
CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL GERMANIO

Andrés Gómez Arias

Facultad de Ciencias

Universidad Nacional Autónoma de México

andresgz@ciencias.unam.mx

Stefan Daniel Nellen Mondragón

Facultad de Ciencias

Universidad Nacional Autónoma de México

stefan_nellen@ciencias.unam.mx

8 de junio de 2020

ABSTRACT

En este trabajo se estudian y reportan propiedades físicas fundamentales del germanio elemental (cristalino). Las propiedades que se estudian son la estructura cristalina, la estructura electrónica, la estructura de bandas de fonones y la respuesta óptica del material. También se repasan los conceptos fundamentales y las bases teóricas de cada uno de estos aspectos del material. En general los resultados fueron satisfactorios, aunque no perfectos, por algunas diferencias con la literatura que se discuten posteriormente.

1. Introducción

El germanio es un metaloide semiconductor, con aplicaciones importantes en electrónica de semiconductores y óptica. Es un sólido cristalino a temperatura ambiente, con número atómico 32. Fue aislado por primera vez en 1886 por Clemens Winkler, en Freiberg, Sajonia, Imperio Alemán. A Winkler se le atribuye el nombre del material (por Alemania o Germania), aunque su existencia fue predicha por Mendeleev en 1869, que nombró al material como ekasilicio, por su cercanía al silicio en la tabla periódica. Su descubrimiento y subsecuente caracterización física y química (ambos por Winkler) fue uno de los hechos históricos que ayudaron a establecer a la tabla periódica de Mendeleev como una teoría competente.

La utilidad del germanio no fue reconocida hasta en los tiempos de la Segunda Guerra Mundial, cuando se empezó a emplear en la construcción de diodos. Con el descubrimiento del transistor de estado sólido rápidamente se adoptó el germanio como el material más utilizado para electrónica de semiconductores, en particular en transistores y rectificadores. Con la mayor accesibilidad a silicio de alta pureza a inicios de los 70s el uso de germanio en componentes electrónicas se relegó a elementos más especializados.

Actualmente el germanio se utiliza principalmente como núcleo de fibras ópticas, en lentes de cámaras y otros elementos ópticos, por su alto índice de refracción y baja dispersión óptica. Además es transparente en el régimen infrarrojo, por lo que es de gran uso para espectroscopia infrarroja, aparatos de imagen infrarroja, como cámaras de imagen térmica y además aplicaciones militares en elementos de visión nocturna portátiles, entre otros. Para electrónica ya no es común que se use en transistores o diodos, pero es importante para la elaboración de celdas fotovoltaicas y elementos electrónicos de alta velocidad basados en arsénio de germanio (GeAs). Además, se emplea como catalista en la polimerización de PET.

En este trabajo se presentan las principales propiedades físicas del germanio elemental (cristalino). Estas se realizan mediante citas de la literatura y simulaciones computacionales. Consisten en la estructura cristalina, la estructura electrónica, la estructura fonónica (mecánica) y la respuesta óptica. En cada una de estas secciones se realiza un resumen de la teoría física detrás de las propiedades del material estudiadas.

2. Estructura Cristalina

Un cristal es un material sólido cuyos átomos se ordenan en el espacio de tal forma que poseen simetría traslacional (discreta) en todas sus dimensiones (1, 2 o 3). Además el cristal puede poseer simetrías internas adicionales, que forman un subgrupo, G_{int} , discreto del grupo ortogonal (de la dimensión del cristal), i.e. $G_{int} < O(n)$, $n = 1, 2, 3$.

Se puede dividir el cristal en celdas. Una celda es una región del espacio que mediante traslación discreta de esta llena al espacio (como una teselación que se repite). Una celda unitaria es una celda que contiene la mínima información sobre el cristal para una descripción completa. Las celdas unitarias no son únicas. Una clase de celda unitaria importante es conocida como la celda primitiva, que tiene la propiedad de ser la celda unitaria más chica. Es la más chica en el sentido de que contiene el menor número de átomos posible y es también la celda unitaria de menor volumen. Una supercelda es una celda no unitaria. En general se pueden construir a base de celdas unitarias, aglomerandolas, por ejemplo. Para la descripción matemática completa de la geometría del cristal se requiere de dos objetos: una red (o retícula) cristalina, y una base atómica. La red es un conjunto de vectores Λ tales que si $v \in \Lambda$, $v = pa_1 + qa_2 + ra_3$, tal que $\{a_1, a_2, a_3\}$ es un conjunto linealmente independiente y $p, q, r \in \mathbb{Z}$. La base es un conjunto de átomos (posiciones y especie) tal que al ser trasladados por la red generan todo el cristal (es decir, es un conjunto de átomos en una celda). En 3D existen 27 clases distintas de redes, conocidas como redes de Bravais.

Partiendo de la estructura matemática anterior otra forma de identificar a las celdas primitivas es reconociendo que son aquellas que contienen únicamente un punto de la red. Las celdas primitivas tampoco son únicas, sin embargo existe una celda primitiva única llamada la celda de Wigner-Seitz. La celda de Wigner-Seitz se obtiene mediante una descomposición de Voronoi de la red cristalina. Equivalentemente, la celda de Wigner-Seitz es el lugar geométrico de los puntos más cercanos a un punto de la red que a todos los demás.

