crystals were obtained through the combination of synthesis by direct fusion and Bridgman method. The  $F43m$  (No. 216) spatial group were confirmed for all  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  crystalline alloys studied ( $x \leq 0.5$ ). Raman experimental peak frequencies were interpreted by the Romčević-Romčević model using an algorithm proposed in this paper obtaining a decent agreement with experimental data. However, no experimental confirmation of plasmon-phonon coupling for  $LO$  modes at high mercury molar fractions were observed in experimental data, and neither were the  $TO$  modes suggested by Nelson *et. Al* [7]. The results discussed previously suggest different contributions to infrared than the Raman processes.

## ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the financial support of the Universidad Industrial de Santander, COLCIENCIAS and CDCHT-ULA. The authors thank: “Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC, Colombia” and “Centro de Estudio de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, La Hechicera, Mérida, Venezuela” for the measuring time. A special acknowledgment goes to professor J. Roa-Rojas for his support and collaboration and to professor Maja Romčević for the suggestions in implementing the Romčević-Romčević model for  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ .

## REFERENCES

1. G. Brill, Y. Chen, *STAR-NASA* 49, 96 (2011).
2. J. Chu, A. Sher, *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*, (Springer, New York, 2008) pp. 1-17.
3. A. Kalb, V. Leute, *Phys. Status Solidi (a)* 5, K199 (1971).
4. C. R. Whitsett, J. G. Broerman, C. J. Summers, “Chapter 2: Crystal Growth and Properties of  $\text{Hg}(1-x)\text{Cd}(x)\text{Se}$  Alloys”, in *Defects, (HgCd)Se, (HgCd)Te*, edited by R. Willardson and A.C. Beer, Elsevier, 1991, vol. 16 of *Semiconductors and Semimetals*, pp. 53-118.
5. K. Kumazaki, *Phys. Stat. Sol. (b)* 151, 353 (1989).
6. K. Kumazaki, N. Nishigachi, M. Cardona, *Sol. State Comm.* 58, 425 (1986).
7. D. A. Nelson, J. G. Broerman, C. J. Summers, C. R. Whitsett, *Phys. Rev. B* 18, 1658 (1978).
8. C. J. Summers, J. G. Broerman, D. A. Nelson, C. R. Whitsett, *Physics of Semiconductors* (The Institute of Physics, Bristol and London, Conference Series Number 43, 1978) p. 265.
9. P. Slodowy, W. Giriat, *Phys. Status Solidi (b)* 48, 463 (1971).
10. R. J. Iwanowski, T. Dietl, W. Szymanska, *J. Phys. Solids.* 39, 1059 (1978).
11. M. Rohlfing, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 57, R9392 (1998).
12. D. Loer, A. Boultif, *Z.Kristallogr.* 26, 191 (2007).
13. Lutterotti L. *Material Analysis using Diffraction - MAUD: Computer code JAVA*. Trento: University of Trento. 1997-2009. Available from: <http://www.ing.unitn.it/~maud>.
14. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65 (1969).
15. R. A. Young, *The Rietveld Method*, (Oxford University Press, USA, 1993).
16. J. Laugier, B. Bochu, CHEKCELL. LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray. Experiments, ENSP/Laboratoire des Matriaux et du Gnie Physique, BP 46. 38042, 2002.
17. M. Romčević, N. Romčević, *J. Alloys Comp.* 416, 64 (2006).
18. W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, (Springer, Germany, 2005), pp. 575-694.



## Efecto de la distribución superficial de potencial eléctrico en GaAs, debida a un potencial eléctrico externo, sobre imágenes de electrones secundarios en microscopía electrónica de barrido

David A. Miranda<sup>1\*</sup>, S. A. López-Rivera<sup>2</sup>, A. E. Mora<sup>2</sup>

1) CIMBIOS, Universidad Industrial de Santander, Cra. 27 Ch 9, Bucaramanga, Colombia

2) Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Núcleo la Hechicera, Mérida, Venezuela

(\*) [dalemira@uis.edu.co](mailto:dalemira@uis.edu.co)

Recibido: 28/01/2011

Revisado: 21/03/2011

Aceptado: 25/03/2011

### Resumen:

Se estudió el efecto sobre las imágenes de electrones secundarios, retrodispersados y EDS debidos a la aplicación de un potencial eléctrico externo sobre una muestra semiconductor de GaAs. La distribución de potencial sobre la muestra fue modelada por elementos finitos, encontrándose similitudes significativas entre el modelo y las imágenes de electrones secundarios tomadas en la muestra semiconductor. Los resultados obtenidos evidencian que la distribución de potencial eléctrico sobre la superficie del GaAs afecta las imágenes de electrones secundarios, más no las imágenes de electrones retrodispersados ni de EDS.

**Palabras clave:** distribución superficial, potencial eléctrico, semiconductor GaAs, microscopía electrónica

### Abstract

The effects upon the images of secondary electrons, back-scattered electrons and energy dispersive spectroscopy (EDS) spectrum, due to an external electrical potential applied to a GaAs semiconductor surface, were studied. The potential distribution over the semiconductor surface was modeled by finite elements. Significant similarities between the model and secondary electrons images were observed. The results show that the GaAs surface electrical potential distribution affects the images of secondary electrons, but it does not affect the images of neither the backscattering electrons nor the EDS.

**Keywords:** EDS images, GaAs semiconductor, electrical potential distribution, backscattering electrons

### Introducción

El estudio de nuevas configuraciones experimentales para la preparación de muestras a ser utilizadas en análisis por microscopía electrónica de barrido está motivado en extender los métodos desarrollados para muestras conductoras a malos conductores eléctricos. Por ejemplo, para el estudio de materiales aislantes por medio del microscopio electrónico de barrido se suele realizar una preparación de muestra consistente en el recubrimiento de su superficie con un material conductor apropiado, por ejemplo, oro o grafito. Este procedimiento hace de la microscopía electrónica de barrido una técnica invasiva en cuanto a la necesidad del recubrimiento para poder observar los detalles topográficos de la superficie del material a estudiar, así como para realizar el análisis químico y demás estudios que se pueden hacer con el microscopio electrónico de barrido.

La necesidad del recubrimiento de muestras no conductoras radica en la acumulación de cargas negativas en la superficie de las mismas, lo cual produce un gran campo eléctrico que actúa como espejo de los electrones del haz de electrones y se observa en las imágenes tomadas con el microscopio electrónico como zonas brillantes<sup>1</sup>.

Un fenómeno en el cual se produce una variación en los electrones que llegan al detector de electrones secundarios se conoce como contraste por voltaje y es utilizado para estudiar dispositivos semiconductores<sup>1,2</sup>. Este fenómeno ha dado origen a una tecnología conocida como contraste por voltaje pasivo, PVC (*Passive Voltage Contrast*), por medio de la cual se suelen detectar fallas, invisibles a otras técnicas, en componentes semiconductores. El contraste por voltaje se debe a la distribución superficial de voltaje sobre la muestra, la cual afecta a la generación de electrones secundarios en la superficie del material<sup>2</sup>.

En este artículo se presenta un estudio del efecto de una diferencia de potencial externa aplicada a una muestra de GaAs pulida, cuya brecha de energía es de 1.41eV y su resistividad eléctrica  $\sim 10^4 \Omega\text{m}$  a 300K. La investigación realizada está motivada en el estudio de un método que permita reemplazar el recubrimiento en muestras poco conductoras. A pesar de que el estudio realizado fue hecho en un semiconductor, GaAs, los resultados obtenidos pueden ser utilizados para explorar nuevas metodologías a emplearse en materiales con baja conductividad eléctrica.

### Parte experimental

Se realizó un estudio exploratorio, con metodología experimental, del efecto de una diferencia de potencial eléctrico externo sobre una muestra semiconductora sometida a un haz de electrones. Se utilizaron dos muestras de GaAs de alta pureza con resistividad eléctrica del orden de  $10^4 \Omega\text{m}$  (a 300K), tomadas de la misma oblea, siendo una de ellas utilizada como muestra control. Como fuente del campo eléctrico externo se utilizaron baterías tipo GP364, GP379 y LR44, conectadas en serie para obtener una diferencia de potencial de aproximadamente 6.2V, ver figura 1.

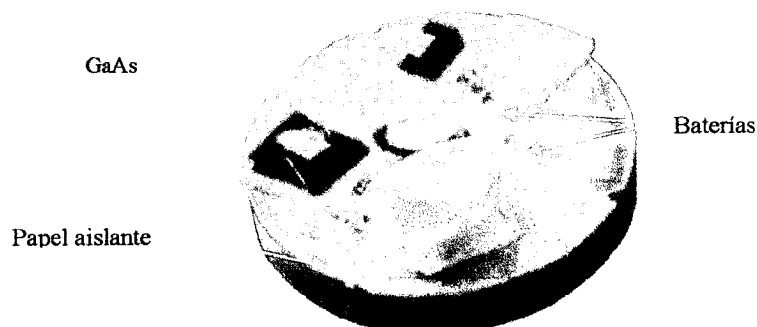


Figura 1: Montaje experimental.

La muestra de experimentación consistió en una muestra de GaAs a la cual se le aplicó una diferencia de potencial constante por medio de dos electrodos formados con tinta de plata, mientras que la muestra de control corresponde a una muestra del mismo material sin campo eléctrico aplicado pero conectada a la tierra del microscopio electrónico de barrido, SEM marca Hitachi, modelo S-2500. Para realizar los experimentos se realizaron tres montajes diferentes, los cuales son descritos a continuación:

*Montaje 1:* en este montaje, ver figura 2, se tomaron 13 mediciones a la muestra de control como se indica en la tabla 2.

*Montaje 2:* en este montaje, ver figura 3, se tomaron 10 mediciones sobre la muestra de experimentación como se indica en la tabla 3.

*Montaje 3:* en este montaje, ver figura 4, se tomaron 9 mediciones a la muestra de experimentación como se indica en la tabla 4.

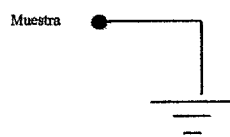


Figura 2: Montaje 1 del experimento.

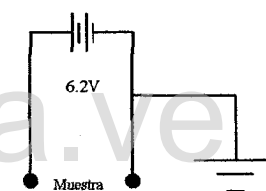


Figura 3: Montaje 2 del experimento.

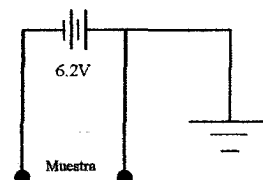


Figura 4: Montaje 3 del experimento.

Tabla 1: Configuraciones para la toma de datos SEM.

	Magnificación	$\Delta V$
Configuración 1: CNF1	Bajo: < 50 >	5 kV
Configuración 2: CNF2	Alto: > 1000 >	5 kV
Configuración 3: CNF3	Bajo: < 50 >	10 kV
Configuración 4: CNF4	Alto: > 1000 >	10 kV
Configuración 5: CNF5	Bajo: < 50 >	30 kV
Configuración 6: CNF6	Alto: > 1000 >	30 kV

**Tabla 2:** Nombre de los archivos de datos

	Electrones retro-dispersados	Electrones Secundarios	EDS
Configuración 1: CNF1	-	CNF131	REF-5-2
Configuración 2: CNF2	-	CNF231	
Configuración 3: CNF3	CNF335	CNF331	REF-10-2
Configuración 4: CNF4	CNF435	CNF431	
Configuración 5: CNF5	CNF535	CNF531	REF-30-2
Configuración 6: CNF6	CNF635	CNF631	

**Tabla 3:** Nombre de los archivos de datos

	Electrones retro-dispersados	Electrones Secundarios	EDS
Configuración 1: CNF1	-	CNF134	
Configuración 2: CNF2	-	CNF234	
Configuración 3: CNF3	CNF336	CNF334	
Configuración 4: CNF4	CNF436	CNF434	
Configuración 5: CNF5	CNF536	CNF534	
Configuración 6: CNF6	CNF636	CNF634	

El experimento se realizó como se describe a continuación: Primero, se montaron simultáneamente sobre un mismo porta muestra estándar de aluminio la muestra control (montaje 1) y la muestra de experimentación (montaje 2 ó 3). Segundo, se tomaron las imágenes de electrones secundarios, retro-dispersados y análisis químico por EDS para las dos muestras, para las diferentes configuraciones descritas en la tabla 1. La corriente en la lente magnética y el tamaño de la apertura fueron ajustados de tal manera que se mejorara la nitidez de la imagen adquirida; para las medidas de electrones retro-dispersados fueron sumadas las señales provenientes de los cuatro detectores ubicados en cada uno de los cuatro cuadrantes de detección. Tercero, las imágenes obtenidas fueron marcadas con los nombres descritos en las tablas 2, 3 y 4. Cuarto, se cambió el montaje de la muestra de experimentación y se repitieron los pasos dos y tres. Quinto, se realizó un modelado por elementos finitos de la distribución de potencial sobre la muestra de experimentación para cada uno de los dos montajes (montajes 2 y 3). Por último, se analizaron los resultados obtenidos.

**Tabla 4:** Nombre de los archivos de datos

	Electrones retro-dispersados	Electrones secundarios	EDS
Configuración 1: CNF1	-	CNF141	CNF242
Configuración 2: CNF2	-	CNF241	
Configuración 3: CNF3	-	CNF341	CNF442
Configuración 4: CNF4	-	CNF441	
Configuración 5: CNF5	-	CNF641	CNF642
Configuración 6: CNF6	-	CNF541	

### Resultados y discusión

Las medidas de electrones retrodispersados (BSE) y el análisis químico, EDS, no mostraron diferencias significativas para los tres montajes. Esto sugiere que el aplicar un potencial externo a la muestra éste no afecta significativamente los procesos de dispersión elástica de electrones ni los rayos X característicos, por lo cual, dichas medidas son similares para la muestra de experimentación y control.

En la figura 5 se presentan cuatro mediciones de electrones retrodispersados tanto para la muestra control como para la de experimentación. En la figura 6 y 7 se presentan el análisis químico a 30kV para la muestra de control y la de experimentación, respectivamente.

En la figura 8 se presentan varias imágenes de electrones secundarios para los tres montajes descritos en la metodología. Como se puede apreciar en las imágenes para el montaje 2, que corresponden a las etiquetadas con +6.14V, se observa una clara diferencia de contraste en la superficie plana de la muestra, principalmente en las mediciones tomadas a voltajes de aceleración de electrones por debajo de los diez kilovoltios.

Al analizar las imágenes presentadas en las figuras 2 y 5, y teniendo en cuenta el análisis químico, EDS, se puede concluir que las muestras de GaAs utilizadas tienen la estequiometría esperada además de presentar una superficie pulida. Las imágenes de la figura 5 evidencian que la estequiometría de las muestras es similar en toda la superficie de las mismas, también se puede apreciar el poco cambio topográfico y la existencia de una sola fase, evidenciada por la uniformidad en la intensidad de las imágenes. Las únicas diferencias de intensidad en las imágenes de la figura 5 se presentan en la cercanía a los electrodos formados con tintura de plata, los cuales no hacen parte de la muestra de GaAs.

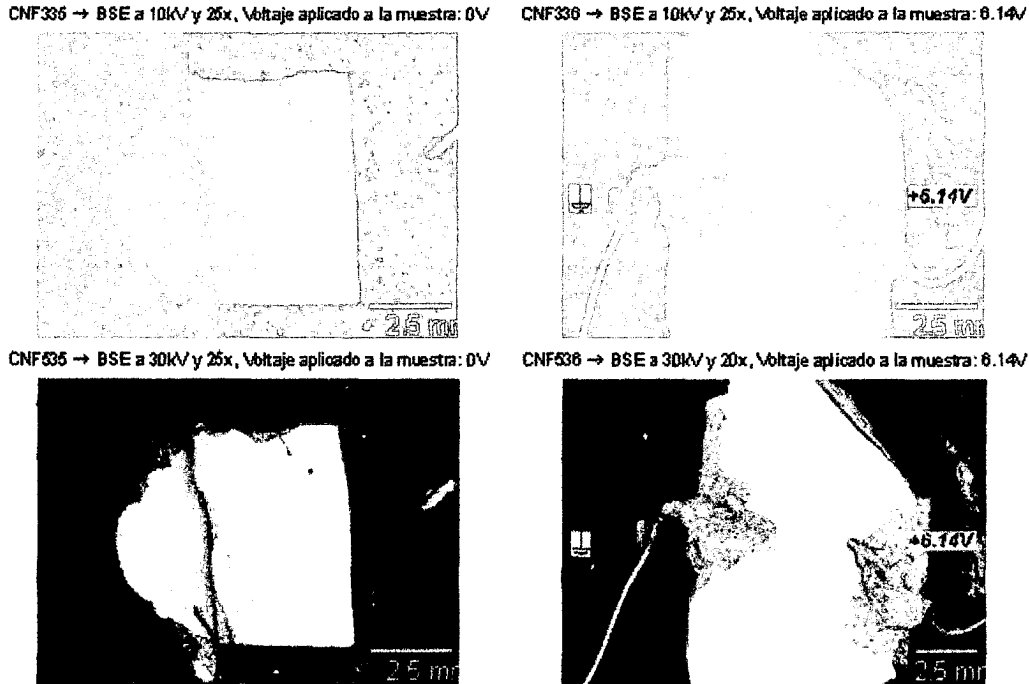


Figura 5: Imágenes de electrones retrodispersados.

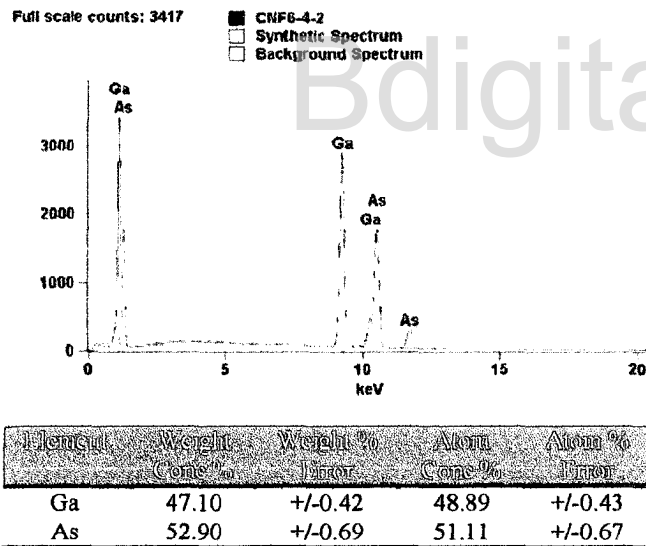


Figura 6: EDS para GaAs sin campo eléctrico externo

Dado que la muestra de GaAs utilizada para el estudio presentaba una superficie pulida, los cambios en las intensidades relativas observadas en las imágenes de la figura 8 no se pueden asociar a cambios topográficos en la misma. Un aspecto importante a considerar es que las imágenes de electrones secundarios tomadas en la muestra de control, CNF331 y CNF531, no muestran variaciones significativas en las intensidades de la imagen correspondiente a la muestra de GaAs. La diferencia de intensidades observada en las superficies de las muestras

sometidas a un potencial eléctrico externo se puede atribuir a un efecto de la distribución de potencial en las superficies de las mismas<sup>2</sup>. Este efecto es conocido como contraste por voltaje.

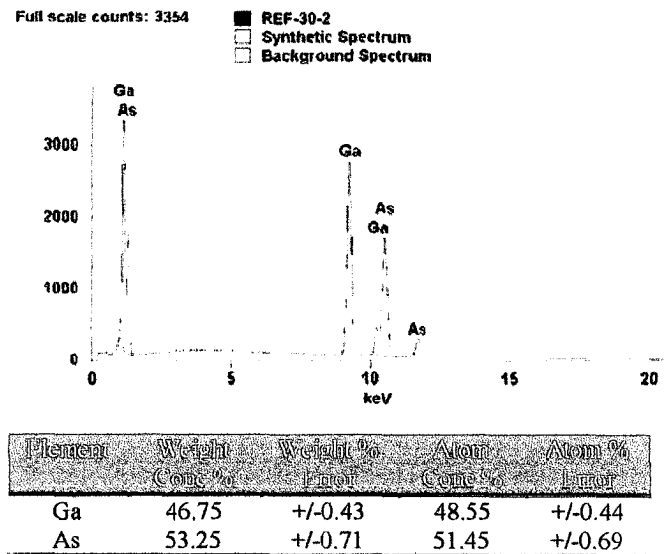


Figura 7: EDS para GaAs con campo eléctrico externo

Para poder analizar las imágenes de electrones secundarios de la muestra sometida a una diferencia de potencial externo se realizó un modelado por elementos finitos para calcular la distribución de potencial sobre la superficie de la muestra teniendo en cuenta la geometría de los electrodos.

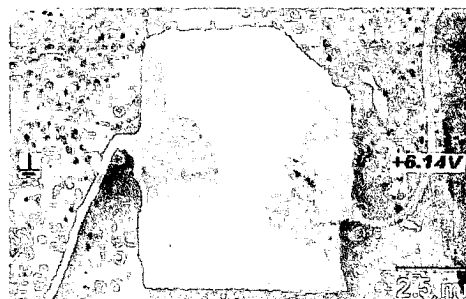
La distribución de potencial sobre la superficie de la muestra se calculó resolviendo la ecuación de Laplace,  $\nabla^2 \phi = 0$  (1)

es el potencial eléctrico) utilizando el método de elementos finitos con condiciones de frontera de Dirichlet<sup>3,4</sup>.

