

# PROPIEDADES ARMÓNICAS DEL SILICIO

S. Koval y R. Migoni

Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario (UNR) e Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), 27 de Febrero 210 Bis, (2000) Rosario, Argentina.

Mostramos que la falla en un trabajo anterior, al describir el corrimiento en frecuencia  $\Delta$  y el ancho de línea  $\Gamma$  del fonón óptico de centro de zona en silicio, proviene de no haber tenido en cuenta los efectos de la polarizabilidad electrónica de los iones en el tratamiento perturbativo de las interacciones anarmónicas en un modelo de capas. Dicho modelo incluye interacciones anarmónicas cúbicas entre las capas electrónicas de átomos primeros vecinos. Aplicamos una teoría perturbativa que desarrollamos previamente, en la cual se tiene adecuadamente en cuenta la polarización adiabática de las capas electrónicas. Obtenemos  $\Delta$  y  $\Gamma$  como funciones de la temperatura en buen acuerdo con los datos experimentales.

We show that a previous failure to describe the frequency shift  $\Delta$  and the linewidth  $\Gamma$  of the optical zone center mode in Silicon, arises from the neglect of the electronic polarizability effects in the perturbative treatment of a shell model, which includes cubic anharmonic interactions between nearest neighbour atomic shells. By using an anharmonic perturbative development which takes properly into account the adiabatic constraints for the shell polarization, we obtain  $\Delta$  and  $\Gamma$  as functions of temperature in good agreement with experimental data.

La simulación de efectos de polarizabilidad electrónica en dinámica de la red se realiza mayormente mediante el modelo de capas. En éste, la condición adiabática para los electrones se representa a través de condiciones de equilibrio de capas no masivas para toda configuración instantánea de los carozos iónicos. Tales vínculos, que dan lugar a interacciones efectivas de largo alcance entre carozos, deben ser tenidos en cuenta en el desarrollo perturbativo de la autoenergía fonónica debida a interacciones anarmónicas entre capas de iones vecinos<sup>1</sup>. En una cadena monoatómica hemos encontrado importantes diferencias respecto a considerar que las interacciones anarmónicas actúan entre iones rígidos<sup>2</sup>. En particular, el efecto sobre la relación entre el ancho  $\Gamma$  y el corrimiento  $\Delta$  de las líneas podría explicar desviaciones encontradas en un cálculo de estas magnitudes para el método óptico de onda larga (modo Raman) en Si<sup>3</sup>. En dicho trabajo, no obstante haberse empleado un modelo de capas para los fonones desnudos, los efectos anarmónicos fueron obtenidos empleando la teoría perturbativa usual, donde los coeficientes anarmónicos conectan iones efectivamente rígidos. Resultó  $\Delta$  en buen acuerdo, pero  $\Gamma$  un orden de magnitud por encima de los datos experimentales. En este trabajo demostraremos que dicha discrepancia se corrige usando el desarrollo perturbativo correspondiente al modelo de capas.

Las frecuencias  $\omega(q, j)$  y autovectores  $e(q, j)$

de los fonones desnudos son calculados, como en el trabajo anterior<sup>3</sup>, mediante el modelo de capas descrito en Ref. (4). Contiene interacciones capa-capa, capa-carozo y carozo-carozo hasta segundos vecinos en el cristal de Si. Cada átomo de Si está representado por una capa y un carozo de cargas opuestas, acopladas armónica e isotrópicamente.

En cuanto la parte anarmónica, se considera una interacción central de tercer orden en los desplazamientos de las capas de primeros vecinos. Las correspondientes constantes de acoplamiento  $\phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k')$  ( $\alpha, l$  y  $k$  denotan componente cartesiana, celda y sitio en la celda, respectivamente) dependen sólo de dos parámetros<sup>9</sup> que son determinados a partir de la constante de Grüneisen del modo óptico<sup>10-11</sup>,  $\gamma(0j)$ , y de las constantes elásticas de tercer orden<sup>6-12</sup>. En este trabajo tuvimos que rehacer esta evaluación debido a inconsistencias halladas en la publicación original<sup>3</sup>.