La celda unitaria primitiva del Germanio esta dada por los parámetros de red [3]

$$\begin{aligned} a &= 4.075 \text{ \AA}, & \alpha &= 60^\circ, \\ b &= 4.075 \text{ \AA}, & \beta &= 60^\circ, \\ c &= 4.075 \text{ \AA}, & \gamma &= 60^\circ, \end{aligned} \quad (1)$$

y base atómica (en coordenadas relativas)

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= (0,125, 0,125, 0,125), \\ \vec{r}_2 &= (0,875, 0,875, 0,875). \end{aligned} \quad (2)$$

Su celda convencional es la cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés).

El grupo de simetrías internas del Germanio es O_h (notación de Schoenflies), o $m\bar{3}m$ (notación de Hermann-Mauguin corta) [3]. Corresponde a la simetría octaédrica, dada por su celda convencional.

Un concepto importante para el análisis físico de los cristales es el de la red recíproca. Queda definido de manera única mediante la relación

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Donde a_i es miembro de la red y b_j miembro de la red recíproca. Se puede entender como la variable conjugada a la red, por lo que también es conocida como el espacio de momentos o k-espacio. De particular importancia es la zona de Brillouin, que es la celda de Wigner-Seitz en el espacio recíproco. Es importante pues dada la naturaleza periódica de los cristales muchos procesos físicos en el cristal se pueden restringir a la zona de Brillouin.

La Figura 1 muestra la celda de Wigner-Seitz, una supercelda (conjunto de varias celdas unitarias) y la zona de Brillouin del Germanio.

Ahora se pasa al estudio de la difracción en el material. La Ley de Bragg

$$\frac{2}{|\vec{G}_{nkl}|} = d = \frac{m\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (3)$$

resulta de hacer un análisis simple de la diferencia de camino de un rayo de luz con longitud de onda λ que atraviesa m planos del cristal a un ángulo θ , con condición de difracción sobre el vector de onda $\Delta\vec{k} = \vec{G}_{nkl}$.

El análisis más simplificado para aproximar la intensidad I del haz difractado consiste en mostrar que

$$I \propto |S_G|^2 \quad (4)$$

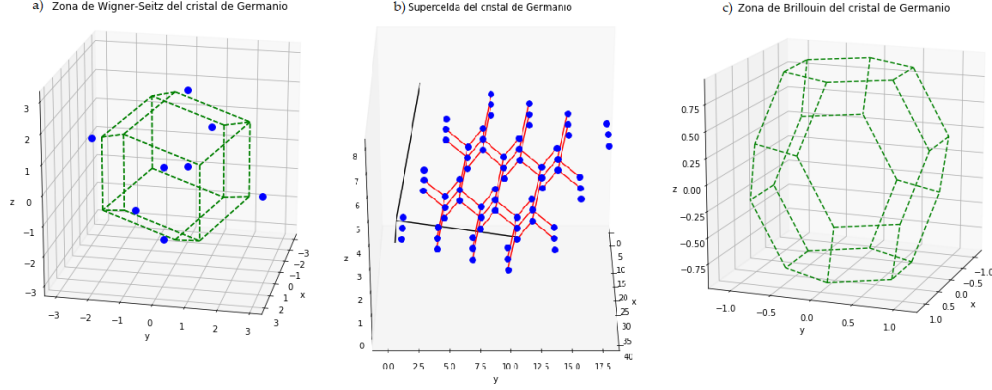


Figura 1: Celdas de Ge. a) Zona de Wigner-Seitz. b) Supercelda (conjunto de celdas unitarias). c) Zona de Brillouin.

donde a S_G se les llama factores de estructura, que a primera aproximación son de la forma

$$S_G = \sum_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} f_j \quad (5)$$

con \vec{r}_j las posiciones de la base atómica, y f_j , llamados factores atómicos; son la transformada de Fourier de la distribución electrónica de carga, y pueden ser tomados aproximadamente como el número atómico.

La Figura 2 muestra 4 gráficas producidas al calcular el patrón de difracción con éste método (para planos a primer orden). Éstas se comparan con las 4 mostradas en Materials Project [3], donde las líneas verticales denotan las posiciones de los patrones mostrados en éste. No se hace una comparación de intensidades, porque en general no coinciden. En términos de las posiciones, a excepción de un ligero desfase en varios puntos, las gráficas replican muy bien los patrones esperados.

3. Estructura Electrónica

El modelo de amarre fuerte es usado para modelar la estructura de bandas del cristal, principalmente para las de valencia. Consiste en suponer que los electrones están fuertemente amarrados a los átomos, para así expandir las funciones de onda Ψ_A como una superposición de orbitales atómicos φ_A centrados en cada átomo

$$\Psi_A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (6)$$

con \vec{R}_j los vectores de la red. Además se asume que la interacción entre orbitales atómicos es una constante que uno ajusta experimentalmente. Con ello, en esta base el Hamiltoniano tiene entradas

$$\langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle = E_A \delta_{AB} + \alpha + \sum_{j \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \langle \varphi_A(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle. \quad (7)$$

Donde además la suma se toma sobre los primeros n vecinos, y la interacción por pares

$$\langle \varphi_A(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \equiv \gamma, \quad (8)$$

es una integral de Slater-Koster, que para un desarrollo en orbitales s , p_x , p_y y p_z (como en este trabajo) está dada en términos de los cosenos directores entre las posiciones de los átomos y los parámetros $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$ y $V_{pp\pi}$. En este trabajo se realizaron interacciones a primeros vecinos. El código está generalizado a vecinos arbitrarios, pero tomarlos en cuenta no mejora el ajuste.