CNF141 → SE a 5kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: -6.2V



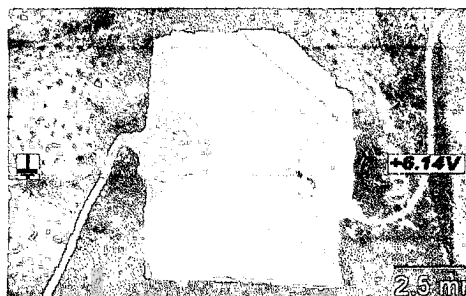
CNF134 → SE a 5kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: 6.14V



CNF341 → SE a 10kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: -6.2V



CNF334 → SE a 10kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: 6.14V



CNF641 → SE a 30kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: -6.2V



CNF534 → SE a 30kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: 6.14V



CNF331 → SE a 10kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: 0V



CNF531 → SE a 30kV y 20x, Voltaje aplicado a la muestra: 0V



Figura 8: Imágenes de electrones secundarios. Muestra: GaAs. Configuraciones: 1, 2 y 3.

El modelado por elementos finitos se puede realizar de diversas maneras, siendo los métodos de Ritz y Galerkin los más utilizados. El método de Ritz consiste en un método variacional en el cual el problema de las condiciones de contorno es formulado en términos de una expresión variacional llamada funcional. Es importante señalar que al evaluar un funcional se obtiene una función, mientras que al evaluar una función, por ejemplo  $y = x$ , el resultado es un número. El método de Ritz consiste en encontrar el mínimo del funcional para el problema en estudio. El funcional para un problema físico-químico  $Lx = f$ , donde  $L$  es el operador lineal que describe el fenómeno,  $f$ , la función excitación forzada y  $x$ , la incógnita, en nuestro caso, el potencial eléctrico,  $u$ , está dado por:

$$F(x) = \frac{1}{2} \int_V Lx x^* dV - \frac{1}{2} \int_V x f^* dV - \frac{1}{2} \int_V f x^* dV,$$

siendo  $x^*$  y  $f^*$  los complejos conjugados de  $x$  y  $f$ , respectivamente. En el método de Ritz se busca la función que minimice el funcional  $F(x)$  dentro del volumen ocupado por el sistema en estudio. Por otra parte, el método de Galerkin consiste en el uso de funciones de pesos que conduzcan a una función residual mínima, para ello se define la función residuo  $r = Lx - f$ . En el método de Galerkin la mejor aproximación para  $x$  será aquella que minimice el residuo  $r$  al menor valor posible en todos los puntos dentro del volumen  $V$ , para lo cual se minimiza la integral de pesos residuales definida como:  $E_r = \int_V w_i r dV$ , siendo  $w_i$  las funciones de pesos de Galerkin. Ambos métodos son utilizados para modelar problemas de electromagnetismo<sup>5</sup>.

El modelado por elementos finitos se realizó con ayuda de la librería de ecuaciones diferenciales parciales de Matlab®, la cual utiliza dicho método para resolver diversas ecuaciones diferenciales, entre ellas la ecuación de Laplace. El procedimiento utilizado para implementar el modelo por elementos finitos para determinar la distribución de potencial en la muestra de GaAs es descrito a continuación: primero, a partir de una imagen de microscopía electrónica a bajo aumento (20X) se extrajeron las coordenadas aproximadas de puntos sobre la muestra de experimentación que permitieran obtener una representación simple de su contorno y de la forma de los electrodos. Segundo, se utilizaron las coordenadas obtenidas en el primer paso para dibujar el área de simulación y los contornos que representan los electrodos sobre la muestra de experimentación. Tercero, se definieron las condiciones de frontera de Dirichlet de la siguiente manera, diferencia de potencial (voltaje) cero para todo el contorno de la muestra y para el electrodo conectado a la tierra del microscopio electrónico. El potencial en el otro electrodo fue el suministrado por las baterías: -6.2V ó +6.14V según el montaje. Cuarto, se seleccionó la ecuación de Poisson con densidad de carga igual a cero, que corresponde a la ecuación de Laplace. Quinto, se dividió el área de la

muestra en pequeños segmentos triangulares para definir de esta forma las funciones de interpolación propias del modelo de elementos finitos. Sexto, se resolvió el modelo de elementos finitos con las condiciones de frontera determinadas por el montaje a modelar. Por último, se obtuvo la imagen correspondiente a la distribución de potencial en la superficie de la muestra.

En las figuras 9 y 10 se muestran los resultados obtenidos para el modelado por elementos finitos de la distribución de potencial sobre la muestra GaAs sometida a una diferencia de potencial externo.

En la figura 9 se puede apreciar que el potencial sobre la muestra disminuye desde cero, en las cercanías del electrodo conectado a la tierra del microscopio, hasta -6.2V en el electrodo no conectado a la tierra del microscopio. En la figura 10 se observa algo similar, pero con un aumento desde cero voltios hasta 6.14 voltios. En la figura 11 se comparan dos de las imágenes de electrones secundarios de la figura 8 con las imágenes de las figuras 5 y 6. Se puede observar en la figura 11 que las diferencias de intensidad en las imágenes de electrones secundarios son similares a las diferencias de colores que representan la distribución de potencial sobre la superficie de la muestra calculada por elementos finitos.

En la figura 11 también se destaca que en el electrodo a menor potencial se observa la mayor intensidad, lo cual concuerda con lo descrito por Goldstein y colaboradores<sup>1</sup>, con la única diferencia que en el experimento realizado la diferencia de voltajes en la superficie de la muestra ha sido inducida por la aplicación a la muestra de una diferencia potencial externa. Es destacable el hecho que a mayor energía de aceleración de los electrones, el efecto de contraste por voltaje es menos acentuado, como se puede observar en las imágenes de la figura 8.

El fenómeno de contraste por voltaje puede ser atribuido a la variación en la producción de electrones secundarios por la distribución de potencial en la superficie de la muestra, lo cual hace que se varíe la cantidad de electrones secundarios que llegan al detector.

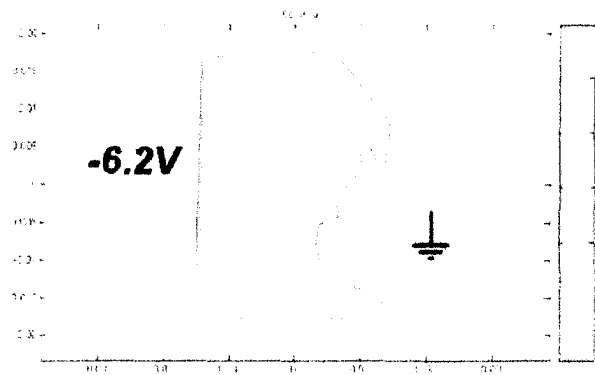
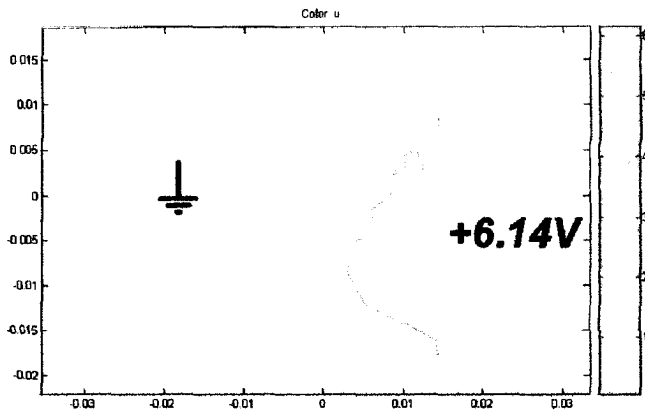
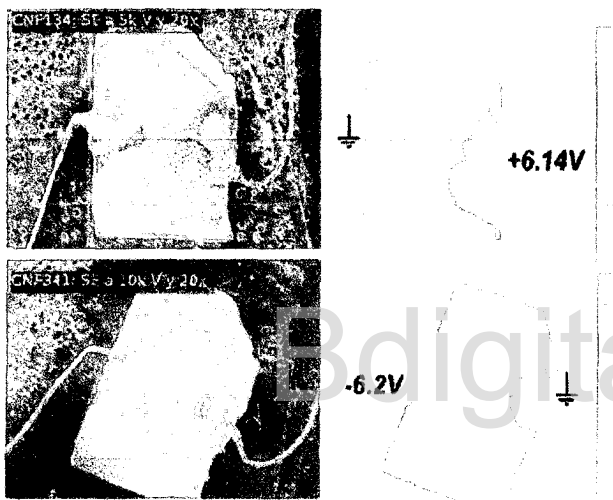


Figura 9: Modelado por elementos finitos de la distribución de potencial sobre la muestra GaAs sometida a -6.2V.



**Figura 10:** Modelado por elementos finitos de la distribución de potencial sobre la muestra GaAs sometida a +6.14V.



**Figura 11:** Imágenes de electrones secundarios y de la distribución de potencial sobre la muestra. Nota: A las imágenes de electrones secundarios CNF134 y CNF431, figura 8, se les superpuso la imagen obtenida por simulación.

### Conclusiones

Se observó el fenómeno de contraste por voltaje en las imágenes de electrones secundarios de una muestra de GaAs sometida a una diferencia de potencial externo. Las diferencias de intensidad obtenidas fueron comparadas con la distribución de potencial en la superficie de la muestra calculada con un modelado por elementos finitos, el cual fue realizado con ayuda de la librería de ecuaciones diferenciales parciales de Matlab®.

Se encontró una buena concordancia entre la representación en color de la distribución de potencial sobre la superficie de la muestra y las imágenes de electrones secundarios obtenidas de la muestra de experimentación. Otro aspecto destacable del fenómeno estudiado es la dependencia del voltaje de aceleración del haz de electrones: a mayor voltaje de aceleración el fenómeno es menos apreciable.

En las imágenes de electrones retrodispersados no se encontró diferencia significativa entre la muestra control y la de experimentación, tampoco se obtuvieron diferencias significativas en el análisis químico por EDS; esto sugiere que la distribución de potencial sobre la superficie de la muestra sólo afecta de manera apreciable a los electrones secundarios que son detectados por el microscopio electrónico de barrido, como consecuencia de la baja energía que los caracteriza (<100eV).

El fenómeno estudiado es similar al contraste por voltaje que se utiliza para estudiar dispositivos semiconductores (PVC, *Passive Voltage Contrast*) con la diferencia que en el estudio realizado la distribución de potencial sobre la superficie de la muestra de experimentación fue inducida con la aplicación de una diferencia de potencial a la misma por medio de dos electrodos fijados a la muestra con tinta de plata.

Es importante señalar que el estudio realizado puede ser utilizado como base para una investigación más profunda en la cual se puedan aplicar los resultados obtenidos en el diseño de una metodología para reemplazar recubrimientos en materiales poco conductores por medio de la aplicación de una configuración especial de electrodos con potenciales eléctricos que permita descargar la superficie de la muestra sin necesidad de un recubrimiento especial a la muestra y mejorar así el contraste de las imágenes adquiridas con el microscopio electrónico de barrido.

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de COLCIENCIAS, VIE-UIS, UIS y CDCHT. Un especial agradecimiento a TEC. Jorge Fernández por su colaboración, paciencia y sugerencias en la toma de datos.

### Referencias

1. J Goldstein, D Newbury, D Joy, C Lyman, P Echlin, E Lifshin, L Sawyer, J Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Third Edition. USA: Springer, pp. 2-18, 243-245, 545-546 (2003).
2. S Cha-Ming, L Shi-Chen, H Chen-May, L Huay-Xan, W Chi-Hong. Couple Passive Voltage Contrast with Scanning Probe Microscope to Identify Invisible Implant Issue. *Proceeding of 31<sup>st</sup> International Symposium for Testing and Failure Analysis*. Nov 6-10, McEnery Convention Center, San Jose, California, USA. pp 212-216 (2005).
3. J Jackson. *Classical Electrodynamics*. Third Edition. USA: Wiley, pp 34-50 (1999).
4. D Cheng. *Fundamentos de electromagnetismo para ingeniería*. España: Pearson. pp 150-169 (1998).
5. J Jianming. *The Finite Element Method in Electromagnetics*. Second Edition. USA: John Wiley & Sons, Inc. pp 19-43, pp 89-121 (2002).

# COLE-COLE ANALYSIS OF THE IMPEDANCE SPECTRUM OF CARBON STEEL CORROSION CAUSED BY ACID PRODUCING BACTERIA

David A. Miranda<sup>1</sup>, S. A. Jaimes<sup>1</sup>, S. A. López-Rivera<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CIMBIOS, Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Cra 27 Cll 9, Bucaramanga, Colombia. Email: [dalemir@uis.edu.co](mailto:dalemir@uis.edu.co)

<sup>2</sup>Laboratorio de Física Aplicada, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

## ABSTRACT

The early detection of bio-corrosion is of critical importance for different industries, e.g. fuel industry. One of the important families of biological agents usually associated with bio-corrosion is acid-producing bacteria. This bacterial family changes the electrical properties of the surface of steel, a phenomenon which is possible to sense with electrical impedance spectroscopy (EIS). In this paper a methodology to study the EIS of steel bio-corrosion due to acid-producing bacteria is proposed, based upon the fitting of complex experimental data to the Cole-Cole model using genetic algorithms. The results obtained shown good agree between EIS and bio-corrosion effects.

**Keywords:** Microbiological Corrosion, Loss Tangent, Electrical Impedance, Genetic Algorithms, Cole-Cole model, Acid-Producing Bacteria.

## INTRODUCTION

The corrosion of steel due to biological agents, bio-corrosion, is an important phenomenon responsible for a negative financial impact upon the fuel industry [1]. This loss could be minimized by the early detection of biofilm formation [2] that would allow for the early application of appropriate procedures to mitigate the biological agents associated with the corrosion, e.g. through the use of biocides[3]. The most important agents associated with microbiological corrosion are bacteria, i.e. acid-producing bacteria, sulfate-reducing bacteria, metal-reducing bacteria, metal-depositing bacteria and slime-producing bacteria [4].

An important effect produced by bacteria upon the surface of steel is a change in electrical impedance [5], which can be studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), [6, 7]. However, in order to upgrade microbiological corrosion monitoring using EIS it is necessary to improve the processing of gathered experimental data in order to extract the parameters that indicate that biofilm formation is occurring. A general procedure for processing EIS data in electrochemical studies is the use of electrical circuits to analyze the electrical impedance spectrum. The Cole-Cole model [8] could be used to analysis of experimental data, helping to find parameters more accurate and choice a better circuit model [9].

The Cole-Cole analysis is based upon the fitting of experimental data to the Cole-Cole model. This model is a semi empirical model widely used in the studies of the electrical impedance, permittivity and impedivity spectra [9]. The one time-constant model can be expressed by equation (1) and the two, or more, time-constant models by equation (2).

$$Z = Z_{\infty} + \frac{\Delta Z}{1 + j\omega\tau^{1-\alpha}} \quad (1)$$

$$Z = Z_{\infty} + \sum_{\lambda=1}^N \frac{\Delta Z_{\lambda}}{1 + j\omega\tau_{\lambda}^{1-\alpha_{\lambda}}} \quad (2)$$

Where,  $Z_{\infty}$  is the impedance to high frequency,  $Z_0$  is the impedance to low frequency,  $\Delta Z = Z_0 - Z_{\infty}$ ,  $\tau$  is the mean time constant, and  $\alpha \in [0,1]$  is a parameter associated with the heterogeneity of the medium. In equation (2),  $N$  is the number of dispersions,  $Z_0 = Z_{\infty} + \sum \Delta Z_{\lambda}$  the impedance to low frequency,  $\tau_{\lambda}$ , the mean time constant for the  $\lambda$  dispersion, and  $\alpha_{\lambda}$  are the parameters associated with the heterogeneity of the medium.

Usually, to fit experimental data to the one time-constant Cole-Cole model, equation (1) is chosen, using a complex nonlinear mean square minimization algorithm, [10, 11]. However, the fitting algorithms to equation (1), e.g. the Miranda-López algorithm, [11], are not accurate when they are used to fit experimental data to equation (2). To solve this problem, we propose a new algorithm to fit experimental data to the multi time-constant Cole-Cole dispersion model, based upon a complex nonlinear mean square error minimization of the complex impedance by genetic algorithms. The fit is performed using both the loss tangent,  $\tan\varphi = \frac{Im\{Z\}}{Re\{Z\}}$ , and the real part of the impedance spectrum,  $Re\{Z\}$ . For a better understanding of the algorithm, the description is divided into three parts: single dispersion, multi-dispersion and the proposed algorithm. The expression "single dispersion" refers to the existence of only one mean time constant,  $\tau$ , in the Cole-Cole equation, (1). Multi-dispersion refers to more than one mean time constant, (2). The use of the single or the multi-dispersion models depends upon the experimental data to be analyzed.

The methodology and algorithm proposed was used to assess carbon steel microbiological corrosion by EIS, using a concentric ring probe exposed to Acid Producing Bacteria APB.

## ALGORITHM AND EXPERIMENT

### Cole-Cole Analysis of the Electrical Impedance Spectrum

- *First case: Single dispersion Cole-Cole Model*

The loss tangent is defined as:

$$\tan[\varphi(\omega)] = \frac{Im\{Z\}}{Re\{Z\}} \quad (3)$$

For the single dispersion Cole-Cole model, (1), this loss tangent is:

$$\tan[\varphi(\omega)] = \frac{-\Delta Z(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{Z_0 + (Z_0 + Z_{\infty})(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + Z_{\infty}(\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (4)$$

If:

$$\eta = \frac{\Delta Z}{Z_{\infty}} = \frac{Z_0}{Z_{\infty}} - 1 \quad (5)$$

Then,

$$\tan[\varphi(\omega)] = \frac{-\eta(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + \eta + (\omega\tau)^{1-\alpha}(\eta+2)\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (6)$$

The loss tangent depends upon the parameter  $\eta = \frac{\Delta Z}{Z_{\infty}}$ , and does not depend explicitly upon the parameters  $\Delta Z$  and  $Z_{\infty}$ . The direct consequence of this dependence is the need to use the real part, the imaginary part or both, in a complementary way with the loss tangent, in order to obtain a correct fitting of experimental data to the Cole-Cole model. Other important aspects in the study of the loss tangent are the determination of its peak (equation 7) and its maximum (equation 8).

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{(\eta + 1)^{\frac{1}{1-\alpha}}} \quad (7)$$

$$\gamma = [-\tan(\varphi)]_{max} = \frac{\eta \sqrt{\eta+1} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{2(\eta+1) + (\eta+2) \sqrt{\eta+1} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (8)$$

Finally, in order to implement a genetic algorithm to fit the experimental data to the equation (1), an initial approximation for the parameters of the Cole-Cole model is useful, i.e.  $Z_{\infty}^{(0)}$ ,  $\tau^{(0)}$ ,  $\Delta Z^{(0)}$  and  $\alpha^{(0)}$ . For example, the Miranda-López algorithm, [11], is used as an initial approximation for the parameters of the Xiang algorithm calculated with the experimental data.

- **Second case: Multi Cole-Cole Dispersion Model**

The second case, the multi Cole-Cole dispersion model, is a generalization of the first case. However, in this case there are some differences: the first is the existence of more than one relaxation time,  $\alpha_{\lambda}$  and  $\Delta Z_{\lambda}$ ; secondly, the initial approximation implies the estimation of more than four parameters; thirdly, the number of search parameters of the genetic algorithm depends upon the number of dispersions.

- **Algorithm for Fitting the Multi Cole-Cole Dispersion Model**

Before proposing the algorithm, some aspects need to be resolved. The first is the calculation of an initial approximation for the parameters of the model. This is resolved by assuming that the parameters for all dispersions are equal. These parameters can be estimated from the equations for the single dispersion model case, by assuming that the data has simple dispersion. Secondly, the search path of the optimization process, and the function to be minimized, should be defined.

