

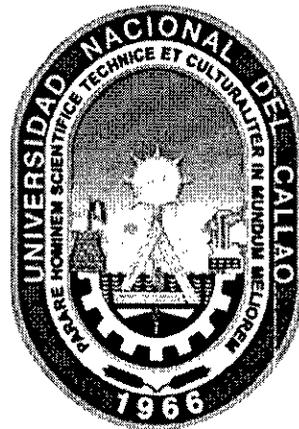
ABR 2019'



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA



“VARIACIÓN DE LA ENERGÍA ELECTRÓNICA TOTAL
DE UN SISTEMA METÁLICO DEBIDO A LA
PRESENCIA DE IMPUREZAS SUBSTITUCIONALES”

AUTOR: RICHARD SAÚL TORIBIO SAAVEDRA

Callao, 2019

PERÚ

Dedico este trabajo a mis padres Alfonso y Eustaquia.

A handwritten mark consisting of a circle with a tail, resembling a stylized signature or a decorative flourish.

Índice

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
1.1. Descripción de la realidad problemática	10
1.2. Formulación del problema	11
1.3. Objetivos	12
1.3.1. Objetivo General	12
1.3.2. Objetivo Específicos	12
1.4. Limitantes de la investigación	12
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1. Antecedentes: Internacional y nacional	13
2.1.1. Antecedentes Internacionales	13
2.1.2. Antecedentes Nacionales	13
2.2. Bases teóricas	14
2.2.1. Aproximación de enlace fuerte	14
2.2.2. Funciones de Green y Densidad de estados	15
2.2.3. Función de Green perturbada	16
2.2.4. Variación en la densidad de estados	18
2.2.5. Determinación del potencial de las impurezas	19
2.2.6. Variación de la energía electrónica total	21
2.3. Conceptual	22
2.3.1. Cálculo de la energía de Fermi para el sistema puro	25
2.3.2. Sistemas con una única impureza sustitucional	27
2.3.3. Sistemas con dos impurezas sustitucionales	34
2.4. Definición de términos básicos: Funcionales a la investigación del problema	37
3. HIPÓTESIS Y VARIABLES	38
3.1. Hipótesis	38
3.2. Definición conceptual de variables	38
3.3. Operacionalización de variable	38

4. DISEÑO METODOLÓGICO	40
4.1. Tipo y diseño de investigación	40
4.2. Método de investigación	40
4.3. Población y muestra	40
4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado	41
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información	41
4.6. Análisis y procesamiento de datos	41
5. RESULTADOS	42
5.1. Resultados descriptivos	42
5.1.1. Resultados para sistema sin impureza	42
5.1.2. Resultados para sistema con impureza	44
5.2. Resultados inferenciales	46
5.3. Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis	48
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	49
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares	49
6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	49
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
ANEXOS	54

Q

Índice de tablas

1. Valor de las energías de Fermi para un sistema perfecto (3d), variando el número de electrones por átomo n_H 47
2. Valencias relativas Δn y los potenciales atómicos ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_H$): para $\Delta\varepsilon^{(3d)}$ para el caso de un volumen infinito con $E_F = 0.352$ 47
3. Valencias relativas y los potenciales atómicos: $\Delta\varepsilon^{(3d)}$ para el caso de un volumen infinito con $E_F = 1.631$ 48



Índice de figuras

1.	Gráfico de la cadena lineal semi-infinita. Los sitios están enumerados, y entre los sitios a la derecha están las integrales de transferencia (t).	23
2.	Plano complejo para analizar la ecuación de la energía compleja. . . .	25
3.	Sistema infinito con una única impureza substitucional. O representa el sitio ocupado por la impureza.	28
4.	Solución gráfica de las ecuaciones(94,95). Se observa del diagrama esquemático la ocurrencia de una resonancia y de un estado ligado, denotado respectivamente como E_r y E_b [6] (caso de una red cúbica simples).	31
5.	Sistema infinito con dos impureza substitucional. ℓ y m representan los sitios ocupados por las impurezas.	35
6.	Partes real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua) de la función de Green $G_{00}^0(E)$ para una red cúbica simples. El valor de las integrales de transferencia se ha considerado $t = 0.5$	42
7.	Densidad de estados local $\rho(E)$ calculada en función de la energía E para el volumen.	43
8.	Densidad de estados local DOS de una monocapa.	44
9.	Densidad de estados versus energía en la dirección (001) en el sitio de la impureza localizada en el volumen.	45
10.	Variación de las energías potencial y electrónica para dos impurezas localizadas en el volumen.	46

RESUMEN

El presente trabajo estudia la variación de la energía electrónica total entre las configuraciones en las cuales las impurezas se encuentran separadas por una distancia finita e infinitamente distantes una de la otra. Los resultados son presentados para sistemas descritos por la aproximación de enlace fuerte en estructuras hipercúbicas. Dicho estudio se basó en el uso del formalismo de las funciones de Green y los potenciales electrónicos en los sitios de las impurezas son obtenidos en cada caso de modo a garantizar la neutralidad global de carga del sistema. Se concluye que, la variación de la energía electrónica total decae rápidamente con la distancia entre las impurezas.

Palabras-claves: Ligaciones fuertes, impurezas, funciones de Green y Energía electrónica total.



ABSTRACT

This paper studies the variation of total electronic energy among the configurations in which the impurities are separated by a finite distance and infinitely distant from each other. The results are presented for systems described by the tight binding in hypercubic structures. This study is based on the use of the formalism of the functions of Green, and the electronic potentials in the sites of the impurities are obtained in each case in order to ensure the overall neutrality of the system's charge. It is concluded that the variation of total electronic energy decreases rapidly with the distance among impurities.

Key-words: Tight binding, impurities, functions of Green and total electronic energy.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas metálicos de baja dimensionalidad, tales como las superficies, las películas delgadas y las multicapas han despertado gran interés, debido a que presentan propiedades bastante peculiares. Las multicapas son materiales formados por capas metálicas distintas dispuestas paralelamente unas detrás de otras. Cada una de las capas puede tener diferentes espesores, permitiendo una gran variedad de formas de colocar los más variados metales. Las propiedades electrónicas de aquellos sistemas se muestran muy promisorias en lo que respecta a las aplicaciones tecnológicas [1]. En particular, el desarrollo de la técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares (o MBE, por sus siglas en inglés) permitió la preparación de la muestra con el control de la composición y estructura en la escala atómica, posibilitando el crecimiento de un material por capas, es decir, desde una simple monocapa, hasta una cantidad suficiente para que el sistema sea considerado semi-infinito. Tal desarrollo si hizo posible gracias al dominio de la tecnología de alto vacío.

La técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares consiste en hacer incidir un haz de átomos o moléculas sobre un sustrato, en condiciones de alto vacío. El haz molecular es producido por el calentamiento de células especiales que evapora los elementos químicos presentes en su interior, generando haces moleculares que son depositados sobre un sustrato. La temperatura del sustrato es controlada por separado, de modo que se consigue que las estructuras cristalinas sean de buena calidad, al mismo tiempo que los efectos de difusión, particularmente en las interfaces, no se tornen muy importantes. El ambiente de ultra-alto vacío es imprescindible para conseguir una mínima incorporación de impurezas [2,3]. La técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares fue utilizada por primera vez por Cho y Arthur [4] para el crecimiento de GaAs, y posteriormente se extendió a otros semiconductores III-V, II-VI, IV, metales, óxidos y polímeros. Los obturadores controlados por un computador permiten efectuar deposiciones secuenciales con tasas de crecimiento deseadas, o que en el caso de multicapas significa tasas del orden de algunos décimos de angstroms por segundo.

Otra técnica también muy utilizada es la denominada pulverización catódica (o por su designación en inglés: sputtering) [4,5], la cual ha sido empleada en la prepa-

ración de películas delgadas y películas amorfas. En esta técnica, los electrones son emitidos por un cátodo e ionizan un gas noble, como por ejemplo, el argón, produciendo un plasma. Los iones positivos en ese plasma son acelerados en la dirección al material que se desea depositar. El choque de los iones con el material arrancan una gran cantidad de átomos neutros, formando un haz atómico que se condensará en el sustrato. El MBE o Sputtering son ejemplos de técnicas que permiten hacer crecer un determinado metal de transición por capas, de tal manera que se pueda obtener una película con el espesor y la modulación de composición deseada.

Un cristal perfecto está constituido por una repetición infinita de unidades idénticas compuestas por un conjunto de átomos. La estructura cristalina es descrita por una red de puntos, distribuidos periódicamente en el espacio, y por una base, que es el conjunto de átomos asociados a cada punto de la red. A falta de átomos, la sustitución de un tipo de átomo por otro en ciertos puntos, o la modificación de la periodicidad en el arreglo cristalino es considerado como "defecto" del cristal [6,7,8,9].

La presencia de impurezas en un material puede afectar significativamente sus propiedades eléctricas y magnéticas. El estudio de aleaciones binarias desordenadas revela una variedad considerable de comportamientos, dependiendo de los metales constituyentes de la aleación y de sus respectivas concentraciones. Las impurezas desempeñan también un papel muy importante en la física de los semiconductores. Las propiedades ópticas, de transporte y magnéticas de esos materiales dependen fuertemente del tipo y de la cantidad de impurezas presentes [10,11].

Cabe resaltar que las impurezas son de gran influencia en los sólidos, al modificar sus propiedades, ya sea actuando como centros dispersores, o permitiendo el ajuste de las propiedades electrónicas a través del intercambio de carga con el sólido matricial [11,12,13]. Las impurezas en los metales representan los centros dispersores para los electrones de conducción. En los materiales volumétricos, el blindaje del potencial asociado a la impureza resulta en el surgimiento de las oscilaciones de largo alcance en la densidad de carga del sistema alrededor de la impureza (son las llamadas oscilaciones de Friedel) [7,3]. Por ello, es necesario analizar los efectos de las impurezas sustitucionales del tipo B en un sistema constituido por átomos del

tipo A, es decir, discutir el comportamiento de las aleaciones $A_{1-x}B_x$ en el límite diluido (x es mucho menor que 1). Primero es considerar el caso en que la concentración del elemento B es tan bajo, de modo que las impurezas puedan ser tratadas como aisladas. En seguida, considerar concentraciones donde puedan ocurrir pares de impurezas.

El presente trabajo se ocupa principalmente de los sólidos compuestos por átomos cuyos electrones de valencia ocupan orbitales atómicos razonablemente localizados en los sitios respectivos. Estos estados forman una banda de conducción relativamente estrecha en el sólido, que se encuentra parcialmente ocupada. De esta manera, adoptamos la aproximación de enlace fuerte (*tight-binding*, (TB, por sus siglas en inglés)) [8,15] para describir la estructura electrónica del sistema. Con respecto a dicho formalismo, empleamos las funciones de Green calculadas en la base de los orbitales atómicos, a partir de los cuales, podemos calcular todas las propiedades mono-electrónicas de interés[7,8,9,15].

Finalmente, se investiga los efectos de las impurezas sustitucionales en la densidad de estado local en sistemas infinitos, lo que permitirá calcular la variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

Los sistemas metálicos de baja dimensionalidad, tales como las superficies, las películas delgadas y las multicapas han despertado gran interés, por propiedades bastante peculiares. Las multicapas son materiales formados por capas metálicas distintas dispuestas paralelamente unas detrás de otras. Cada una de las capas puede tener diferentes espesores, permitiendo una gran variedad de formas para colocar los más variados metales. Las propiedades electrónicas de aquellos sistemas se muestran muy promisorias en lo que respecta a las aplicaciones tecnológicas [1].

Un cristal perfecto está constituido por una repetición infinita de unidades idénticas compuestas por un conjunto de átomos. La estructura cristalina es descrita por una red de puntos, distribuidos periódicamente en el espacio, y por una base, que es el conjunto de átomos asociados a cada punto de la red. A falta de átomos, la sustitución de un tipo de átomo por otro en ciertos puntos o la modificación de la periodicidad en el arreglo cristalino es considerado como "defecto" del cristal [3,11].

La presencia de impurezas en un material puede afectar significativamente sus propiedades eléctricas y magnéticas. El estudio de aleaciones binarias desordenadas revela una variedad considerable de comportamientos dependiendo de los metales constituyentes de la aleación y de sus respectivas concentraciones. Las impurezas desempeñan también un papel muy importante en la física de semiconductores. Las propiedades ópticas, de transporte y magnéticas de esos materiales dependen fuertemente del tipo y de la cantidad de impurezas presentes.