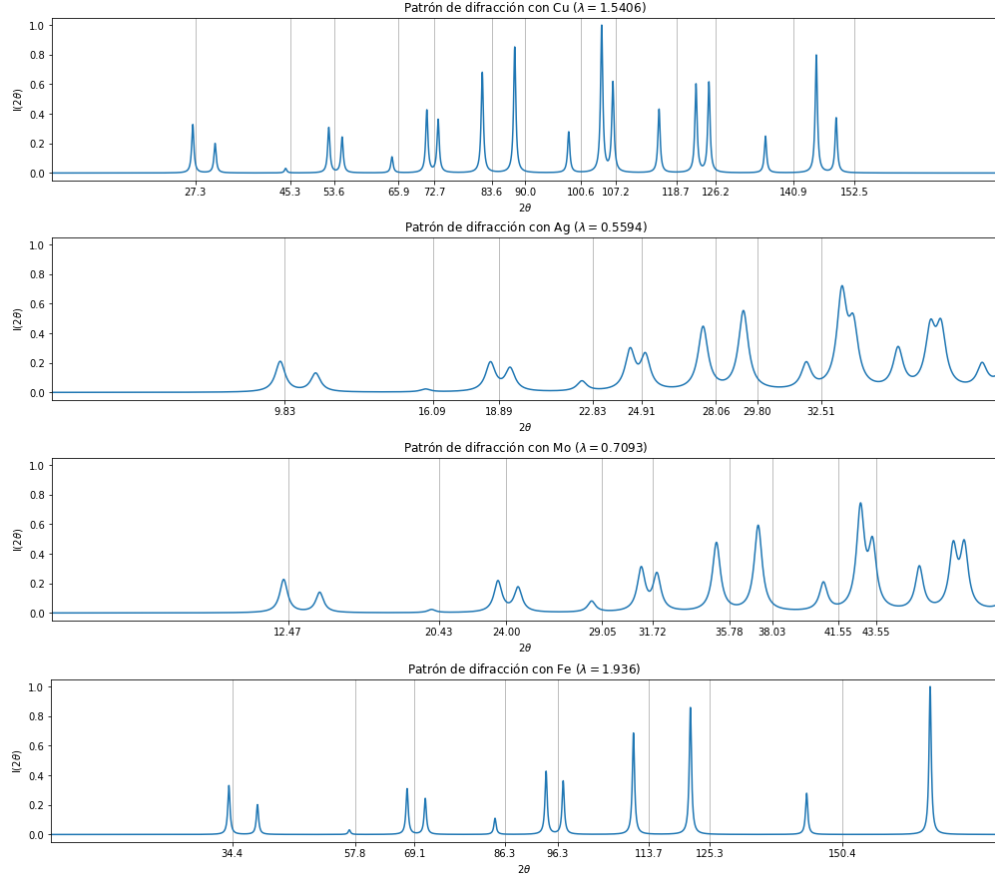


Figura 2: Patrones de difracción para distintas longitudes de onda en Angstrom

Para redes tipo diamante (como la del Germanio), Peter Y. Yu y Manuel Cardona [4] muestran que la expresión del Hamiltoniano a primeros vecinos se simplifica al redefinir los parámetros como

$$\begin{aligned}
 V_{ss} &= 4V_{ss\sigma}, \\
 V_{sp} &= 4V_{sp\sigma}/\sqrt{3}, \\
 V_{xx} &= 4V_{pp\sigma}/3 + 8V_{pp\pi}/3, \\
 V_{xy} &= 4V_{pp\sigma}/3 - 8V_{pp\pi}/3.
 \end{aligned} \tag{9}$$

y afirman que para el Germanio los parámetros obtenidos por [5] son

$$\begin{aligned}
 E_p - E_s &= 8,41 \text{ eV}, \\
 V_{ss} &= -6,78 \text{ eV}, \\
 V_{sp} &= 5,31 \text{ eV}, \\
 V_{xx} &= 2,62 \text{ eV}, \\
 V_{xy} &= 6,82 \text{ eV}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

La figura 3 muestra gráficas de las bandas obtenidas con dichos parámetros con nuestro código y las compara con las mostradas en el mismo libro [4]. Si bien hay múltiples similitudes entre ambas, en teoría deberían de ser exactamente iguales.

