

Fonones en cristales con estructura de diamante

F.L. Pérez-Sánchez y F. Pérez-Rodríguez
*Instituto de Física, Universidad Autónoma de
 Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. 72570, México*

Recibido el 22 de septiembre de 2003; aceptado el 15 de enero de 2004

Se presenta un estudio de los modos vibracionales de cristales con estructura de diamante. En este estudio aplicamos el modelo de Keating para describir las interacciones de corto alcance entre los átomos e incorporar, en la forma más simple, las interacciones de tres cuerpos asociadas con la deformación del ángulo entre dos enlaces covalentes. En el marco de la aproximación armónica, se obtienen expresiones analíticas para las relaciones de dispersión de fonones con vectores de onda a lo largo de tres direcciones de alta simetría: [001], [110] y [111]. Estas expresiones muestran claramente el efecto de las constantes de fuerza sobre la estructura de las bandas fonónicas de cristales con estructura de diamante. Nuestros resultados se ilustran en el caso específico de C.

Descriptor: Fonones; estructura de diamante.

A study of the vibrational modes of crystals with diamond structure is presented. In the study we apply the Keating's model for describing the short-range interatomic interactions and incorporating, in the simplest way, three-body interactions, associated with the deformation of the angle between two covalent bonds. Within the framework of the harmonic approximation, we obtain analytical expressions for the dispersion relations of phonons with wave vectors along three high-symmetry directions: [001], [110] and [111]. These expressions show clearly the effect of the force constants upon the phonon band structure for crystals with diamond structure. Our results are illustrated in the specific case of C.

Keywords: Phonons; diamond structure.

PACS: 63.20.-e; 63.20.Dj; 81.05.Uw

1. Introducción

Un sólido cristalino está formado por un gran número de átomos dispuestos de manera periódica, los cuales oscilan permanentemente con respecto a sus posiciones de equilibrio. Estas oscilaciones son responsables de un gran número de fenómenos físicos [1–3], lo que hace que el estudio de los modos de vibración (fonones) de la red cristalina represente un área importante de la física del estado sólido.

En la actualidad, son pocos los modelos de cristales tridimensionales que permiten obtener expresiones simples y de fácil análisis para las relaciones de dispersión fonónicas. Por tal razón, en la gran mayoría de los textos elementales de la física del estado sólido, tratan a lo más el problema de un cristal unidimensional con 2 átomos por base primitiva, argumentando que el método de solución para el caso de una red tridimensional con una base poliatómica, que aunque requiere de un tratamiento largo y complicado, puede ser generalizado.

El objetivo de este trabajo es calcular de manera analítica las relaciones de dispersión para una estructura tridimensional con una base diatómica, como lo es la del diamante. La elección de la estructura de diamante se debe a la importancia que tiene hoy en día el estudio de las propiedades vibracionales de bulto y de superficie de los semiconductores [4,5], y en particular del C, Si y Ge que poseen tal estructura. Para la descripción de la dinámica de la red en cristales con estructura de diamante, los cuales se caracterizan por tener enlaces puramente covalentes [1], emplearemos un modelo fenomenológico, de acuerdo con el cual las interacciones entre los átomos se describen por medio de un conjunto de constan-

tes de fuerza, dadas por las segundas derivadas del potencial interatómico con respecto a los desplazamientos de los átomos. El modelo que aplicaremos fue propuesto originalmente por Keating [4] y será discutido en la Sec. 2 de este trabajo. En esa misma sección se derivarán las ecuaciones de movimiento de los átomos de la red cristalina de diamante dentro de la aproximación armónica. En las Secs. 3, 4 y 5 se calculan analíticamente las relaciones de dispersión fonónicas para tres direcciones principales de alta simetría: [001], [110] y [111], respectivamente. En la Sec. 6 se analizan los resultados obtenidos para las bandas fonónicas del C.

2. El modelo de Keating

El potencial de fuerzas de valencia de Keating (o simplemente modelo de Keating) [4], expresa la energía potencial interatómica en términos de productos escalares de los vectores de longitud de enlace, satisfaciendo así la condición de invariancia de la energía potencial ante translaciones y rotaciones. El modelo de Keating [4] describe la energía potencial ϕ para un átomo del tipo s ($s = 1, 2$), situado en la i -ésima celda primitiva de la red del cristal en la forma

$$\phi_{\mathbf{r}_i^s} = \frac{3}{16r_0^2} \alpha_K \sum_{j=1}^4 [\Delta(\mathbf{r}_j^{is} \cdot \mathbf{r}_j^{is})]^2 + \frac{3}{8r_0^2} \beta_K \sum_{j,k>j}^4 [\Delta(\mathbf{r}_j^{is} \cdot \mathbf{r}_k^{is})]^2, \quad (1)$$

donde \mathbf{r}_j^{is} es el vector de longitud de enlace del átomo is y su vecino j , r_0 es la longitud de enlace en equilibrio, α_K

y β_K son las constantes de Keating de fuerza central y no central, respectivamente. Los cambios de los productos escalares en (1) están dados por

$$\Delta(\mathbf{r}_j^{is} \cdot \mathbf{r}_k^{is}) = \mathbf{r}_j^{is} \cdot \mathbf{r}_k^{is} - \mathbf{R}_j^{is} \cdot \mathbf{R}_k^{is}, \quad (2)$$

en donde $\mathbf{R}_j^{is} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i^s$, es el vector de longitud de enlace entre dos átomos vecinos estando en sus posiciones de equilibrio ($r_0 = |\mathbf{R}_j^{is}|$).