Cabe resaltar que las impurezas son de gran influencia en los sólidos, al modificar sus propiedades, ya sea actuando como centros dispersores, o permitiendo el ajuste de las propiedades electrónicas a través del intercambio de carga con el sólido matricial [8]. Las impurezas en los metales representan los centros dispersores para los electrones de conducción. En los materiales volumétricos, el blindaje del potencial asociado a la impureza resulta en el surgimiento de las oscilaciones de

largo alcance en la densidad de carga del sistema alrededor de la impureza (son las llamadas oscilaciones de Friedel) [13]. Por ello, es necesario analizar los efectos de las impurezas sustitucionales del tipo B en un sistema constituido por átomos del tipo A, es decir, discutir el comportamiento de las aleaciones en el límite diluido (x es mucho menor que 1). Primero es tratar el caso en que la concentración del elemento B es tan bajo, que las impurezas puedan ser tratadas como aisladas. En seguida, considerar concentraciones tales que puedan tratarse los pares de impurezas.

La presencia de impurezas en sistemas metálicos, nos ha permitido analizar y estudiar en primer lugar, la variación de la densidad de estados y en segundo lugar, la variación de la energía electrónica total.

1.2. Formulación del problema

Como se ha indicado, la presencia de impurezas sustitucionales en el volumen del sólido implicará una variación de su energía electrónica total, además de la variación de la densidad de estados, dando lugar a la existencia de una resonancia en la densidad de estados local y al comportamiento oscilatorio en la variación de la energía electrónica.

Entonces, se pueden plantear las siguientes preguntas:

- ¿Es posible calcular la variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas sustitucionales?
- ¿En la variación de la densidad de estados debido a la presencia de impurezas en el volumen del material, se observa la existencia de una resonancia en la densidad de estados local?
- ¿El comportamiento oscilatorio en la variación de la energía electrónica debido a la presencia de dos impurezas sustitucionales en el plano infinito?



1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Calcular la variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas sustitucionales.

1.3.2. Objetivo Específicos

- ¿En la variación de la densidad de estados debido a la presencia de impurezas en el volumen del material, se observa la existencia de una resonancia en la densidad de estados local?
- ¿Es oscilatorio el comportamiento en la variación de la energía electrónica debido a la presencia de dos impurezas sustitucionales en el plano infinito.

1.4. Limitantes de la investigación

El Presente trabajo de investigación se encuentra inmerso en un nivel de Investigación Científica aplicada, la misma que se desarrolla en la parte teórica y computacional.

El limitante teórico de la investigación, es que el desarrollo del trabajo se basa en la aproximación de enlace fuerte con un orbital por sitio, y el sistema está constituido por un único tipo de átomo, que permite calcular la estructura electrónica del volumen, de la superficie y de planos subsuperficiales con la orientación (001) en una red cúbica simples.

El limitante temporal, establece que el informe final se ha llevado a cabo en los plazos establecidos en el proyecto de investigación según el cronograma de actividades.

El limitante espacial de la investigación se circunscribe a un sistema metálico, por lo cual se eligió como unidad de análisis a las impurezas sustitucionales que nos ha permitido estudiar y analizar la variación de la energía electrónica total.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes: Internacional y nacional

2.1.1. Antecedentes Internacionales

La densidad de estados electrónicos aplicando el método de los momentos aplicado a un cristal cúbico simple (SC, por sus siglas en inglés) fue analizado por Gaspard y F.Cyrot-Lackmann en su artículo "Density of states from moments. Application to the impurity band (1973)".

El trabajo de investigación que se ha realizado para determinar la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) en presencia de impurezas sustitucionales, se ha optado por aplicar el formalismo de la función de Green independiente del tiempo.

Mientras que la teoría de la estructura electrónica de las impurezas sustitucionales cerca a la superficie metálica, adoptando el método de aproximación de enlace fuerte de una banda simple considerando los vecinos más próximos sobre una red cúbica simple (SC) y el cálculo del cambio de la energía electrónica total para diferentes posiciones de la impureza relativa a la superficie o interface fue estudiado por: A. C. de Castro Barbosa y J. D'Albuquerque e Castro en el artículo "Electronic Structure of substitutional impurities near metallic surfaces (1993)".

2.1.2. Antecedentes Nacionales

Con respecto al estudio de la variación de la energía electrónica total de un sistema metálico debido a la presencia de impurezas sustitucionales, no se ha encontrado trabajos similares en nuestro medio.



2.2. Bases teóricas

2.2.1. Aproximación de enlace fuerte

La presencia de una superficie altera la estructura electrónica del sistema. En las estructuras cristalinas tridimensionales, una superficie perfecta, o sea, sin inhomogeneidades, es un plano cristalino. Siendo así, el sistema preserva la simetría de traslación paralelamente a ese plano, por lo tanto, deja de ser invariante por traslaciones perpendiculares a la superficie. En ese caso, es conveniente trabajar con una base que sea provechosa apenas para la simetría de traslación paralela al plano de la superficie. Esto puede ser conseguido, mediante la llamada representación mixta. Para ilustrar esa transformación de base adoptamos, la aproximación de enlace fuerte con un orbital por sitio para describir los estados electrónicos del sistema. Consideramos que la red sea compuesta por una familia de planos paralelos a la superficie. La posición de cada sitio de la red es entonces identificada por un par de índices (ℓ, \vec{R}) , donde ℓ especifica el plano que contiene el sitio y \vec{R} es la posición del sitio en ese plano. Con esa notación, la base de los orbitales atómicos es representada por $|\ell, \vec{R}\rangle$ y el Hamiltoniano es reescrito como

$$H = \sum_{\ell, \vec{R}} |\ell, \vec{R}\rangle \varepsilon_{\ell} \langle \ell, \vec{R}| + \sum_{\substack{\ell, \vec{R} \\ \ell', \vec{R}'}} |\ell, \vec{R}\rangle t_{\ell\ell'}^{\vec{R}\vec{R}'} \langle \ell', \vec{R}'|. \quad (1)$$

Se obtiene en la nueva base $|\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle$ construyendo estados de Bloch asociados a un único plano ℓ a través de la transformada de Fourier:

$$|\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle = N_{\parallel}^{-1/2} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}} |\ell, \vec{R}\rangle, \quad (2)$$

donde N_{\parallel} es el número de sitios en el plano.

Siendo así, el Hamiltoniano puede ser reescrito en la forma

$$H = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \left[\sum_{\ell} |\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle \varepsilon_{\ell}(\vec{k}_{\parallel}) \langle \ell, \vec{k}_{\parallel}| + \sum_{\ell \neq \ell'} |\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle t_{\ell\ell'}(\vec{k}_{\parallel}) \langle \ell', \vec{k}_{\parallel}| \right]. \quad (3)$$

donde

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\ell}(\vec{k}_{\parallel}) &= \varepsilon_{\ell} + \sum_{\vec{R}} t_{\ell\ell}(\vec{R}) e^{-i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}}, \\ t_{\ell\ell'}(\vec{k}_{\parallel}) &= \sum_{\vec{R}} t(\ell - \ell', \vec{R}) e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}}, \end{aligned} \quad (4)$$

el vector \vec{k}_{\parallel} está restringido a la primera zona de Brillouin bidimensional asociada a la red planar definida por las posiciones de los sitios en el plano.

A partir de la ecuación (3) vemos que H puede ser escrito como $H = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} H(\vec{k}_{\parallel})$, donde

$$H(\vec{k}_{\parallel}) = \sum_{\ell} |\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle \varepsilon(\vec{k}_{\parallel}) \langle \ell, \vec{k}_{\parallel}| + \sum_{\ell, \ell'} |\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle t_{\ell, \ell'}(\vec{k}_{\parallel}) \langle \ell', \vec{k}_{\parallel}|. \quad (5)$$

En otras palabras, \vec{k}_{\parallel} es un buen número cuántico. O sea, H se expresa como por una suma de Hamiltonianos unidimensionales, correspondientes a cada \vec{k}_{\parallel} , cuyas “energías atómicas” e “integrales de transferencias” dependen de \vec{k}_{\parallel} .

Para ejemplificar el efecto de una superficie de ese tipo en la densidad de estados electrónicos, consideramos una red cúbica simple semi-infinita, con parámetro de red a . Supongamos que la superficie está en la dirección (001). En ese caso, los átomos de la superficie están dispuestos en una red cuadrada. Escogiendo los ejes cartesianos \hat{x} y \hat{y} paralelos al plano superficial, tenemos que $\varepsilon(\vec{k}_{\parallel})$ es dado por la ecuación $\varepsilon_0 - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$, y $t_{\ell, \ell'}(\vec{k}_{\parallel}) = t$. Siendo así, podemos escribir H en la siguiente forma matricial

$$[H(\vec{k}_{\parallel})] = \begin{pmatrix} \varepsilon(\vec{k}_{\parallel}) & t & 0 & 0 & \dots \\ t & \varepsilon(\vec{k}_{\parallel}) & t & 0 & \dots \\ 0 & t & \varepsilon(\vec{k}_{\parallel}) & t & \dots \\ 0 & 0 & t & \varepsilon(\vec{k}_{\parallel}) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}. \quad (6)$$

En el cálculo de las densidades de estado locales para los sistemas mencionados, utilizamos las funciones de Green.

2.2.2. Funciones de Green y Densidad de estados

La función de Green es definida como la resolvente de la ecuación de Schorödinger, y en términos de H ella es dada por

$$G^0(z) = [z - H]^{-1}. \quad (7)$$

La densidad de estado en el sitio (ℓ, \vec{R})

$$\rho_{\ell, \vec{R}}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left\{ -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \ell, \vec{R} | G^0(E + i\eta) | \ell, \vec{R} \rangle \right\}. \quad (8)$$

Como todos los sitios pertenecientes al plano ℓ son equivalentes, $\rho_{\ell, \vec{R}}(E)$ no depende de \vec{R} . Podemos entonces considerar el sitio localizado en el origen $\vec{R} = 0$ y escribir

$$\rho_{\ell}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\ell, \ell}^0(z), \quad (9)$$

donde $G_{\ell, \ell}^0(z) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle \ell, \vec{0} | G^0(E + i\eta) | \ell, \vec{0} \rangle$.

Usando la relación de completeza $\sum_{\ell, \vec{k}_{\parallel}} |\ell, \vec{k}_{\parallel}\rangle \langle \ell, \vec{k}_{\parallel}| = 1$, y el hecho de que $\langle \ell, \vec{0} | \ell_1, \vec{k} \rangle = N_{\parallel}^{-1/2} \delta_{\ell, \ell_1}$ obtenemos:

$$G_{\ell, \ell}^0(z) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \langle \ell, \vec{k}_1 | G^0(z) | \ell, \vec{k}_2 \rangle. \quad (10)$$

Por lo tanto, $\langle \ell, \vec{k}_1 | G^0(z) | \ell, \vec{k}_2 \rangle = \langle \ell, \vec{k}_1 | G^0(z) | \ell, \vec{k}_1 \rangle \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}$, de modo que,

$$G_{\ell, \ell}^0(z) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \langle \ell, \vec{k}_{\parallel} | G^0(z) | \ell, \vec{k}_{\parallel} \rangle. \quad (11)$$

Como H es diagonal en \vec{k}_{\parallel} , substituyendo (7) en (11) encontramos que

$$G_{\ell, \ell}^0(z) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \langle \ell, \vec{k}_{\parallel} | [z - H(\vec{k}_{\parallel})]^{-1} | \ell, \vec{k}_{\parallel} \rangle. \quad (12)$$

O sea,

$$G_{\ell, \ell}^0(z) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} G_{\ell, \ell}^0(z, \vec{k}_{\parallel}), \quad (13)$$

donde $G_{\ell, \ell}^0(z, \vec{k}_{\parallel}) = \langle \ell, \vec{k}_{\parallel} | [z - H(\vec{k}_{\parallel})]^{-1} | \ell, \vec{k}_{\parallel} \rangle$. Siendo así, la solución del problema tridimensional acaba reduciéndose a las soluciones de problemas unidimensionales asociados a cada \vec{k}_{\parallel} .