Al comparar con las bandas mostradas en Materials Project [3] se observa que de hecho las bandas (de valencia) obtenidas cualitativamente se parecen bastante a las mostradas por ellos. Sin embargo la primera discrepancia que

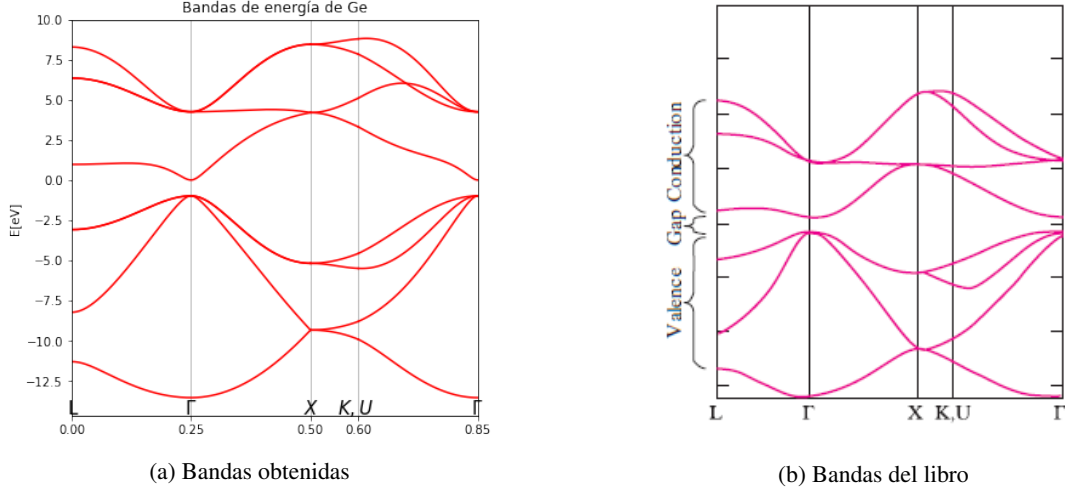


Figura 3: Gráficas de la estructura de bandas usando los parámetros de la ecuación (10)

resalta es que la escala de energías es mucho mayor en Materials Project, y para nada ajusta con las de los parámetros de la ecuación (10). Ésto motiva a dudar de esa propuesta, y ajustar los parámetros para que en su lugar las bandas coincidan con las de Materials Project. El proceso utilizado para el ajuste se describe de manera general en el Apéndice A.

Los parámetros resultantes ajustados son

$$\begin{aligned}
 E_p - E_s &= 8,0641 \text{ eV}, \\
 E_s &= -7,0079 \text{ eV} \\
 V_{ss} &= -7,0079 \text{ eV}, \\
 V_{sp} &= 4,3823 \text{ eV}, \\
 V_{xx} &= 1,4715 \text{ eV}, \\
 V_{xy} &= 5,2304 \text{ eV}.
 \end{aligned} \tag{11}$$

La Figura 4 muestra la estructura de bandas y su comparación con lo mostrado en Materials Project. Nótese que en esta última no se muestra la estructura para energías mayores a 10 eV o menores a -10 eV. La energía de Fermi está posicionada en el cero, de manera que las bandas de valencia son de energía negativa, y las de conducción de positiva. El parecido entre ambas gráficas reside principalmente en las bandas de conducción (y en el punto Γ por construcción). Esto es de esperar, debido a que de entrada el modelo supone que los electrones están fuertemente amarrados a los átomos.

Aunque en Materials Project 2 de las bandas de valencia en la Energía de Fermi se tocan con una de conducción y en las ajustadas no, se recupera la definición de semiconductor, pues el *gap* de energía entre ellas es menor a 3 eV.

La Figura 4 también muestra la densidad de estados obtenida por el método de Gilat-Raubenheimer [6], al cual se le hicieron algunas modificaciones para integrar sobre paralelepípedos en vez de cubos, comparada con la mostrada en Materials Project. Es de esperar que las bandas de conducción no se parezcan, pero desafortunadamente para las de valencia tampoco es el caso. Si bien estas últimas no comparten la misma forma de los picos y valles, sí coinciden en la posición de éstos. Por ejemplo, entre 0 y antes de -5 eV hay una elevación en ambas, y de -5 eV a antes de -7 eV hay un valle, etc.

4. Estructura de bandas de Fonones

Los átomos en el cristal no están estáticos. En general están en puntos de equilibrio y, ya sea por perturbaciones o por la termodinámica del material, oscilan alrededor de estos puntos. A los objetos emergentes dados por los modos normales de las oscilaciones conjuntas en el material se les llama *fonones*.

En la teoría clásica se hace un desarrollo armónico para describir a éstos objetos. Si la posición de los átomos es