Assuming the data as  $\{(\omega_k, Z_k) | k = 1, 2, \dots, n+1\}$ ,  $\omega_1 < \omega_n$ ,  $N$  dispersions and  $\lambda = 1, 2, \dots, N$ , then the first approximation for the Cole-Cole parameters can be obtained as follows: firstly, the parameters  $Z_{\infty}^{(0)}$ ,  $\Delta Z_{\lambda}^{(0)}$  and  $\eta_{\lambda}^{(0)}$  are taken from the data as shown in (9), (10) and (11). Secondly, the functions  $\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$  and  $\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$  in equation (8) are approximately calculated with a Taylor fifth-order polynomial, and the parameter  $\alpha_{\lambda}^{(0)}$  is estimated by solving the equations (12) to (18)<sup>1</sup>. Finally, assuming  $\omega_{max}^{(0)} = \omega_m$ , (12), the parameter  $\tau^{(0)}$  is estimated by using previous results and the equation (7), as shown in (19).

$$Z_{\infty}^{(0)} = Re\{Z_n\} \quad (9)$$

$$\Delta Z_{\lambda}^{(0)} = \Delta Z^{(0)} = Re\{Z_1 - Z_n\} \quad (10)$$

$$\eta_{\lambda}^{(0)} = \eta^{(0)} = Re\left\{\frac{Z_1 - Z_n}{Z_n}\right\} \quad (11)$$

$$\gamma^{(0)} = \max\left\{\frac{-Im(Z_k)}{Re(Z_k)}\right\}_{k=1,2,\dots,n} = \frac{-Im(Z_m)}{Re(Z_m)} \rightarrow \omega_{max}^{(0)} = \omega_m \quad (12)$$

<sup>1</sup> Using equation (12), taking  $\gamma^{(0)}$  from the data, the roots of the polynomial (16) are calculated and afterwards (17) is applied in order to find  $\alpha^{(0)}$

$$a_1 = 2[\eta^{(0)} + 1]\gamma^{(0)} - \eta^{(0)}\sqrt{\eta^{(0)} + 1} \quad (13)$$

$$a_2 = \gamma^{(0)}[\eta^{(0)} + 2]\sqrt{\eta^{(0)} + 1} \quad (14)$$

$$a_3 = \eta\sqrt{\eta^{(0)} + 1} \quad (15)$$

$$0 = a_2x^5 - 5a_3x^4 - 20a_2x^3 + 60a_3x^2 + 120a_2x + 120a_1 \quad (16)$$

$$\text{If } \langle \text{Im}\{x\} = 0 \wedge x \leq \frac{\pi}{2} \rangle \text{ then } \alpha = \frac{2x}{\pi} \quad (17)$$

$$\alpha_\lambda^{(0)} = \alpha^{(0)} = \alpha \quad (18)$$

$$\tau_\lambda^{(0)} = \tau^{(0)} = \frac{1}{\omega_{max}^{(0)}} \sqrt{\left[ \frac{\text{Re}\{Z_1 - Z_n\}}{\text{Re}\{Z_n\}} \right]^{\frac{1}{1-\alpha^{(0)}}}} \quad (19)$$

In order to obtain accurate values for the parameters of the Cole-Cole model that fitted the experimental data, a genetic algorithm optimization of the root mean square error (RMSE), equation (20), is used in the search path (23), where  $p_{\mu,\lambda}^{(k)}$  and  $q_{\mu,\lambda}^{(k)}$  ( $\mu = 1, 2, 3, 4$  and  $k=1,2,\dots$ ) are the genetic algorithm searching parameters.

$$\text{RMSE}_1 = \sqrt{\frac{1}{n+1} \sum_k \left\{ \frac{\text{Im}(Z_k)}{\text{Re}(Z_k)} - \tan[\varphi(\omega_k)]_{\text{calculated}} \right\}^2} \quad (20)$$

$$\text{RMSE}_2 = \sqrt{\frac{1}{n+1} \sum_k \{ \text{Re}(Z_k) - \text{Re}[Z(\omega_k)]_{\text{calculated}} \}^2} \quad (21)$$

$$\text{RMSE} = (\rho)\text{RMSE}_1 + (1 - \rho)\text{RMSE}_2 \quad (22)$$

$$Z_\infty^{(k+1)} = p_{1,\lambda}^{(k)} Z_\infty^{(0)} + q_{1,\lambda}^{(k)} \quad (23)$$

$$\tau_\lambda^{(k+1)} = p_{2,\lambda}^{(k)} \tau_\lambda^{(0)} + q_{2,\lambda}^{(k)} \quad (24)$$

$$\Delta Z_\lambda^{(k+1)} = p_{3,\lambda}^{(k)} \Delta Z_\lambda^{(0)} + q_{3,\lambda}^{(k)} \quad (25)$$

$$\alpha_\lambda^{(k+1)} = p_{4,\lambda}^{(k)} \alpha_\lambda^{(0)} + q_{4,\lambda}^{(k)} \quad (26)$$

$$[Z(\omega)]_{\text{calculated}} = Z_\infty^{(k+1)} + \sum_{\lambda=1}^N \frac{\Delta Z_\lambda^{(k+1)}}{1 + [j\omega\tau_\lambda^{(k+1)}]^{1-\alpha_\lambda^{(k+1)}}} \quad (27)$$

$$\tan[\varphi(\omega)]_{\text{calculated}} = \frac{\text{Im}\{Z(\omega)\}_{\text{calculated}}}{\text{Re}\{Z(\omega)\}_{\text{calculated}}} \quad (28)$$

The proposed algorithm is described as follows: firstly, the initial approximation for the parameters of the Cole-Cole model,  $Z_{\infty}^{(0)}$ ,  $\tau_{\lambda}^{(0)}$ ,  $\Delta Z_{\lambda}^{(0)}$  and  $\alpha_{\lambda}^{(0)}$ , is obtained from equations (9) to (19) as described above. Secondly, the fitness function for the genetic algorithm is defined as equation (20), making assumptions about the value of parameter  $\rho^2$ .

Thirdly, a genetic algorithm optimization is implemented to search the parameters  $p_{\mu,\lambda}^k$  and  $q_{\mu,\lambda}^k$  in (23) using the equations (23), (27) and the fitness function, (20). Finally, with equation (23),  $p_{\mu,\lambda}^{\infty}$  and  $q_{\mu,\lambda}^{\infty}$  the Cole-Cole parameters of the fitting function are calculated.

- **Numerical Example**

#### Two Dispersion Cole-Cole Model parameters

In this example, illustrative values for the Cole-Cole parameters are assumed as shown below. Next, the impedance is calculated and finally, the proposed algorithm is applied.

$$Z_{\infty} = 3 [\Omega], \tau_1 = 15 [s], \Delta Z_1 = 999[\Omega], \alpha_1 = 0.1, \tau_2 = 0.3 [s], \Delta Z_2 = 98[\Omega], \alpha_2 = 0.2$$

$$Z(\omega) = 3 + \frac{999}{1 + (15j\omega)^{1-0.1}} + \frac{98}{1 + (0.3j\omega)^{1-0.2}} [\Omega]$$

The frequencies for the example are assumed as:

$$\omega_k = 2\pi[10^{-3}, 10^{-2.5}, 10^{-2}, 10^{-1.5}, 10^{-1}, 10^{-0.5}, 10^0, 10^{0.5}, 10^1, 10^{1.5}, 10^2, 10^{2.5}, 10^3, 10^{3.5}, 10^4] \left[ \frac{\text{rad}}{s} \right] \quad (29)$$

The experimental data for this example are given by  $\{(\omega_k, Z_k)\}$  where  $Z_k = Z(\omega_k)$ .

$$\begin{aligned} Z(\omega_k) \cong & [1068.53 - j112.60, 963.55 - j273.95, \\ & 622.12 - j429.87, 254.87 - j302.81, \\ & 125.24 - j143.61, 76.37 - j79.10, \\ & 36.88 - j48.76, 14.65 - j24.38, \\ & 6.875 - j10.404, 4.378 - j4.192, \\ & 3.517 - j1.658, 3.200 - j0.652, \\ & 3.078 - j0.256, 3.031 - j0.101, \\ & 3.0122 - j0.0396] [\Omega] \end{aligned} \quad (30)$$

The initial approximation for the parameters of the Cole-Cole model is obtained from equations 9 to 19:

<sup>2</sup> The parameter  $\rho$  in equation (22) determines the fitness function. If  $\rho = 0$ , the fitting is only similar to the Miranda-López algorithm [11] in the case of single dispersion (with the difference being in the calculation of the initial approximation) and representative data (all impedance spectra) is necessary. If  $\rho = 1$ , the loss tangent is successfully fitted, but the parameters  $Z_{\infty}$  and  $\Delta Z$  can be erroneous. The selection of  $\rho$  depends upon the spectral data available. If the spectral range is low (when low and/or high frequency stabilization is not available), then, it is better to choose the numerical value of  $\rho$  as being close to 1, e.g.  $\rho = 0.9999$ , but when a representative sample for all spectra is available, the better choice is  $\rho$  close to zero, e.g.  $\rho = 0.1$ .

$$Z_{\infty}^{(0)} = \text{Re}\{Z_{15}\} \cong 3.0122[\Omega]$$

$$\Delta Z_1^{(0)} = \Delta Z_2^{(0)} = \text{Re}\{Z_1 - Z_{15}\} \cong 1065.5 \circ [\Omega]$$

$$\alpha_1^{(0)} = \alpha_2^{(0)} \cong 0.2851$$

$$\omega_{max} = \omega_0 = 2\pi \times 10^{0.5} \circ \left[ \frac{\text{rad}}{\text{s}} \right]$$

$$\tau_1^{(0)} = \tau_2^{(0)} \cong \frac{1}{2\pi \times 10^{0.5}} \sqrt{\left( \frac{1068.5}{3.0122} \right)^{\frac{1}{1-0.2851}}} [s] \cong 3.0562[s]$$

**Table 1: Fitting of 29 and 30 to the two dispersion Cole-Cole model using the proposing algorithm**

Population Size	Generations	$Z_{\infty}$	$\tau_1 [s]$	$\Delta Z_1 [\Omega]$	$\alpha_1$	$\tau_2 [s]$	$\Delta Z_2 [\Omega]$	$\alpha_2$	RMSE	$\Delta t [s]$
100	50	2.87	5.53	2.54	0.4	9.6	1106.95	0.32	1.92E-01	0.974
100	200	2.53	8.97	0.17	0.41	13.45	1201.3	0.32	1.81E-01	1.837
100	500	3.85	0.3	129.37	0.2	12.61	1125.42	0.07	3.13E-02	3.923
500	50	3.04	0.23	68.03	0.17	18.64	1148.04	0.19	3.23E-02	1.478
500	200	3.02	0.31	103.48	0.2	13.63	951.66	0.08	1.32E-02	4.346
500	500	3.07	0.3	102.38	0.2	14.1	980.31	0.09	8.31E-03	9.824
1000	50	6.26	0.27	183.45	0.18	10.79	1508.49	0.06	8.01E-02	2.315
1000	200	3.09	0.31	105.39	0.2	13.64	965.46	0.08	1.29E-02	8.003
1000	500	3.02	0.3	100.58	0.2	14.51	986.85	0.09	4.42E-03	16.435
5000	50	2.99	0.3	97.85	0.2	14.99	994.71	0.1	4.50E-04	8.065
5000	200	3	0.3	98	0.2	15	999	0.1	6.31E-10	30.054
5000	500	3	0.3	98	0.2	15	999	0.1	2.95E-11	71.177

It is assumed that  $\rho = 0.9999$ , and a genetic algorithm, with the following parameters, is implemented in Matlab: 'Generations' = 200, 'FitnessLimit' = 0, 'StallGenLimit' = Inf, 'StallTimeLimit' = Inf, 'Vectorize' = 'on', 'CrossoverFraction' = 0.9, 'CrossoverFcn' = @crossoverheuristic, 'EliteCount' = 2, 'MigrationDirection' = 'both', 'MigrationFraction' = 0.4, 'MigrationInterval' = 5, 'PopulationSize' = 5000, 'PopInitRange' = [0;2], 'PlotFcns' = {@gplotbestf @gplotdistance}, 'PlotInterval', 100, and 'UseParallel' = 'always'. The genetic algorithm minimizes the error equation (20) through steps equations (23). In figure 1 the results of the numerical example using the proposed algorithm and Miranda-López algorithm are presented, after 200 and 1000 generations respectively. In table 1, the results obtained through different configurations of the genetic algorithm are shown.

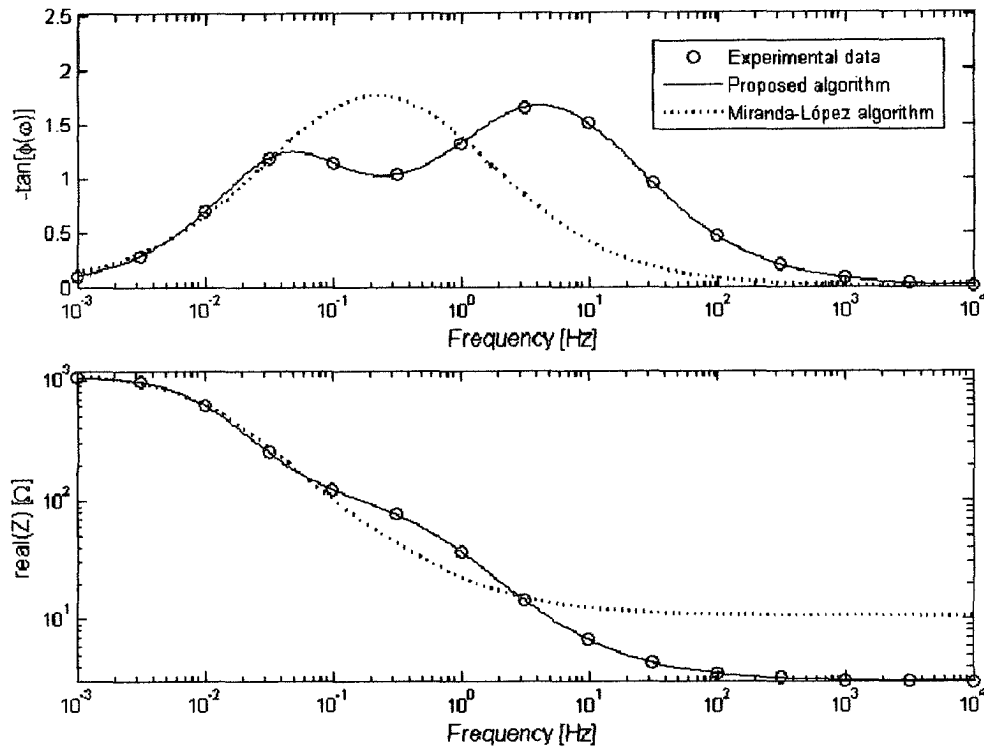


Figure 1: Fitting of 29 and 30 to the two dispersion Cole-Cole model using the proposed algorithm and Miranda-López algorithm.

#### Fitting Noise Data

To test the performance of the method against noisy data, the experimental data was simulated with systematic additive random noise with an intensity of up to 30% of the electrical impedance spectrum of the numerical example described above. The results of these simulations, after 500 generations, are shown in table 2, where the good behavior of the proposed algorithm can be appreciated.

Table 2: Fitting of the noise data using the proposed algorithm									
Noise	$Z_{\infty} [\Omega]$	$\tau_1 [s]$	$\Delta Z_1 [\Omega]$	$\alpha_1$	$\tau_2 [s]$	$\Delta Z_2 [\Omega]$	$\alpha_2$	RMSE	$\Delta t [s]$
0%	3	0.3	98	0.2	15	999	0.1	4.77E-11	49.889
1%	2.99	0.3	99.11	0.2	14.9	994.11	0.1	1.67E-03	49.557
5%	2.97	0.29	93.4	0.19	15.62	1025.01	0.11	1.60E-02	49.375
10%	3.03	0.39	124.87	0.22	13.51	929.71	0.05	1.61E-02	49.478
15%	2.86	0.48	132.87	0.24	14.7	920.09	0.05	3.00E-02	49.826
20%	3.87	0.18	75.24	0.14	14.02	1092.99	0.15	2.88E-02	49.347
25%	2.27	0.29	97.19	0.15	19.68	1040.28	0.12	3.64E-02	49.124
30%	4.18	0.17	78.2	0.12	17.17	1146.52	0.17	7.02E-02	49

## Experiment Setup.

An anaerobic bacteria consortium was prepared with *Escherichia Coli*, *Enterobacter*, *Irwinia* and *Citrobacter* strains. This consortium was prepared by recovery every strain on culture Phenol Red Dextrose (PRD) Broth with a pH adjusted to 7, table 3, according to the NACE Standard TM0194-2004 [13]. To verify the isolation of strains, Gram's Method was used.

A probe of two electrical contacts of carbon steel AISI SAE 1020 was implemented as bacteria support and measurement electrodes (figure 2). The electrodes were supported on a high density polyethylene (UHMWPE+UV) base and embedded in Epoxy resin. The probe was exposed to bacterial consortium into a glass reactor. The electrodes were appropriately polished for facilitating bacteria fixation and electrical measurements. Also it was sterilized at 120°C and a pressure of 15 psia.

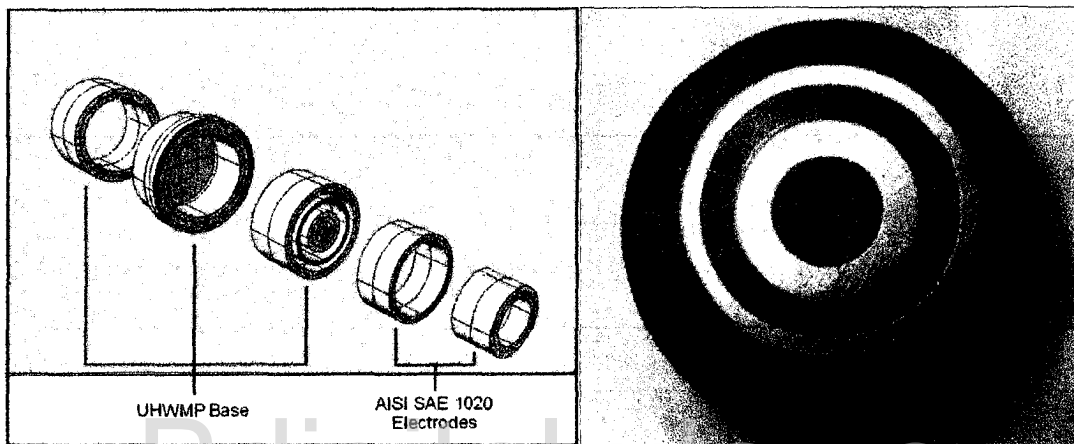


Figure 2: Electrical Probe.

The glass reactor was implemented with the probe at bottom. 500ml of PRD broth and 1ml of consortium, previously prepared and stabilized by 18 hours, was added.

Compound	g/L
Beef extract	1g
Peptone	10g
Phenol Red	0.018g
Dextrose	5g
NaCl	5g

By 5 days, electrical impedance spectrum were measured with the Solartron 1280B Electrochemical Measurement Unit, in Frequency Response Analysis mode (FRA) with sinusoidal signal of 20mV of amplitude over free corrosion potential,  $E_{corr}$ , between the two electrodes, in a frequency range from 20mHz to 20kHz.

Also, the cell population trend on the surface of metal was carried out by the mean Most Probable Number (MPN) method. For this bacterial count, seven circular coupons, with 0.78 cm<sup>2</sup> of area, were exposed to broth in the same way that probe. The coupons were extracted in different time during five days. Each coupon was exposed to ultrasound technique to remove microorganism attached to surface of metal. Then, the microorganism removed were used to carried out MPN,

following the classical procedure described in section 3.2.4.2.1 of the NACE TM0194-2004 standard, [13].

## RESULTS AND DISCUSSION

### Electrochemical Impedance Spectrum

Spectrums recorded in the experiment are shown in figure 3. Figure 3 shows an increment of  $|Z|$  at low frequency and similar values at high frequency. The phase( $Z$ ) present an increment and shift the maximum to high frequency. The shift of phase with time exposure is more notorious in loss tangent  $\frac{Im\{Z\}}{Re\{Z\}}$ , figure 4. Because this behavior, a new parameter, related with the period of

maximum of loss tangent, is defined, based on Cole-Cole parameters:

$$T_{\lambda} = 2\pi\tau_{\lambda} \sqrt{\left(\frac{Z_{\infty}}{\Delta Z_{\lambda}}\right)^{\frac{1}{1-\alpha_{\lambda}}}} \quad (31)$$

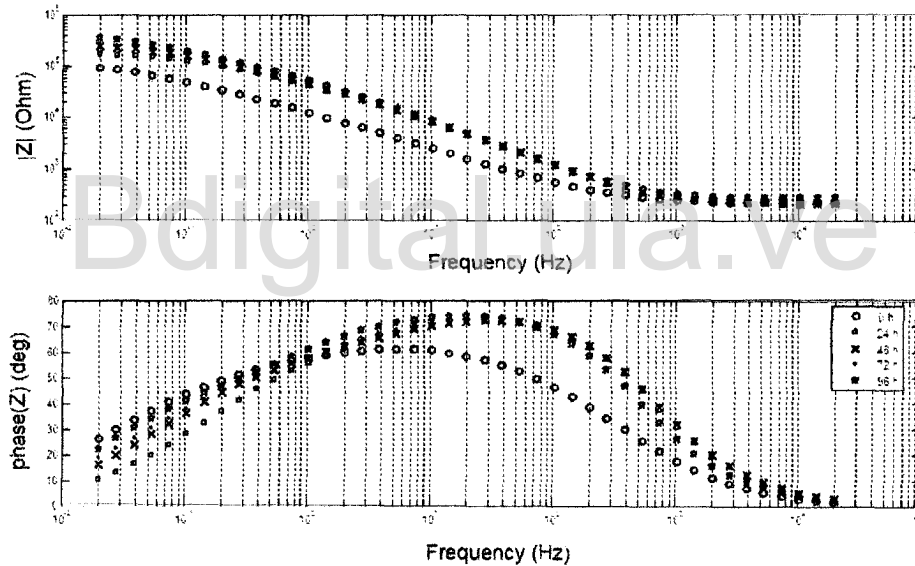


Figure 3: Electrochemical Impedance Spectrum recorded during experiment.