2.2.3. Función de Green perturbada

La matriz de perturbación V que describe la interacción entre las impurezas y el metal huésped puro es definida como la diferencia entre los Hamiltonianos perturbado y no perturbado

$$V = H - H^0. \quad (14)$$

Las funciones de Green $G^0(z)$ y $G(z)$ correspondientes a H^0 y H son respectivamente

$$G^0(z) = (z - H^0)^{-1} \quad (15)$$

$$G(z) = (z - H)^{-1} \quad (16)$$

Estas dos funciones pueden ser relacionadas, como mostramos a continuación. Como $H = H^0 + V$, expandiendo la ecuación (16) obtenemos

$$G(z) = G^0(z) + G^0(z) V G(z), \quad (17)$$

que corresponde a la ecuación de Dyson en una forma de operadores. A partir de esta ecuación, obtenemos la solución formal de la función de Green

$$G(z) = (1 - G^0(z) V)^{-1} G^0(z). \quad (18)$$

Expandiendo el operador $(1 - G^0(z) V)^{-1}$ en serie de potencias, obtenemos:

$$G(z) = G^0(z) + G^0(z) V G^0(z) + G^0(z) V G^0(z) V G^0(z) + \dots, \quad (19)$$

que puede ser reescrita en la forma

$$\begin{aligned} G(z) &= G^0(z)(1 + V G^0(z) + V G^0(z) V G^0(z) + \dots) \\ &= G^0(z)(1 - V G^0(z))^{-1}, \end{aligned} \quad (20)$$

o también

$$\begin{aligned} G(z) &= G^0(z) + G^0(z) (V + V G^0(z)V + V G^0(z) V G^0(z)V + \dots) G^0(z) \\ &= G^0(z) + G^0(z) T(z) G^0(z). \end{aligned} \quad (21)$$

Aquí introducimos la matriz T , dada por

$$T(z) = V + V G^0(z)V + V G^0(z) V G^0(z)V + \dots \quad (22)$$

Esta serie puede ser sumada, obteniendo

$$T(z) = V (1 - G^0(z) V)^{-1} \quad (23)$$

La matriz T es denominada matriz de esparcimiento y describe todos los procesos de esparcimiento envolviendo el potencial V .

La expansión (19) de la función de Green $G(z)$ puede ser representada diagramáticamente como

Finalmente, podemos obtener los elementos de matriz $\langle \ell | G(z) | m \rangle$ de la función de Green perturbada a partir de la expresión

$$\begin{aligned}
 \langle \ell | G(z) | m \rangle &= \langle \ell | G^0(z) | m \rangle + \langle \ell | G^0(z) T G^0(z) | m \rangle \\
 G_{\ell,m}(z) &= G_{\ell,m}^0(z) + \langle \ell | G^0(z) T G^0(z) | m \rangle \\
 &= G_{\ell,m}^0(z) + \sum_{p,q} \langle \ell | G^0(z) | p \rangle \langle p | T(z) | q \rangle \langle q | G^0(z) | m \rangle \\
 &= G_{\ell,m}^0(z) + \sum_{p,q} G_{\ell,p}^0(z) T_{p,q}(z) G_{q,m}^0(z). \tag{24}
 \end{aligned}$$

2.2.4. Variación en la densidad de estados

De la matriz de Green $G(z)$, es posible calcular propiedades del sistema perturbado [8,9]. La densidad de estados, por ejemplo, es dada por

$$\rho(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}[G(E + i\eta)]. \tag{25}$$

Usando la Ec.(2.2.8) obtenemos

$$\begin{aligned}
 \rho(E) &= - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}[G^0(z) + G^0(z) T(z) G^0(z)] \\
 &= \rho^0(E) - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}[G^0(z) T(z) G^0(z)], \tag{26}
 \end{aligned}$$

donde $z = E + i\eta$. La variación en la densidad de estados total producida por la impureza es entonces

$$\Delta\rho(E) = \rho(E) - \rho^0(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}[G^0(z) T(z) G^0(z)] \tag{27}$$

Note que el trazo tiene propiedades cíclica, es decir $\text{Tr}[ABC \dots EF] = \text{Tr}[BC \dots EFA]$.

Así,

$$\Delta\rho(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}[T(z) (G^0(z))^2]. \tag{28}$$

Como

$$\frac{\partial}{\partial E} G^0(z) = -(G^0(z))^2, \tag{29}$$



tenemos que

$$\begin{aligned}
\Delta\rho(E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr}[T(z) \frac{\partial}{\partial E}(G^0(z))] \\
&= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr}[(1 - G^0(z) V)^{-1} V \frac{\partial}{\partial E}(G^0(z))] \\
&= - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr}[\frac{\partial}{\partial E} \ln(1 - G^0(z) V)] \\
&= - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} (\text{Tr} \ln(1 - G^0(z) V)). \tag{30}
\end{aligned}$$

Usando la relación $\text{Tr} \ln[B] = \ln \det[B]$, obtenemos

$$\Delta\rho(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} (\ln \det[1 - G^0(z) V]). \tag{31}$$

Es interesante considerar la función determinante

$$D(z) = \det[1 - G^0(z) V], \tag{32}$$

a partir del cual es posible obtener las energías de los estados ligados o localizados asociado con la impureza. Una condición necesaria y suficiente para existir un estado ligado con energía E_b es:

$$D(E_b) = 0. \tag{33}$$

Como para energías dentro de la banda la función $G^0(z)$ es compleja, los estados ligados solo ocurren en energías fuera de la banda, que quedan determinada por la ecuación

$$\text{Re} D(E_b) = 0. \tag{34}$$

2.2.5. Determinación del potencial de las impurezas

En esta sección discutimos la determinación del potencial perturbador debido a la impureza en función de la valencia relativa $\Delta n = n_I - n_H$. De hecho, la regla de suma de Friedel establece una relación entre la cantidad $\Delta\varepsilon$, que representa el potencial perturbador asociado con las impurezas, y Δn . Trataremos de los casos tanto de impurezas aisladas así como de pares de impurezas en sitios equivalentes, situaciones en que tenemos un único parámetro caracterizando los potenciales dispersadores.

Para el caso de una impureza aislada, la diferencia de número de electrones es dada por:

$$\begin{aligned}\Delta n &= n_I - n_H \\ &= -\frac{1}{\pi N_i} \text{Im} \ln \det[1 - G^0(E_F^+) V]\end{aligned}\quad (35)$$

donde $[G^0(E_F^+)]$ es la función de Green del cristal puro y $V = |\ell\rangle \Delta\varepsilon \langle \ell|$ es el potencial apantallador asociado con la impureza en un sitio que denotaremos por el índice $\ell = 0$ (omitiendo los índices de orbitales), y $\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_H$. Así, la valencia relativa queda como:

$$\Delta n_1 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln (1 - G_{0,0}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon) \quad (36)$$

donde $\Delta n_1 = \Delta n$. Para el caso de una única impureza en el sitio 0, tenemos de la ecuación (13)

$$\Delta n_1 = F_1(\Delta\varepsilon, 0) \quad (37)$$

donde

$$F_1(\Delta\varepsilon, 0) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln (1 - G_{0,0}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon). \quad (38)$$

A partir entonces de la ecuación (13), obtuvimos numéricamente valores para los potenciales apantalladores $\Delta\varepsilon$ en función de Δn .

Para el caso de dos impurezas en los sitios ℓ y m equivalentes del metal hospedero, tenemos que

$$[G^0(E_F^+)] [V] = \begin{pmatrix} G_{\ell,\ell}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon & G_{\ell,m}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon \\ G_{m,\ell}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon & G_{m,m}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon \end{pmatrix}, \quad (39)$$

de modo que

$$\Delta n_2 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \det \begin{pmatrix} 1 - G_{\ell,\ell}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon & -G_{\ell,m}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon \\ -G_{m,\ell}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon & 1 - G_{m,m}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon \end{pmatrix}, \quad (40)$$

donde $\Delta n_2 = 2 \Delta n$. Análogamente al caso de una única impureza, definimos ahora la función

$$F_2(\Delta\varepsilon, \ell, m) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \det \begin{pmatrix} (1 - G_{\ell,\ell}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon) & -G_{\ell,m}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon \\ -G_{m,\ell}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon & (1 - G_{m,m}^0(E_F^+) \Delta\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (41)$$

de modo que la ecuación para determinar $\Delta\varepsilon$ toma entonces la forma:

$$F_2(\Delta\varepsilon, \ell, m) = \Delta n_2, \quad (42)$$

o también su valencia relativa:

$$\Delta n = \frac{1}{2} F_2(\Delta\varepsilon, \ell, m). \quad (43)$$

Note que ahora el potencial apantallador $\Delta\varepsilon$ depende de las posiciones de las impurezas. Para un material hospedero cristalino, esa dependencia es apenas en la posición relativa $(\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)$ de las impurezas, de modo que podemos fijar la posición de una de ellas, tomando, por ejemplo, $\ell = 0$. Así, introducimos la notación $\Delta\varepsilon_m$.

2.2.6. Variación de la energía electrónica total

La energía electrónica total del sistema es dada por la expresión :

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega \rho(\omega) f(\omega). \quad (44)$$

donde $f(\omega)$ es la función de Fermi-Dirac, que determina la ocupación de los estados disponibles y $\rho(\omega)$ es la densidad de estados total. Para $T = 0K$, todos los estados están ocupados hasta el nivel de Fermi, E_F , es decir, $f(\omega < E_F) = 1$ y $f(\omega > E_F) = 0$. Por lo tanto, la energía electrónica total de una matriz puro es dada por

$$E^0 = \int_{-\infty}^{E_F} \omega \rho^0(\omega) d\omega. \quad (45)$$

siendo $\rho^0(\omega)$ la densidad de estados total del sistema no perturbado y del sistema perturbado por

$$E = \int_{-\infty}^{E_F} \omega, \rho(\omega) d\omega, \quad (46)$$

Estimamos la variación de la energía electrónica total $\delta E = E - E^0$ haciendo uso de las relaciones expresadas arriba:

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_{-\infty}^{E_F} \omega (\rho(\omega) - \rho^0(\omega)) d\omega \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} \omega \Delta\rho(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (47)$$



donde $\Delta\rho(\omega)$ es dado por la ecuación (2.2.14), que sustituyendo en la ecuación (47) resulta

$$\delta E = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \omega \text{Tr}[G^0(\omega) T G^0(\omega)] d\omega. \quad (48)$$

Haciendo uso de la propiedad cíclica del trazo del producto de matrices y de la ecuación (2.2.16), la ecuación (48) quedará como

$$\delta E = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \int_{-\infty}^{E_F} \omega \frac{d}{d\omega} \ln(1 - G^0(\omega) V) d\omega \quad (49)$$

A continuación presentamos el material bibliográfico utilizado en el marco teórico.

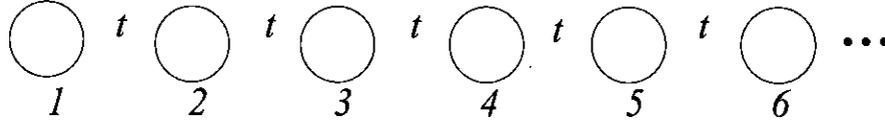
1. Michael P. Marder. Condensed Matter Physics. Canada. Editorial Jhon Wiley and Sons, Inc. 2000.
2. A.C. De Castro Barbosa y J. D'Albuquerque e Castro. Electronic structure of substitutional impurities near metallic surfaces. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol.121: 167 al 169. Marzo 1993.
3. Economou E. N. Springer Series in Solid State Sciencies - Greens Function in Quantum Physics. Berlin. Editorial Springer – Verlag. Vol. 7, 3era. Edición, 2006.

2.3. Conceptual

Vamos ahora analizar los efectos de las impurezas sustitucionales del tipo B en un sistema constituido por átomos de tipo A , es decir, discutiremos el comportamiento de aleaciones $A_{1-x}B_x$ en el límite diluido ($x \ll 1$). Inicialmente, vamos a tratar el caso en que la concentración del elemento B es tan baja que las impurezas pueden considerarse aisladas. En seguida, examinaremos concentraciones donde se observen las impurezas en pares.

Consideremos entonces un sistema unidimensional semi-infinito, representado en la figura (1). Para calcular el elemento diagonal de la función de Green correspondiente al sitio de la extremidad de la cadena procedemos de la siguiente manera:

Figura 1: Gráfico de la cadena lineal semi-infinita. Los sitios están enumerados, y entre los sitios a la derecha están las integrales de transferencia (t).



Fuente: elaboración propia.