$$\vec{x}_{n\nu} = \vec{R}_n + \vec{s}_\nu + \vec{u}_{n\nu}, \tag{12}$$

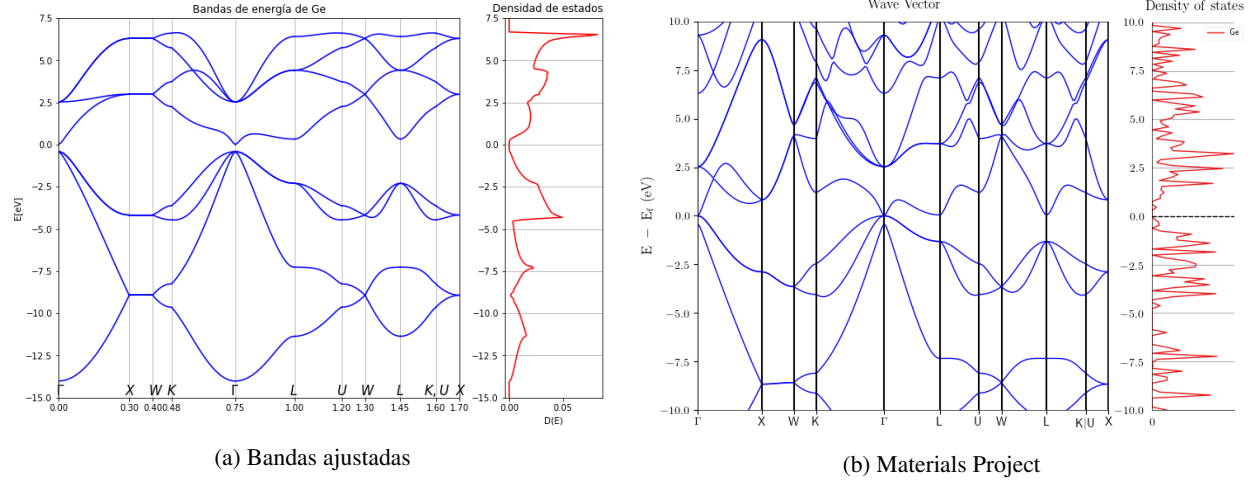


Figura 4: Gráficas de la estructura de bandas y densidad de estados a) usando los parámetros ajustados de la ecuación (11) y b) mostradas en Materials Project [3]

con $\vec{x} = (x_\alpha)$, donde \vec{R}_n son vectores de la red, \vec{s}_ν coordenadas de la base atómica, y $\vec{u}_{n\nu}$ es el desplazamiento alrededor del punto de equilibrio del átomo ν en la celda n , entonces el desarrollo armónico consiste en tomar las ecuaciones de movimiento clásicas

$$M_\nu \ddot{u}_{n\nu\alpha} = - \sum_{m,\mu,\beta} D_{n\nu\alpha,m\mu\beta} u_{m\mu\beta}, \quad (13)$$

donde

$$D_{n\nu\alpha,m\mu\beta} = \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial u_{n\nu\alpha} \partial u_{m\mu\beta}} \right) \quad (14)$$

es la matriz de constantes de fuerza.

Al proponer soluciones del tipo

$$\vec{u}_{n\nu} = \vec{A}_\nu(\vec{q}, \omega) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}, \quad (15)$$

con $\vec{A}_\nu(\vec{q}, \omega)$ vector de polarización, se llega a la ecuación secular

$$|D_{\nu\alpha,\mu\beta}(\vec{q}) - M_\nu \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\mu}| = 0, \quad (16)$$

con

$$D_{\nu\alpha,\mu\beta}(\vec{q}) = \sum_m D_{n\nu\alpha,m\mu\beta} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}, \quad (17)$$

llamada Matriz dinámica del cristal (donde se fijó el origen en \vec{R}_n). Conociendo las constantes de fuerza del cristal, la ecuación (16) determina la relación de dispersión de los Fonones a lo largo de la zona de Brillouin. Los diferentes métodos radican en cómo obtener dichas constantes.

Se tienen dos tipos de modos normales (fonones):

1. **Modos longitudinales:** El vector de polarización $\vec{A}(\vec{q}, \omega)$ es paralelo a \vec{q} .
2. **Modos transversales:** El vector de polarización $\vec{A}(\vec{q}, \omega)$ es perpendicular a \vec{q} .

Así también, se tienen dos tipos de ramas:

1. **Ramas acústicas:** En las que $\omega(\vec{q}) \rightarrow 0$ con $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$. Todos los átomos en la celda vibran en fase y misma amplitud.
2. **Ramas ópticas:** El resto, que vibran tal que el centro de masa de la celda unitaria no se altera, pero los átomos en la base se desplazan entre sí.

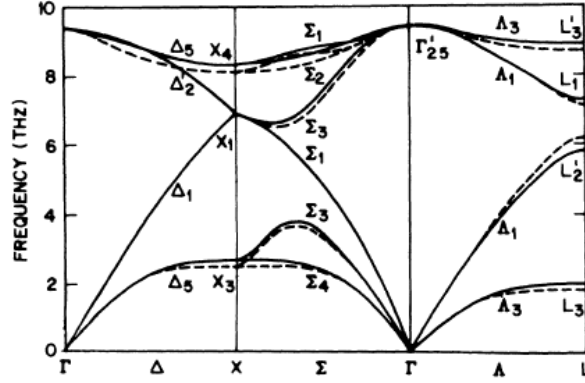


Figura 5: Relación de Dispersión de Fonones para Ge encontrada por [7] con dos modelos diferentes (líneas sólidas y de rallas)

En general, en 3D se tienen 3 ramas acústicas, y $(3n_b - 3)$ ramas ópticas (n_b número de átomos de la base). Por los grados de libertad, $2/3$ de los modos son transversales y $1/3$ son longitudinales.

No fue posible encontrar una fuente con la matriz de constantes de fuerza, y no se tenían las herramientas para calcularla de primeros principios, por lo que se recurrió a cálculos de fuentes externas de la relación de dispersión de fonones.