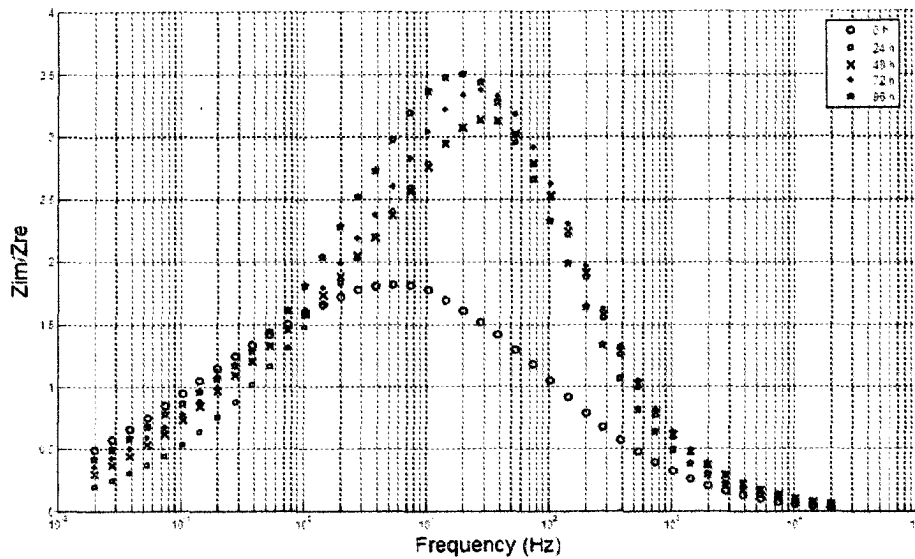


Figure 4: Loss tangent

The electrical impedance spectrum was fitted to the Cole-Cole model using the proposed algorithm. In tables 4 and 5 the results of the fitting for one- and two- dispersion, respectively, are presented. When the root mean square errors (RMSE) for fitting the one- and two- Cole-Cole dispersion models were compared with each other, it was noted that the RMSE for two-parameter Cole-Cole dispersion was the lower value. This suggests that the best description of the experimental data is obtained by fitting with the Cole-Cole dispersion model for two dispersions.

#### Microbial growth trend

Figure 5 show microbial trend obtained by MPN method. The growth of sessile bacteria present exponential behavior until 48 hours, then increase rate diminish, reaching a maximum of  $10^{10}$  bacteria/ml.

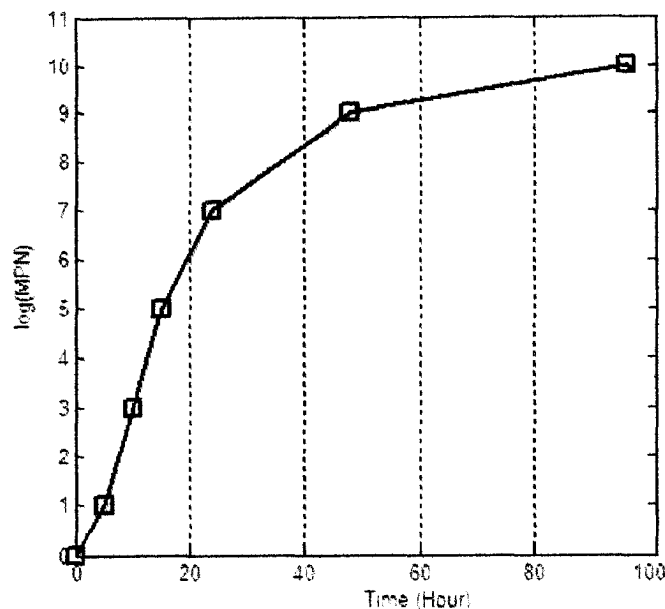


Figure 5: Microbial trend by MPN.

#### Physical Interpretation of the Cole-Cole Parameters

In microbial corrosion there are two types of cells: sessile and planktonic. Sessile cells are fixed to the surface, forming a biofilm, and the planktonic are in the medium [14]. In some cases, the growth of both types of cells could have similar growth phases but sessile bacteria have less accelerated kinetics [15]. The physical interpretation of the parameters for the multi-dispersion Cole-Cole model could be the following: the parameter  $Z_{\infty}$  is related to electrolyte resistance. For the  $\lambda_{th}$  process,  $\Delta Z_{\lambda}$ , represents the transfer charge resistance;  $\tau_{\lambda}$ , the relaxation time and  $\alpha_{\lambda}$  the heterogeneity parameter, related to the dispersion time relaxation distribution, [16, 17].

The discussion above, along with the experimental data, suggests an interpretation for the two-dispersion Cole-Cole model: biofilm formation on the metallic surface, by sessile cells, changes the properties of the electrical double layer ( $\tau_1$ ), by an electrochemical (charge transfer) process ( $\Delta Z_1$ ), and creates roughness which affects the time relaxation distribution ( $\alpha_1$ ). Also, the biofilm-media interaction, influenced by planktonic cells, determines the charge transfer between the biofilm and the media ( $\Delta Z_2$ ). These interactions have their own relaxation time ( $\tau_2$ ) and relaxation distribution ( $\alpha_2$ ).

Tabla 4: Fit of experimental data to the one-dispersion Cole-Cole model. The genetic algorithm configuration was the same used in example one with generation = 500 and population = 2500

t(hour)	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	$\alpha_1$	$f_1$	$T_1$	RMSE
0	65.73	2.69	75591.8	0.23	5.64	0.177	0.1865
24	83.96	0.87	72954.49	0.14	9.59	0.104	0.1204
36	70.05	1.3	87748.69	0.14	7.85	0.127	0.1867
48	67.66	1.57	94099.04	0.14	6.74	0.148	0.1829
96	90.12	2.9	158115.22	0.13	4.03	0.248	0.0558

Table 5: Fit of experimental data to two-dispersion Cole-Cole model. The genetic algorithm configuration was the same used in example two with generation = 500 and population = 2500.

t[hour]	$Z_{\infty}[\Omega]$	$\tau_1[s]$	$\Delta Z_1[\Omega]$	$\alpha_1$	$f_1$	$T_1$	$\tau_2[s]$	$\Delta Z_2[\Omega]$	$\alpha_2$	$f_2$	$T_2$	RMSE
0	80	0.37	9210	0.19	8.1	0.1235	3.83	71432	0.19	2.72	0.3679	0.059
24	93	0.25	7436	0.13	8	0.1249	1.01	66093	0.13	6.87	0.1456	0.068
36	82	0.27	8222	0.12	7.99	0.1252	1.55	80673	0.12	5.18	0.1929	0.082
48	78	0.46	14285	0.13	6.76	0.1479	2.04	82473	0.12	4	0.25	0.067
72	106	1.35	38315	0.09	2.95	0.3389	3.02	118364	0.14	3.1	0.3229	0.032
96	91	1.77	41749	0.09	2.61	0.3835	3.93	125385	0.15	2.85	0.3511	0.03

Charge transfer resistance  $\Delta Z_2$  of assessed system could be related with corrosion rate,  $CR$ , as follow:

$$CR = \frac{W_{eq}}{F\delta} i_{corr} \quad (32)$$

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) \Delta Z_2} \quad (33)$$

Where  $W_{eq}$  is equivalent weight,  $\delta$  is density of material,  $F$  is Faraday constant and  $\beta_a$  ( $\beta_c$ ), is anodic (and cathodic) Tafel slope. Figure 6 show the time evolution of charge transfer resistance.

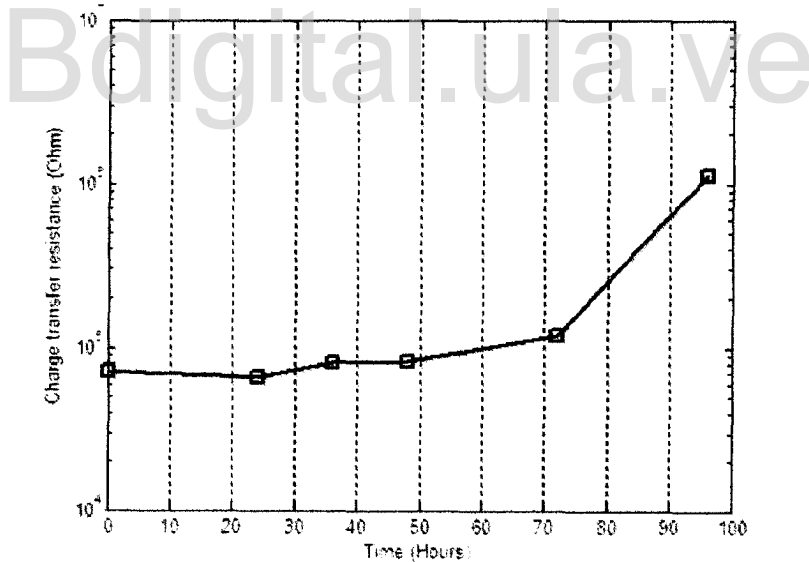


Figure 6: Charge transfer resistance  $\Delta Z_2$ .

To establish relationship between parameters and microbial count, all parameters were normalized, including  $T_{\lambda}$ , and were plotted in the same graphic for  $\lambda_{th}$ . All measures were carried out to arbitrary units (a.u). In figure 7, it should be noted that the Cole-Cole parameters for the  $\lambda = 1$  and  $\lambda = 2$  dispersions have different relations with the sessile bacteria population, and the parameters for

$\lambda = 1$  have a closer relationship to the population trend of sessile microorganisms, measured with the MPN method.

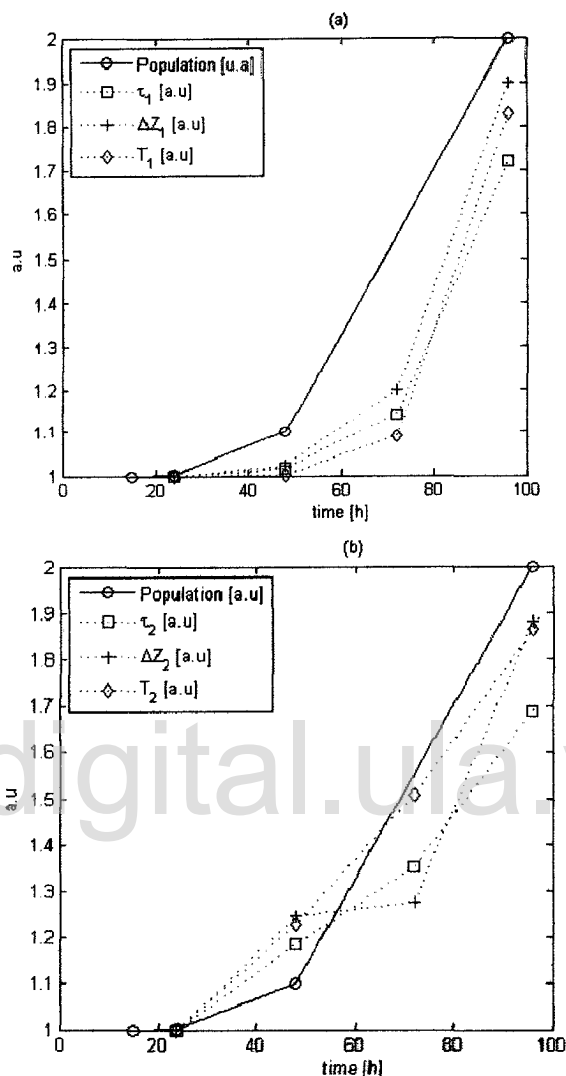


Figure 7: Comparison between the population trends and electrical impedance.

### CONCLUSIONS

Experimental electrical impedance spectrum data were obtained from the corrosion of 1020 carbon steel with acid producing bacteria. The data were fitted to the multi-dispersion Cole-Cole model with a new algorithm proposed in this paper. Additionally, population was measured using the most probable number standard method and comparing it with electrical impedance spectrum parameters obtained from the fitting. The result suggests good agreement between the Cole-Cole parameters and the sessile microorganism population, figure 7. The relationship between population and the Cole-Cole parameters suggests a possible method to monitor bio-corrosion using electrical impedance measurements and the fitting algorithm. However, a more sophisticated experiment based upon a bio-reactor would be necessary in order to achieve industrial-scale application of this method.

### Acknowledgment

The financial support of the Universidad Industrial de Santander, COLCIENCIAS and CIC are gratefully acknowledged.

### REFERENCES

- [1] D. Thierry, W. Sand, *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Chap 16, Second Edition, Marcel Decker 2002.
- [2] N. THOMPSON, Appendix E Gas and Liquids Transmissions Pipelines, Cost of Corrosion: Infrastructure, <http://www.corrosioncost.com/infrastructure/gasliquid/index.htm>
- [3] H. VIDELA, Prevention and Control of Biocorrosion, *International Biodeterioration and Biodegradation* 49, 2002.
- [4] I. B. Beech, C. C. Gaylarde, "Recent Advances in the Study of Biocorrosion - An Overview," in *Revista de Microbiología*, (1999)30, pp 177-190.
- [5] F. Mansfeld, "The Interaction of Bacteria and Metal Surfaces," in *Electrochimica Acta* 52, (2007) pp. 7670-7680.
- [6] J.E. González, F.J. Santana and J.C. Mirza-Rosca, "Effect of Bacterial Biofilm on 316 SS Corrosion in Natural Seawater by EIS", in *Corrosion Science*, Vol 40, No 12, pp 2141-2154, 1998
- [7] X. Muñoz, C. García and F. Muñoz, "Impedimetric Approach for Monitoring the Formation of Biofilms on Metallic surfaces and Subsequent Application to the detection of Bacteriophages," in *Electrochimica Acta* 53, (2008) pp. 5739-5744.
- [8] Cole K S & Cole R H. Dispersion and absorption in dielectrics. 1. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.* 9:341-51, 1941
- [9] E. BARSOUKOV, R. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, Chap 2.2 ,Second Edition, Willey Interscience, 2005
- [10] E. BARSOUKOV, R. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, Chap 3.3.2 ,Second Edition, Willey Interscience, 2005
- [11] David A. Miranda and S. A. López Rivera. Determination of Cole-Cole parameters using only the real part of electrical impedivity measurements. *Physil. Meas.* 29 (2008) 669-683
- [12] Xiang, J., Cheng, D., Schlindwein, F.S., Jones, N.B., On the adequacy of identified Cole-Cole models. *Computers & Geosciences* v. 29, no. 5, pp. 647-654. 2003
- [13] NACE International, Standard Test Method: Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems, NACE TM0194-2004 Item No. 21224, 2004
- [14] H.A. VIDELA, *Manual of Biocorrosion*, Chap 3, CRC Press, 1996
- [15] M.J. HERNANDEZ, G. ZABALA, N. RUIZ, C. JUAREZ, R. GARCIA, A. PADILLA, Microbial consortium influence upon steel corrosion rate, using polarisation resistance and electrochemical noise techniques, *Electrochimica acta* 49, pp 4295-4301, 2005

[16] J.R. McDonald, "Impedance Spectroscopy", *Annals of Biomedical Engineering*, Vol 20, pp 289-305, 1992

[17] H. Girault, "Analytical and Physical Electrochemistry", Chap 9, First Edition, EFPL Press, 2004

Bdigital.ula.ve

## Determination of Cole–Cole parameters using only the real part of electrical impedivity measurements

David A Miranda<sup>1</sup> and S A López Rivera<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CIMBIOS, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Cr27-C119, Colombia

<sup>2</sup> Laboratorio de Física Aplicada, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

E-mail: [dalmir@uis.edu.co](mailto:dalmir@uis.edu.co) and [slr@ula.ve](mailto:slr@ula.ve)

Received 30 January 2008, accepted for publication 1 April 2008

Published 7 May 2008

Online at [stacks.iop.org/PME/29/669](http://stacks.iop.org/PME/29/669)

### Abstract

An algorithm is presented to determine the Cole–Cole parameters of electrical impedivity using only measurements of its real part. The algorithm is based on two multi-fold direct inversion methods for the Cole–Cole and Debye equations, respectively, and a genetic algorithm for the optimization of the mean square error between experimental and calculated data. The algorithm has been developed to obtain the Cole–Cole parameters from experimental data, which were used to screen cervical intra-epithelial neoplasia. The proposed algorithm was compared with different numerical integrations of the Kramers–Kronig relation and the result shows that this algorithm is the best. A high immunity to noise was obtained.

Keywords: bioelectrical impedance analysis, Cole–Cole model, neoplasial screening, geophysics and material science, Cole–Cole fitting

### 1. Introduction

The impedivity is the complex electrical resistivity as dependent on the frequency. Some researchers call it electrical impedance spectrum, but this name does not consider its unit, ohm meter (electrical resistivity units). This reason suggests the use of the term impedivity, proposed by Brown *et al.* to reference the complex electrical resistivity.

There has been considerable interest in the use of electrical resistivity spectra for many applications, e.g. neoplasial screening, electrical bioimpedance and geophysics (Brown *et al* 2000, Xiang *et al* 2003). The spectral-induced polarization (SIP) technique is a kind of electromagnetic exploration method in a frequency domain. This method is widely used in environmental studies and engineering exploration methods, geophysics, oil, gas and coal explorations (Cao *et al* 2005). In the theory of the interpretation of these spectra, the Cole–Cole model is a basic expression. There are available techniques for measuring the real part,

the amplitude, the phase and the imaginary part of impedivity (Xiang *et al* 2003, Ackmann and Seitz 1984), but some research groups (Brown *et al* 2000, Miranda *et al* 2007) only measure the real part of the spectrum, since experimental errors are less when only recording this one. A new algorithm is presented to search the imaginary part of the impedivity from the real part. This algorithm enables the fitted experimental data to determine the important Cole–Cole parameters using only the real part of the impedivity.

## 2. Mathematical model to analyze the impedivity spectrum

The use of models such as Cole–Cole for characterizing experimental data is common, but the algorithms for inverting the equations require both the real and imaginary parts of the impedance, e.g. Xiang *et al* (2003) and Ward *et al* (2006).

The complex electrical impedivity expression of the Cole–Cole equation (Cole 1940, Cole and Cole 1941) is written as

$$\rho = \rho_{\infty} + \frac{\rho_0 - \rho_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} = \rho_0 \left\{ 1 - m \left[ 1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^c} \right] \right\}, \quad \text{and} \quad \begin{cases} \alpha = 1 - c \\ \rho_{\infty} = \rho_0(1 - m), \end{cases} \quad (1)$$

where  $\rho_{\infty}$  is the high-frequency resistivity,  $\rho_0$  is the low-frequency resistivity,  $\tau$  is the central relaxation time,  $\alpha$  or  $c$  is the dispersion parameter, and  $m$  is the polarizability.

Kramers and Kronig demonstrated that the imaginary part of the electrical permittivity is absolutely defined if the real part is known (Xiang *et al* 2001, Kronig 1926, Kramers 1927), but it is necessary to know the real part of the spectrum for all frequencies. The Kramers–Kronig relations could be extended to the complex electrical resistivity (or electrical impedivity). The numerical integration for the Kramers–Kronig relations is shown for two different methods in the numeral six. To show the advantage of the proposed method in this paper, the result of the three different methods is compared in the numeral seven.

A new technique is proposed to obtain the Cole–Cole parameters from the real part of an electrical impedivity spectrum, with access to finite data. The basic procedure is described as follows: first, a direct inversion method is used to obtain the parameters of the Debye models and to calculate an approximation for the imaginary part of the spectrum. Second, Xiang's algorithm (Xiang *et al* 2003, 2006) is used to invert the electrical resistivity spectrum formed from experimental data and the imaginary part obtained in the first step. Third, the Cole–Cole parameters obtained with the Xiang algorithm and the relaxation time of the Debye model are used to calculate the electrical impedivity spectrum. Finally, a genetic algorithm is used to minimize the root mean square error between experimental data and the Cole–Cole equation.