Introduciendo los desplazamientos de los átomos desde las posiciones de equilibrio $\mathbf{u}(\mathbf{r}_i^s) = \mathbf{r}_i^s - \mathbf{R}_i^s \equiv \mathbf{u}_i^s$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j \equiv \mathbf{u}_j$, podemos expresar los cambios de los productos escalares en términos de dichos desplazamientos. Se obtiene

$$\Delta(\mathbf{r}_j^{is} \cdot \mathbf{r}_k^{is}) = \mathbf{R}_j^{is} \cdot \mathbf{u}_k^{is} + \mathbf{R}_k^{is} \cdot \mathbf{u}_j^{is} + \mathbf{u}_j^{is} \cdot \mathbf{u}_k^{is}. \quad (3)$$

Aquí, \mathbf{u}_j^{is} denota el vector diferencia $\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i^s$. Aplicando la aproximación armónica [6], es decir, expresando los cuadrados de los cambios de los productos escalares (3) hasta términos de segundo orden en los desplazamientos \mathbf{u}_i , podemos escribir el potencial de Keating (1) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \phi_{\mathbf{r}_i^s} = & \frac{3}{4} \alpha_K \sum_{j=1}^4 [\boldsymbol{\kappa}_j^s \cdot \mathbf{u}_j^{is}]^2 \\ & + \frac{3}{8} \beta_K \sum_{j,k>j}^4 [\boldsymbol{\kappa}_j^s \cdot \mathbf{u}_k^{is} + \boldsymbol{\kappa}_k^s \cdot \mathbf{u}_j^{is}]^2, \quad (4) \end{aligned}$$

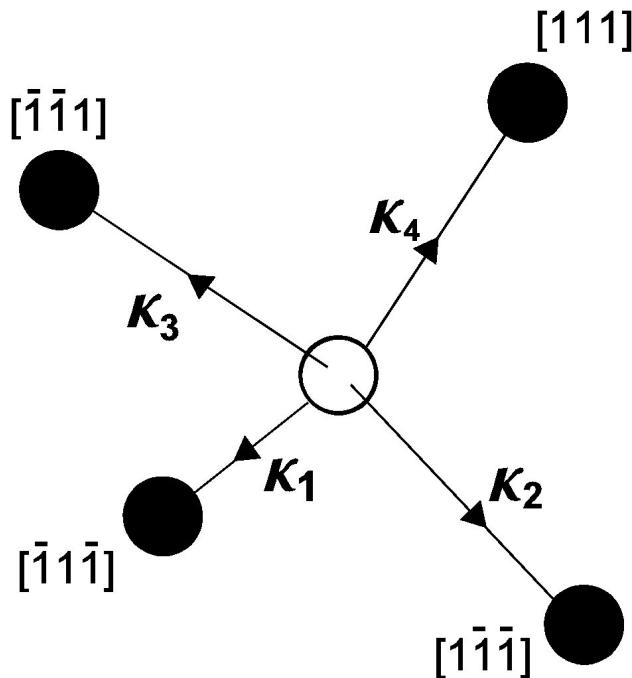


FIGURA 1. Representación esquemática de los enlaces de un átomo (círculo vacío) con sus cuatro vecinos más cercanos (círculos en negro) en la estructura de diamante.

donde hemos introducido los vectores unitarios de longitud de enlace

$$\boldsymbol{\kappa}_j^s \equiv \frac{\mathbf{R}_j^{is}}{r_0}, \quad (5)$$

los cuales se ilustran en la Fig. 1.

La energía potencial del cristal se obtiene sumando las contribuciones de todos los átomos:

$$U = \sum_{is} \phi_{\mathbf{r}_i^s}. \quad (6)$$

Luego, la expresión general para la ecuación de movimiento para el átomo is tiene la forma

$$m_s \ddot{\mathbf{u}}_\nu(\mathbf{r}_i^s) = - \frac{\partial U}{\partial u_\nu(\mathbf{r}_i^s)}, \quad (7)$$

donde los puntos indican derivadas parciales con respecto al tiempo t , m_s denota la masa del átomo y el subíndice $\nu = x, y, z$. Substituyendo (6) en (7), la ecuación de movimiento para el átomo is se puede reescribir como

$$\begin{aligned} -m_s \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_i^s) = & \sum_{j=1}^4 3\alpha_K [\boldsymbol{\kappa}_j^s \cdot \mathbf{u}_j^{is}] \boldsymbol{\kappa}_j^s \\ & + 2 \sum_{j,k>j}^4 \frac{3}{4} \beta_K [(\boldsymbol{\kappa}_j^s \cdot \mathbf{u}_k^{is}) \boldsymbol{\kappa}_j^s + (\boldsymbol{\kappa}_k^s \cdot \mathbf{u}_j^{is}) \boldsymbol{\kappa}_k^s] \\ & + \sum_{j,k>j}^4 \frac{3}{4} \beta_K \left\{ [(\boldsymbol{\kappa}_j^s \cdot \mathbf{u}_k^{is}) \boldsymbol{\kappa}_k^s + (\boldsymbol{\kappa}_k^s \cdot \mathbf{u}_j^{is}) \boldsymbol{\kappa}_j^s] \right. \\ & + \boldsymbol{\kappa}_j^s \cdot [\mathbf{u}_j^{is} - \mathbf{u}(\mathbf{r}_i^s + r_0 \boldsymbol{\kappa}_j^s - r_0 \boldsymbol{\kappa}_k^s)] \boldsymbol{\kappa}_k^s \\ & \left. + \boldsymbol{\kappa}_k^s \cdot [\mathbf{u}_k^{is} - \mathbf{u}(\mathbf{r}_i^s + r_0 \boldsymbol{\kappa}_k^s - r_0 \boldsymbol{\kappa}_j^s)] \boldsymbol{\kappa}_j^s \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Buscaremos las soluciones de la Ec. (8) en la forma de las funciones de Bloch y con una dependencia temporal $\exp(i\omega t)$. Es decir,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_i^s) = \mathbf{u}_s e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i^s - i \omega t}. \quad (9)$$