Werner y Weber [7] usan interacciones a) centrales de ion con ion, b) Coulombianas de ion con cargas enlazantes, c) centrales de ion con cargas enlazantes, y d) fuerzas de deformación de enlaces para determinar que la relación de dispersión para el Germanio es la dada en la Figura 5. Afirman que concuerda con el experimento.

La teoría cuántica utiliza la estructura de los operadores de creación y aniquilación de osciladores para llegar a la cuantización de los fonones: Cuantos de energías $\hbar\omega(\vec{q}, p)$ viajando con momento \vec{q} y en la banda con índice p . Así también los fonones se toman como **bosones**; siguen la estadística de Bose-Einstein.

4.1. Calor específico

Al usar la estadística de Bose-Einstein, la energía vibracional a temperatura T es

$$U_{vib}(T) = \sum_{\vec{q}, p} \left(\frac{\hbar\omega(\vec{q}, p)}{e^{\hbar\omega(\vec{q}, p)/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega(\vec{q}, p) \right). \quad (18)$$

De modo que el calor específico (a volúmen constante) es

$$C_v = \frac{\partial U_{vib}}{\partial T}. \quad (19)$$

Una forma de aproximar el calor específico es con el Modelo de Debye. Éste consiste en reducir la relación de dispersión a la del modo óptico cercano al cero:

$$\omega = v_s |\vec{q}|. \quad (20)$$

Con $v_s = \left. \frac{\partial \omega}{\partial q} \right|_{q=0}$ la velocidad del sonido en el material. Como hay tres modos acústicos se usa una velocidad promedio.

Las frecuencias se cortan en una frecuencia de Debye ω_D dada por $\omega_D = v_s q_D$, donde en 3D:

$$\frac{4}{3}\pi q_D^3 = (2\pi)^3/V_c, \quad (21)$$

con V_c el volumen de la celda unitaria.

Con estas suposiciones, y al recordar que se tienen $3N_{atom}$ osciladores, el calor específico en 3D queda como [8]

$$C_v = 9V\rho k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (22)$$

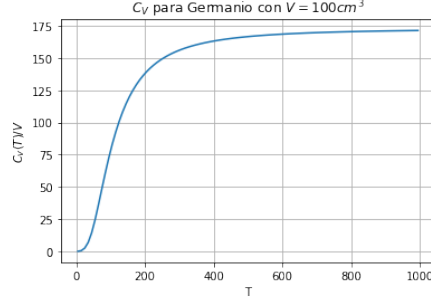


Figura 6: Capacidad calorífica del Germanio

donde $\rho = N_{atom}/V_c$ es la densidad atómica, V es el volumen de la muestra, y Θ_D es la temperatura de Debye, dada por

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_b} \left(\frac{6\pi^2}{V_c} \right)^{1/3}. \quad (23)$$

Para los 3 modos acústicos, Hao y Maris [9] encuentran que el Germanio tiene velocidades del sonido $v_1 = 5,62 \times 10^3$ m/s, $v_2 = 5,46 \times 10^3$ m/s y $v_3 = 4,97 \times 10^3$ m/s. Al usar la convención de velocidad promedio

$$\frac{3}{v_s^3} \equiv \frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} + \frac{1}{v_3^3} \quad (24)$$

se llega a que $v_s = 5,32 \times 10^3$ m/s. Con el volumen de la celda unitaria dado por los vectores de la ecuación (1), la temperatura de Debye calculada para el Germanio es

$$\Theta_D = 436^\circ \text{K}, \quad (25)$$

la cual tiene un error relativo de 16 % con respecto al mostrado en [8] (375 °K). Se encontraron fuentes en donde se obtenía la velocidad del sonido, pero no la temperatura de Debye, y viceversa. La discrepancia se puede deber justamente a las diferencias entre la velocidad de sonido tomada entre las dos fuentes usadas.

Con las ecuaciones 22 y 25 se obtiene la gráfica de la Figura 6 con una muestra de volumen de 100 cm^3 .

5. Respuesta Óptica

La respuesta óptica consiste en el estudio de la interacción de la luz con los materiales dieléctricos. Una de las cantidades que caracteriza la respuesta a esta interacción es la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, que para campos débiles (teoría de respuesta lineal) relaciona al campo \vec{D} (que incluye la polarización inducida) con el campo eléctrico \vec{E} dado por el haz incidente de luz con vector de onda \vec{q} y frecuencia ω . Es decir

$$D_i(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) E_j(\vec{q}, \omega). \quad (26)$$

Donde incluso longitudes de onda cortas tipo UV (10 – 400 nm) son mucho mayores a las dimensiones de la red (4.075 Å en el Germanio), por lo que se puede simplificar la dependencia al tomar $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$. En el espacio real eso implica que $\varepsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) \rightarrow \delta(\vec{r})$, la respuesta es local.

Además, si se supone un medio isotrópico, que es el caso para dimensiones relevantes de la respuesta óptica (longitud de onda), entonces la función dieléctrica pasa de ser un tensor a un escalar $\varepsilon(\omega)$. Esta es en general una función compleja $\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, donde $\varepsilon_2(\omega)$ está relacionada con la pérdida de potencia, o absorción de la luz en el medio. Es decir, si I es la intensidad del haz, entonces

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dt} = \frac{\varepsilon_2 \omega}{n}. \quad (27)$$

La función se suele desarrollar como

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (28)$$

ya que $\chi = 0$ recupera el caso en el vacío donde $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$.