## 3. The direct inversion of the Debye model

The Debye model is inverted (equation (1) with  $\alpha = 0$ , or  $c = 1$ ). From the experimental data,  $\rho_0$ ,  $m$  and  $\tau$  are estimated. Assuming the data as  $\{(\omega_k, R_k) | k = 1, 2, \dots, N + 1\}$ , where  $R_k = \text{Re}\{\rho(j\omega_k)\}$ ,  $k = 1, 2, \dots, N + 1$ , the Debye model gives the relations

$$R_k = \rho_{\infty} + \frac{\rho_0 - \rho_{\infty}}{1 + (\omega_k\tau)^2} \quad (2)$$

$$R_k - \rho_0 = (-R_k\omega_k^2 + \rho_{\infty}\omega_k^2)\tau^2. \quad (3)$$

Estimating  $\frac{R_k - R_{k+1}}{R_{k-1} - R_k}$ ,  $x = \rho_{\infty}$ , and using (2) and (3), it can be obtained as

$$\frac{R_k - R_{k+1}}{R_{k-1} - R_k} = \frac{-R_k\omega_k^2 + x\omega_k^2 + R_{k+1}\omega_{k+1}^2 - x\omega_{k+1}^2}{-R_{k-1}\omega_{k-1}^2 + x\omega_{k-1}^2 + R_k\omega_k^2 - x\omega_k^2}. \quad (4)$$

By reordering the terms it is possible to write (4) as  $A_{\text{ocok}}x = B_{\text{ocok}}$ , where

$$\begin{aligned} A_{\text{ocok}} &= (R_{k+1} - R_k) \omega_{k-1}^2 - (R_{k+1} - R_{k-1}) \omega_k^2 - (R_k - R_{k-1}) \omega_{k+1}^2 \\ B_{\text{ocok}} &= (R_{k+1} - R_k) R_{k-1} \omega_{k-1}^2 - (R_{k+1} - R_{k-1}) R_k \omega_k^2 - (R_k - R_{k-1}) R_{k+1} \omega_{k+1}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Then, using the least-square approximation to minimize the mean quadratic error,  $s_x = \frac{1}{N+1} \sum_k (A_{\text{ocok}}x - B_{\text{ocok}})^2$ , it is obtained as

$$\rho_{\infty} = \frac{\sum_{k=1}^N A_{\text{ocok}} B_{\text{ocok}}}{\sum_{k=1}^N A_{\text{ocok}}^2}. \quad (6)$$

To find  $\rho_0$  it is necessary to resolve  $\frac{R_k - R_{k+1}}{\rho_0 - R_k}$ , using (2) and (3) and  $y = \rho_0$ , and the least-square approximation is calculated in order to minimize the mean quadratic error  $s_y = \frac{1}{N+1} \sum_k (A_{0k}y - B_{0k})^2$ :

$$\begin{aligned} A_{0k} &= (R_{k+1} - R_{\infty}) \omega_{k+1}^2 - (R_k - R_{\infty}) \omega_k^2 \\ B_{0k} &= (R_{k+1} - R_{\infty}) R_k \omega_{k+1}^2 - (R_k - R_{\infty}) R_{k+1} \omega_k^2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\rho_0 = \frac{\sum_{k=1}^N A_{0k} B_{0k}}{\sum_{k=1}^N A_{0k}^2}. \quad (8)$$

Equations (3) and (6) allow us to obtain the parameter  $\tau$ . First,  $z = \tau^2$ ,  $J_k = \rho_{\infty} \omega_k^2 - R_k \omega_k^2$  and  $L_k = R_k - \rho_0$ , and second,  $J_k z = L_k$ . Using the least-square approximation to minimize the mean quadratic error  $s_z = \frac{1}{N+1} \sum_k (J_k z - L_k)^2$  it is found that

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{N+1} J_k L_k}{\sum_{k=1}^{N+1} J_k^2}}. \quad (9)$$

#### 4. Xiang inversion and the optimization problem

Once the Debye parameters are obtained, an approximation for the imaginary part of  $\rho$  for each frequency can be calculated using

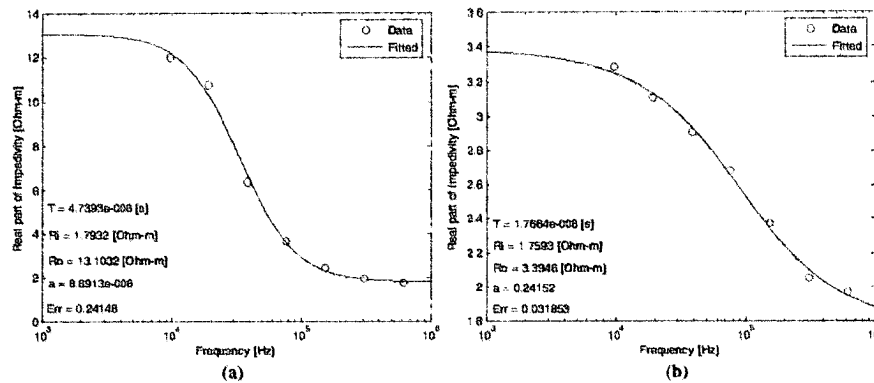
$$I_k = -\frac{(\rho_0 - \rho_{\infty}) \omega_k \tau}{1 + \omega_k^2 \tau^2}. \quad (10)$$

The impedivity is defined as  $\rho_k = R_k + jI_k$  and the Cole-Cole parameters:  $\rho_0^{(0)}$ ,  $m^{(0)}$ ,  $\alpha^{(0)}$  and  $\tau^{(0)}$  are estimated using the Xiang (Xiang *et al.* 2011) inversion technique.

In order to obtain more accurate values for the parameters from the Cole-Cole equation when fitted to the experimental data, an optimization of the root mean square error (12) can be used through step (11). To implement the optimization of the root mean square error (12), it is necessary to use a non-classical technique, a genetic algorithm, because equation (12) has many local minima and only one global minimum. The minimization of (12) through the path (11) is proposed:

$$\begin{aligned} \tau^{(k+1)} &= p_1^{(k)} \tau^{(0)} + q_1^{(k)} & \rho_0^{(k+1)} &= p_2^{(k)} \rho_0^{(0)} + q_2^{(k)} \\ \rho_{\infty}^{(k+1)} &= p_3^{(k)} \rho_{\infty}^{(0)} + q_3^{(k)} & \alpha^{(k+1)} &= p_4^{(k)} \alpha^{(0)} + q_4^{(k)} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{Err} = \sqrt{\frac{1}{N+1} \sum_k (R_k - \text{Re}\{\rho_k\}_{\text{Calculated}})^2}, \quad (12)$$



**Figure 1.** Two examples of the measurements and fitting of real part of electrical impedance. This figure shows data for (a) normal cervical tissue and (b) invasive cervical carcinoma.

where  $p_1^{(k)}, p_2^{(k)}, p_3^{(k)}, p_4^{(k)}, q_1^{(k)}, q_2^{(k)}, q_3^{(k)}$  and  $q_4^{(k)}, k = 1, 2, \dots$  are genetic algorithm searching parameters. The parameter  $\tau^{(0)}$  used in equation (11) is calculated with the Debye direct inversion, equation (7), the other parameters are obtained by the Xiang inversion method.

## 5. Algorithm and numerical examples

The parameters of the Cole–Cole model and the imaginary part of the impedance may be investigated based on the methods of the previous sections. The algorithm is described as follows: first, equations (5)–(7) are used to get the Debye parameters  $\rho_0, \rho_\infty$  and  $\tau$ ; second, equation (10) is used to calculate the first approximation of the imaginary part of impedance; third, the real part of impedance (data) and the first approximation of the imaginary part (calculated in the second step) are used to approximate the Cole–Cole parameters  $\alpha^{(0)}, \rho_0^{(0)}, \rho_\infty^{(0)}$  and  $\tau^{(0)}$  by the Xiang algorithm (Xiang *et al.* 2001). The final step is to search the Cole–Cole parameters  $\alpha, \rho_0, \rho_\infty$  and  $\tau$  with a genetic algorithm to minimize the root mean square error (12) through the steps shown in (11).

The above algorithm was implemented as a Matlab function. Here four examples of the use of these algorithms are presented to show the utility and accuracy of this method.

### 5.1. Medical application of the impedivity in cervical tissue

Many measurements of the impedivity were made in patients in the hospital of the Santander University. Figure 1 shows some typical results of the adjusted electrical resistivity real part spectrum of cervical tissue; the four important calculated parameters are shown inside the figure. The measurements were made using the MARK III system of Sheffield University and a tetrapolar probe (Miranda *et al.* 2007). As shown in figure 1, the Cole–Cole parameters are significantly different for the normal cervical tissue and for an invasive cervical carcinoma.

### 5.2. Bioimpedance of neoplasical cervical tissue

The impedivity is used to investigate different properties of tissues, such as neoplasical tissues. In the neoplasical tissue studies, the impedivity was measured in the  $\beta$  dispersion zone

( $10^3 \text{ Hz} < f < 10^6 \text{ Hz}$ ) (Brown *et al* 2000, Schwan 1994). Using a given set of Cole-Cole parameters for neoplasical cervical tissue obtained from Miranda *et al* (2007),

$$\tau = 1.8 \times 10^{-6} \text{ (s)}, \quad \rho_0 = 3.24 \text{ } (\Omega \text{ m}), \quad \rho_\infty = 1.34 \text{ } (\Omega \text{ m}) \wedge \alpha = 0.31.$$

The real part of the impedivity is calculated and the proposed algorithm is used to obtain the imaginary part of the impedivity and the Cole-Cole parameters. Before the implementation of the algorithm it is necessary to calculate the real part of the impedivity using (2), some frequency values and the given Cole-Cole parameters:

$$\begin{aligned} \omega &= 2\pi\{100, 464.16, 2154.40, 10^4, 46416, 215440, 10^6\} \text{ (rad s}^{-1}\text{)} \\ R &= \{3.2317, 3.2155, 3.166, 3.0082, 2.5683, 1.9164, 1.5329\} \text{ } (\Omega \text{ m}) \end{aligned}$$

The implementation of the algorithm is presented as follows. First, the Debye parameters are calculated using equations (5)–(7):

$$\begin{aligned} \tau &= 9.9814 \times 10^{-7} \text{ (s)} \\ \rho_0 &= 2.6669 \text{ } (\Omega \text{ m)} \\ \rho_\infty &= 1.5042 \text{ } (\Omega \text{ m}). \end{aligned}$$

Second, the first approximation of the imaginary part of the impedivity is calculated using (10):

$$I = \{-0.000729, -0.003385, -0.015707, -0.072632, -0.31202, -0.55598, -0.1808\} \text{ } (\Omega \text{ m}).$$

Third, taking  $R$ ,  $I$  and the Xiang algorithm, the first approximation of the Cole-Cole parameters is calculated:

$$\begin{aligned} \tau^{(0)} &= 1.8299 \times 10^{-48} \text{ (s)} \\ \rho_0^{(0)} &= 3.2408 \text{ } (\Omega \text{ m)} \\ \rho_\infty^{(0)} &= 1.2386 \text{ } (\Omega \text{ m)} \\ \alpha^{(0)} &= 0.32036. \end{aligned}$$

Fourth, a genetic algorithm is defined with the following parameters: generations = 100, fitness limit =  $10^{-4}$ , stall genetic limit = infinite, stall time limit = infinite, crossover fraction = 0.6, elite count = 20, migration direction = both, migration fraction = 0.4, migration interval = 5, population size = 5000 and the population initial range = [0, 1]. The genetic algorithm minimized the error (12) through step (11):

$$\begin{aligned} \tau^{(0)} &= 1.7866 \times 10^{-6} \text{ (s)} \\ \rho_0^{(0)} &= 3.2406 \text{ } (\Omega \text{ m)} \\ \rho_\infty^{(0)} &= 1.3346 \text{ } (\Omega \text{ m)} \\ \alpha^{(0)} &= 0.3124. \end{aligned}$$

Fifth, equation (i) is used to get the imaginary part of the impedivity. Figure 7 shows the impedivity:

$$I = \{-0.0154, 0.0437, 0.1200, 0.2968, 0.5353, 0.5049, 0.2601\} \text{ } (\Omega \text{ m}).$$

The above algorithm may use different sets of impedivity data and different values for the generations of a genetic algorithm. Table 1 presents the results using different sets of impedivity data and different values of generations.

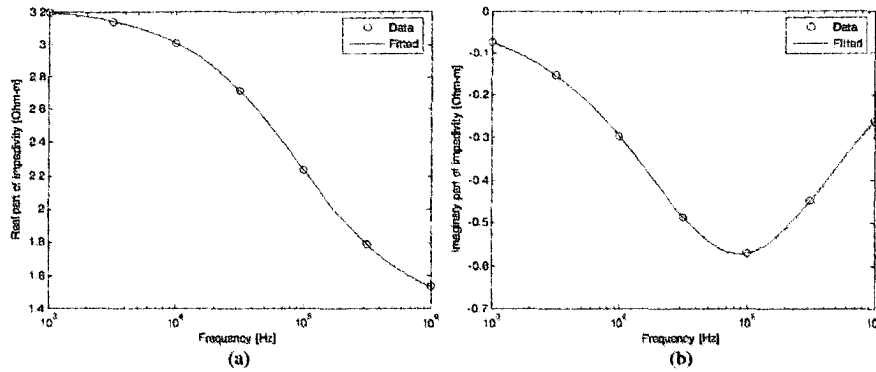


Figure 2. (a) Real and (b) imaginary parts of the impedivity of cervical neoplasical tissue.

Table 1. Results for bioimpedance of cervical neoplasical tissue.

The number of spectral data	Generations	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\rho_0$ ( $\Omega$ m)	$\rho_{\infty}$ ( $\Omega$ m)	$\alpha$
5	10	1.84	3.2330	1.3408	0.31009
5	100	1.80	3.2397	1.3415	0.30932
5	880	1.80	3.2399	1.3405	0.30972
7	10	1.76	3.2261	1.3432	0.30219
7	100	1.80	3.2405	1.3378	0.31196
7	880	1.80	3.2398	1.3406	0.30967
10	10	1.43	3.2249	1.2446	0.32632
10	100	1.78	3.2418	1.3299	0.31412

### 5.3. Estimation of Cole–Cole parameters and comparison with Jaggar and Xiang inversion models

Table 2 presents a set of impedivity data obtained from Jaggar and Fell (1988). From this table the Cole–Cole parameters can be calculated. To estimate the Cole–Cole parameters, it is necessary to take the real part of the impedivity (the fourth column of table 2). The implementation of the algorithm for a set of nine data of the real part impedivity is presented as follows:

$$\omega = 2\pi\{0.022, 0.100, 0.464, 2.154, 10.00, 46.42, 215.40, 1000, 4642\} \text{ (rad s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Re}\{\rho(j\omega)\} = \{21.990, 21.980, 21.960, 21.910, 21.717, 21.229, 20.345, 19.601, 19.270\} \text{ (}\Omega\text{ m)}.$$

First, the Debye parameters are calculated using equations (5)–(7):

$$\begin{aligned} \tau &= 2.56019 \times 10^{-4} \text{ (s)}, \\ \rho_0 &= 20.50325 \text{ (}\Omega\text{ m)}, \quad \rho_{\infty} = 19.24809 \text{ (}\Omega\text{ m)}. \end{aligned}$$

Second, the first approximation of the imaginary part of the impedivity is calculated using (10):

$$I = \left\{ \begin{array}{l} -0.000043, -0.000202, -0.000937, -0.004349, -0.020186, \\ -0.093206, -0.388290, -0.562790, -0.165130 \end{array} \right\} \text{ (}\Omega\text{ m)}.$$

**Table 2.** Field data from Jaggar and Fell (1988).

Frequency (Hz)	Amplitude ( $\Omega$ m)	Phase (mrad)	Real part ( $\Omega$ m)	Imaginary part ( $\Omega$ m)
$1.000 \times 10^{-2}$	$2.200 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$	$2.200 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$
$2.154 \times 10^{-2}$	$2.199 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$	$2.199 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$
$4.642 \times 10^{-2}$	$2.197 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$	$2.197 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$
$1.000 \times 10^{-1}$	$2.198 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$	$2.198 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$
$2.150 \times 10^{-1}$	$2.197 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$	$2.197 \times 10^1$	$0.000 \times 10^0$
$4.640 \times 10^{-1}$	$2.196 \times 10^1$	$-1.52 \times 10^0$	$2.196 \times 10^1$	$-3.338 \times 10^{-2}$
$1.000 \times 10^0$	$2.195 \times 10^1$	$-3.36 \times 10^0$	$2.195 \times 10^1$	$-7.375 \times 10^{-2}$
$2.154 \times 10^0$	$2.191 \times 10^1$	$-6.11 \times 10^0$	$2.191 \times 10^1$	$-1.339 \times 10^{-1}$
$4.642 \times 10^0$	$2.184 \times 10^1$	$-1.049 \times 10^1$	$2.184 \times 10^1$	$-2.291 \times 10^{-1}$
$1.000 \times 10^1$	$2.172 \times 10^1$	$-1.637 \times 10^1$	$2.172 \times 10^1$	$-3.555 \times 10^{-1}$
$2.154 \times 10^1$	$2.154 \times 10^1$	$-2.483 \times 10^1$	$2.153 \times 10^1$	$-5.348 \times 10^{-1}$
$4.642 \times 10^1$	$2.124 \times 10^1$	$-3.248 \times 10^1$	$2.123 \times 10^1$	$-6.898 \times 10^{-1}$
$1.000 \times 10^2$	$2.083 \times 10^1$	$-4.014 \times 10^1$	$2.081 \times 10^1$	$-8.359 \times 10^{-1}$
$2.154 \times 10^2$	$2.036 \times 10^1$	$-3.856 \times 10^1$	$2.035 \times 10^1$	$-7.849 \times 10^{-1}$
$4.642 \times 10^2$	$1.996 \times 10^1$	$-3.319 \times 10^1$	$1.995 \times 10^1$	$-6.624 \times 10^{-1}$
$1.000 \times 10^3$	$1.961 \times 10^1$	$-2.953 \times 10^1$	$1.960 \times 10^1$	$-5.790 \times 10^{-1}$
$2.154 \times 10^3$	$1.940 \times 10^1$	$-1.746 \times 10^1$	$1.940 \times 10^1$	$-3.387 \times 10^{-1}$
$4.642 \times 10^3$	$1.927 \times 10^1$	$-1.980 \times 10^0$	$1.927 \times 10^1$	$-3.816 \times 10^{-2}$
$1.000 \times 10^4$	$1.884 \times 10^1$	$-7.930 \times 10^0$	$1.884 \times 10^1$	$-1.494 \times 10^{-1}$

Third, taking  $R$ ,  $I$  and the Xiang algorithm, the first approximation of the Cole–Cole parameters is calculated:

$$\begin{aligned} \tau^{(0)} &= 9.008\ 22 \times 10^{-46} \text{ (s)} \\ \rho_0^{(0)} &= 21.9973 \text{ (}\Omega \text{ m)} \\ \rho_\infty^{(0)} &= 18.8264 \text{ (}\Omega \text{ m)} \\ \alpha^{(0)} &= 0.451\ 89. \end{aligned}$$

Fourth, a genetic algorithm is defined with the following parameters: generations = 100, fitness limit =  $10^{-4}$ , stall genetic limit = infinite, stall time limit = infinite, crossover fraction = 0.6, elite count = 20, migration direction = both, migration fraction = 0.4, migration interval = 5, population size = 5000 and the population initial range = [0, 1]. The genetic algorithm minimized the error (12) through step (13).

$$\begin{aligned} \tau^{(0)} &= 9.8542 \times 10^{-4} \text{ (s)} \\ \rho_0^{(0)} &= 22.0053 \text{ (}\Omega \text{ m)} \\ \rho_\infty^{(0)} &= 19.0548 \text{ (}\Omega \text{ m)} \\ \alpha^{(0)} &= 0.3659. \end{aligned}$$

Fifth, equation (1) is used to get the imaginary part of the impedivity. Figure 3 shows the impedivity.

$$I = \left\{ \begin{array}{l} -0.008\ 615, -0.022\ 661, -0.058\ 967, -0.149\ 190, -0.349\ 070, \\ -0.661\ 110, -0.793\ 460, -0.540\ 750, -0.257\ 530 \end{array} \right\} \text{ (}\Omega \text{ m)}$$

The above algorithm may use different sets of impedivity data. Table 3 presents the results using different sets of impedivity data and compares the three models: Jaggar–Fell (1988),

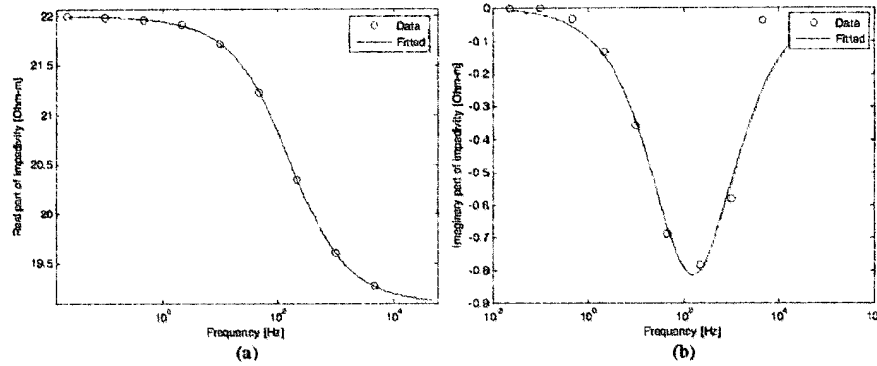


Figure 3. (a) Real and (b) imaginary parts of the impedivity using inversion for  $N = 6$ .

Table 3. Estimated parameters and a comparison of model by overall error.

Model	$\tau$ (s)	$\rho_0$ ( $\Omega$ m)	$m$	$c$	Overall error
Jaggar-Fell, $N = 19^a$	$1.1000 \times 10^{-3}$	21.9	0.1300	0.7000	0.3164
Xiang inversion $N = 13^a$	$1.0000 \times 10^{-3}$	21.994	0.1343	0.6702	0.1684
Xiang inversion $N = 15^a$	$1.2000 \times 10^{-3}$	21.9902	0.1226	0.6824	0.3595
Xiang inversion $N = 17^a$	$8.1710 \times 10^{-4}$	21.9907	0.1373	0.6502	0.1930
Miranda inversion $N = 4$	$1.7835 \times 10^{-3}$	21.975	0.1193	0.8604	0.9420
Miranda inversion $N = 5$	$1.0317 \times 10^{-3}$	21.984	0.1300	0.6701	0.1932
Miranda inversion $N = 6$	$9.8101 \times 10^{-4}$	21.999	0.1338	0.6431	0.1725
Miranda inversion $N = 7$	$1.0662 \times 10^{-3}$	21.988	0.1303	0.6752	0.1882
Miranda inversion $N = 9$	$9.8542 \times 10^{-4}$	22.005	0.1341	0.6340	0.1790
Miranda inversion $N = 10$	$9.9264 \times 10^{-4}$	21.994	0.1321	0.6439	0.1899
Miranda inversion $N = 11$	$9.8678 \times 10^{-4}$	21.997	0.1327	0.6441	0.1842
Miranda inversion $N = 13$	$9.8103 \times 10^{-4}$	21.998	0.1330	0.6427	0.1821
Miranda inversion $N = 15$	$9.9497 \times 10^{-4}$	21.997	0.1327	0.6434	0.1827
Miranda inversion $N = 16$	$9.9953 \times 10^{-4}$	22.002	0.1329	0.6428	0.1834
Miranda inversion $N = 17$	$9.9008 \times 10^{-4}$	22.001	0.1330	0.6421	0.1832
Miranda inversion $N = 18$	$1.0261 \times 10^{-3}$	21.996	0.1314	0.6541	0.1894

<sup>a</sup> Data from Xiang *et al.* (2007).