Aquí, ω y \mathbf{k} simbolizan, respectivamente, la frecuencia y el vector de onda de los modos de vibración. Después de substituir (9) en (8), obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones acopladas para las amplitudes de los desplazamientos \mathbf{u}_s ($s = 1, 2$):

$$-m_1 \omega^2 I \mathbf{u}_1 = U_{12} \mathbf{u}_2 + U_{11} \mathbf{u}_1, \quad (10)$$

$$-m_2 \omega^2 I \mathbf{u}_2 = U_{22} \mathbf{u}_2 + U_{21} \mathbf{u}_1, \quad (11)$$

donde I es la matriz identidad y las matrices $U_{ss'}$ ($s = 1, 2; s' = 1, 2$) tienen componentes dadas por las si-

guientes expresiones:

$$U_{12}^{\nu\eta} = 3(\alpha_K - \beta_K) \sum_{j=1}^4 \kappa_j^\nu \kappa_j^\eta e^{i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\kappa}_j r_0} + \frac{3}{2} \beta_K \sum_{j,k} \kappa_j^\nu \kappa_j^\eta e^{i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\kappa}_k r_0} + \frac{3}{4} \beta_K \sum_{j,k} [\kappa_k^\nu \kappa_j^\eta e^{i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\kappa}_k r_0} + \kappa_k^\nu \kappa_j^\eta e^{i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\kappa}_j r_0}], \quad (12)$$

$$U_{11}^{\nu\eta} = -3(\alpha_K - \beta_K) \sum_{j=1}^4 \kappa_j^\nu \kappa_j^\eta - \frac{3}{2} \beta_K \sum_{j,k} \kappa_j^\nu \kappa_j^\eta - \frac{3}{4} \beta_K \sum_{j,k} [\kappa_k^\nu \kappa_j^\eta + \kappa_k^\nu \kappa_j^\eta e^{i \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\kappa}_j - \boldsymbol{\kappa}_k) r_0}], \quad (13)$$

$$U_{21}^{\nu\eta} = U_{12}^{\nu\eta*}, \quad U_{22}^{\nu\eta} = U_{11}^{\nu\eta*}. \quad (14)$$

donde $\nu = x, y, z$; $\eta = x, y, z$ y κ_j^ν denota la componente ν de $\boldsymbol{\kappa}_j^1$ ($\kappa_j^1 = -\boldsymbol{\kappa}_j^2$).

El sistema de Ecs. (10)-(14) describe los modos normales de vibración de la red cristalina con estructura de diamante. Generalmente, en el cálculo de las relaciones de dispersión de dichos modos, se diagonaliza numéricamente la matriz dinámica dada por las Ecs. (10) y (11). Sin embargo, como se muestra más adelante, en el caso particular de la estructura de diamante se pueden obtener expresiones analíticas simples, y de fácil análisis, para las relaciones de dispersión fonónicas sin necesidad de recurrir a los cálculos numéricos.

En nuestro cálculo analítico será conveniente escribir las expresiones (10) y (11) en la forma

$$M \mathbf{u}_1 + N \mathbf{u}_2 = 0, \quad (15)$$

$$M^* \mathbf{u}_2 + N^* \mathbf{u}_1 = 0, \quad (16)$$

donde

$$N=U_{12}, \quad M=m\omega^2 I+U_{11}, \quad M^*=m\omega^2 I+U_{11}^*. \quad (17)$$

Aquí, hemos utilizado el hecho de que los átomos s en la celda primitiva tienen masas iguales ($m_s = m$).

3. Relaciones de dispersión en la dirección [0 0 1]

Para el cálculo de las bandas fonónicas en la dirección [0 0 1] (i.e. el vector de Bloch \mathbf{k} es normal a los planos cristalinos (0 0 1)), elegimos un sistema de coordenadas tal y como se muestra en la Fig. 2. De acuerdo con esta geometría, los vec-

tores unitarios de enlace están dados por

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\kappa}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, -1, -1), \\ \boldsymbol{\kappa}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, 1, 1), \\ \boldsymbol{\kappa}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, -1, 1), \\ \boldsymbol{\kappa}_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, -1). \end{aligned} \quad (18)$$

Eliminando \mathbf{u}_1 de las Ecs. (15) y (16), obtenemos

$$(N^* M^{-1} N - M^*) \mathbf{u}_2 = \mathbf{0}. \quad (19)$$

Utilizando las expresiones (12)-(14) y (17), obtenemos expresiones explícitas para las matrices N y M :

$$M = \begin{pmatrix} M^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & M^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & M^{zz} \end{pmatrix}, \quad N = \begin{pmatrix} N^{xx} & N^{xy} & 0 \\ N^{yx} & N^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & N^{zz} \end{pmatrix}, \quad (20)$$

donde

$$\begin{aligned} M^{xx} &= m \omega^2 - 4(\alpha + \beta), \\ M^{yy} &= M^{xx}, \\ M^{zz} &= m \omega^2 - 4(\alpha + \beta) + 4\beta \text{sen}^2(k_z a), \\ N^{xx} &= 4(\alpha + \beta) \cos(k_z a), \\ N^{xy} &= -i 4(\alpha - \beta) \text{sen}(k_z a), \\ N^{yx} &= N^{xy}, \\ N^{yy} &= 4(\alpha + \beta) \cos(k_z a), \\ N^{zz} &= 4(\alpha + \beta) \cos(k_z a). \end{aligned}$$