La función dieléctrica cumple las Relaciones de Kramers-Kronig

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{-2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \end{aligned} \quad (29)$$

donde P es el valor principal de la integral. Éstas se cumplen bajo las hipótesis:

1. La función es analítica en la parte superior del plano complejo.
2. χ tiende a cero lo suficientemente rápido.
3. La respuesta es causal: $\chi(-\omega) = \chi^*(\omega)$.

Se puede hacer un análisis semiclásico (campos clásicos, pero portadores de carga cuánticos dados por funciones de Bloch), a través de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo y hacer dos suposiciones:

1. Se trabaja en el marco de la teoría de respuesta lineal. Es decir, la interacción del tipo \vec{A}^2 se ignora, y el hamiltoniano de interacción (entre electrón y radiación) queda únicamente como $\hat{H}_{eR} = \frac{e}{m} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{P}}$.
2. Se aproxima que los vectores de onda entre la banda de valencia y de conducción no cambian en la transición: $\vec{k}_v \approx \vec{k}_c$ (aproximación del dipolo eléctrico).

A partir de ellas se calcula la probabilidad de transición para la absorción de radiación por unidad de tiempo, que al relacionarla con la pérdida de potencia que experimenta el campo por unidad de volumen, y tomar en cuenta la ecuación (27), se llega a que

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_{\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega). \quad (30)$$

Al usar las relaciones de Kramers-Kronig (ecuación 29) se obtiene

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \sum_{\vec{k}} \frac{f_{cv}}{\omega_{cv}^2 - \omega^2}, \quad (31)$$

donde $\hbar\omega_{cv} = E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v)$, y $f_{cv} = \frac{2|P_{cv}|^2}{m\hbar\omega_{cv}}$. A ésta última se le llama *fuerza de oscilador* debido a la similitud de la ecuación (31) con un conjunto de osciladores armónicos.

La suma sobre \vec{k} puede convertirse en una integral

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int D_j(E_{cv}) dE_{cv}, \quad (32)$$

sobre la llamada *densidad conjunta de Estados*:

$$D_j(E_{cv}) \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k E_{cv}|}, \quad (33)$$

donde $E_{cv} = E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v)$. La integral se realiza sobre la superficie de energía $E_{cv} = cte$ y se suma sobre todas las bandas de valencia y de conducción. Ésta representa el número de estados con electrones en la banda de valencia y banda de conducción con diferencia de energía E_{cv} .

Para el Germanio se calculó la densidad conjunta de estados mediante la estructura de bandas encontrada por amarre fuerte y con los parámetros ya ajustados. Si bien éstas concuerdan en las bandas de valencia (energías negativas), las de

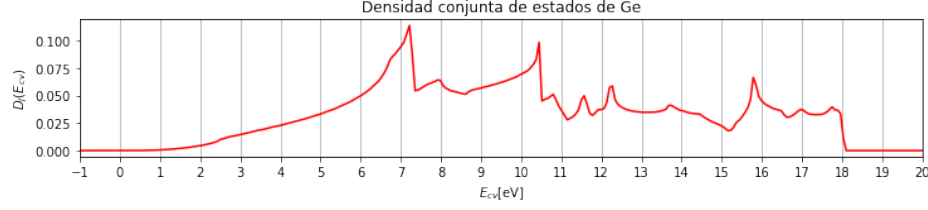


Figura 7: Densidad conjunta de Estados

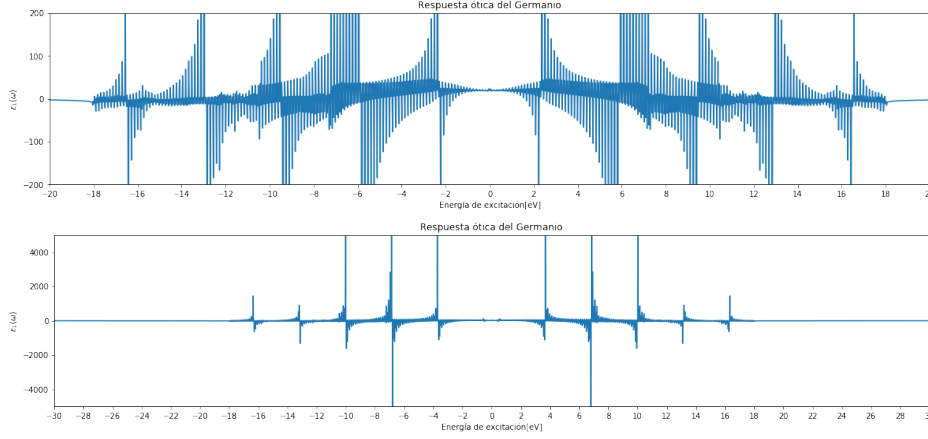


Figura 8: Función Dieléctrica (a dos escalas)

conducción no, por lo que no se esperan buenos resultados. Aún así, se espera replicar la densidad conjunta de estados y la función dieléctrica al menos cualitativamente. Para la primera se utilizó la definición de la ecuación (33), con el mismo método de Gilat-Raubenheimer [6] modificado que se utilizó para obtener la densidad de estados electrónicos. El resultado se muestra en la Figura 7.