Xiang and the proposed model. The overall error was calculated as  $\sum_k |R_k - \rho(j\omega_k)|^2$ . The values of Xiang inversion and Jaggar-Fell were obtained from Xiang *et al.* (2007). Table 3 shows a low variability of the Cole-Cole parameter and an overall error with respect to the data set number for the Miranda inversion.

#### 5.4. Bioimpedance of normal cervical tissue

Using a given set of Cole-Cole parameters for normal cervical tissue obtained from Miranda *et al.* (2007),

$$\tau = 5.4 \times 10^{-6} \text{ (s)}, \quad \rho_0 = 14.25 \text{ } (\Omega \text{ m}), \quad \rho_{\infty} = 1.98 \text{ } (\Omega \text{ m}) \text{ and } \alpha = 0.14.$$

The real part of the impedivity is calculated and the proposed algorithm is used to obtain the imaginary part of the impedivity and the Cole-Cole parameters.

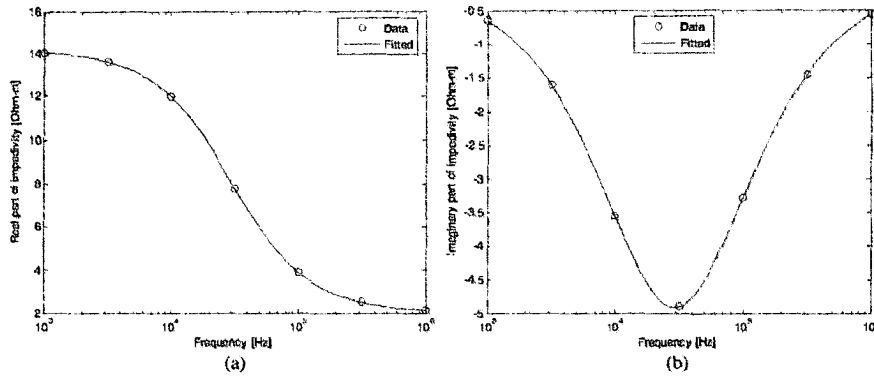


Figure 4. (a) Real and (b) imaginary parts of the impedivity for bioimpedance of normal cervical tissue.

Table 4. Results for bioimpedance of normal cervical tissue.

Number of spectral data	Generations	$\tau$ ( $\mu$ s)	$r_0$ ( $\Omega$ m)	$\rho_{oc}$ ( $\Omega$ m)	$\alpha$
5	10	5.46	14.268	1.9927	0.14109
5	100	5.40	14.25	1.9809	0.13993
5	440	5.40	14.25	1.9799	0.14002
7	10	5.43	14.22	2.0074	0.13709
7	100	5.40	14.249	1.9803	0.13988
7	440	5.40	14.25	1.98	0.13998
10	10	5.31	14.207	1.9314	0.13446
10	100	5.40	14.251	1.979	0.14022

The sequence of steps is similar to that of section 5.2. Figure 4 presents the results to seven impedivity data, and table 4 presents the results for different values of impedivity and different values of generations:

$$\omega = 2\pi \{100, 464.16, 2154.40, 10^4, 46416, 215440, 10^6\} \text{ (rad s}^{-1}\text{)}$$

$$R = \{2.9578, 3.714, 4.9356, 6.678, 8.7289, 10.641, 12.081\} \text{ (}\Omega \text{ m)}$$

$$I = \{0.63025, 1.0202, 1.4974, 1.894, 1.9753, 1.683, 1.2107\} \text{ (}\Omega \text{ m)}.$$

### 6. Numerical integration for the Kramers–Kronig relation

A numerical integration for the Kramers–Kronig relation was implemented in the following way. Assuming that  $N + 1$  are data written as  $\{(\omega_k, R_k) \mid k = 1, 2, \dots, N + 1\}$ , where  $R_k = \text{Re}\{\rho(j\omega_k)\}$ ,  $k = 1, 2, \dots, N + 1$ . then the imaginary part of the impedivity should be obtained by the Kramers–Kronig relation as

$$I_k = \text{Im}\{\rho(j\omega_k)\} = \frac{2\omega_k}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Re}\{\rho(j\nu)\} - \rho_{oc}}{\omega_k^2 - \nu^2} d\nu. \tag{13}$$

Four aspects should be considered before the numerical integration of the Kramers–Kronig relation could be done. First, the singularity around  $\omega_k$ ; second, the frequency obtained

$\text{Re}\{\rho(j\omega_{\infty})\} = \rho_{\infty}$ ; third, the spectral data to low frequencies; and finally, the number of spectral data.

The singularity could be avoided by rewriting the singularity by partial fractions as follows:

$$\begin{aligned} I_k &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \langle \text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty} \rangle \left( \frac{1}{\omega_k^2 - v^2} \omega_k \right) dv \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{2} \left( \frac{1}{\omega_k - v} + \frac{1}{\omega_k + v} \right) \right] dv \\ I_k &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{\omega_k + v} dv \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \lim_{\delta\omega \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{\omega_k - \delta\omega} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{\omega_k - v} dv + \int_{\omega_k + \delta\omega}^{\infty} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{\omega_k - v} dv \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

Let  $\omega_k - \delta\omega = \omega_{k-1}$  and  $\omega_k + \delta\omega = \omega_{k+1}$  when the number of points is very big. Then,

$$\begin{aligned} I_k &\cong \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{\omega_k + v} dv \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \left\{ \int_0^{\omega_{k-1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{\omega_k - v} dv + \int_{\omega_{k+1}}^{\infty} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - \rho_{\infty}}{\omega_k - v} dv \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

To evaluate the integration between zero and infinity a definition of extra spectral data could be useful: let  $\text{Re}\{\rho(jv)\} = R_{N+1}$  for all  $v \geq \omega_{N+1}$ , and  $\text{Re}\{\rho(jv)\} = R_1$  for all values between zero and  $\omega_1$ . With extra spectral data (15) should be written as follows:

$$\begin{aligned} I_k &\cong \frac{R_1 - R_{N+1}}{\pi} \left( \int_0^{\omega_1} \frac{1}{\omega_k + v} dv + \int_0^{\omega_1} \frac{1}{\omega_k - v} dv \right) + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_{N+1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k + v} dv \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \left\{ \int_{\omega_1}^{\omega_{k-1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v} dv + \int_{\omega_{k+1}}^{\omega_{N+1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v} dv \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

But  $\int_0^{\omega_1} \frac{1}{\omega_k + v} dv + \int_0^{\omega_1} \frac{1}{\omega_k - v} dv = 2\omega_k \int_0^{\omega_1} \frac{1}{\omega_k^2 - v^2} dv = \ln \left| \frac{\omega_k - \omega_1}{\omega_k + \omega_1} \right|$ , then

$$\begin{aligned} I_k &\cong \frac{(R_1 - R_{N+1})}{\pi} \ln \left| \frac{\omega_k - \omega_1}{\omega_k + \omega_1} \right| + \frac{1}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_{N+1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k + v} dv \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \left\{ \int_{\omega_1}^{\omega_{k-1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v} dv + \int_{\omega_{k+1}}^{\omega_{N+1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v} dv \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Finally, the numerical integration is possible if  $\text{Re}\{\rho(jv)\}$  is known to all  $v$ , but few spectral data are available. To avoid this difficulty many ways are possible but Simpson numerical integration and Maclaurin's formula give the best result.

First, the Simpson numerical integration is studied, and second, the trapezium integration and Maclaurin's formula.

### 6.1. Simpson numerical integration

Two numerical integrations required are  $\int_{\omega_k}^{\omega_{k+2}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v} dv$  and  $\int_{\omega_k}^{\omega_{N+1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k + v} dv$ .

Simpson numerical integration is as follows: let  $f(x)$  be a real function defined on interval  $(x_1, x_3)$ , then the Simpson rule is

$$\int_{x_1}^{x_3} f(x) dx = \frac{h}{3} [f(x_1) + 4f(x_2) + f(x_3)] + O(\xi),$$

where  $h = \frac{x_3 - x_1}{2}$  and  $O(\xi) = -\frac{h^5}{90} f^{(4)}(\xi)$  is the error for numerical Simpson integration.

Let  $f(v; \omega_k) = \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v}$ , then

$$\int_{\omega_l}^{\omega_{l+2}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v} dv \cong \frac{\omega_{l+2} - \omega_l}{6} [f(\omega_l; \omega_k) + 4f(\omega_{l+1}; \omega_k) + f(\omega_{l+2}; \omega_k)]$$

Furthermore, the second integral should be evaluated by the successive application of Simpson.

Let  $g(v; \omega_k) = \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k + v}$ , then

$$\int_{\omega_l}^{\omega_{N+1}} \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k + v} dv \cong \sum_{l=1}^{\left(\frac{N+1}{3}\right)} \frac{\omega_{3l} - \omega_{3l-2}}{6} [g(\omega_{3l-2}; \omega_k) + 4g(\omega_{3l-1}; \omega_k) + g(\omega_{3l}; \omega_k)].$$

The Kramers-Kronig numerical integration gives the imaginary part of impedivity obtained by

$$\begin{aligned} I_k \cong & \frac{(R_1 - R_{N+1})}{\pi} \ln \left| \frac{\omega_k - \omega_1}{\omega_k + \omega_1} \right| \\ & + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\left(\frac{N+1}{3}\right)} \frac{\omega_{3l} - \omega_{3l-2}}{6} [g(\omega_{3l-2}; \omega_k) + 4g(\omega_{3l-1}; \omega_k) + g(\omega_{3l}; \omega_k)] \\ & + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\left(\frac{N+1}{3}\right)} \frac{\omega_{3l} - \omega_{3l-2}}{6} [f(\omega_{3l-2}; \omega_k) + 4f(\omega_{3l-1}; \omega_k) + f(\omega_{3l}; \omega_k)] \\ & + \frac{1}{\pi} \sum_{l=k+1}^{\left(\frac{N+1}{3}\right)} \frac{\omega_{3l} - \omega_{3l-2}}{6} [f(\omega_{3l-2}; \omega_k) + 4f(\omega_{3l-1}; \omega_k) + f(\omega_{3l}; \omega_k)], \quad (18) \end{aligned}$$

where  $f(v; \omega_k) = \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k - v}$  and  $g(v; \omega_k) = \frac{\text{Re}\{\rho(jv)\} - R_{N+1}}{\omega_k + v}$ .

### 6.2. Trapezium numerical integration

A trapezium numerical integration should be implemented based on Maclaurin's formula (Ohta and Ishida 1988).

Trapezium numerical integration is as follows: let  $f(x)$  be a real function defined on the interval  $(x_1, x_2)$ , then the Simpson rule is

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \frac{h}{2} [f(x_1) + f(x_2)] + O(\xi),$$

where,  $h = \frac{x_2 - x_1}{2}$  and  $O(\xi) = -\frac{h^3}{12} f^{(3)}(\xi)$  is the error for the numerical trapezium integration.

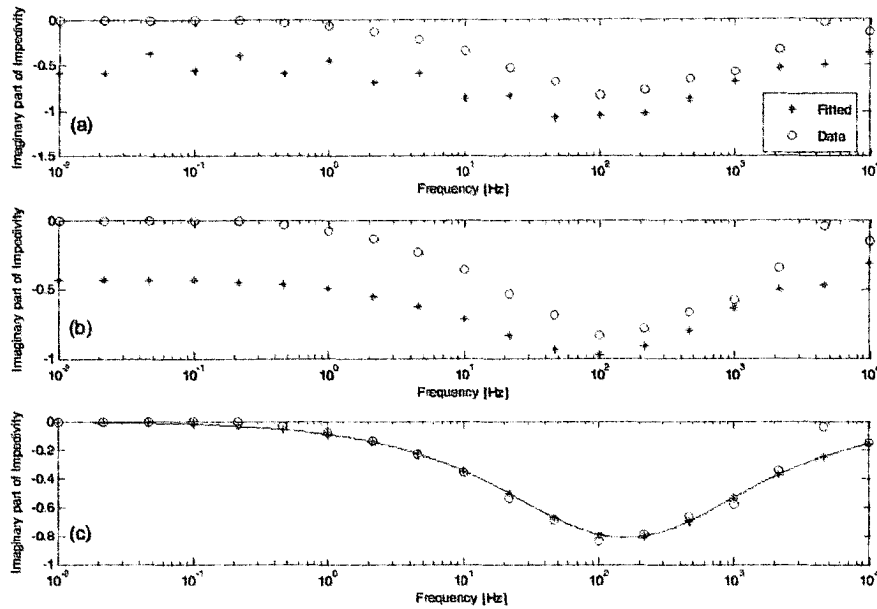


Figure 5. The imaginary part of impedance obtained by (a) numerical integration for the Kramers-Kronig relation by Simpson's rule, (b) numerical integration for the Kramers-Kronig relation by trapezium formula (based on Maclaurin's formula) and (c) proposed algorithm.

Then, the Kramers-Kronig numerical integration, the imaginary part of the impedance, should be obtained by

$$\begin{aligned}
 J_k \cong & \frac{(R_1 - R_{N+1})}{\pi} \ln \left| \frac{\omega_k - \omega_1}{\omega_k + \omega_1} \right| + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\left(\frac{N+1}{2}\right)} \frac{\omega_{2l} - \omega_{2l-1}}{4} [g(\omega_{2l-1}; \omega_k) + g(\omega_{2l}; \omega_k)] \\
 & + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\left(\frac{k-1}{2}\right)} \frac{\omega_{2l} - \omega_{2l-1}}{4} [f(\omega_{2l-1}; \omega_k) + f(\omega_{2l}; \omega_k)] \\
 & + \frac{1}{\pi} \sum_{l=k+1}^{\left(\frac{N+1}{2}\right)} \frac{\omega_{2l} - \omega_{2l-1}}{4} [f(\omega_{2l-1}; \omega_k) + f(\omega_{2l}; \omega_k)], \quad (19)
 \end{aligned}$$

where  $f(v; \omega_k) = \frac{\text{Re}\{\rho(i\nu)\} - R_{N+1}}{\omega_k - \nu}$  and  $g(v; \omega_k) = \frac{\text{Re}\{\rho(i\nu)\} - R_{N+1}}{\omega_k + \nu}$ .

### 7. Comparison among numerical integrations for the Kramers-Kronig relation and the proposed algorithm

To compare different numerical integrations for the Kramers-Kronig relation in the proposed algorithm, numerical resistivity data are required; in this case, using the Cole-Cole relation. Various sets of spectral data were obtained using the Cole-Cole relation and experimental data. The comparison of numerical integration and the proposed algorithm is shown in table 5 and figure 5.

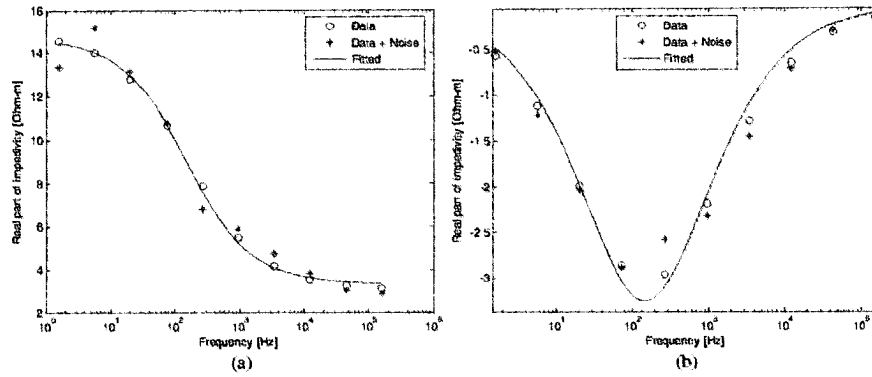


Figure 6. Shows the adjustment of data with 30% random additive noise, where (a) is the real part of the impedance and (b) the imaginary part of the impedance.

Table 5. Comparison among numerical integration for the Kramers–Kronig relation and the proposed algorithm.

Data source	Spectral points	Kramers–Kronig numerical integration for Simpson’s rule		Kramers–Kronig numerical integration for Maclaurin’s formula		Proposed algorithm	
		RMS error <sup>a</sup> ( $\times 10^{-3}$ )	Elapsed time (ms)	RMS error <sup>a</sup> ( $\times 10^{-3}$ )	Elapsed time (ms)	RMS error <sup>a</sup> ( $\times 10^{-3}$ )	Elapsed time (s)
Cole–Cole model:	5	12098	31	31588	15	3	4.2
$\rho(j\omega) = 20 + \frac{18}{1 + \frac{j\omega}{20000}}$ ( $\Omega \text{ m}$ )	25	1352	31	1131	16	3	5.0
	125	224	125	201	31	3	17.5
	625	43	2250	45	218	3	60.9
	3125	9	56313	14	5156	3	277.5
Jagger and Fell (1988)	19	417	31	343	16	54	9565.7

$$^a \text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N+1} \sum_{k=1}^N (\text{Im}(\rho(j\omega_k)) - I_k)^2}$$

Table 6. Inversion of data with additive noise.

Noise (%)	Real parameters				Inversion values			
	$\rho_0$ (ms)	$\rho_0$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\rho_{oc}$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\alpha$	$\rho_0$ (ms)	$\rho_0$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\rho_{oc}$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\alpha$
0	1	15	3	0.4	0.999	14.995	3.003	0.399
5	1	15	3	0.4	1.003	15.118	2.982	0.408
10	1	15	3	0.4	0.910	15.121	3.042	0.380
30	1	15	3	0.4	1.075	14.786	3.297	0.343

### 8. Noise immunity

The proposed algorithm yields excellent noise immunity. The experimental data were simulated with additive random noise up to 30% of the maximum value of the real part

of the electrical impedivity spectrum. In figure 7 the result of the simulation is shown, where the star represents the noise data, circles represent the data without noise and the solid line represents the adjusted curve.

Table 6 presents the results of the noise simulation.

## 9. Conclusion

A new algorithm is presented to search the imaginary part of the impedivity from the real part. The algorithm proposed enables data to be fitted to the Cole–Cole equation using only the real part of the electrical impedivity spectrum, based upon the Xiang inversion technique and a genetic algorithm optimization. The additive random noise immunity is very high. Cole–Cole parameters can be obtained with up to 30% of additive noise. The algorithm converges fast, and it has very good stability and high precision. It gives a good parameter estimation. The proposed algorithm was compared with different numerical integrations of the Kramers–Kronig relation and the result shows that this algorithm is the best.

When the  $\alpha$  Cole–Cole parameter is zero, the Debye direct inversion may give a good approximation. However, the use of a genetic algorithm allows a better search of the imaginary part of the impedivity, the Cole–Cole parameters and also good noise immunity.

The use of only a few spectral data of the real part of the impedivity enables the genetic algorithm to search a minimum error with few generations and populations, but when a large amount of data are used, the number of generations and the time of calculation increase.

The theory of the interpretation of biological impedivity may be of intrinsic interest to electronic engineers and medical physicists. The determination of the Cole–Cole parameters has been of considerable interest for many applications: neoplasical screening, electrical bioimpedance, geophysics and material science.

## Acknowledgment

The financial support of the ‘Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (VIE-UIS)’, ‘COLCIENCIAS’ and ‘Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT)’ is gratefully acknowledged.