El Hamiltoniano H para el sistema uni-dimensional es semi-infinito y es representado en la forma matricial por:

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & t & 0 & \dots \\ t & \varepsilon_0 & t & \dots \\ 0 & t & \varepsilon_0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (50)$$

Siendo así,

$$[z - H] = \begin{pmatrix} (z - \varepsilon_0) & -t & 0 & \dots \\ -t & (z - \varepsilon_0) & -t & \dots \\ 0 & -t & (z - \varepsilon_0) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (51)$$

Los elementos diagonales de $G(z)$ son dados por:

$$G_{\ell,\ell}^0(z) = \langle \ell | [z - H]^{-1} | \ell \rangle. \quad (52)$$

Denotamos el sitio de la extremidad de la cadena por $\ell = 1$. Considerando que la matriz $[z - H]$ es tri-diagonal, podemos usar el método de Lanczos [16] y escribir el elemento de la matriz $G_{1,1}^0(z)$ en la forma de una fracción continua:

$$G_{1,1}^0(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_0 - \frac{t^2}{z - \varepsilon_0 - \frac{t^2}{z - \varepsilon_0 - \frac{t^2}{z - \varepsilon_0 - \dots}}}} \quad (53)$$

Como el sistema es semi-infinito, la expresión para $G_{1,1}^0(z)$ puede ser reescrita en la forma

$$G_{1,1}^0(z) = [z - \varepsilon_0 - t^2 G_{1,1}^0(z)]^{-1}. \quad (54)$$

O sea, $G_{1,1}^0(z)$ satisface la ecuación

$$t^2 (G_{1,1}^0(z))^2 - (z - \varepsilon_0) G_{1,1}^0(z) + 1 = 0, \quad (55)$$

cuyas raíces son:

$$\mathcal{F}(z; \varepsilon_0, t) = G_{1,1}^0(z) = \frac{(z - \varepsilon_0) \pm \sqrt{(z - \varepsilon_0)^2 - 4|t|^2}}{2|t|^2}. \quad (56)$$

Para que la densidad de estados sea una cantidad positiva, la elección del signo de la raíz debe ser tal que $Im G_{1,1}^0(z) \leq 0$.

Usando la ecuación (13), obtenemos que la función de Green de la superficie de un sistema tri-dimensional semi-infinito es dada por:

$$G_s^0(z) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} G_{1,1}^0(z, \vec{k}_{\parallel}), \quad (57)$$

donde

$$G_{1,1}^0(z, \vec{k}_{\parallel}) = \frac{(z - \varepsilon(\vec{k}_{\parallel})) \pm \sqrt{(z - \varepsilon(\vec{k}_{\parallel}))^2 - 4t^2}}{2t^2}, \quad (58)$$

y $\varepsilon(\vec{k}_{\parallel})$ es dada por la ecuación $\varepsilon_0 - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$.

Es interesante analizar las propiedades de simetría de $G_{1,1}^0(z, \vec{k}_{\parallel})$ en el espacio recíproco. Podemos fácilmente verificar que $G_{1,1}^0(z, \vec{k}_{\parallel})$ es invariante sobre las siguientes transformaciones

$$k_x \rightarrow \pm k_x, \quad k_y \rightarrow \pm k_y$$

$$k_x \rightarrow k_y, \quad k_y \rightarrow k_x$$

$$k_x \rightarrow -k_y, \quad k_y \rightarrow -k_x,$$

y rotaciones de $\frac{\pi}{2}$, π y $\frac{3\pi}{2}$. Así, la integración en el \vec{k}_{\parallel} puede ser realizada en una región restringida de la primera zona de Brillouin, denominada zona irreductible.

En realidad, el método de Lanczos nos permite calcular la función de Green en cualquier plano debajo de la superficie. Por ejemplo, para una cadena unidimensional semi-infinita, se puede mostrar que el elemento diagonal correspondiente al sitio 2 adyacente a la extremidad de la cadena es dado por:

$$G_{2,2}^0(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_0 - t^2 \mathcal{F} - \frac{t^2}{z - \varepsilon_0}}, \quad (59)$$

donde \mathcal{F} es dada por la ecuación (20). Para una posición ℓ arbitraria a partir de la extremidad, tenemos que

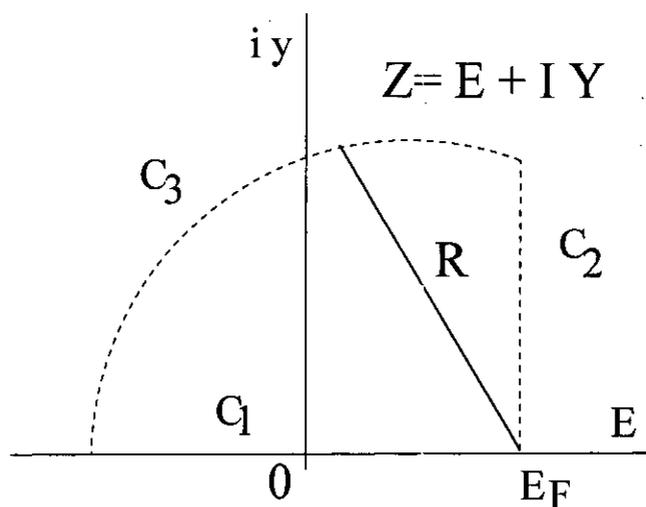
$$G_{\ell,\ell}^0(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_0 - t^2 \mathcal{F} - \frac{t^2}{z - \varepsilon_0 - \frac{t^2}{z - \varepsilon_0}}} \quad (60)$$

donde la fracción continua después de \mathcal{F} tiene $(\ell - 1)$ niveles.

2.3.1. Cálculo de la energía de Fermi para el sistema puro

En el caso de tres dimensiones, no podemos obtener expresiones analíticas para determinar la energía de Fermi E_F como función del número de electrones n_H . El cálculo de E_F es entonces realizado numéricamente, a partir de las expresiones para las densidades de estados locales discutidas en el segundo informe trimestral. La integración final en la energía, por lo tanto, es más convenientemente realizarla en el plano de las energías complejas, como será discutido a continuación.

Figura 2: Plano complejo para analizar la ecuación de la energía compleja.



Fuente: elaboración propia.

El número de electrones es definido por la ecuación:

$$n_H = \int_{-\infty}^{E_F} dE \rho^0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE G_{0,0}^0(z) \quad (61)$$

donde $\rho^0(E)$ es la densidad de estados en el volumen.

Como la función de Green es analítica en el semi-plano superior de energías complejas, podemos escribir la integral arriba mencionada en términos de una integral sobre energías complejas. De hecho, por el teorema de Cauchy-Goursat

$$\oint f(z) dz = 0, \quad (62)$$

donde el camino de integración está contenido en una región donde $f(z)$ es analítica. Escogiendo entonces un camino de integración que contenga el eje de energías reales hasta la E_F , como mostrado en la figura (2), podemos escribir

$$\oint dz G_{0,0}^0(z) = \int_{C_1} dE G_{0,0}^0(z) + \int_{C_2} dz G_{0,0}^0(z) + \int_{C_3} dz G_{0,0}^0(z) = 0. \quad (63)$$

Así,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{E_F} dE G_{0,0}^0(z) &= \int_{C_1} dE G_{0,0}^0(z) \\ &= - \int_{C_2} dz G_{0,0}^0(z) - \int_{C_3} dz G_{0,0}^0(z), \end{aligned}$$

donde debemos tomar el límite cuando $R \rightarrow \infty$. En este límite, el integrando sobre el camino C_3 puede ser aproximado por la expresión

$$G_{0,0}^0(z) \approx \frac{1}{z} \quad (64)$$

de modo que, haciendo un cambio en el origen de las energías y escribiendo $z = R \exp(i\theta)$ obtenemos que

$$\int_{C_3} dz G_{0,0}^0(z) = i \frac{\pi}{2}. \quad (65)$$

Así, tenemos que

$$\int_{-\infty}^{E_F} dE G_{0,0}^0(z) = - \int_{\eta}^{\infty} idy G_{0,0}^0(E_F + iy) - i \frac{\pi}{2}. \quad (66)$$

Sustituyendo en la ecuación inicial para el número de ocupación por banda en la matriz, encontramos

$$n_H = \frac{1}{\pi} \int_{\eta}^{\infty} dy \operatorname{Im}(i G_{0,0}^0(E_F + iy)) + \frac{1}{2} \quad (67)$$

y por la propiedad $\operatorname{Im}(i G_{0,0}^0) = \operatorname{Re}(G_{0,0}^0)$, entonces la ecuación (7) quedará:

$$n_H = \frac{1}{\pi} \int_{\eta}^{\infty} dy \operatorname{Re}(G_{0,0}^0(E_F + iy)) + \frac{1}{2} \quad (68)$$

Sea

$$F(E_F) = \frac{1}{\pi} \int_{\eta}^{\infty} dy \operatorname{Re}(G_{0,0}^0(E_F + iy)) \quad (69)$$

tenemos entonces la ecuación

$$F(E_F) = n_H - \frac{1}{2}. \quad (70)$$

de donde obtenemos la energía de Fermi en los casos tridimensionales en función del número de electrones por átomo del material matricial.

Note que para el caso de 3 dimensiones debemos trabajar con una representación mixta, definida por índices de planos ($3d$) o líneas ($2d$) y vectores de onda \vec{k} paralelos a esos planos o líneas, como discutido en el informe trimestral anterior. Por lo tanto,

$$G_{0,0}^0(E_F + iy) = \frac{1}{\sqrt{(E_F + iy - \varepsilon(\vec{k}))^2 - 4t^2}} \quad (71)$$

donde $\varepsilon(\vec{k})$ depende de la dimensionalidad del sistema. Recordemos que para el volumen $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, mientras que para el caso de un plano infinito $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 - 2t(\cos(ka))$.

2.3.2. Sistemas con una única impureza sustitucional

El hamiltoniano de ligaciones fuertes que utilizamos para describir una de las sub-bandas discutidas en el informe anterior, tiene la forma

$$H = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j|, \quad (72)$$

donde ε_i es la energía orbital atómica en el sitio i y t_{ij} son las integrales de transferencia entre los primeros vecinos que tomamos igual a 0.5.

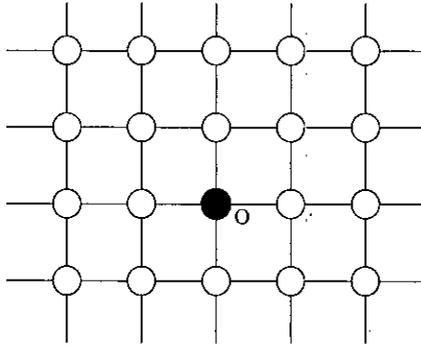
Sea $\varepsilon_i = \varepsilon_0$ la energía atómica del sistema hospedero y $\varepsilon_i = \varepsilon_I$ es la energía atómica de la impureza. Vamos a designar el sitio ocupado por la impureza por el índice 0, como se representa en forma esquemática en la figura(3). En su forma general con N sitios espaciales y la interacción solamente entre los primeros vecinos el hamiltoniano es:

$$H = \sum_i |i\rangle \varepsilon_0 \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + |0\rangle \Delta\varepsilon \langle 0|. \quad (73)$$

Para el caso de una única impureza en el sistema definimos

$$\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_I - \varepsilon_0 \quad (74)$$

Figura 3: Sistema infinito con una única impureza substitucional. O representa el sitio ocupado por la impureza.



Fuente: elaboración propia.

Suponiendo que los efectos de la impureza sobre el potencial electrónico se restrinjan al sitio ocupado por ésta, el hamiltoniano del sistema toma entonces la forma

$$H = H^0 + V \quad (75)$$

donde

$$V = |0\rangle \Delta\varepsilon \langle 0| \quad (76)$$

es el potencial apantallador asociado con la impureza en el sitio 0. La impureza está localizada en el origen y representa un potencial (atractivo o repulsivo) dado por $\Delta\varepsilon$. En la forma matricial, tenemos que

$$[V] = \begin{pmatrix} \Delta\varepsilon & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (77)$$

donde $\Delta\varepsilon$ es el elemento no-nulo de la matriz. Por lo tanto, la matriz del apantallamiento se escribe como

$$[T] = \begin{pmatrix} \Delta\varepsilon(1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon)^{-1} & 0 & \dots \\ 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (78)$$

o sea,

$$[T] = |0\rangle \Delta\varepsilon (1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon)^{-1} \langle 0|. \quad (79)$$

Así, la función de Green del sistema con una impureza es dada por

$$G(z) = G^0(z) + G^0(z) |0\rangle \tau(z) \langle 0| G^0(z), \quad (80)$$

donde

$$\tau(z) = \Delta\varepsilon (1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon)^{-1} \quad (81)$$

es la matriz de apantallamiento de una única impureza B en la matriz A . Por lo tanto, se observa que la solución general del problema de un potencial localizado en el origen es dada por:

$$G_{\ell,m}(z) = G_{\ell,m}^0(z) + G_{\ell,0}^0(z) \Delta\varepsilon (1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon)^{-1} G_{0,m}^0(z). \quad (82)$$

Tenemos entonces que el elemento diagonal de $G(z)$ en el sitio de la impureza es:

$$G_{0,0}(z) = G_{0,0}^0(z) (1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon)^{-1}. \quad (83)$$

Para estudiar la ocurrencia de estados ligados hacemos uso de la función $D(z)$ dada por:

$$\begin{aligned} D(z) &= \det[1 - G^0(z) V] \\ &= \det \begin{pmatrix} 1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon & 0 & \dots & \dots \\ -G_{1,0}^0(z) \Delta\varepsilon & 1 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -G_{m,0}^0(z) \Delta\varepsilon & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \\ &= (1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon). \end{aligned} \quad (84)$$

La energía del estado ligado (de existir alguno) es determinada por la raíz de la ecuación

$$1 - G_{0,0}^0(E_b) \Delta\varepsilon = 0. \quad (85)$$

donde

$$G_{0,0}^0(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{z - E(\vec{k})}. \quad (86)$$

Sean $I_0(E)$ y $F_0(E)$ las partes real e imaginaria de la función de Green local. Así,

$$G_{0,0}^0(E^+) = I_0(E) + iF_0(E), \quad (87)$$

donde $E^+ = E + i0^+$.