Se puede verificar que el producto de las matrices simétricas M^{-1} y N es también una matriz simétrica, por lo tanto dichas matrices conmutan [7]. Luego, la Ec. (19) puede reescribirse como

$$(N^* N M^{-1} - M^*) \mathbf{u}_2 = \mathbf{0}, \quad (21)$$

o, de manera equivalente,

$$(N^* N - M^* M) \mathbf{u}_2 \equiv D \mathbf{u}_2 = \mathbf{0}. \quad (22)$$

Aquí, D resulta ser una matriz diagonal:

$$D = \begin{pmatrix} D^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D^{zz} \end{pmatrix}, \quad (23)$$

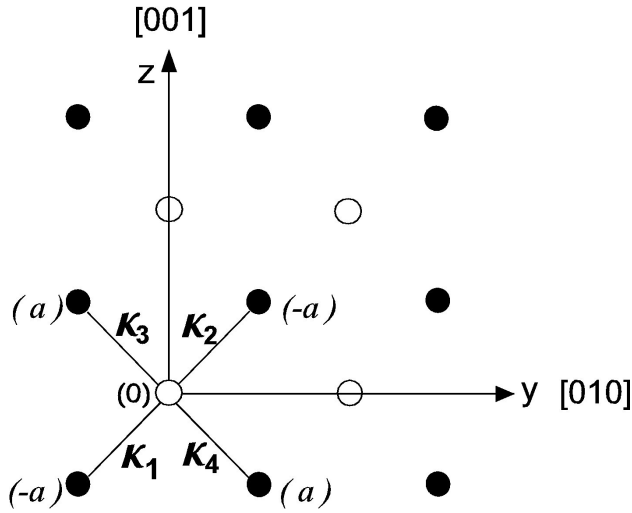


FIGURA 2. Sistema de coordenadas con los ejes x, y, z paralelos a las direcciones $[100], [010], [001]$, respectivamente. $(0), (-a)$ y (a) indican las alturas en x (el eje perpendicular al plano de la hoja) de los átomos.

con elementos diagonales dados por

$$D^{xx} = m^2 \omega^4 - 8(\alpha + \beta)m\omega^2 + 64\alpha\beta \sin^2(k_z a), \quad (24)$$

$$D^{yy} = D^{xx}, \quad (25)$$

$$D^{zz} = m^2 \omega^4 - [8(\alpha + \beta) + 8\beta \sin^2(k_z a)]m\omega^2 + [4(\alpha + \beta) + 4\beta \sin^2(k_z a)]^2 - [4(\alpha + \beta) \cos(k_z a)]^2. \quad (26)$$

Entonces, para que el sistema de ecuaciones homogéneo (22) tenga una solución no trivial ($\mathbf{u}_2 \neq \mathbf{0}$) se deben cumplir las siguientes ecuaciones algebraicas:

$$D^{xx} = 0, \quad (27)$$

$$D^{yy} = 0, \quad (28)$$

$$D^{zz} = 0. \quad (29)$$

Las soluciones en ω de las Ecs. (27) y (28) determinan las relaciones de dispersión de los modos transversales (modos con desplazamientos perpendiculares al vector de onda \mathbf{k}). Puesto que $D^{yy} = D^{xx}$ (25), los modos transversales están degenerados. Las soluciones en ω de la Ec. (29) corresponden a los modos longitudinales, para los cuales los desplazamientos de los átomos son paralelos a \mathbf{k} . Presentamos a continuación las relaciones de dispersión obtenidas.

Para los modos *transversales* se tiene

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\alpha\beta \sin^2(k_z a)}{(\alpha + \beta)^2}} \right), \quad (30)$$

donde

$$\omega_0^2 = \frac{4(\alpha + \beta)}{\mu}, \quad (31)$$

$\mu = m/2$ es la masa reducida de los átomos de la base primitiva. Para los modos *longitudinales*

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \frac{[\alpha + \beta(1 + \sin^2(k_z a))]}{2(\alpha + \beta)} \times \left(1 \pm \frac{(\alpha + \beta) \cos^2(k_z a)}{\alpha + \beta(1 + \sin^2(k_z a))} \right). \quad (32)$$

4. Relaciones de dispersión en la dirección $[1\ 1\ 0]$

La geometría del problema para el caso cuando el vector de onda \mathbf{k} es normal a los planos cristalinos $(1\ 1\ 0)$ se ilustra en la Fig. 3. Por lo tanto, los vectores unitarios están dados por

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, 0, -\sqrt{2}), \\ \kappa_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, -\sqrt{2}, 0), \\ \kappa_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, \sqrt{2}, 0), \\ \kappa_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, 0, \sqrt{2}). \end{aligned} \quad (33)$$

Nuevamente hemos elegido, por simplicidad, un sistema de coordenadas de tal forma que la dirección de propagación sea a lo largo del eje z ($\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$). Esta vez, las expresiones para las matrices N y M [vea las Ecs. (17)] toman la forma

$$M = \begin{pmatrix} M^{xx} & 0 & M^{xz} \\ 0 & M^{yy} & 0 \\ M^{zx} & 0 & M^{zz} \end{pmatrix}, \quad N = \begin{pmatrix} N^{xx} & 0 & N^{xz} \\ 0 & N^{yy} & 0 \\ N^{zx} & 0 & N^{zz} \end{pmatrix}, \quad (34)$$

donde

$$\begin{aligned} M^{xx} &= m\omega^2 - 4(\alpha + \beta) - \beta(\cos \delta - 1)^2, \\ M^{xz} &= -i\beta\sqrt{2}(\cos \delta - 1)\sin \delta, \\ M^{yy} &= m\omega^2 - 4(\alpha + \beta), \\ M^{zx} &= -M^{xz}, \\ M^{zz} &= m\omega^2 - 4(\alpha + \beta) - 2\beta \sin^2 \delta, \\ N^{xx} &= 2(\alpha + \beta)(1 + \cos \delta), \\ N^{xz} &= -i2\sqrt{2}(\alpha - \beta)\sin \delta, \\ N^{yy} &= 4(\alpha + \beta \cos \delta), \\ N^{zx} &= N^{xz}, \\ N^{zz} &= 4(\alpha \cos \delta + \beta), \\ \delta &= k_z a \sqrt{2}. \end{aligned}$$