En forma análoga al trabajo previo en una dimensión<sup>2</sup>, los términos propios en el desarrollo perturbativo del propagador fonónico, hasta segundo orden en la interacción considerada, son:

$$\tilde{g}_{ij} = \text{(a)} + \text{(b)} + \text{(c)} + \text{(e)} \quad (1)$$

$$= g_{ij} + \frac{1}{2} g_{iq} X_{(qlp)} g_{lr} g_{ph} X_{(rls)} g_{sj} + \frac{1}{2} g_{iq} X_{(qlp)} g_{pr} g_{hs} X_{(rls)} g_{lj} + \frac{3}{2} g_{iq} Z_{(qklm)} g_{kl} g_{mj} \quad (2)$$

donde  $g_{ij}$  es el propagador del fonón libre en el espacio directo. Un paréntesis indica simetrización en los índices. En el espacio de los momentos, la expresión del vértice  $X(q_1j_1, q_2j_2, q_3j_3)$  en los diagramas (b) y (c) es análoga a la del modelo de iones rígidos<sup>5</sup>, excepto que los autovectores  $e(q, j)$  son reemplazados por:

$$f(q, j) = [S(q) + K]^{-1} F(q) e(q, j) \quad (3)$$

donde  $S(q)$  y  $F(q)$  son las matrices de acoplamiento capa-capa y capa-carozo, respectivamente, incluidas las interacciones electrostáticas.  $K$  es la parte diagonal de  $F(q)$ , o sea que contiene el acoplamiento capa-carozo  $k$  en el Si,  $K = kl$ . El vector  $f(q, j)$  especifica los desplazamientos absolutos de capas correspondientes a los desplazamientos normalizados de carozos dados por  $e(q, j)$ , para el modo  $(q, j)$ . En el límite de ión rígido,  $k \rightarrow \infty$ , y en consecuencia  $f(q, j) \rightarrow e(q, j)$ . En el diagrama (e), en cambio, tenemos un vértice cuártico efectivo, que se origina en la misma interacción cúbica considerada. su expresión es:

$$Z(q_1j_1, q_2j_2, q_3j_3, q_4j_4) = \frac{1}{2 \times 3! \times 3!} \sum_{l_1k_1} \sum_{l_2k_2} \sum_{l_3k_3} \sum_{l_4k_4} \sum_{\alpha\alpha_1\alpha_2} \sum_{\beta\alpha_3\alpha_4} \Phi_{\alpha\alpha_1\alpha_2}(l_1k_1, l_2k_2) \Phi_{\beta\alpha_3\alpha_4}(l_3k_3, l_4k_4) \times \left\{ \sum_{r=1}^2 \sum_{s=3}^4 (S+K)_{\alpha\beta}^{-1}(k_r, k_s, -q_1 - q_2) (-1)^{r+s} \exp [(-q_1 - q_2) r(l_r, k_r, l_s, k_s)] \right\} \times \left[ \prod_{n=1}^2 F_n(l_1k_1, l_2k_2) \right] \left[ \prod_{m=3}^4 F_m(l_3k_3, l_4k_4) \right] \quad (4)$$

donde:

$$F_n(lk, l'k') \equiv E_{\alpha_n}(k, q_nj_n) \exp(iq_n r^{lk}) - E_{\alpha_n}(k', q_nj_n) \exp(iq_n r^{l'k'}) \quad (5)$$

y

$E_{\alpha_n}(k, q_nj_n) \equiv f_{\alpha_n}(k, q_nj_n) / \sqrt{m_k \omega(q_nj_n)}$ . Debido a la presencia de  $[S(-q_1 - q_2) + K]^{-1}$  en la Ec. (3), esta expresión se anula para  $k \rightarrow \infty$ , de modo que el diagrama (e) no contribuye en el límite de ión rígido.

El diagrama (c) no contribuye al fonón óptico en  $q = 0$  debido a la simetría cristalina del Si<sup>6</sup>. Entonces, del desarrollo (2) obtenemos las siguientes expresiones para el corrimiento en la frecuencia  $\Delta$  y el

ancho de la línea  $\Gamma$  de dicho fonón:

$$\Delta(0j, \omega) = \Delta^{(b)}(0j, \omega) + \Delta^{(e)}(0j) + \Delta^{TE}(0j) \quad (6)$$

$$\Gamma(0j, \omega) = \frac{\pi \hbar}{16N} \sum_{q_1j_2} |X(0j, q_1j_1, -q_1j_2)|^2 \times \{ (n_1 + n_2 + 1)[\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2)] + (n_1 - n_2)[\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2)] \} \quad (7)$$

donde  $\omega_i \equiv \omega(q_j)$ , análogamente  $n_i$  (número de ocupación del fonón  $(q_j)$ ), y

$$\Delta^{(b)}(0j, \omega) = -\frac{\hbar}{16N} \sum_{q_1j_2} |X(0j, q_1j_1, -q_1j_2)|^2 \times \left[ \frac{n_1 + n_2 + 1}{\omega + \omega_1 + \omega_2} - \frac{n_1 + n_2 + 1}{\omega - \omega_1 - \omega_2} + \frac{n_1 - n_2}{\omega - \omega_1 + \omega_2} - \frac{n_1 - n_2}{\omega + \omega_1 - \omega_2} \right] \quad (8)$$

$$\Delta^{(e)}(0j) = -\frac{\hbar}{8N} \sum_{q_1} [2Z(0j, q_1j_1, -q_1j_1, 0j) + Z(0j, 0j, q_1j_1, -q_1j_1)] \quad (9)$$

$$\Delta^{TE}(0j) = \omega(0j) \left\{ \exp \left[ -3\gamma(0j) \int_0^T \alpha(T') dT' \right] - 1 \right\} \quad (10)$$