Substituyendo (16) en (83) y después de alguna manipulación algebraica obtenemos:

$$G_{0,0}(E^+) = \frac{I_0(E)(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon) - F_0^2(E) \Delta\varepsilon}{(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon)^2 + (F_0 \Delta\varepsilon)^2} + i \frac{F_0(E)}{(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon)^2 + (F_0 \Delta\varepsilon)^2} \quad (88)$$

Por lo tanto, la densidad de estado local en el sitio de la impureza es

$$\rho_0(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{0,0}(z) = - \frac{1}{\pi} \frac{F_0(E)}{(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon)^2 + (F_0(E) \Delta\varepsilon)^2}. \quad (89)$$

Siendo $\rho_{0,0}^0(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{0,0}^0(z)$, la densidad de estados locales en el sistema sin la impureza. La última ecuación de arriba se escribe como:

$$\rho_0(E) = \frac{\rho_{0,0}^0(E)}{[1 - I_0(E) \Delta\varepsilon]^2 + [\pi \rho_{0,0}^0(E) \Delta\varepsilon]^2}. \quad (90)$$

Vemos entonces que la densidad de estados en el sitio de la impureza es semejante al del caso de la red hospedera multiplicada por un factor no dependiente de la energía. Para valores de E_r tales que

$$\rho_0(E_r) \neq 0 \quad e \quad [1 - I_0(E_r) \Delta\varepsilon] = 0 \quad (91)$$

$\rho_0(E)$ presenta una resonancia, con un ancho determinado por $\text{Im} G_{0,0}^0(z)$. De hecho, la variación de la densidad de estados dada por la ecuación es:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(E) &= - \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} \ln [1 - (I_0 + iF_0) \Delta\varepsilon] \\ &= - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{-[I_0' + iF_0'] \Delta\varepsilon}{1 - I_0 \Delta\varepsilon - iF_0 \Delta\varepsilon} \right], \end{aligned} \quad (92)$$

donde I' y F' representan dI/dE y dF/dE respectivamente.

Reescribiendo la parte real y la parte imaginaria de los coeficientes fraccionarios la última ecuación queda como:

$$\Delta\rho(E) = \frac{1}{\pi} \Delta\varepsilon \left[\frac{F_0'(E)(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon) + I_0'(E)F_0(E) \Delta\varepsilon}{(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon)^2 + (F_0(E) \Delta\varepsilon)^2} \right]. \quad (93)$$

donde usamos la definiciones dadas en las ecuaciones (5) y (16). Tenemos por lo tanto que, dependiendo del valor de $|\Delta\varepsilon|$, una impureza puede dar origen a estados resonantes o ligados. Ambos casos pueden ser fácilmente comprendidos con base en la ecuación (22). En particular, suponiendo que dentro de la banda hospedera hay una energía E_r tal que las condiciones (20) sean satisfechas y suponiendo que

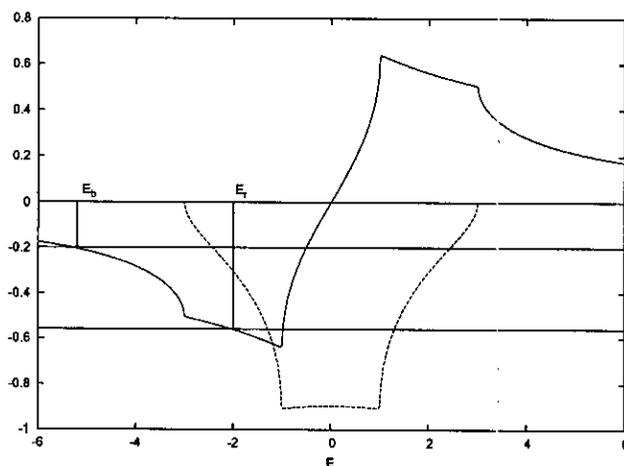
$$\Gamma_r = \frac{|F_0(E_r)|}{|I'_0(E_r)|} \ll |E_r| \quad (94)$$

y que ambos $I_0(E)$ y $F_0(E)$ varíen lentamente en la vecindad de E_r , la ecuación (22) se reduce a:

$$\Delta\rho(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_r}{[(E - E_r)^2 + (\Gamma_r)^2]}. \quad (95)$$

La condición de resonancia (20) y (23) es ilustrada en la figura (4).

Figura 4: Solución gráfica de las ecuaciones(94,95). Se observa del diagrama esquemático la ocurrencia de una resonancia y de un estado ligado, denotado respectivamente como E_r y E_b [9] (caso de una red cúbica simples).



Fuente: elaboración propia.

Ahora estudiaremos la existencia de estados ligados. Conocemos de la solución general del problema de un potencial localizado en el origen. El operador de Green es dado por la ecuación (11). En el caso particular del mismo sitio

$$G_{\ell,\ell}(z) = G_{\ell,\ell}^0(z) + G_{\ell,0}^0(z) \Delta\varepsilon (1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon)^{-1} G_{0,\ell}^0(z). \quad (96)$$

Para valores de energía fuera de la banda no perturbada, la parte imaginaria de $G_{\ell,\ell}^0(z)$ es infinitesimal, o sea

$$G_{0,0}^0(z) = I_0(E) - i0^+. \quad (97)$$

Mas

$$G_{0,0}(z) = \frac{G_{0,0}^0(z)}{1 - G_{0,0}^0(z) \Delta\varepsilon}, \quad (98)$$

y para E fuera de la banda se reduce a

$$G_{0,0}(z) = \frac{I_0(E) - i0^+}{(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon) + i0^+}. \quad (99)$$

Por lo tanto,

$$\text{Im } G_{0,0}(z) = -\frac{\xi}{(1 - I_0(E) \Delta\varepsilon)^2 + \xi^2} \quad (100)$$

donde $\xi = 0^+$. Suponiendo que exista una energía E_b tal que $1 - I_0(E_b) \Delta\varepsilon = 0$, podemos entonces linealizar $I_0(E)$ en la vecindad de E_b .

$$I_0(E) \approx I_0(E_b) + \left. \frac{\partial I_0}{\partial E} \right|_{E_b} (E - E_b) \quad (101)$$

Asi

$$\text{Im } G_{0,0}(z) = -\frac{\xi}{A^2(E - E_b)^2 + \xi^2} = -\frac{1}{A} \frac{(\xi/A)}{(E - E_b)^2 + (\xi/A)^2} \quad (102)$$

donde $A = \left. \frac{\partial I_0}{\partial E} \right|_{E_b}$. Finalmente, para $E \approx E_b$

$$\rho_0(E) = \frac{1}{\pi A} \frac{(\xi/A)}{(E - E_b)^2 + (\xi/A)^2}, \quad (103)$$

que en el límite $\xi \rightarrow 0$ resulta en

$$\rho_0(E) = \frac{1}{A} \delta(E - E_b). \quad (104)$$

Para ilustrar los puntos discutidos arriba, presentamos resultados para la densidad de estados local en el sitio de una impureza en un sistema tridimensional semi-infinito. Vamos a considerar una red cúbica simple, con superficie orientada según la dirección (001).

Concluyendo esta sección, derivamos la denominada *regla de suma de Friedel*, la cual desempeña un papel importante en el problema de una impureza.

La variación en la densidad de estados debido a la impureza puede ser obtenida de la ecuación:

$$\Delta\rho(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} [\ln D(z)] \quad (105)$$

Separando las partes real e imaginaria de $D(z)$ compleja

$$D(E^+) = D^R(E) + iD^I(E) \quad (106)$$

encontramos que para el caso de una impureza la ecuación (19) toma la forma

$$\begin{aligned} D(E^+) &= 1 - G_{0,0}^0(E^+) \Delta\varepsilon \\ &= D^R(E) + iD^I(E) \end{aligned} \quad (107)$$

Así, haciendo uso de la ecuación (16), tenemos que

$$1 - I_0(E) \Delta\varepsilon - iF_0(E) \Delta\varepsilon = D^R(E) + iD^I(E) \quad (108)$$

o sea,

$$D^R(E) = 1 - I_0(E) \Delta\varepsilon, \quad (109)$$

y

$$D^I(E) = -F_0(E) \Delta\varepsilon. \quad (110)$$

Definiendo

$$D_1(E^+) = \ln D(E^+) \quad (111)$$

cuyas partes real e imaginaria representamos por $D_1^R(E)$ y $D_1^I(E)$, respectivamente, obtenemos

$$\begin{aligned} D(E^+) &= \exp(D_1(E^+)) = \exp(D_1^R(E)) [\cos(D_1^I(E)) + i \sin(D_1^I(E))] \\ &= D_1^R(E) + iD_1^I(E), \end{aligned} \quad (112)$$

donde

$$D^R(E) = \exp(D_1^R(E)) \cos(D_1^I(E)), \quad (113)$$

y

$$D^I(E) = \exp(D_1^R(E)) \sin(D_1^I(E)). \quad (114)$$

Se encuentra entonces que

$$\tan D_1^I(E) = \frac{D^I(E)}{D^R(E)} = \frac{-F_0(E) \Delta\varepsilon}{1 - I_0(E) \Delta\varepsilon}, \quad (115)$$

o sea

$$D_1^I(E) = \arctan \frac{-F_0(E) \Delta\varepsilon}{1 - I_0(E) \Delta\varepsilon}. \quad (116)$$

Finalmente, la ecuación (34) se reduce a:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(E) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{\partial}{\partial E} [\ln D(E^+)] \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{\partial}{\partial E} [D_1(E^+)] \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial E} [D_1^I(E)] \end{aligned} \quad (117)$$

Introduciendo el concepto de “desplazamiento de fase”

$$\delta(E) = -\frac{1}{\pi} \arctan \frac{\pi \rho_{0,0}^0(E) \Delta\varepsilon}{1 - I_0(E) \Delta\varepsilon} \quad (118)$$

obtenemos entonces el teorema de Friedel:

$$\Delta\rho(E) = \frac{\partial}{\partial E} \delta(E). \quad (119)$$

Como consecuencia, integrando $\Delta\rho(E)$ hasta la E_F , encontramos que

$$\Delta n = \delta(E_F) \quad (120)$$

$$= -\frac{1}{\pi} \arctan \frac{\pi \rho_{0,0}^0(E_F) \Delta\varepsilon}{1 - I_0(E_F) \Delta\varepsilon}. \quad (121)$$

Note que en el caso en que la valencia de la impureza es aproximadamente igual a la del material hospedero, esto es, cuando $\Delta n \cong 0$, entonces el potencial perturbador es débil y se relaciona con Δn a través de la ecuación

$$\Delta n \approx -\rho^0(E_F) \Delta\varepsilon \quad (122)$$

tal como fue demostrado por Friedel [13].

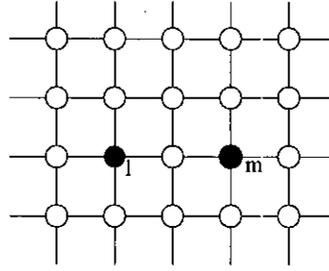
2.3.3. Sistemas con dos impurezas sustitucionales

En el caso de dos impurezas sustitucionales de un mismo elemento B , localizadas en sitios ℓ y m , como es mostrado en la figura(5), debemos considerar las

perturbaciones en el potencial cristalino asociadas a cada una de ellas. Vamos a restringir nuestra discusión a los casos en que las impurezas ocupan sitios equivalentes, situación en que los potenciales perturbadores en los dos sitios son iguales. Así, el hamiltoniano perturbado se escribe como:

$$H = \sum_i |i\rangle \varepsilon_0 \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + |\ell\rangle \Delta\varepsilon \langle \ell| + |m\rangle \Delta\varepsilon \langle m|. \quad (123)$$

Figura 5: Sistema infinito con dos impureza substitucional. ℓ y m representan los sitios ocupados por las impurezas.



Fuente: elaboración propia.