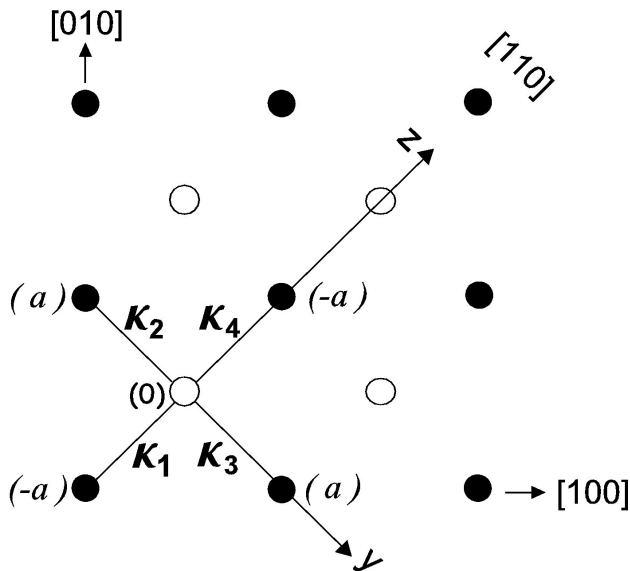


FIGURA 3. Sistema de coordenadas con los ejes x, y, z paralelos a las direcciones $[001], [1\bar{1}0], [110]$, respectivamente. $(0), (-a)$ y (a) indican las alturas en x (el eje perpendicular al plano de la hoja) de los átomos.

La forma de las matrices en la Ec. (34) nos dice que los modos transversales en la dirección y se encuentran completamente desacoplados. Luego, directamente de las Ecs. (15), obtenemos

$$\begin{aligned} M^{yy} u_1^y + N^{yy} u_2^y &= 0, \\ M^{yy} u_2^y + N^{yy} u_1^y &= 0. \end{aligned} \tag{35}$$

Por lo tanto, las relaciones de dispersión de los modos transversales en la dirección y son las soluciones de la ecuación

$$M^{yy} M^{yy} - N^{yy} N^{yy} = 0, \tag{36}$$

y pueden escribirse, finalmente, como

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \left| \frac{\alpha + \beta \cos \delta}{\alpha + \beta} \right| \right). \tag{37}$$

Para encontrar las relaciones de dispersión de los 4 modos restantes (dos modos transversales y dos longitudinales), escribimos el sistema de ecuaciones (10) y (11) reducido a 2 dimensiones:

$$\begin{aligned} -m \omega^2 \mathbf{u}_1 &= U_{12} \mathbf{u}_2 + U_{11} \mathbf{u}_1, \\ -m \omega^2 \mathbf{u}_2 &= U_{11}^* \mathbf{u}_2 + U_{12}^* \mathbf{u}_1, \end{aligned} \tag{38}$$

en donde se ha tomado en cuenta (14). Aquí,

$$\begin{aligned} U_{11} &= \begin{pmatrix} U_{11}^{xx} & U_{11}^{xz} \\ U_{11}^{zx} & U_{11}^{zz} \end{pmatrix}, \\ U_{12} &= \begin{pmatrix} U_{12}^{xx} & U_{12}^{xz} \\ U_{12}^{zx} & U_{12}^{zz} \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{39}$$

donde

$$\begin{aligned} U_{11}^{xx} &= -4(\alpha + \beta) - \beta(\cos \delta - 1)^2, \\ U_{11}^{xz} &= -i\beta\sqrt{2}(\cos \delta - 1)\text{sen}\delta, \\ U_{11}^{zx} &= -U_{11}^{xz}, \\ U_{11}^{zz} &= m\omega^2 - 4(\alpha + \beta) - 2\beta\text{sen}^2\delta, \\ U_{12}^{xx} &= 2(\alpha + \beta)(1 + \cos \delta), \\ U_{12}^{xz} &= -i2\sqrt{2}(\alpha - \beta)\text{sen}\delta, \\ U_{12}^{zx} &= U_{12}^{xz}, \\ U_{12}^{zz} &= 4(\alpha \cos \delta + \beta), \\ \delta &= k_z a \sqrt{2}. \end{aligned}$$

Para el cálculo posterior es conveniente hacer el siguiente cambio de variables:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2 &= \mathbf{u} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}, \\ \mathbf{u}_1 &= \mathbf{u} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}, \end{aligned} \tag{40}$$

donde $\boldsymbol{\xi}$ y \mathbf{u} denotan los desplazamientos relativo y del centro de masa (en el plano xz) de los dos átomos de la celda primitiva. El factor $1/2$ que aparece en los términos de la derecha en la Ec. (40) resulta del cociente de la masa m de uno de los átomos de la base entre la masa total $2m$. El sistema (38), entonces, se transforma en

$$\begin{aligned} -2m\omega^2 \mathbf{u} &= P \mathbf{u} + S \boldsymbol{\xi}, \\ -\mu \omega^2 \boldsymbol{\xi} &= Q \mathbf{u} + R \boldsymbol{\xi}, \end{aligned} \tag{41}$$

donde las matrices P, Q, R y S tienen las formas simples

$$\begin{aligned} P &= U_{12} + U_{12}^* + U_{11} + U_{11}^* \\ &= \begin{pmatrix} P^{xx} & 0 \\ 0 & P^{zz} \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{42}$$