En la Ec. (6), se ha incluido la contribución  $\Delta^{TE}(0j)$  de la expansión térmica al corrimiento de frecuencia<sup>7</sup>. Para su evaluación, según Ec. (10), hemos usado valores experimentales<sup>13</sup> del coeficiente de expansión térmica  $\alpha(T)$ , desde 0 a 1500 K.

	$\Delta^{(b)}$	$\Delta^{(e)}$	$\Delta^{TE}$	$\Delta$
SM	-2.631	-1.646	-0.288	-4.565
RI	-30.497	0	-0.288	-30.785

Tabla I. Distintas contribuciones al corrimiento de frecuencia  $\Delta^T$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , a 300 K, para los modelos de capas (SM) y el límite de ión rígido (RI).

Los resultados obtenidos para el corrimiento de frecuencia a 300 K se muestran en la Tabla I. Notar que el valor de  $\Delta^T$  obtenido para el presente tratamiento del modelo de capas anarmónico (SM) resulta sustancialmente menor que al tomar el lími-

te del ion rígido (RI). Esto concuerda con lo hallado en nuestro cálculo previo sobre una cadena monoatómica<sup>2</sup>. También observamos que la contribución del vértice cuártico efectivo  $\Delta^{(e)}$ , ausente en el límite RI, es de magnitud similar a la del diagrama usual (b),  $\Delta^{(b)}$ , cuando éste es apropiadamente corregido por efecto de la polarizabilidad electrónica.

En la Fig. 1 graficamos la variación del corrimiento de frecuencia,  $\Delta T - \Delta(0)$ , en función de la temperatura. Vemos que la inclusión de la polarizabilidad en el tratamiento anarmónico da lugar a resultados (simbolizados con  $\blacktriangle$ ) en buen acuerdo con los datos experimentales<sup>14</sup> ( $\circ$ ) por debajo de  $\sim 500$  K. Si se excluye la contribución de la expansión térmica (resultados indicados con  $\blacksquare$ ) el acuerdo es menos satisfactorio. La creciente discrepancia entre teoría y experimento, particularmente notable arriba de 500 K, puede ser atribuida a los términos del orden siguiente al considerado en el desarrollo de la autoenergía, como lo muestran ajustes empíricos<sup>8</sup>. A alta temperatura, dichos términos son cuadráticos en  $T$ , mientras que los aquí considerados son lineales. Darían cuenta así de la curvatura persistente en la dependencia experimental hasta altas temperaturas.

También representamos en la Fig. 1 los valores correspondientes al límite de ion rígido, con ( $\Delta$ ) y sin ( $\square$ ) expansión térmica. Ambos conjuntos discrepan fuertemente con los datos. Los resultados representados por  $\square$  deberían coincidir con los de la publicación anterior<sup>3</sup>, los cuales sin embargo estaban en acuerdo aceptable con los datos experimentales. Esta diferencia puede tener origen en las mencionadas inconsistencias que encontramos en Ref. (3).

En la Fig. 2 representamos el ancho de línea en función de  $T$ . Cuando se incluyen los efectos de polarizabilidad electrónica, los valores calculados ( $\blacksquare$ ) concuerdan aceptablemente con los medidos ( $\circ$ ), excepto a altas temperaturas, donde las discrepancias tienen origen en los términos de orden superior ya mencionados. En cambio, en el límite de ion rígido, aparece una gran discrepancia con los datos experimentales, similar a la encontrada anteriormente<sup>3</sup>.

Cabe destacar que éste es el primer trabajo en que se evalúa rigurosamente el efecto de la polarizabilidad electrónica sobre la autoenergía fonónica debida a interacciones anarmónicas en un modelo de capas para un sólido real. Sería interesante desarrollar un tratamiento análogo para otros modelos con grados de libertad que describen la polarizabilidad electrónica, como el denominado "bond charge model" para cristales covalentes.