## References

- Ackmann J and Seitz M 1984 Methods of complex impedance measurements in biologic tissue *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **11** 281–311
- Brown B, Tidy J, Boston K, Blackett A, Smallwood R and Sharp F 2000 Relation between tissue structure and imposed electrical current flow in cervical neoplasia *Lancet* **355** 801–5
- Cao Z, Chang Y and Luo Y 2005 Inversion study of spectral induced polarization based on improved genetic algorithm *Progress in Electromagnetic Research Symposium 2005 (Hangzhou, China, 22–26 August 2005)*
- Cardona M 1969 *Modulation Spectroscopy* (New York: Academic) pp 9–10
- Cole K S 1940 Permeability and impermeability of cell membranes for ions *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* **8** 110–22
- Cole K and Cole R 1941 Dispersion and absorption in dielectrics *J. Chem. Phys.* **9** 341–51
- Jagger S and Fell P 1988 Forward and inverse Cole–Cole modelling in the analysis of frequency domain electrical impedance data *Explor. Geophys.* **19** 201–20
- Kramers H A 1927 La diffusion de la lumière par les atomes *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como vol 2* pp 545–57
- Kronig R 1926 On the theory of the dispersion of x-rays *J. Opt. Soc. Am.* **12** 547–57
- Miranda D, Barrero J and Hecheverri J 2007 *Estudio para la detección temprana del cáncer de cuello uterino* (Colombia: SIC Editorial) pp 96–8

- Ohta K and Ishida H 1988 Comparison among several numerical integration methods for Kramers–Kronig transformation *Appl. Spectrosc.* **42** 162–7
- Schwab H 1994 Electrical properties of tissues and cell suspensions: mechanism and models *IEEE Proc. EMBS* pp 70a–71a
- Ward L, Essex T and Cornish B 2006 Determination of Cole parameters in multiple frequency bioelectrical impedance analysis using only the measurement of impedances *Physiol. Meas.* **27** S11–20
- Xiang J, Cheng D, Schlindwein F and Jones N 2003 On the adequacy of identified Cole–Cole models *Comput. Geosci.* **29** 427–52
- Xiang J, Jones N, Cheng D and Schlindwein F 2001 Direct inversion of the apparent complex-resistivity spectrum *Geophysics* **66** 1397–404

Bdigital.ula.ve

C.C.Reconocimiento



Virginia Tech

College of Science

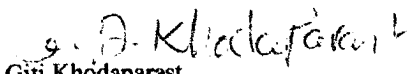
Department of Physics  
Robeson Hall (0435)  
Blacksburg, Virginia 24061  
540/231-6544 Fax 540/231-7511  
[www.phys.vt.edu](http://www.phys.vt.edu)

8/4/2011

To Whom It May Concern:

This letter certifies that David Miranda participated in the 15<sup>th</sup> International Conference on Narrow Gap Systems, which was held at Virginia Tech from August 1 to 5. As part of the conference program, David Miranda made an oral presentation, entitled "Photoluminescence, photoreflection and optical absorption of HgCdSe"

Sincerely,

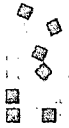
  
Giti Khodaparast  
Associate Professor  
Chair of the NGS-15 Conference

Bdigital.ula.ve

*Invent the Future*

VIRGINIA POLYTECHNIC INSTITUTE AND STATE UNIVERSITY  
*An equal opportunity, affirmative action institution*

C.C.Reconocimiento



August 2011

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *David A. Miranda, Santos Adan López Rivera, Chrystian Power, José Antonio Henao, Mario A. Macias* presented the contribution:

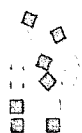
**PHONONS AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ALLOYS ( $x \geq 0.5$ )**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds Symposium at the XX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2011.

Sincerely,

Bdigital.ula.ve

**Sergio Mejía Rosales**  
President

Berlin 18, Piso 5, Col. Juárez, México D.F. 06600 Teléfono +52 (55) 5566-4466



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

August 2011

**TO WHOM IT MAY CONCERN**  
P r e s e n t

This is to certify that *David A. Miranda, Samuel A. Jaimes, Santos Adán López Rivera* presented the contribution:

**COLE-COLE ANALYSIS OF THE IMPEDANCE SPECTRUM OF CARBON STEEL CORROSION CAUSED BY ACID PRODUCING BACTERIA**, in the NACE: Corrosion and Metallurgy Symposium at the XX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2011.

Sincerely,

Bdigital.ula.ve

**Sergio Mejía Rosales**  
President

Berlín 18, Piso 5, Col. Juárez, México D.F. 06600 Teléfono +52 (55) 5566-4466

C.C.Reconocimiento

---

## Bibliografía

- Milton Abramowitz y Irene Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graph and mathematical tables*. National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 55, 1972.
- Sadao Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Willey and Sons, 2005. ISBN ISBN 0-470-09032-4.
- Mohammad Afzaal y Paul O'Brien. Recent developments in II-VI and III-VI semiconductors and their applications in solar cells. *J. Mater. Chem.*, 16:1597, 2006.
- A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, y R. Rizzi. EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space. *J. Appl. Crystallogr.*, 42:1197-1202, 2009.
- George Arfken. *Mathematical Methods for Physicist, third edition*. Academic Press, 1985.
- Neil Ashcroft y N. David Mermin. *Solid state physics*. Saunders College, HRW, 1976. ISBN 0-03-049346-3.
- D. E. Aspnes. Electric-Field effect on optical absorption near thresholds in solids. *Phys. Rev.*, 147:554, 1966.
- D. E. Aspnes. Electric field effect on the dielectric constant of solids. *Phys. Rev.*, 153:972, 1967.
- D. E. Aspnes. Interband masses of higher interband critical points in Ge. *Phys. Rev. Lett.*, 31:230, 1973a.
- D. E. Aspnes. Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance. *Surface Sci.*, 37:418, 1973b.

- D. E. Aspnes, Paul Handler, y D. F. Blossey. Interband dielectric properties of solids in an electric field. *Phys. Rev.*, 166:921, 1968.
- Wilfried G. Aulbur, Lars Jönsson, y John W. Wilkins. Quasiparticle calculations in solids. En HENRY EHRENREICH y FRANS SPAEPEN, eds., *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, tomo 54 de *Solid State Physics*, págs. 1 – 218. Academic Press, 1999. doi:10.1016/S0081-1947(08)60248-9. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708602489>.
- Clive Bealing, Roman Martonak, y Carla Molteni. Pressure-induced structural phase transitions in CdSe: a metadynamics study. *J. Phys. Chem. Phys.*, 130:124712, 2009.
- L. Ben-Dor, N. Yellin, y H. Shaham. Low temperature synthesis of pseudobinary chalcogenides. *Mater. Res. Bull.*, 19:465, 1984.
- N. Benkhattou, D. Rached, B. Soudini, y M. Driz. High-pressure stability and structural properties of CdS and CdSe. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 241:101, 2004.
- M. Bernasconi, G.L. Chiarotti, P. Focher, S. Scandolo, E. Tosatti, y M. Parrinello. First-principle-constant pressure molecular dynamics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(3-4):501 – 505, 1995. ISSN 0022-3697. doi:10.1016/0022-3697(94)00228-2. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369794002282>. *Proceedings of the 6th International Conference on High Pressure Semiconductor Physics*.
- S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu. *Theory of groups and its application to physical problems*. Bangalore Press, 1962.
- I. N. Borrisov, P. S. Kireev, V. V. Mikhailin, y V. M. Bezborodova. Structure of the fundamental reflection spectra of Cd(x)Hg(1-x)Se solid solutions. *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)*, 5:734, 1971.
- L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, y E. Wigner. Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 50:58, 1936.
- Gregory Brill y Yuanping Chen. New Material System for 3rd Generation IR Applications. *STAR, NASA*, 49:96, 2011.
- Frederick C. Brown. *Física de los Sólidos*. Reverté, 1970.

- David Brust. Electronic spectra of crystalline germanium and silicon. *Phys. Rev.*, 134:A1337, 1964.
- V. Buhrke, R. Jenkins, y D. Smith. *Preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis*. Wiley, 1998.
- M. Cardona, R. K. Kremer, R. Lauck, G. Siegle, A. Muñoz, y A. H. Romero. Electronic, vibrational, and thermodynamic properties of metacinnabar B-HgS, HgSe, and HgTe. *Phys. Rev. B*, 80:195204, 2009.
- M. Cardona, R. K. Kremer, G. Siegle, A. Muñoz, A. H. Romero, y A. Schindler. Electronic and phononic properties of cinnabar: Ab initio calculations and some experimental results. *Phys. Rev. B*, 82:85210, 2010a.
- M. Cardona, R. K. Kremer, G. Siegle, A. Muñoz, A. H. Romero, y A. Schindler. Electronic, vibrational, and thermodynamic properties of ZnS with zinc-blende and rocksalt structure. *Phys. Rev. B*, 81:75207, 2010b.
- Michele Catti. Orthorhombic intermediate state in the zinc blende to rocksalt transformation path of sic at high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 87:035504, 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.87.035504. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.035504>.
- Michele Catti. First-principles study of the orthorhombic mechanism for the b3/b1 high-pressure phase transition of zns. *Phys. Rev. B*, 65:224115, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.65.224115. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.224115>.
- D. M. Ceperley y B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980. doi:10.1103/PhysRevLett.45.566. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- Phillip Cervantes, Quentin Williams, Michel Côté, Oleg Zakharov, y Marvin L. Cohen. Band structure of cds and cdse at high pressure. *Phys. Rev. B*, 54:17585–17590, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.17585. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.17585>.
- Jia-Yaw Chang, Shiuann-Ren Wang, y Cheng-Hsien Yang. Synthesis and characterization of CdTe/CdS and CdTe/CdSe core/shell type-II quantum dots in a noncoordinating solvent. *Nanotechnology*, 18:345602, 2007.
- Junhao Chu y Arden Sher. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. Springer, 2008. ISBN ISBN: 978-0-387-74743-9.

- Junhao Chu y Arden Sher. *Device physics of narrow gap semiconductors, Vol. II*. Springer, 2010.
- B.W. Cochran. Theory of the lattice vibrations of germanium. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A253:260**, 1959.
- Marvin L. Cohen y James R. Chelikowsky. *Electronic structure and optical properties of semiconductors, second edition*. Springer-Verlag, 1988.
- Michel Côté, Oleg Zakharov, Angel Rubio, y Marvin L. Cohen. Ab initio calculations of the pressure-induced structural phase transitions for four ii-vi compounds. *Phys. Rev. B*, **55:13025–13031**, 1997. doi:10.1103/PhysRevB.55.13025. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.13025>.
- F. Albert Cotton. *Chemical applications of group theory, 3th edition*. Wiley-Interscience, 1990. ISBN 0-471-51094-7.
- D. Craig y T. Thirunamachandran. *Molecular quantum electrodynamics: an introduction to radiation molecule interactions*. Dover, 1984. ISBN 0-486-40214-2.
- E. Cruceanu y D. Niculescu. Solutions solides dans les systems CdS-CdTe et HgSe-CdSe. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **261:935**, 1965.
- John Courtney Decius y Robert Maurice Hexter. *Molecular Vibrations in Crystals*. McGraw-Hill, 1977. ISBN 0-07-016227-1.
- T. Dietl y W. Szymanska. Electron scattering in HgSe. *J. Phys. Chem. Solids*, **39:1041**, 1978.
- G. Dresselhaus, A. F. Kip, y C. Kittel. Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals. *Phys. Rev.*, **98:368**, 1955.
- M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, y A. Jorio. *Group Theory, Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 2008. ISBN 978-3-540-32897-1.
- Jr E. Bright Wilson, J. C. Decius, y Paul C. Cross. *Molecular Vibration: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Dover, 1980. ISBN 0-486-63941-X.
- A. L. Edwards y H. G. Drickamer. Effect of pressure on the absorption edges of some iii-v, ii-vi, and i-vii compounds. *Phys. Rev.*, **122:1149–1157**, 1961. doi:10.1103/PhysRev.122.1149. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1149>.

- R. J. Elliot. Intensity of optical absorption by excitons. *Phys. Rev.*, 108:1384, 1957.
- W. G. Fateley, Neil T. McDevitt, y Freeman F. Bentley. Infrared and Raman selection rules for lattice vibrations: the correlation method. *Appl. Spect.*, 25:155, 1971.
- William G. Fateley, Francis R. Dollish, Neil T. McDevitt, y Freeman F. Bentley. *Infrared and Raman selection rules for molecules and lattice vibrations*. Wiley-Interscience, 1972. ISBN 0-471-25620-X.
- Federick y Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill, 1985. ISBN 0-07-085615-X.
- L. W. Finger, D. E. Cox, y A. P. Jephcoat. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Crystallogr.*, 27:892–900, 1994.
- A. Fleszar y W. Hanke. Electronic structure of  $II^B$ - $VI$  semiconductors in the  $GW$  approximation. *Phys. Rev. B*, 71:045207, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.71.045207. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.045207>.
- P. J. Ford, A. J. Miller, G. A. Saunders, J. K. Yagci, J. K. Furdyna, y M. Jazdzynski. The effects of pressure on the elastic constants of mercury selenide up to the phase transition. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15:657, 1982.
- Robert R. Galazka. II-VI compounds - Polish perspective. *Phys. Status Solidi (b)*, 243:759–767, 2006.
- K. U. Gawlik, L. Kipp, M. Skibowski, N. Orłowski, y R. Manzke. HgSe: Metal or Semiconductor? *Phys. Rev. Letts.*, 78:3165, 1997.
- E. I. Gheorghita, G. S. Gudima, y F. M. Munteanu. Radiative recombination and Shubnikov-de Hass effect in  $Cd(x)Hg(1-x)Se$  ( $x \leq 0.5$ ). *IEEE*, 2:583 – 586, 1996.
- W. Giriat. Mixed crystals of mercury compounds. *Phys. Letts.*, 26A:639, 1968.
- W. Giriat, N. G. Gluzman, L. I. Domanskaya, y I. M. Tsivil'kovskii. Spectroscopic splitting factor of the conduction electrons in  $Cd(0.072)Hg(0.928)Se$ . *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)*, 9:675, 1975.
- S. Goedecker, M. Teter, y J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54:1703, 1996.

- Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, y Joseph Michael. *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. Springer, 2003. ISBN 978-0-306-47292-3.
- Xavier Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. Y Raty, y D. C. Allan. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project . *Materials Science*, 25:478–492, 2002.
- Steven Groves y William Paul. Band structure of gray tin. *Phys. Rev. Letts.*, 11:194, 1963.
- Jörg Hader, Norbert Linder, y Gottfried H. Döhler. K-p theory of the Franz-Keldysh effect. *Phys. Rev. B*, 55:6960, 1997.
- Theo Hahn y Hans Wondratschek. *Symetry of Crystals, Introduction to Internatinal Tables for Crystallography, Vol A*. Heron Press, 1994.
- J. O. Halford. Stretching force constant of the carbonyl bond in unconjugated ketones. *J. Chem. Phys.*, 24:830, 1956.
- Yoshihiro Hamakawa, F. A. Germano, y Paul Handler. Interband electro-optical properties of Germanium I Electroabsorption. *Phys. Rev.*, 167:703, 1968.
- P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delakar, y P. R. Bhagat. CdHgSe thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies. *Semicond. Sci. Technol.*, 19:277–284, 2004.
- P.P. Hankare, V.M. Bhuse, K.M Garadkar, S.D. Delekar, y I.S. Mulla. Low temperature route to grow polycrystalline cadminum selenide and mercury selenide thin films. *Mat. Chem. Phys.*, 82:711, 2003.
- P.P. Hankare, V.M. Bhuse, K.M Garadkar, y A.D. Jadhav. A novel method to grow polycrystalline HgSe thin film. *Mat. Chem. Phys.*, 71:53, 2001.
- T. C. Harman, W. H. Kleiner, A. J. Strauss, G. B. Wright, J. G. Mavroides, J. M. Honig, y D. H. Dickey. Band structure of HgTe and HgTe-CdTe alloys . *Solid State Comm.*, 2:305, 1964.
- C. Hartwigsen, S. Goedecker, y J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B*, 58:3641–3662, 1998. doi:10.1103/PhysRevB.58.3641. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.3641>.

- Chunyuan He, Chunxiao Gao, Yanzhang Ma, Bingguo Liu, Ming Li, Xiaowei Huang, Aimin Hao, Cuiling Yu, Dongmei Zhang, Hungwu Liu, y Guangtian Zou. Electrical property and phase transition of CdSe under high pressure. *J. Phys. Chem. Solids*, 69:2227, 2008.
- Francoise Hippert, Erik Geissler, Jean Louis Hodeau, Eddy Lelièvre-Berna, y Jean-René Regnard. *Neutron and X-Ray Spectroscopy*. Springer, 2006. ISBN 978-1-4020-3337-7.
- P. Hohenberg y W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- Donald F. Hornig. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory. *J. Chem. Phys.*, 16:1063, 1948.
- Léon Van Hove. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Phys. Rev.*, 89:1189, 1953.
- T. Huang y A. L. Ruoff. Pressure-induced phase transitions of hgse. *Phys. Rev. B*, 27:7811–7812, 1983. doi:10.1103/PhysRevB.27.7811. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.7811>.
- Tzuen-Luh Huang y Arthyr L. Ruoff. High-pressure-induced phase transitions of mercury chalcogenides. *Phys. Rev. B*, 31:5976, 1985.
- Norio Humei y Jun'ichiro Muto. Preparation and properties of electrodeposited  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  films. *J. Mat. Sci. Mat. Electron.*, 11:145, 2000.
- R. J. Iwanowski y T. Dietl. Low temperature electron mobility in Cd(v)Hg(1-v)Se mixed crystals. *Phys. Status Solidi (b)*, 75:K83, 1976.
- R. J. Iwanowski, T. Dietl, y W. Szymanska. Electron mobility and electron scattering in Cd(x)Hg(1-x)Se mixed crystals. *J. Phys. Solids.*, 39:1059, 1978.
- John David Jackson. *Classical electrodynamics, third edition*. Wiley, 1998. ISBN 0-471-30932-X.
- William Jones y Norman March. *Theoretical solid state physics, volume 1, Perfect lattices in equilibrium*. Dover, 1973. ISBN 0-486-65014-4.
- J. A. Kafalas, H. C. Gatos, M. C. Lavine, y M. D. Banus. High pressure transition in mercury selenide. *J. Phys. Chem. Solids*, 23:1541, 1962.
- A. Kalb y V. Leute. The miscibility gap of the sytem CdSe-HgSe. *Phys. Status Solidi (a)*, 5:K199, 1971.

- E. O. Kane. *The k-p Method*. Academic Press, Semiconductors and Semimetals, 1966.
- Evan O. Kane. Band structure of indium antimonide. *Phys. Chem. Solids.*, 1:249, 1957.
- Efthimios Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003.
- P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Phys. Rev.*, 145:637, 1966.
- YoungTae Kim, Jung Hee Han, Byung Hee Hong, y Young Uk know. Electrochemical synthesis of CdSe quantum-dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates. *Adv. Mater.*, 22:515, 2010.
- Charles Kittel. *Introduction to solid state physics, eighth edition*. Wiley, 2005. ISBN 0-471-41526-X.
- W. Kohn y L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- K. Kumazaki. Elastic constants and phase transition of  $Cd_xHg_{1-x}Se$ . *Phys. Stat. Sol. (a)*, 58:157, 1980.
- K. Kumazaki. Resonant Raman scattering near  $E_1 + \Delta_1$  in  $Cd_xHg_{1-x}Se$ . *Phys. Stat. Sol. (b)*, 151:353, 1989.
- K. Kumazaki, N. Nishigachi, y M. Cardona. Far infrared studies of lattice and free carrier effects in  $Cd_xHg_{1-x}Se$ . *Sol. State Comm.*, 58:425, 1986.
- Kenji Kumazaki y Yutaka Abe. Elastic anomaly near zero-gap state in narrow-gap semiconductors. *Physica*, 117:438, 1983.
- L. Landau y E. Lifshitz. *Mecánica cuántica no-relativista, volumen 3 del curso de física teórica*. Reverté, 1967.
- J. Laugier y B. Bochu. *CHEKCELL. LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray. Experiments*. ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042, 2002.
- Shaohua Liang y Debao Hu. Analysis of Hg(1-x)Cd(x)Se alloys in electroreflectance. *Electron. Letts.*, 24:199, 1988.

- D. Louër y A. Boultif. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. *Z. Kristallogr.*, 26:191–196, 2007.
- R. Loudon. The Raman effect in crystals. *Adv. Phys.*, 13:426, 1964.
- T. Mahalingam, A. Kathalingam, C. Sanjeeviraja, R. Chandramohan, J.P. Chu, Yong Deak Kim, y S. Velumani. Electrodeposition and characterization of HgSe thin films. *Mat. Charact.*, 58:735, 2007.
- O. P. Malyk. Electron scattering on the short-range potential in narrow gap  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . *Mater. Sci. Engineering B*, 129:161, 2006.
- Orest Malyk. The local interaction with crystal lattice defects in CdHgSe solid solution. *Phys. Status Solidi C*, 6:S86, 2009.
- A. N. Mariano y E. P. Warekois. High pressure phases of some compounds of group II-VI. *Science*, 8:672, 1963.
- Werner Martienssen y Hans Warlimont. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, 2005. ISBN 3-540-44376-2.
- Richard Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- Mkhulu K. Mathe, Steve M. Cox, Venkatram Venkatasamy, Uwe Happek, y John L. Stichney. Formation of HgSe thin films using electrochemical atomic layer epitaxy. *J. Electrochem. Society*, 152:C751, 2005.
- M. I. McMahon, R. J. Nelmes, H. Liu, y S. A. Belmonte. "Hidden" high-to-low cristobalite type transition in HgSe and HgTe at high pressure. *Phys. Rev. Letts.*, 77:1781, 1996.
- Roy McWeeny. *Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications*. Dover, 2002. ISBN 0-486-42182-1.
- M. S. Miao y Walter R. L. Lambrecht. Universal transition state for high-pressure zinc blende to rocksalt phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 94:225501, 2005. doi:10.1103/PhysRevLett.94.225501. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.225501>.
- A. D. Mighell, C. R. Hubbard, y J. K. Stalick. *NBS\*AIDS83: A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation*. National Bureau of standards, Tech note 1141, 1981.