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{2}(U_{12} - U_{12}^* + U_{11} - U_{11}^*) \\ &= \begin{pmatrix} 0 & Q^{xz} \\ Q^{zx} & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{43}$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{4}(-U_{12} - U_{12}^* + U_{11} + U_{11}^*) \\ &= \begin{pmatrix} R^{xx} & 0 \\ 0 & R^{zz} \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{44}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2}(-U_{12} + U_{12}^* + U_{11} - U_{11}^*) \\ &= \begin{pmatrix} 0 & S^{xz} \\ S^{zx} & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{45}$$

con sus elementos diferentes de cero dados por

$$\begin{aligned} Q^{xz} &= i\sqrt{2} [\beta (\cos \delta - 1) + 2(\alpha - \beta)] \sin \delta, \\ R^{xx} &= -\frac{1}{2} [(\alpha + \beta)(6 + 2 \cos \delta) + \beta(\cos \delta - 1)^2], \\ P^{zz} &= 8\alpha(\cos \delta - 1) - 4\beta \sin^2 \delta, \\ S^{zx} &= -i\sqrt{2} [\beta (\cos \delta - 1) + 2(\alpha - \beta)] \sin \delta, \\ Q^{zx} &= -i\sqrt{2} [\beta (\cos \delta + 1) - 2\alpha] \sin \delta, \\ R^{zz} &= -\beta(4 + \sin^2 \delta) - 2\alpha(\cos \delta + 1), \\ P^{xx} &= 4(\alpha + \beta)(\cos \delta - 1) - 2\beta(\cos \delta - 1)^2, \\ S^{xz} &= i\sqrt{2} [\beta (\cos \delta + 1) - 2\alpha] \sin \delta, \end{aligned}$$

La simetría del conjunto de matrices P, Q, R y S , permite escribir el sistema de ecuaciones matriciales (41), en dos pares de ecuaciones acopladas. El primer par de ellas describe el acoplamiento de la componente transversal (u_x) del desplazamiento del centro de masa con el desplazamiento longitudinal (ξ_z):

$$\begin{aligned} -2m\omega^2 u_x &= P^{xx} u_x + S^{xz} \xi_z, \\ -\mu\omega^2 \xi_z &= Q^{zx} u_x + R^{zz} \xi_z. \end{aligned} \quad (46)$$

El segundo par de ecuaciones resulta del acoplamiento del desplazamiento longitudinal (u_z) del centro de masa con el desplazamiento relativo transversal (ξ_x):

$$\begin{aligned} -2m\omega^2 u_z &= P^{zz} u_z + S^{zx} \xi_x, \\ -\mu\omega^2 \xi_x &= Q^{xz} u_z + R^{xx} \xi_x. \end{aligned} \quad (47)$$

Las relaciones de dispersión que resultan de los dos pares de Ecs. (46) y (47), pueden escribirse como

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \Gamma_1 \left(1 \pm \sqrt{1 - \Gamma_2} \right). \quad (48)$$

De acuerdo con el sistema de Ecs. (46), un modo acústico transversal está acoplado al modo óptico longitudinal y los valores de Γ_1 y Γ_2 en (48) están dados por

$$\Gamma_1 = -\frac{4R^{xx} + P^{zz}}{32(\alpha + \beta)}, \quad (49)$$

$$\Gamma_2 = \frac{16(P^{zz} R^{xx} - Q^{xz} S^{zx})}{(4R^{xx} + P^{zz})^2}. \quad (50)$$

Finalmente, del sistema de Ecs. (47) que describe el acoplamiento del modo acústico longitudinal con uno óptico transversal, encontramos los parámetros para la relación de dispersión (48):

$$\Gamma_1 = -\frac{4R^{zz} + P^{xx}}{32(\alpha + \beta)}, \quad (51)$$

$$\Gamma_2 = \frac{16(P^{xx} R^{zz} - Q^{zx} S^{xz})}{(4R^{zz} + P^{xx})^2}. \quad (52)$$

5. Relaciones de dispersión en la dirección [1 1 1]

En este caso es conveniente utilizar un sistema de coordenadas como el que se muestra en la Fig. 4. Por consiguiente, los vectores unitarios de enlace están dados por

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= (0, 0, -1), \\ \kappa_2 &= \left(\frac{\sqrt{2}}{3}, \sqrt{\frac{2}{3}}, \frac{1}{3} \right), \\ \kappa_3 &= \left(\frac{\sqrt{2}}{3}, -\sqrt{\frac{2}{3}}, \frac{1}{3} \right), \\ \kappa_4 &= \left(-\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0, \frac{1}{3} \right). \end{aligned} \quad (53)$$

Nuevamente, el sistema de coordenadas elegido es tal que el vector de onda \mathbf{k} resulta paralelo al eje z ($\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$). En esta geometría y de acuerdo con las expresiones (13)-(14), las matrices N y M en (17) adquieren una forma diagonal:

$$M = \begin{pmatrix} M^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & M^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & M^{zz} \end{pmatrix}, \quad (54)$$

$$N = \begin{pmatrix} N^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & N^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & N^{zz} \end{pmatrix}, \quad (55)$$

donde

$$\begin{aligned} M^{xx} &= m\omega^2 - 4(\alpha + \beta), \\ M^{yy} &= M^{xx}, \\ M^{zz} &= m\omega^2 - 4(\alpha + \beta) - \frac{3}{2}\beta(1 - \cos 4\delta), \\ N^{xx} &= 4(\alpha - \beta)e^{i\delta} + 2\beta(3e^{i\delta} + e^{-i3\delta}), \\ N^{yy} &= N^{xx}, \\ N^{zz} &= (\alpha - \beta)[e^{i\delta} + 3e^{-i3\delta}] + 2\beta[3e^{i\delta} + e^{-i3\delta}], \\ \delta &= \frac{k_z a \sqrt{3}}{3}. \end{aligned}$$