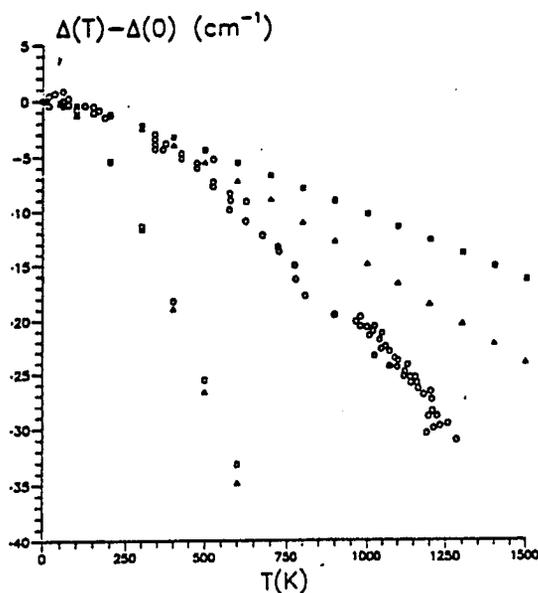


Fig. 1: Diferencia del corrimiento de la frecuencia del modo Raman en Si vs. temperatura. Datos experimentales: ( $\circ$ ), modelo polarizable anarmónico incluyendo expansión térmica ( $\blacktriangle$ ) y sin ella ( $\blacksquare$ ). Límite de ion rígido con expansión térmica ( $\Delta$ ) y sin ella ( $\square$ ).

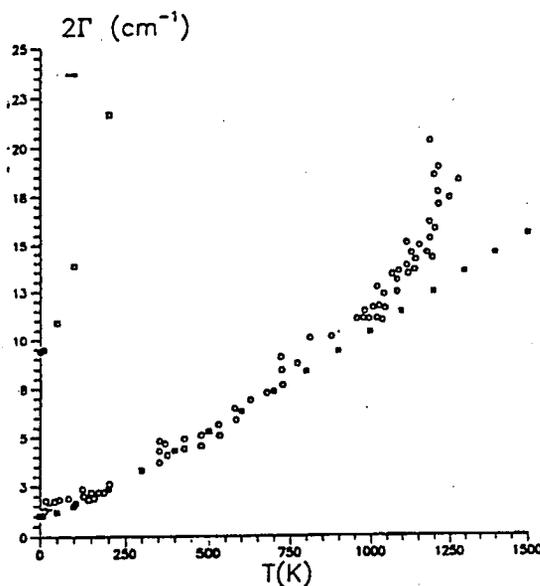


Fig. 2: Ancho de línea del modo Raman en Si vs. temperatura. Datos experimentales: ( $\circ$ ), modelo polarizable anarmónico ( $\blacksquare$ ) y límite de ion rígido ( $\square$ ).

## REFERENCIAS

1. A. Dobry, A. Greco y O. S. Zandron. *Phys. Rev.* **B43**, 1084 (1991).
2. A. Greco, S. Koval y R. Migoni. *J. Phys. Cond. Matter* **4**, 5291 (1992).
3. R. A. Cowley. *J. Phys. (Paris)* **26**, 659 (1965).
4. G. Dolling en *Slow Neutron Scattering from Solids and Liquids*. Vol. II, I.A.E.A. (1963); G. Dolling y R. A. Cowley. *Proc. Phys. Soc. (London)* **88**, 464 (1966).
5. A. A. Maradudin y A. E. Fein. *Phys. Rev.* **128**, 2589 (1962).
6. E. Haro, M. Balkanski, R. F. Wallis y K. H. Wanser. *Phys. Rev.* **B34**, 5358 (1986).
7. S. Narasimhan y D. Vanderbilt. *Phys. Rev.* **B43**, 4541 (1991).
8. H. Tang y I. P. Herman. *Phys. Rev.* **B43**, 2299 (1991).
9. R. A. Cowley. *Rep. Prog. Phys.* **31**, 123 (1968).
10. A. A. Maradudin. *Phys. Stat. Solidi* **2**, 1493 (1962).
11. *Intrinsic properties of Group IV elements and III-V, II-VI and I-VII compounds*. Editor D. Madelung, Landort-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17a (Springer Verlag, Berlin, 1982).
12. H. J. McSkimm y P. Andreatch Jr. *J. Appl. Phys.* **35**, 2162 (1964).
13. *Thermophysical properties of matter*. Editores Y. S. Touloukian, R. K. Kirby (Plenum, New York, 1975), Vol 12, pp 116; *ibid.* Vol. 13, pp 155 (1977).
14. M. Balkanski, R. F. Wallis y E. Haro. *Phys. Rev.* **B28**, 1928 (1983).