Aquí $\Delta\varepsilon$ es dado por la ecuación (3) y, por lo tanto, V toma la forma

$$V = |\ell\rangle \Delta\varepsilon \langle \ell| + |m\rangle \Delta\varepsilon \langle m| \quad (124)$$

En la forma matricial, obtenemos

$$[V] = \begin{pmatrix} \Delta\varepsilon & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \Delta\varepsilon & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (125)$$

donde líneas y columnas fueron agrupadas de modo que las dos primeras correspondan a los índices ℓ y m , respectivamente. Haciendo uso de la ecuación de Dyson, obtenemos $[G(z)]$ en términos de $[G^0(z)]$ e $[V]$. Tenemos entonces que

$$\begin{pmatrix} G_{\ell,\ell} & G_{\ell,m} \\ G_{m,\ell} & G_{m,m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 - G_{\ell,\ell}^0 \Delta\varepsilon) & -G_{\ell,m}^0 \Delta\varepsilon \\ -G_{m,\ell}^0 \Delta\varepsilon & (1 - G_{m,m}^0 \Delta\varepsilon) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} G_{\ell,\ell}^0 & G_{\ell,m}^0 \\ G_{m,\ell}^0 & G_{m,m}^0 \end{pmatrix} \quad (126)$$

Por lo tanto

$$\begin{pmatrix} G_{\ell,\ell} & G_{\ell,m} \\ G_{m,\ell} & G_{m,m} \end{pmatrix} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} (1 - G_{m,m}^0 \Delta\varepsilon) & G_{\ell,m}^0 \Delta\varepsilon \\ G_{m,\ell}^0 \Delta\varepsilon & (1 - G_{\ell,\ell}^0 \Delta\varepsilon) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{\ell,\ell}^0 & G_{\ell,m}^0 \\ G_{m,\ell}^0 & G_{m,m}^0 \end{pmatrix} \quad (127)$$

donde

$$D(z) = \begin{vmatrix} (1 - G_{\ell,\ell}^0(z) \Delta\varepsilon) & -G_{\ell,m}^0(z) \Delta\varepsilon \\ -G_{m,\ell}^0(z) \Delta\varepsilon & (1 - G_{m,m}^0(z) \Delta\varepsilon) \end{vmatrix} \quad (128)$$

Note que en este caso, los estados ligados del sistema ocurren para energías tales que

$$D(E) = 0. \quad (129)$$

Entonces, la densidad de estados en el sitio de una de las impurezas es entonces dada por

$$\rho_\ell(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\ell,\ell}(z). \quad (130)$$

Para concluir este capítulo, vamos a discutir la extensión de la suma de Friedel para el presente caso, es decir, cuando tenemos dos impurezas. Comenzamos considerando la variación en la densidad de estados del sistema debido a las dos impurezas ($N_i = 2$), dada por la ecuación (18). Tenemos que

$$2 \Delta n = \int_{-\infty}^{E_F} dE \Delta \rho(E). \quad (131)$$

Por lo tanto

$$2 \Delta n = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \frac{\partial}{\partial E} \ln \det[1 - G^0 V] = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln D(E_F^+)$$

donde $D(z)$ es dado por la ecuación (58). Así, escribiendo

$$D(E) = D^R(E) + iD^I(E) \quad (132)$$

obtenemos entonces que

$$\Delta n = -\frac{1}{2\pi} \arctan\left[\frac{D^I(E_F)}{D^R(E_F)}\right] \quad (133)$$

que representa la generalización de la regla de suma de Friedel para el caso de dos impurezas en sitios equivalentes. Este resultado será de gran utilidad para el estudio que se presentará en el próximo informe trimestral, cuando se aborde el tema de la variación de la energía electrónica total para sistemas con impurezas.

2.4. Definición de términos básicos: Funcionales a la investigación del problema

- **Aleaciones binarias:** Es una mezcla de dos metales y constituye un sistema de dos componentes, puesto que cada elemento metálico en una aleación se considera un componente separado.
- **Aproximación de enlace fuerte:** Este método de enlace fuerte se aplica a sistemas periódicos o no periódicos, y se supone que los estados electrónicos del sólido en una determinada banda de energía pueden ser descritos como combinaciones lineales de algunos orbitales atómicos centrados en los sitios R de la red.
- **Oscilaciones de Friedel:** Son un proceso físico causado por perturbaciones localizadas en un sistema metálico o semiconductor producidas por un defecto en el gas de Fermi o líquido de Fermi.
- **Densidad de estados:** La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) en un sistema físico caracteriza al número existente de estados por cada intervalo de energía.
- **Energía electrónica total:** La energía electrónica total del sistema es dada por la expresión :

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega \rho(\omega) f(\omega).$$

donde $f(\omega)$ es la función de Fermi-Dirac, que determina la ocupación de los estados disponibles y $\rho(\omega)$ es la densidad de estados total. Para $T = 0K$, todos los estados están ocupados hasta el nivel de Fermi, E_F , es decir, $f(\omega < E_F) = 1$ y $f(\omega > E_F) = 0$.

3. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

HIPÓTESIS GENERAL

- La variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas sustitucionales depende de la variación de la densidad de estados del sistema.

HIPÓTESIS ESPECÍFICAS

- En la variación de la densidad de estados en presencia de impurezas en el volumen del material, se observa la existencia de una resonancia en la densidad de estados local, que varía de acuerdo al potencial atómico.
- El comportamiento oscilatorio en la variación de la energía electrónica debido a la presencia de dos impurezas sustitucionales en el plano infinito varía con la distancia entre las impurezas.

3.2. Definición conceptual de variables

Variable independiente

- Variación de la densidad de estados del sistema.

Variable dependiente

- Variación de la energía electrónica total del sistema.

3.3. Operacionalización de variable

A continuación presentamos el cuadro de acuerdo a la variable involucrada en la variación de la energía electrónica total de sistemas metálicos debido a la presencia de impurezas sustitucionales.

VARIABLE	DIMENSIÓN	INDICADORES
<p>Independiente</p> <p>Variación de la densidad de estados del sistema.</p>	Sistema infinito	<p>Cálculos analíticos y numéricos para determinar densidad de estados.</p> <p>Oscilaciones en la densidad de estados.</p> <p>La presencia de impureza en un material modifica su densidad de estado.</p> <p>Dependiendo del potencial atómico, si es atractiva o repulsiva se observa la resonancia en la densidad de estados local.</p>
<p>Dependiente</p> <p>Variación de la energía electrónica total del sistema.</p>	Sistema infinito	<p>Cálculos analíticos y numéricos para determinar la variación de las energías.</p> <p>Variación de la energía potencial del sistema metálico oscila en función de la posición de la impureza.</p> <p>Comportamiento oscilatorio de la variación de la energía electrónica.</p> <p>La amplitud de las oscilaciones disminuye en dirección al volumen.</p>

4. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y diseño de investigación

La investigación es de tipo analítico y computacional, enmarcada en una investigación básica teórica, con un diseño constructivo en la determinación de la variación de la energía electrónica total para el caso de dos impurezas sustitucionales en sitios equivalentes del plano infinito.

4.2. Método de investigación

Primeramente consideramos el modelo de una banda-s en una red cúbica simple con orientación cristalográfica (001), considerando solamente las integrales de transferencia t apenas entre los primeros vecinos. Vamos a suponer que las perturbaciones en el potencial cristalino debido a la presencia de impurezas son de corto alcance y se restringe sólo al sitio que está ocupado por la impureza.

Empleamos el formalismo de las funciones de Green independiente del tiempo y la aproximación de enlace fuerte para luego analizar las densidades de estados en el volumen y en la superficie de cristales semi-infinitos. Por último, luego de obtener la variación de densidad de estados debido a la presencia de impurezas, aquello nos permitirá evaluar la variación de la energía electrónica total que ha sido presentada en el marco teórico.

Por último, nuestro trabajo de investigación ha culminado teniendo en cuenta el cronograma de actividades.

4.3. Población y muestra

- La Investigación realizada tiene como población a un sistema infinito (metálico) con sus respectiva estructura cristalina cúbica simple (SC), cuya superficie está en la dirección (001).
- La muestra que se considera para la determinación y descripción del sistema

metálico, son las impurezas sustitucionales que poseen ideales propios para calcular la variación de energía electrónica total.

4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado

El lugar de estudio se realizó en la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática y el periodo del trabajo de investigación fue desde el 01 de abril del 2018 al 31 de marzo de 2019.

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información

El trabajo realizado ha requerido de ciertas teorías, como son: la teoría de ligaciones fuertes, funciones de Green independiente del tiempo, densidad de estados; energía electrónica y variación de la energía electrónica total; todos ellos han conducido al desarrollo y obtención del resultado.

4.6. Análisis y procesamiento de datos

La teoría de aproximación de enlace fuerte con un orbital por sitio, permite estudiar la estructura electrónica de sistemas metálicos de baja dimensionalidad y como estas estructuras son afectadas por la presencia de impurezas sustitucionales en la superficie y en planos subsuperficiales. Para ello, la herramienta matemática que se utiliza es la función de Green independiente del tiempo, que permitirá encontrar la densidad de estados, ilustrando de esta manera: la profunda relación entre la teoría de la variación de la energía electrónica total y la variación de la densidad de estados en presencia de impurezas.

A partir de los resultados obtenidos al calcular la variación de la energía electrónica total se han considerado los siguientes pasos:

- Considerar impurezas sustitucionales en sistemas infinitos (metálicos).
- Determinar el potencial de las impurezas sustitucionales.
- Calcular la variación de la energía electrónica total.



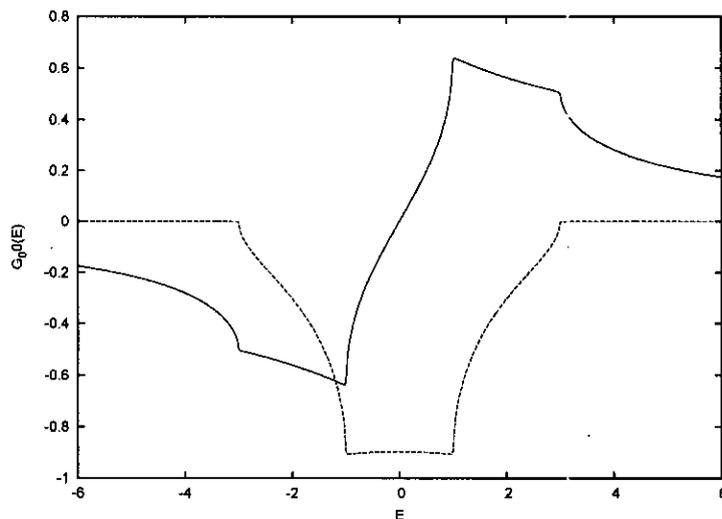
5. RESULTADOS

5.1. Resultados descriptivos

En este trabajo se ha investigado la variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas sustitucionales. Por cuestiones didácticas se ha convenido considerar y/o trabajar con una red cúbica simple semi-infinita, con parámetro de red a , y la superficie está en la dirección (001). En este caso, los átomos de la superficie están dispuestos en una red cuadrada. Muy brevemente a continuación presentamos nuestros resultados.

5.1.1. Resultados para sistema sin impureza

Figura 6: Partes real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua) de la función de Green $G_{00}^0(E)$ para una red cúbica simple. El valor de las integrales de transferencia se ha considerado $t = 0.5$.



Fuente: elaboración propia.

Para una red cúbica simple, $E(\vec{k})$ es dado por la ecuación $E^0(\vec{k}) = \varepsilon_0 - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$ y la primera zona de Brillouin es un cubo de-

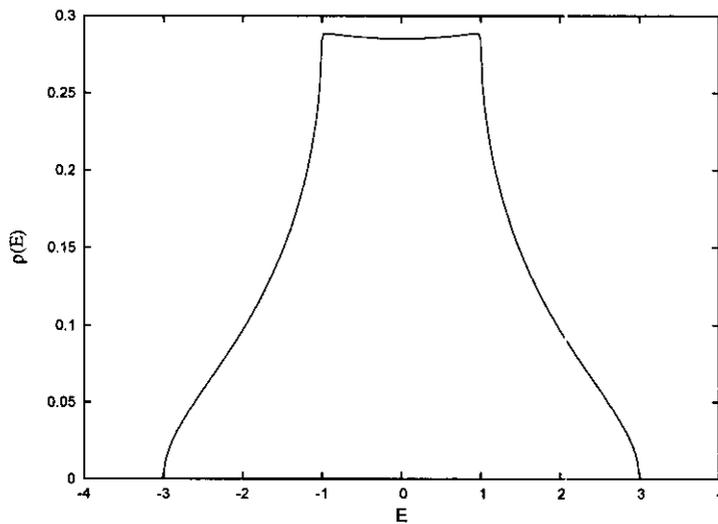
finido por $|k_{x,y,z}| \leq \pi/a$, donde a es el parámetro de la red. Por lo tanto,

$$G_{0,0}^0(z) = \frac{a^3}{8\pi^3} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \frac{dk_x dk_y dk_z}{z - \varepsilon_0 - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]} \quad (134)$$

Las partes real e imaginaria de $G_{0,0}^0(E)$ calculadas para la red cúbica simples están representadas en la figura (6). El comportamiento es típico de un sistema tridimensional [9,11].