Gracias a la simetría de las matrices N y M , podemos proceder de manera similar al caso de la dirección [001] (vea la Sec. 3), introduciendo la matriz diagonal (22):

$$D = N^* N - M^* M = \begin{pmatrix} D^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D^{zz} \end{pmatrix}, \quad (56)$$

donde ahora

$$D^{xx} = m^2 \omega^4 - 8m(\alpha + \beta)\omega^2 + 16(\alpha + \beta)^2 - |N^{xx}|^2, \quad (57)$$

$$D^{yy} = D^{xx}, \quad (58)$$

$$D^{zz} = m^2 \omega^4 - m [8(\alpha + \beta) + 3\beta(1 - \cos 4\delta)] \omega^2 + \frac{[8(\alpha + \beta) + 3\beta(1 - \cos 4\delta)]^2}{4} - |N^{zz}|^2. \quad (59)$$

Las relaciones de dispersión se obtienen igualando a cero cada uno de estos elementos ($D^{xx} = D^{yy} = D^{zz} = 0$). Finalmente, se tiene

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \Gamma_1 (1 \pm |\Gamma_2|), \quad (60)$$

donde el signo $+(-)$ corresponde a los modos ópticos (acústicos). Los valores de Γ_1 y Γ_2 para la relación de dispersión de los modos transversales (degenerados) son

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2},$$

$$\Gamma_2 = \frac{2(\alpha - \beta)e^{i\delta} + \beta(3e^{i\delta} + e^{-i3\delta})}{2(\alpha + \beta)}. \quad (61)$$

Por otro lado, para los modos longitudinales:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2} + \frac{3\beta(1 - \cos 4\delta)}{16(\alpha + \beta)},$$

$$\Gamma_2 = \frac{2\{(\alpha - \beta)[e^{i\delta} + 3e^{-i3\delta}] + 2\beta[3e^{i\delta} + e^{-i3\delta}]\}}{8(\alpha + \beta) + 3\beta(1 - \cos 4\delta)}. \quad (62)$$

6. Análisis de las bandas fonónicas de C

A continuación presentamos las gráficas de las bandas fonónicas teóricas para diamante (C) (Fig. 5), obtenidas por medio de los resultados analíticos desarrollados en las Secs. 3, 4, y 5.

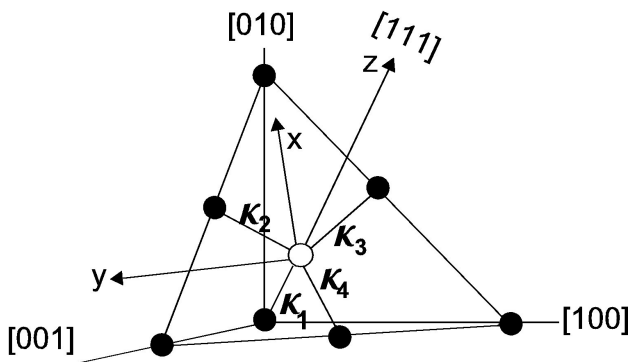


FIGURA 4. Sistema de coordenadas utilizado con el eje z perpendicular al plano cristalino (111).

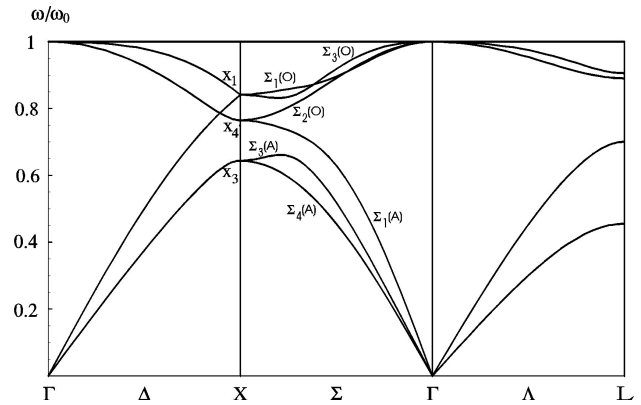


FIGURA 5. Bandas fonónicas del C calculadas con el modelo de Keating.

Los valores de α y β se pueden obtener ajustando las pendientes de las ramas acústicas, teórica y experimental, en el límite de longitudes de onda larga para una dirección de \mathbf{k} arbitraria (cerca del punto Γ). Sin embargo, en nuestro cálculo, los datos de estos parámetros fueron tomados directamente del trabajo desarrollado por Keating [4]: $\alpha = 1.2 \times 10^5$ din/cm, $\beta = 0.85 \times 10^5$ din/cm. Además, usamos la masa $m = 1.992 \times 10^{-23}$ gr, con lo cual $\omega_0 = 2.931 \times 10^{14}$ s $^{-1}$.

En las gráficas para C que describen las relaciones de dispersión de los fonones en la dirección $[1\ 1\ 0]$ (dirección Σ en la Fig. 5), se observan las 6 ramas características de un cristal con una base diatómica. En cambio, en las direcciones $[0\ 0\ 1]$ (dirección Δ) y $[1\ 1\ 1]$ (dirección Λ), sólo se llegan a observar 4 ramas, debido a la degeneración de los modos transversales, tal y como se demostró en las Secs. 3 y 5.