Con esto y la ecuaciones (31) y (32) se calcula numéricamente la (parte real de) la función dieléctrica, que se muestra en la Figura 6.

El comportamiento de la Función Dieléctrica obtenida numéricamente es sumamente anómalo. Cuando se cambia el intervalo de integración, cambia la ubicación de los polos. El problema es que la densidad conjunta de estados obtenida es no cero en un intervalo finito (desde 0 eV a 18 eV). Así, si se hiciera un cálculo analítico de la función dieléctrica para cualquier frecuencia con energía en ese rango tiene que divergir. Como el cálculo es numérico, el intervalo sobre el cual se integra no siempre coincide con el polo, y por eso se obtiene un comportamiento errático. Es decir, si se cambia el muestreo de integración, la Figura 8 cambia drásticamente. La única manera en la que esto podría corregirse es teniendo picos y valles abruptos en la Densidad conjunta de estados, donde ahí únicamente los picos corresponden a los polos, y los valles evitan que la función diverja siempre. Aún así, el comportamiento obtenido (aunque no es consistente) replica el comportamiento de una función dieléctrica ordinaria, en la que se tienen polos en las energías de transición.

6. Conclusiones

El trabajo hace un repaso de los conceptos fundamentales para un análisis básico de cualquier sistema cristalino. Junto con los cálculos y códigos explícitos, el proyecto recopila el conocimiento teórico-práctico necesario para éste. La relación de dispersión de fonones no fue calculada explícitamente, pero se cita un artículo donde sí se hace. Para un mejor resultado en las propiedades ópticas se debe tomar un modelo más general que el de amarre fuerte. Así se podrían obtener energías de transición bien definidas, y una función dieléctrica bien comportada. En general todos los demás resultados, a excepción de ligeras discrepancias numéricas, fueron satisfactorios.

Referencias

- [1] B. Halford. (2003). *Germanium*. Chemical & Engineering News. <https://pubsapp.acs.org/cen/80th/print/germanium.html?>
- [2] Autor desconocido. *Germanium*. Los Alamos National Laboratory. Consultado: 28.05.20. <https://periodic.lanl.gov/32.shtml>
- [3] A. Jain*, S.P. Ong*, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson (*=equal contributions). (2013). *The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation* APL Materials, 2013, 1(1), 011002. doi:10.1063/1.4812323 Ge: <https://materialsproject.org/materials/mp-32/>
- [4] P. Y. Yu, Manuel Cardona. (2010). *Fundamentals of Semiconductors*. Springer Verlag, Tiergartenstraße 17, 69121, Heidelberg, Alemania. p.p. 89-93.
- [5] D. J. Chadi, M. L. Cohen. (1975). *Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zincblende crystals*. Phys. Stat. Solidi B 68, 405–419.
- [6] J. W. D. Connolly, P. M. Marcus, J. F. Janak, A. R. Williams. (1971). *Computational Methods in Band Theory*: J. F. Janak. *Gilat-Raubenheimer Methods for k-space Integration*. Plenum Press, 227 West 17th Street, New York, NY, 10011, Estado Unidos. p.p. 323 -332.
- [7] Weber, Werner. (1977). *Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and $\alpha - \text{Sn}$* Phys. Rev. B 15, 4789-4803. doi:10.1103/PhysRevB.15.4789.
- [8] Kittel, Charles. (2004). *Introduction to Solid State Physics (8 ed.)*. John Wiley & Sons, 111 River Street, Hoboken, NJ, 07030-5774, Estados Unidos. p.p.112-116.
- [9] H.-Y. Hao, H. J. Maris. (2001). *Dispersion of the long-wavelength phonons in Ge, Si, GaAs, quartz and sapphire*. Phys. Rev. B 63, 224301. doi:10.1103/PhysRevB.63.224301.

7. Apéndices

7.1. Apéndice A: Ajuste de Parámetros de Amarre Fuerte

Para ajustar las bandas a las de Materials Explorer, se partió inicialmente de los valores de la ecuación (10), y posteriormente se hicieron 2 procesos de corrección:

1. Se reescalaron todos los valores y se movieron las energías E_p y E_s de manera que el gap de energías en el punto Γ coincidiera con el de Materials Project (la energía menor no es mostrada, lo cual permite una libertad adicional en V_{ss} , mostrada en el proceso 2).
2. Las únicas operaciones que preservan el paso anterior y que no cambian dramáticamente la forma de las bandas consisten en tomar

$$\begin{aligned}
 V_{ss} &\longrightarrow V_{ss} - a, \\
 V_{sp} &\longrightarrow V_{sp} + b, \\
 V_{xx} &\longrightarrow V_{xx}, \\
 V_{xx} &\longrightarrow V_{xx} + b, \\
 E_s &\longrightarrow E_s - a, \\
 E_p &\longrightarrow E_p,
 \end{aligned} \tag{34}$$

para a y b arbitrarios. Se aprovechó esta libertad para ajustar aún más la forma y valor de las bandas en todos los demás puntos. Se encontró un buen ajuste al tomar $a = 3,2 \text{ eV}$ y $b = 1,4 \text{ eV}$.

con esto se obtienen los parámetros de la ecuación (11).