De la figura (6) se observa que la parte imaginaria de la función de Green, nos permite encontrar la densidad de estados $\rho(E)$ calculada en función de la energía E .

Figura 7: Densidad de estados local $\rho(E)$ calculada en función de la energía E para el volumen.

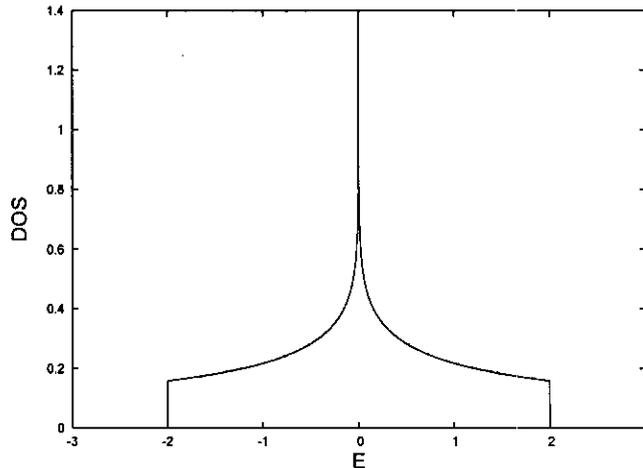


Fuente: elaboración propia.

Aplicando el método de Lanczos discutido en el informe trimestral anterior, nos permite calcular la función de Green en cualquier plano abajo de la superficie. En base a este formalismo, podemos calcular las densidades de estados local en función de la energía para diversos planos, incluyendo la superficie y el volúmen en una red cúbica simples semi-infinitas en la dirección (001). En nuestros cálculos consideramos $|t| = 0.5$ y $\varepsilon_0 = 0$, de modo que el centro de las bandas se encuentre en $E = 0$. El resultado está mostrado en la figura (7). De la figura (7) se determina el valor de la densidad de estados calculada en $E = 0$ es de 0.285.

En la figura (8) se presenta la densidad de estados (DOS) para una monocapa, que corresponde a un plano con orientación (001) de una red cúbica simples.

Figura 8: Densidad de estados local DOS de una monocapa.



Fuente: elaboración propia.

Al comparar las figuras (7) y (8) se observa que la reducción en la dimensionalidad del sistema, afecta profundamente la estructura electrónica y las densidades locales de estados.

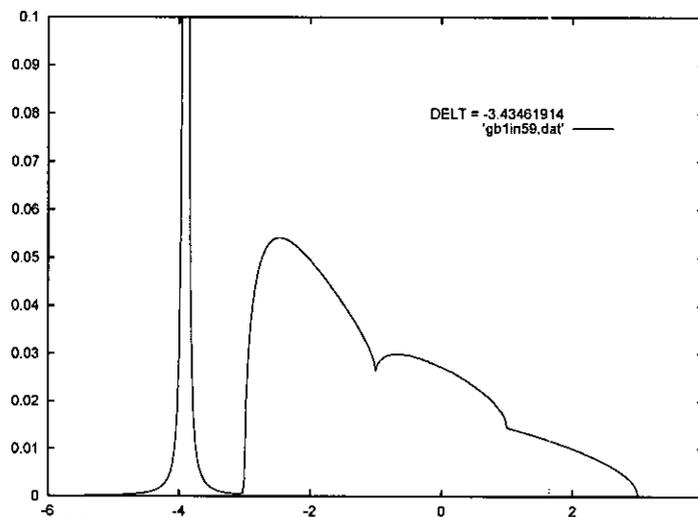
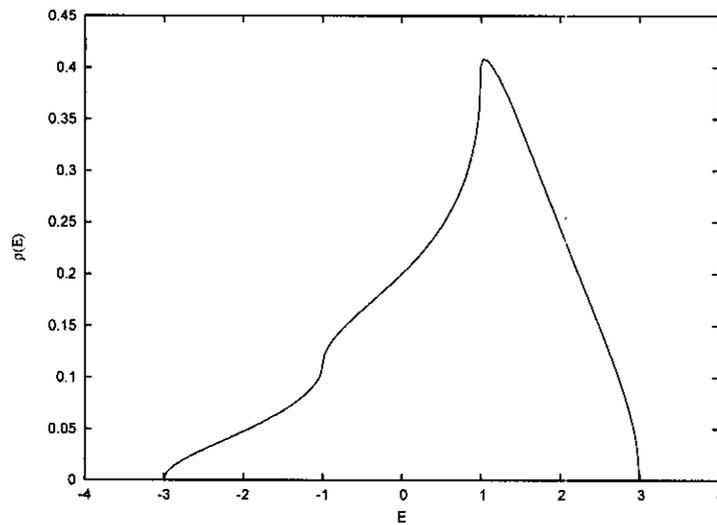
Por último, estos resultados han sido calculados por otros autores [8,9,17] aplicando diferentes métodos. Por ejemplo, el método de los momentos [11].

5.1.2. Resultados para sistema con impureza

Analizamos los efectos de una única impureza de tipo sustitucional B en un sistema de multicapas constituidas por átomos de tipo B. La estructura electrónica de aquellos materiales será analizada a partir del cálculo de la densidad de estados en el sitio de la impureza. estaremos interesados en referencia a la formación de estados ligados y en el surgimiento de resonancias.

En la figura (9) se observa que para una valencia relativa de $\Delta n = 0.2$ se presenta la densidad de estados en presencia de una impureza en el volumen. Al comparar con la figura (7) se puede observar que la presencia de una impureza afecta a la densidad de estados.

Figura 9: Densidad de estados versus energía en la dirección (001) en el sitio de la impureza localizada en el volumen.

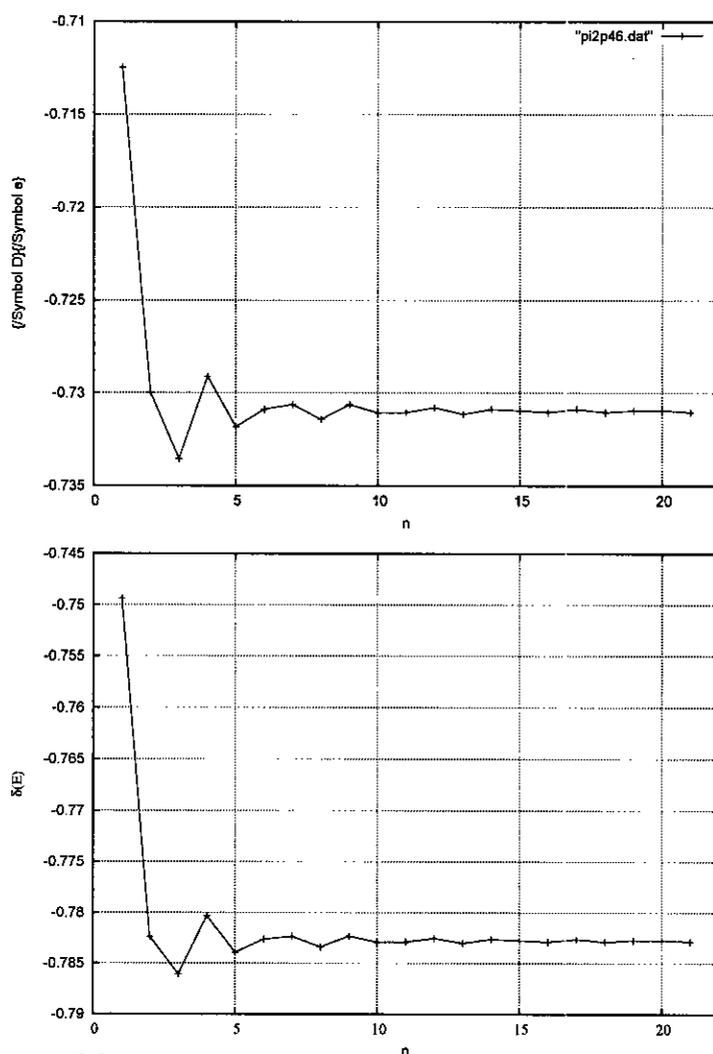


Fuente: elaboración propia.

Por último, en la figura (9) también se puede observar la presencia de estados ligados para un potencial atractivo $\Delta\epsilon = -3.43$ en el volumen.

De la figura (10) se observa en la parte superior el comportamiento oscilatorio de la variación del potencial $\Delta\epsilon$ en varios planos a partir de la superficie. La figura de la parte inferior, representa la variación de la energía electrónica δE como función del índice del plano, observando el decaimiento en amplitud en dirección al volumen.

Figura 10: Variación de las energías potencial y electrónica para dos impurezas localizadas en el volumen.



Fuente: elaboración propia.

5.2. Resultados inferenciales

Un resultado importante del estudio de impurezas en un medio semi-infinito, es el hecho de que el sistema responde de forma diferente a una misma impureza colocada en posiciones diferentes en relación a la superficie. Este hecho nos llevó a investigar la variación en la energía electrónica total del sistema en función de la

posición que la impureza va a ocupar. A continuación mostramos resultados en las siguientes tablas: Por ejemplo, en la tabla 1 se muestra las energías de Fermi para un sistema perfecto (3d), variando el número de electrones por átomo n_H . Se observa de la tabla que conforme incrementamos n_H se incrementa la energía de Fermi.

Tabla 1: Valor de las energías de Fermi para un sistema perfecto (3d), variando el número de electrones por átomo n_H .

n_H		$E_F^{(3d)}$
0.6		0.352
0.7		0.702
0.8		1.056
0.9		1.631

Fuente: elaboración propia.

Utilizando los valores de la primera fila de la tabla 1, se obtuvo la tabla 2. Para dicha energía de Fermi se obtuvo diferentes potenciales atómicos, variando las valencias relativas.

Tabla 2: Valencias relativas Δn y los potenciales atómicos ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_H$): para $\Delta\varepsilon^{(3d)}$ para el caso de un volumen infinito con $E_F = 0.352$.

n_H	n_I	Δn	$\Delta\varepsilon^{(3d)}$
0.6	0.5	-0.1	0.345
0.6	0.6	0.0	0.000
0.6	0.7	0.1	-0.380
0.6	0.8	0.2	-0.906
0.6	0.9	0.3	-1.925

Fuente: elaboración propia.

Utilizando los valores de la última fila de la tabla 1, es decir, para el valor de

$n_H = 0.9$ y $E^{(3d)}$ se obtuvo la tabla 3. Para dicha energía de Fermi se obtuvo diferentes potenciales, variando las valencias relativas.

Tabla 3: Valencias relativas y los potenciales atómicos: $\Delta\epsilon^{(3d)}$ para el caso de un volumen infinito con $E_F = 1.631$.

n_H	n_I	Δn	$\Delta\epsilon^{(3d)}$
0.9	0.5	-0.4	1.384
0.9	0.6	-0.3	1.124
0.9	0.7	-0.2	0.862
0.9	0.8	-0.1	0.536
0.9	0.9	0.0	0.000

Fuente: elaboración propia.

5.3. Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis

Por ser de carácter teórico de la investigación, no se aplicarán técnicas estadísticas a los datos, por lo que no se realizará el análisis estadístico de los datos.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados

No es posible; por ser un trabajo analítico y computacional.

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares

J.P. Gaspard y F. Cyrot-Lackmann, en su artículo "Density of states from moments. Application to the impurity band", aborda el estudio de la densidad de estados en presencia de impurezas aplicando el método de los momentos descrito por el modelo de ligaciones fuertes. También A.C. de castro Barbosa y J. d'Albuquerque e castro en su artículo "Electronic structure of substitutional impurities near metallic surfaces" aplica la teoría de enlace fuerte de una banda simple y encuentra que el cambio en la energía electrónica total debido a la presencia de impurezas oscila como función de la posición de impurezas relativa a la superficie. Nosotros a diferencia de estos autores, estudiamos la misma estructura electrónica, aplicando el formalismo de las funciones de Green y la aproximación de enlace fuerte al considerar una y dos impurezas sustitucionales, permitiéndonos abordar el estudio de la variación de la energía electrónica total.

6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes

No es posible de tal responsabilidad, por tratarse de un resultado analítico en un contexto matemático.