En el límite de longitudes de onda larga ($\mathbf{k} \rightarrow 0$), las frecuencias acústicas son lineales en \mathbf{k} , y las frecuencias ópticas son independientes de \mathbf{k} . Esto se puede analizar de manera explícita, calculando las asíntotas de nuestros resultados analíticos. A manera de ejemplo tomemos la solución (30) que nos representa las relaciones de dispersión de los modos transversales en la dirección $[0\ 0\ 1]$:

$$\omega^2 = \frac{2(\alpha + \beta)}{\mu} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\alpha\beta \text{sen}^2(k_z a)}{(\alpha + \beta)^2}} \right). \quad (63)$$

Considerando el hecho de que para argumentos pequeños, $\text{sen}(k_z a) \approx (k_z a)$ y que $(1 - x)^{1/2} \approx 1 - (1/2)x$, hallamos los siguientes resultados,

Para el modo acústico,

$$\omega^2 \approx \frac{16}{(2m)} \left(\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \right) (k_z a)^2; \quad (64)$$

y para el modo óptico,

$$\omega^2 \approx \frac{4(\alpha + \beta)}{\mu}. \quad (65)$$

Las expresiones (64) y (65) ponen de manifiesto el comportamiento característico de las frecuencias en el límite de

longitudes de onda larga. El análisis de cualquier otro modo es similar.

Nótese que en el borde de la primera zona de Brillouin (en el punto X), las frecuencias fonónicas correspondientes a las direcciones $[0\ 0\ 1]$ y $[1\ 1\ 0]$, se unen de la misma manera que se observa en los resultados experimentales [8]; es decir en los puntos X_1 , X_3 y X_4 en notación convencional. Calculemos los valores de la frecuencia ω en estos puntos. Considerando nuevamente la expresión (30) (relaciones de dispersión de los modos transversales en la dirección $[0\ 0\ 1]$) y dado el valor de $k_z = \pi/2a$, obtenemos

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^2}} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha+\beta \pm (\alpha-\beta)}{\alpha+\beta} \right). \quad (66)$$

Según (66), el valor de ω para el modo acústico en el punto X_3 es

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{\beta}{\alpha+\beta}}, \quad (67)$$

y el valor de ω para el modo óptico en X_1 es

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha+\beta}}. \quad (68)$$

Luego, de la expresión (32), encontramos en X_4 :

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{\alpha+2\beta}{2(\alpha+\beta)}} \quad (69)$$

Los resultados (67)-(69) se obtienen, también, substituyendo $k_z = \pi/\sqrt{2}a$ en las expresiones (37), (48)-(52) para las relaciones de dispersión en la dirección $[110]$.

Aunque el modelo de Keating describe varias características importantes de las bandas fonónicas de la estructura de diamante, no logra reproducir correctamente las bandas Σ_3 . En verdad, de acuerdo con los resultados experimentales del trabajo [8], el mínimo de la banda óptica $\Sigma_3(O)$ y el máximo de la banda acústica $\Sigma_3(A)$ están separados por una brecha pequeña en comparación con la brecha que se obtiene con el modelo de Keating (vea la Fig. 5).

Finalmente, cabe comentar que el modelo de Keating también ha sido aplicado a otros materiales con estructura de diamante como Si y Ge [4,9], y a materiales con estructura de zinc-blenda [9, 10]. Se ha encontrado que el modelo de Keating reproduce las características generales de las relaciones de dispersión fonónicas de estos materiales, excepto por un aplanamiento de la rama de los modos acústicos transversales que es observado cerca del borde de la zona de Brillouin en la dirección $[001]$ [11, 12]. Weber [13] construyó un modelo basado en el de Keating, introduciendo cargas efectivas para los enlaces covalentes. El modelo resultante se conoce como modelo adiabático de cargas de enlace (*Adiabatic Bond Charge Model*), y se ha demostrado numéricamente que reproduce de manera muy satisfactoria las bandas de fonones para estructuras tanto de diamante [13, 14] como de zinc-blenda [15].

7. Conclusiones

Se obtuvieron las ecuaciones generales que describen el movimiento de los átomos en un cristal con estructura de diamante usando el modelo de Keating. Estas ecuaciones permiten calcular las relaciones de dispersión $\omega = \omega(k)$, en principio, para cualquier dirección de propagación del vector de onda \mathbf{k} . Se calcularon de manera analítica las relaciones de dispersión para tres direcciones de alta simetría: $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ y $[1\ 1\ 1]$, obteniendo fórmulas explícitas para cada una de ellas. Se presentaron las gráficas de las bandas fonónicas teóricas para el diamante (C), las cuales describen las características principales de las relaciones de dispersión, observadas en el experimento [8]. El método aplicado aquí para obtener expresiones analíticas de las relaciones de dispersión de fonones, podría servir en el caso de modelos más sofisticados que se basen en el de Keating.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado parcialmente por CONACyT a través del proyecto 36047-E y la VIEP-BUAP bajo el proyecto II-104G02.

1. H.E. Hall, *Solid State Physics* (John Wiley and Sons. Inc., 1974).
2. N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
3. M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, New York, 1954).
4. P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145** (1966) 637.
5. R.F. Wallis, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 612.
6. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons. Inc., 1996).
7. G.A. Korn y T.M. Korn, *Mathematical Handbook* (McGraw-Hill Book Company, 1968).
8. J.L. Warren, J.L. Yarnell, G. Dolling y R.A. Cowley, *Phys. Rev.* **158** (1967) 805.
9. R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 4005.
10. F. Pérez-Rodríguez, J. Récamier y W.L. Mochán, *Surf. Sci.* **414** (1998) 93.
11. O. Madelung (Ed.), *Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds*, in: *Data in Science and Technology*, (Springer, Berlin, 1991).
12. J.S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) R123.
13. W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 371.
14. W. Weber, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 4789.
15. K.C. Rustagi y W. Weber, *Solid State Commun.* **18** (1976) 673.