- Jan Misiewicz, Piotr Sitarek, Grzegorz Sek, y Robert Kudrawiec. Semiconductor heterostructures and device structures investigation by photoreflectance spectroscopy. *Materials Science*, 21:263–320, 2003.
- Hendrik J. Monkhorst y James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- F. D. Murnaghan. Finite Deformations of an Elastic Solid. *Am. J. Math*, 49:235, 1937.
- A. Mycielski, Y. Guldner, C. Rigaux, y W. Dobrowolski. Magentooptical investigation of Hg(1-x)Cd(x)Se mixed crystals. *Solid State Comm.*, 38:1061, 1981.
- A. Mycielski, J. Kossut, M. Dobrowolska, y W. Dobrowolski. Band structure of HgSe and mixed crystals Hg(1-x)Cd(x)Se from the interband magnetoabsorption. *Phys. C: Solid State Phys.*, 15:3293, 1982.
- Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds, part A: theory and applications in inorganic chemistry*. Wiley, 2009.
- R. J. Nelmes, M. I. McMahon, y S. A. Belmonte. Nonexistence of the diatomic  $\beta - tin$  structure. *Phys. Rev. Letts.*, 79:3668, 1997.
- R.J. Nelmes y M.I. McMahon. Chapter 3 structural transitions in the group iv, iii-v, and ii-vi semiconductors under pressure. En Tadeusz Suski y William Paul, eds., *High pressure in semiconductor physics I*, tomo 54 de *Semiconductors and Semimetals*, págs. 145 – 246. Elsevier, 1998. doi:DOI:10.1016/S0080-8784(08)60231-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0080878408602318>.
- D. A. Nelson, J. G. Broerman, C. J. Summers, y C. R. Whitsett. Electron transport in the Hg(1-x)Cd(x)Se alloys sistem. *Phys. Rev. B*, 18:1658, 1978.
- D. A. Nelson, C. J. Summers, y C. R. Whitsett. Phase diagram and crystal growth of pseudobinary HgSe-CdSe alloys. *Electron. Materials*, 6:507, 1977.
- A. Ohtani, T. Seike, M. Motobayashi, y A. Onodera. The electrical properties of HgTe and HgSe under very high pressure. *J. Phys. Chem. Solids*, 43:627, 1982.
- Akifumi Onodera. High pressure transition in cadmium selenide. *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, 39:65, 1969.

- N. Orłowski, J. Augustin, Z. Golacki, C. Janowitz, y R. Manzke. Direct evidence for the inverted band structure of HgTe. *Phys. Rev. B*, 61:R5058, 2000.
- Jacques L. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Prentice-Hall, 1971.
- P. Paramanik y S. Bhattacharya. Deposition of amorphous mercury selenide thin films by aqueous reactive solution growth technique. *Mat. Research Bulletin*, 24:945, 1989.
- R. H. Parmenter. Symmetry properties of the energy bands of the Zinc Blende structure. *Phys. Rev.*, 100:573, 1955.
- William Paul, Tadeusz Suski, R. K. Willardson, y Eicke R. Weber. *High pressure in semiconductor physics I*. Academic Press, 1998.
- Lorenzo Pavesi y Mario Guzzi. Photoluminescence of  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys. *J. App. Phys.*, 75:4779, 1994.
- Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2009. ISBN 978-0-387-09578-3.
- Ed: Wolfgang Pfeiler. *Alloys in Physics: A Comprehensive Reference*. Wiley-VCH, 2007. ISBN 978-3-527-31321-1.
- J. C. Phillips. Covalent bond in crystals. I. Elements of a structural theory. *Phys. Rev.*, 166:832, 1968.
- D. G. Santiago Pérez, F. de León Pérez, y R. Pérez Álvarez. Force constants and dispersion relations for the zincblende and diamond structures revisited. *Rev. Mex. Física*, 52:163, 2006.
- Darío G. Santiago Pérez y R. Pérez Álvarez. Vibrational properties of cubic group-II nitrides: force constants study. *Physica B*, 405:4776, 2010.
- V. B. Pujari, S. H. Mane, V. S. Karande, J. S. Dargad, y L. P. Deshmukh. Mercury-cadmium-selenide thin film layers: structural, microscopic and spectral response studies. *Mat. Chem. Phys.*, 83:01/10/2015, 2004.
- W. A. Rachinger. A Correction for the  $\alpha_1 \alpha_2$  Doublet in the Measurement of Widths of X-ray Diffraction Lines. *J. Sci. Instrum.*, 25:254, 1948.
- B. D. Rajput y D. A. Browne. Lattice dynamic of II-VI materials using the adiabatic bond-charge model. *Phys. Rev. B*, 53:9052, 1996.

- H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2:65–71, 1969.
- S. A. López Rivera, L. Martínez, B. Fontal, W. Giriat, y Fernando Medida. Raman study of a  $ZnIn_2S_4$  layered compound. *Semicond. Sci. Technol.*, 10:645, 1995.
- Michael Rohlfing y Steven G. Louie. Quasiparticle band structure of HgSe. *Phys. Rev. B*, 57:R9392, 1998.
- M. Romcevic y N. Romcevic. Phonons in multicomponent alloys. *J. Alloys Comp.*, 416:64, 2006.
- N. Romcevic, M. Romcevic, A. Milutinovic, y S. Kostic. Plasmon-phonon interaction in  $Hg_{1-x}Mn_xSe$  alloys. *J. Alloys Comp.*, 478:41, 2009.
- J. E. Rowe y D. E. Aspnes. Approximate treatment of exciton effects in electric field modulation via the Slater-Koster interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 25:162, 1970.
- R. Sakuma, C. Friedrich, T. Miyake, S. Blügel, y F. Aryasetiawan. *gw* calculations including spin-orbit coupling: Application to hg chalcogenides. *Phys. Rev. B*, 84:085144, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.085144. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.085144>.
- N. Samarth, H. Luo, y J. F. Furdyna. Growth of cubic (zinc blende) CdSe by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 54:2680, 1989.
- A. Savitzky y M. J. Golay. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified least Squares Procedures. *Analytical chemistry*, 36:1627–1639, 1964.
- B. O. Seraphin y N. Bottka. Band-structure analysis from electro-reflectance studies. *Phys. Rev.*, 145:628, 1966.
- J. L. Shay. Photorefectance line shape at the fundamental edge in ultrapure GaAs. *Phys. Rev. B*, 2:803, 1970.
- V. V. Shchennikov, N. P. Gavaleshko, N. G. Gluzman, y L. D. Paranchich. Structural phase transition in  $Cd_xHg_{1-x}Se$  alloys. *Sov. Phys. Solid State*, 22:1676, 1980.
- Fuyuki Shimojo, Sanjay Kodiyalam, Ingvar Ebbsjö, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, y Priya Vashishta. Atomistic mechanisms for wurtzite-to-rocksalt structural transformation in cadmium selenide under pressure. *Phys. Rev. B*, 70:184111, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.70.184111. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.184111>.

- David S. Sholl y Janice A. Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. Wiley, 2009.
- Kehar Sing y Rashid Tanveer. Electrosynthesis and photoelectrochemical characterization of (CdHg)Se. *J. Mat. Sci. Lettr.*, 12:737, 1993.
- P.A. Slodowy y W. Giriat. The dependence of the energy gap on the composition in the mixed crystals Cd(v)Hg(1-v)Se. *Phys. Status Solidi (b)*, 48:463, 1971.
- E. J. Sonneveld y J. W. Visser. Automatic collection of powder diffraction data from photographs. *J. Appl. Crystallogr.*, 8:01/07/2010, 1975.
- J. Stankiewicz. Transport properties of Cd(v)Hg(1-v)Se crystals. *Phys. Status Solidi (b)*, 93:113, 1979.
- J. Stankiewicz, W. Giriat, y W. Dobrowolski. Shubnikov-de Haas Oscillations in Cd(v)Hg(1-v)Se. *Phys. Status Solidi (b)*, 61:267, 1974.
- C. J. Summers y J. G. Broerman. Optical absorption in Hg(1-x)Cd(x)Se alloys. *Phys. Rev. B*, 21:559, 1980.
- C. J. Summers, J. G. Broerman, D. A. Nelson, y C. R. Whitsett. . *Physics of Semiconductors (IOP, Bristol and London, Conference Series Number 43)*, 43:265, 1978.
- Tadeusz Suski, William Paul, R. K. Willardson, y Eicke R. Weber. *High pressure in semiconductor physics II*. Academic Press, 1998. ISBN 0-12-752163-1.
- Attila Szabo y Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry*. Dover, 1997.
- W. Szymanska y T. Dietl. Electron scattering and transport phenomena in small-gap zinc-blenda semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, 39:1025, 1978.
- K. Tharmalingam. Optical absorption in the presence of a uniform field. *Phys. Rev.*, 130:2204, 1963.
- P. Thompson, D. E. Cox, y J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Crystallogr.*, 20:79–83, 1987.
- Michael Tinkham. *Group theory and quantum mechanics*. McGraw-Hill, 1964. ISBN 0-486-43247-5.
- I. M. Tsidil'kovskii, V. V. Shchennikov, y N. G. Gluzman. Semiconductor-metal transition in Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se crystals under pressure. *Sov. Phys. Solid State*, 27:269, 1985.

- W. van Roosbroeck y W. Shockley. Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium. *Phys. Rev.*, 94:1558–1560, 1954. doi:10.1103/PhysRev.94.1558. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1558>.
- A. S. Verma. Bond-stretching and bond-bending force constant of binary tetrahedral ( $A^{III}B^V$  and  $A^{II}B^{VI}$ ) semiconductors. *Phys. Letts. A*, 372:7196, 2008.
- W. Weber. New bond-charge model for lattice dynamics of diamond-type semiconductors. *Phys. Rev. Letts.*, 33:371, 1974.
- W. Weber. Adiabatic bond charge model for phonons in diamond, Si, Ge, and  $\alpha$ -Sn. *Phys. Rev. B*, 15:4789, 1977.
- S. Weng y M. Cocivera. Preparation and characterization of  $Cd_{1-x}Hg_xSe$  thin films. *M. Chem. Mater.*, 4:615, 1992.
- C. R. Whitsett, J. G. Broerman, y C. J. Summers. *Crystal Growth and Properties of Hg(1-x)Cd(x)Se Alloys*. Academic Press, Semiconductors and Semimetals, 1981.
- Harvey Winston y Ralph S. Halford. Motions of molecules in condensed systems: V. Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry. *J. Chem. Phys.*, 17:607, 1949.
- R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- Peter Yu y Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005. ISBN 3-540-25470-6.
- Oleg Zakharov, Angel Rubio, y Marvin L. Cohe. Calculated structural and electronic properties of CdSe under pressure. *Phys. Rev. B*, 51:4926, 1995.
- A. I. Ziborov, V. M. Bezborodova, y P.S. Kireev. Photosensitivity spectra of  $Cd(x)Hg(1-x)Se$ . *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)*, 6:1740, 1973.

---

# Índice alfabético

- Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , EDS y XRF, 21  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , PL, 111  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , PR, 111  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , Raman, 159  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , SEM, 19  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , XRPD, 35, 194  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , absorción óptica, 111  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , altas presiones, 42  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , brecha de energía, 108  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , calor específico a volumen constante, 171  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , desdoblamiento espín-órbita,  $\Delta_{SS}$ , 108  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , estructura de bandas electrónicas, 92  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , estructuras de bandas electrónicas (HGH-semi-núcleo), 105  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , estructuras de bandas electrónicas (HGH-valencia), 103  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , estructuras de bandas electrónicas con correcciones relativistas (HGH-semi-núcleo), 105  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , estructuras de bandas electrónicas con correcciones relativistas (HGH-valencia), 104  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , fotoluminiscencia, 111  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , fotorreflectancia, 111  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , modelo de vibraciones, 159  
*Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se* , temperatura de Debye, 172
- ABCM, 142  
ABINIT, 3  
Absorción de rayos X, 26  
Actividad infrarroja, 150  
Actividad Raman, 150  
Airy, funciones de, 70  
Aleación, 11  
Aleación intersticial, 11  
Aleación sustitucional, 11  
Aleación transformacional, 12  
Altas presiones, 42  
Amplitud de estructura,  $F(hkl)$ , 28, 39  
Aproximación adiabática, 57  
Aproximación armónica, 116  
Aproximación de Born-Oppenheimer, 57  
Aproximación de campo promedio, 59  
Aproximación de Hartree-Fock, 205  
Aproximación de la densidad local, LDA, 48, 98  
Aproximación GW, 208  
Auto energía de la cuasi-partícula, 208  
*Bremsstrahlung*, 14  
Base, red centrada en la (C), 6  
Beer-Lambert, ley de, 87  
Bloch, teorema de, 61  
Born-Oppenheimer, aproximación de, 57  
Bragg, ley de, 30  
Bravais, Redes de, 7

- Brecha de energía, 88  
Brecha de energía estrecha, 2
- Calor específico, 171  
Capacidad calórica, 171  
Caracter, 183  
Caras, red centrada en las ( $F$ ), 6  
Catodoluminiscencia, 88  
Cb, 48  
Celda primitiva, 6, 10  
Celda unidad, 6, 12  
Celda unidad primitiva, 6, 10  
Centro, red centrada en el ( $I$ ), 6  
Cinabrio, estructura, 48  
Clase identidad, 180  
Clases para grupos Abelianos, 180  
Clases, estructura de, 179  
Coeficiente de absorción, 87  
Coeficientes de Einstein, 89  
Coeficientes de Seraphin, 81  
Compton, dispersión, 26  
Compuestos intermetálicos, 12  
Conductividad eléctrica, 163  
Configuración electrónica, 102  
Coordenadas internas, 118  
Coordenadas simétricas, 186  
Correcciones relativistas, 92  
Coulomb, gauge de, 65  
Cuasi-partícula, 208
- Debye, ley de, 172  
Densidad de estados electrónicos, 67  
Descomposición de representaciones reducibles, 186  
Detectores infrarrojos, 1  
Determinante de Slater, 205
- DFT, 3, 42, 48, 98, 204  
Difracción de rayos X en polvo, 33  
Difracción inelástica de neutrones (IND), 145  
Difracción inelástica de rayos X (IXD), 146  
Difractogramas, 33  
Dispersión coherente, 26  
Dispersión Compton, 26  
Dispersión incoherente, 26
- Ecuación de Kohn-Sham, 206  
Ecuación de Schrödinger para un electrón, 60  
Ecuación de Thomson, 27  
Ecuaciones de Laue, 29  
Ecuaciones de Summer-Broerman, 95  
Efecto electro-óptico resonante de segundo orden, 78  
Efecto Frank-Keldysh, 75  
Efecto Franz-Keldysh, 71  
Efecto Hall, 165  
Efecto Shubnikov-de Haas, 167  
Einstein, coeficientes de, 89  
Electroluminiscencia, 88  
Electrones Auger, 15  
Electrones de valencia, 57  
Electrones del núcleo, 57  
Elementos conjugados, 179  
Energía cinética de corte, 48, 99  
Espectroscopia Brillouin, 145  
Espectroscopia de electro-modulación, 75  
Espectroscopia infrarroja, 145  
Espectroscopia Raman, 143  
Estado cristalino, 5, 26, 35  
Estiramiento de enlace, coordenada interna, 119  
Estructura cinabrio, 48

- Estructura cristalina, 5, 26, 35  
Estructura de bandas electrónicas, 56  
Estructura de clases, 179  
Estructura NaCl, 45  
Estructura wurtzita, 45  
Estructura zincblenda, 45
- Factor (función) de dispersión,  $f$ , 28  
Factor de difusión atómica,  $f$ , 28  
Factor de estructura, 28, 39  
Fermi, regla de oro, 65  
Fluorescencia de rayos X, 19  
Fotoluminiscencia, 88  
Fotorreflectancia, 81  
Fotorreflectancia de primera derivada, 86  
Fotorreflectancia de tercera derivada, 84  
Frank-Keldysh, efecto de, 71, 75  
Frank-Keldysh, oscilaciones de, 71, 86  
Función adaptada a la simetría, 186  
Función dieléctrica, teoría semiclassical, 64  
Función simétricamente adaptada, 186  
Funciones de Airy, 70  
Funciones electro-ópticas, 74
- Gauge de Coulomb, 65  
GGW, 207  
Grupo, 177  
Grupo Abelian, 178, 180  
Grupo conmutativo o Abelian, 178  
Grupo espacial, 10  
Grupo puntual, 10  
GWA, 208
- Hall, efecto, 165  
Hamiltoniano para un cristal perfecto, 56  
Hartree, potencial de, 205  
Hartree, productos de, 205
- Hartree-Fock, aproximación de, 205  
Hartree-Fock, límite de, 206  
Hermoso teorema de ortogonalidad, 183  
HgSe metálico, 44  
Homomorfismo, 180
- IND, 145  
Indices de Miller, 6  
Inversión de bandas en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , 94  
IR, 1  
Isomorfismo, 180  
IXD, 146
- k-p, método, 62  
Kane, teoría de, 92  
Kohn-Hohenberg, teoremas de, 206  
Kohn-Sham, ecuación de, 206
- Límite de Hartree-Fock, 206  
Laue, ecuaciones de, 29  
LDA, 42, 48, 98, 207  
Ley de Beer-Lambert, 87  
Ley de Bragg, 30  
Ley de Debye, 172
- Método de correlación, 146  
Método directo, 39  
Método k-p, 62  
Módulo de compresibilidad derivativo de presión, 49  
Módulo de compresibilidad volumétrica, 49  
Masa efectiva, 68, 70, 72  
Miller, 6  
Modelo de carga-enlace, 142  
Modelo de enlace, 142  
Modelo de la chaqueta, 141  
Modelo de las constantes de fuerza, 141

- Modelo Romcevic-Romcevic, 155  
Modos infrarrojo activos, 151  
Modos Raman activos, 151  
Modos vibracionales, 113  
Monkhorst-Pack, red de, 48  
Morse, teorema de, 67
- Número de coordinación, 42  
NaCl, estructura, 45  
NGS, 2
- Operaciones de simetría, 187  
Operador proyección de Wigner, 120, 186  
Operador proyección incompleto, 187  
Operador proyección para caracteres, 187  
orbital, 102  
Oscilaciones de Frank-Keldysh, 71, 86
- Pauli, principio de exclusión de, 205  
Permitividad eléctrica, parte imaginaria de, 66, 75  
Permitividad eléctrica, parte real de, 66, 75  
Permitividad eléctrica, parte imaginaria de, 74
- Planos cristalográficos, 6  
Posiciones de Wyckoff, 41, 45, 147, 148  
Potencial de Hartree, 205  
Primitiva, red ( $P$ ), 6  
Principio de antisimetría, 205  
Principio de balance detallado, 89  
Principio de exclusión de Pauli, 205  
Problema de la fase en la difracción de rayos X, 29, 39
- Productos de Hartree, 205  
Propiedades eléctricas, 163  
Proyección, operador, 120, 186, 187  
Pseudopotencial, 207
- Pseudopotencial con núcleo completo, 103  
Pseudopotencial con semi-núcleo, 99, 105  
Puntos críticos, 67-70
- Quimioluminiscencia, 88
- Raman, espectroscopia, 143  
Raman, tensor, 145  
Rayos X característicos, 15  
Rayos X, fluorescencia de, 19  
Rayos X, producción continua de, 13  
Rayos X, producción por frenado de electrones, 13
- Red cristalina, 5  
Red de Monkhorst-Pack, 48  
Red recíproca, 8  
Redes de Bravais, 5, 7  
Reflexiones de fase, 29, 39  
Regla de oro de Fermi, 65  
Reglas de selección Raman e IR, 146  
Relación de Roosbroek-Shockley, 90  
Representación de un grupo, 181  
Representación irreducible, 182  
Representación reducible, 182  
Representaciones reducibles, descomposición, 186
- Resistividad eléctrica, 163  
Romcevic-Romcevic, modelo, 155  
Roosbroeck-Shockley, relación de, 90  
Rs, 45
- Semi-núcleo, pseudopotencial con, 99  
Semiconductor de brecha de energía estrecha, 2
- Seraphin, coeficientes de, 81  
Shubnikov-de Haas, efecto, 167  
Simetría, 177

- Simetría del cristal, 60  
Singularidades de Van Hove, 67–70, 75  
Slater, determinante de, 205  
Solución sólida, 11  
Suma lineal de orbitales moleculares, 103  
Summer-Broerman, ecuaciones de, 95  
Susceptibilidad eléctrica, 143
- Tabla de caracteres, 184  
Tabla de Cayley, 178  
Tabla de multiplicación del grupo, 178  
Temperatura de Debye, 171  
Tensor Raman, 145  
Teoría cinemática de la difracción, 27  
Teoría de grupos, 10  
Teoría de Kane, 92  
Teoría de la simetría, 10, 177  
Teoría del funcional de densidad, 3, 42, 48, 98, 204  
Teoría dinámica de la difracción, 27  
Teoría semiclásica de la función dieléctrica, 64
- Teorema de Bloch, 61  
teorema de cancelación, 207  
Teorema de dimensionalidad, 182  
Teorema de Morse, 67  
Teorema de Schur, 182  
Teorema de Van der Pauw, 164  
Teorema del reordenamiento, 179  
Teoremas de Kohn-Hohenberg, 206
- Termoluminiscencia, 88  
Thomson, ecuación, 27  
Transformaciones de simetría, 177  
Transición de dipolo eléctrico, 65, 66  
Transición directa, 87  
Transición indirecta, 88
- Triboluminiscencia, 88
- Un electrón, ecuación de Schrödinger para, 60
- Van der Pauw, teorema de, 164  
Van Hove, singularidades de, 67–70, 75  
Vibraciones armónicas, 115  
Vibraciones en el cristal, 113
- Wigner, operador proyección de, 120, 186  
Wurtzita, estructura, 45  
Wyckoff, posiciones de, 41, 45, 147, 148  
Wz, 45
- XRPD, 26, 33, 35, 38–40
- Zb, 45  
Zincblenda, estructura, 45