CONCLUSIONES

- Para abordar el problema de impurezas localizadas en sitios equivalentes próximo a la superficie de sistemas tridimensionales, se concluye que la condición de neutralidad de carga nos conduce apenas a una ecuación que incluye los potenciales en los sitios de las dos impurezas. Cuando estas son equivalentes, solamente hay un potencial a determinar. La imposición de la neutralidad de carga nos conduce a una generalización de la regla de suma de Friedel, ahora para el caso de dos impurezas en sistemas semiinfinitos. Por último de acuerdo al análisis de nuestras tablas obtenidas numéricamente la variación de la energía depende de la distancia entre las impurezas.
- Estos resultados son muy importantes para el estudio de la difusión de impurezas próxima a la superficie de un metal de transición.



RECOMENDACIONES

- Como trabajo futuro tenemos que generalizar el presente formalismo de modo a incluir la degenerencia orbital en el modelo. Esto nos permitiría obtener resultados que serían comparados cuantitativamente con los datos experimentales.
- Buscar las fórmulas asintóticas para la variación de la energía electrónica total en presencia de impurezas, que en el caso de sistemas semi-infinito exigiría el empleo de un análisis de Fourier multidimensional, teniendo como variables la distancia entre las impurezas y entre estas y la superficie.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chaudhari P. y Dresselhaus M.S. (1999). Materials physics. Reviews of Modern Physics. Vol. 71. (pag. S331).
2. Cho A.Y. y Arthur J.R. (1975). Molecular Beam Epitaxy. Prog. Solid Chem. 10 (pp. 157-191).
3. De Castro Barbosa A.C. y D'Albuquerque e Castro J. (1993). Electronic structure of substitutional impurities near metallic surfaces. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol.121 (pág. 167).
4. Doniach S. and Sondheimer E. H. (1998). Green's Functions for Solid State Physicists. Imperial College Press.
5. Economou E. N. (2006). Springer Series in solid State Sciences-Greens Functions in Quantum Physics. Vol. 7, 3.ed. Springer-Verlag. Berlin.
6. Ehrenreich H. y Schwartz L. M., (1976). The Electronic Structure of Alloys, en Solid State Physics – Advances in Research and Applications, vol. 31; H. Ehrenreich, F. Seitz y D. Turnbull, Editores. Academic Press, Inc.
7. Farrow Robin F.C. (1995). Molecular Beam Epitaxy: applications to Key Materials. New Jersey: Noyes Publications.
8. Ferreira M.S., (1997). Tese de PhD., Londres:Imperial College,
9. Gaspard J.P. y Cyrot-Lackmann F. (1973) Density of states from moments. Application to the impurity band. J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 6 (pág. 3077).
10. Gautier F. (1982). Magnetism of Metals and Alloys, ed. M. Cyrot, North-Holland.

11. Klamroth T. y Saalfrank P. (1998). A tight-binding Green's function approach to adsorbate electronic ground and excited states and their lifetimes. *Surface Science*. Vol. 410,(pág. 21).
12. Lanczos, C. (1956). *Applied Analysis*, 1th Ed., New Jersey:Prentice-Hall,Inc., Englewood Cliffs,.
13. Marder Michael P. (2000). *Condensed Matter Physics*. John Wiley and Sons, Inc.
14. Menchero J. G. et al. (1999). *Phys. Rev. B* 59 (pág. 2722).
15. Speier W. et al. (1990). *Phys. Rev. B* 41 (pág. 2753).
16. Stuart R.V. (2012). *Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering An In- troduction*, Academic Press.
17. Zangwill A. (1998). *Physics at Surfaces*. New York: Cambridge University Press

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES
<p>Problema general: ¿Es posible calcular la variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas substitucionales?</p> <p>Problemas específicos: Variación de la densidad de estados debido a la presencia de impurezas en el volumen del material, se observa la existencia de una resonancia en la densidad de estados local?.</p> <p>¿Es oscilatorio el comportamiento en la variación de la energía electrónica debido a la presencia de dos impurezas substitucionales en el plano infinito?</p>	<p>Objetivo general: Calcular la variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas substitucionales.</p> <p>Objetivo específicos: Verificar que en la variación de la densidad de estados debido a la presencia de impurezas en el sistema metálico del material, se observa la existencia de una resonancia en la densidad de estados local.</p> <p>Verificar el comportamiento oscilatorio en la variación de la energía electrónica debido a la presencia de dos impurezas substitucionales en el plano infinito.</p>	<p>Hipótesis general: La variación de la energía electrónica total en sistemas metálicos en presencia de impurezas substitucionales depende de la variación de la densidad de estados del sistema.</p> <p>Hipótesis específicas: La variación de la densidad de estados en presencia de impurezas en el sistema metálico del material, se observa la existencia de una resonancia en la densidad de estados local, que varía de acuerdo al potencial atómico.</p> <p>El comportamiento oscilatorio en la variación de la energía electrónica debido a la presencia de dos impurezas substitucionales en el plano infinito varía con la distancia entre las impurezas.</p>	<p>Variable independiente: Variación de la Densidad de estados del sistema.</p> <p>Variable dependiente: Variación de la energía electrónica total del sistema.</p>

B - Cálculo de los propagadores $G_{\ell,m}(z)$

En este anexo, calcularemos los propagadores $G_{\ell,m}(E)$, para una red unidimensional en terminos de la función de Green de la superficie de una cadena lineal semi-infinita [15].

El hamiltoniano H para dicho sistema es definida por la ecuación

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\ell} [|\ell\rangle \varepsilon_0 \langle \ell| + |\ell\rangle t_{\ell,\ell+1} \langle \ell+1| + |\ell\rangle t_{\ell,\ell-1} \langle \ell-1|], \\ &= H^0 + V. \end{aligned} \quad (135)$$

Consideremos una cadena lineal semi-infinita como es mostrada en la figura (1). La función de Green de la superficie $\mathcal{F}(z)$ es dada por

$$\mathcal{F}(z) = G_{1,1}(z) = \frac{(z - \varepsilon_0) \pm \sqrt{(z - \varepsilon_0)^2 - 4t^2}}{2t^2}, \quad (136)$$

Demostramos ahora que es posible escribir cualquier elemento de matriz del propagador $G_{\ell,m}(z)$ de la cadena lineal semi-infinita en términos de \mathcal{F} como

$$G_{\ell,1}(z) = \mathcal{F}(z) [t \mathcal{F}(z)]^{\ell-1} \quad (137)$$

Conectando los sitios 1 y 2, a través de la ecuación de Dyson, tenemos

$$G_{\ell,1} = g_{\ell,2} t G_{1,1}, \quad (138)$$

donde g es la función de Green asociada con el sistema desacoplado. Por lo tanto,

$$g_{\ell,2} = G_{\ell-1,1} \quad (139)$$

de modo que

$$G_{\ell,1} = G_{\ell-1,1} t G_{1,1} \quad (140)$$

Escribimos $G_{\ell-1,1}$ nuevamente a través de la ecuación de Dyson

$$G_{\ell-1,1} = G_{\ell-2,1} t G_{1,1} \quad (141)$$

Por lo tanto

$$G_{\ell,1} = G_{\ell-2,1} t G_{1,1} t G_{1,1} \quad (142)$$

Renormalizando $m - 1$ veces, obtenemos

$$G_{\ell,1} = G_{1,1} [t G_{1,1}]^{\ell-1} \quad (143)$$

donde $G_{1,1} = \mathcal{F}(z)$.

Ahora consideraremos para

$$G_{1,\ell} = \mathcal{F} [t \mathcal{F}(z)]^{\ell-1} \quad (144)$$

Haciendo uso del sistema desacoplado, podemos escribir

$$G_{1,\ell} = g_{1,1} t G_{2,\ell} \quad (145)$$

y

$$G_{2,\ell} = g_{2,\ell} + g_{2,2} t G_{1,\ell} \quad (146)$$

Remplazando la ecuación (146) en la ecuación (145) obtenemos

$$G_{1,\ell} = (1 - g_{1,1} t g_{2,2} t)^{-1} g_{1,1} t g_{2,\ell} \quad (147)$$

De la figura mencionada anteriormente, podemos observar

$$\begin{aligned} G_{1,1} &= (1 - g_{1,1} t g_{2,2} t)^{-1} g_{1,1} \\ g_{2,\ell} &= G_{1,\ell-1} \end{aligned} \quad (148)$$

Por lo tanto,

$$G_{1,\ell} = G_{1,1} t G_{1,\ell-1} \quad (149)$$

Analogamente al caso anterior, después de $\ell - 1$ renormalizaciones finalizamos con

$$G_{1,\ell} = G_{1,1} [t G_{1,1}]^{\ell-1}. \quad (150)$$

Para valores generales de ℓ y m obtenemos

$$G_{\ell,m}(z) = \mathcal{F} (t \mathcal{F})^{\ell-m} [1 + (t^\dagger \mathcal{F})(t \mathcal{F}) + \dots + (t^\dagger \mathcal{F})^{m-1} (t \mathcal{F})^{m-1}], \quad m \leq \ell. \quad (151)$$

Haciendo uso del mismo raciocinio anterior, resulta de la ecuación de Dyson

$$G_{\ell,m} = g_{\ell,m} + g_{\ell,2} t G_{1,m} \quad (152)$$

Note que

$$\begin{aligned} g_{\ell,m} &= G_{\ell-1,m-1} \\ g_{\ell,2} &= G_{\ell-1,1} \end{aligned} \quad (153)$$

Por lo tanto, escribimos que

$$G_{\ell,m} = G_{\ell-1,m-1} + G_{\ell-1,1} t G_{1,m} \quad (154)$$

Como $m \leq \ell$, después de $m - 1$ renormalizaciones dada por la ecuación (154), finalizamos con

$$G_{\ell,m} = G_{1,m-\ell+1} + \sum_{p=1}^{\ell-1} G_{\ell-p,1} t G_{1,m-p+1} \quad (155)$$

Todos los propagadores arriba mencionados son determinados. De modo que

$$G_{\ell,m} = \mathcal{F}(z) [t \mathcal{F}(z)]^{\ell-m} \left[1 + \sum_{p=1}^{\ell-1} [t \mathcal{F}(z)]^{\ell-p} [t \mathcal{F}(z)]^{\ell-p} \right]. \quad (156)$$

del mismo modo para

$$G_{\ell,m}(z) = \mathcal{F}(z) (t^\dagger \mathcal{F}(z))^{m-\ell} [1 + (t^\dagger \mathcal{F})(t \mathcal{F}) + \dots + (t^\dagger \mathcal{F})^{\ell-1} (t \mathcal{F})^{\ell-1}], \quad m \geq \ell. \quad (157)$$

El operador funciones de Green queda como:

$$G_{\ell,m}(z) = G_{0,0}(z) [1 - (t \mathcal{F}(z))^{2m}] (t \mathcal{F}(z))^{\ell-m}, \quad (158)$$

para el caso en que $m \leq \ell$. De forma análoga para $m \geq \ell$.

$$G_{\ell,m}(z) = G_{0,0}(z) [1 - (t \mathcal{F}(z))^{2m}] (t \mathcal{F}(z))^{m-\ell}, \quad (159)$$

donde los operadores $G_{\ell,m}(z)$ son definidos por las ecuaciones (151) y (157). Estas expresiones, claramente decaen rapidamente a cero cuando incrementamos $|m - \ell|$.

Note que cuando $\ell = m \rightarrow \infty$, entonces la ecuación (158) queda como:

$$G_{\ell,\ell} = \mathcal{F}(z) \frac{1}{1 - (t \mathcal{F}(z))^2} \quad (160)$$

utilizando la ecuación (136) de la función de Green

$$G_{\ell,\ell} = \frac{1}{E - \varepsilon_0 - 2(t)^2 \mathcal{F}(z)} \quad (161)$$

Para una cadena infinita la función de Green no depende del sitio ℓ .

Para obtener los propagadores de una cadena infinita, tenemos que acoplar dos cadenas semi-infinitas.

$$G_{\ell,m}(z) = G_{0,0}(z) [t \mathcal{F}(z)]^{|\ell-m|}. \quad (162)$$

Se define que para un sistema unidimensional cada nivel de energía es dada por:

$$E(k) = \varepsilon_0 - 2 t \cos(ka). \quad (163)$$

Sustituyendo (163) en (136) resulta:

$$t \mathcal{F}(z) = -\cos(ka) \pm i \operatorname{sen}(ka). \quad (164)$$

Considerando dentro da banda de energía, donde $\operatorname{Im}(f) \leq 0$. Por lo tanto la ecuación anterior queda simplificada

$$-t \mathcal{F}(z) = \exp(ika). \quad (165)$$

Substituyendo (165) en (162) resulta:

$$G_{\ell,m}(z) = G_{0,0}(z) \exp(i|\ell - m| ka). \quad (166)$$