

CONSTANTE DIELECTRICA DE OXIDOS DE SEMICONDUCTORES TIPO III-V

S. J. Sferco

INTEC, Güemes 3450, 3000 Santa Fe

M. Lannoo

ISEN, 59046 Lille Cedex, Francia

A. Elhaidouri

Lab. Physicochimie des Materiaux, Montpellier, Francia

Se presentan cálculos de la constante dieléctrica de óxidos de semiconductores cuya coordinación local es del mismo tipo que el SiO_2 (α -quartz). Se analizan dos modelos: el molecular y el dieléctrico de Philips y Van Vechten. Se concluye que este último permite explicar razonablemente los valores experimentales de ϵ_{∞} medidos para estos sistemas. Se analizan los posibles efectos no incluidos en el modelo molecular (campo local, por ejemplo) responsables del mal acuerdo de este modelo con los resultados experimentales.

I. INTRODUCCION

Se trata de analizar teóricamente la constante dieléctrica de óxidos de semiconductores cuya fórmula general es ABO_4 , siendo AB un semiconductor III-V. Varios de estos óxidos tienen una estructura atómica local del mismo tipo del dióxido de silicio (α -quartz), es decir una coordinación 4:2. Esto significa que cada átomo tipo A o B tiene 4 vecinos oxígenos en coordinación tetraédrica, mientras que cada oxígeno tiene sólo dos vecinos: un átomo tipo A y uno tipo B (Fig.1).

En particular nos interesan los sistemas AlPO_4 , AlAsO_4 , GaPO_4 , GaAsO_4 y también InPS_4 , que muestra el mismo tipo de ordenamiento atómico.

Para el cálculo de la constante dieléctrica hemos usado dos aproximaciones semiempíricas, pero bien diferentes entre si: el método molecular y el método de Phillips-van-Vechten-Levine (también llamado dieléctrico), que describimos a continuación.

II. MODELO MOLECULAR

En la Fig. 1 se describe el modelo molecular más simple para describir la estructura electrónica de los sistemas¹ ABO_4 . Consideramos un híbrido sp^3 por cada átomo del semiconductor (sea tipo A o tipo B) y consideramos los estados p_x , p_y , p_z del oxígeno. (Los orbitales 2s están muy por debajo en energías y en primera aproximación los podemos ignorar).

Al resolver la ecuación secular resultante obtenemos el ordenamiento de niveles dado en la Fig. 2. Los estados B_z y A_z corresponden al splitting bonding-antibonding respectivamente, entre la combi-

nación antisimétrica de los orbitales híbridos con el orbital p_z del oxígeno. Análogamente, B_x y A_x corresponden al splitting bonding-antibonding entre la combinación simétrica de orbitales híbridos y el estado p_x del oxígeno. Finalmente, el estado B_y corresponde al nivel p_y del oxígeno, que es perpendicular al plano de enlace y está ocupado por dos electrones del oxígeno. Al poblar con electrones estos niveles de una partícula, vemos que los estados B_z , B_x y B_y están totalmente ocupados, mientras que los estados A_x y A_z permanecen vacíos. La interacción entre niveles bonding localizados en sitios vecinos dará lugar a la banda de valencia, así como la banda de conducción será aquella formada

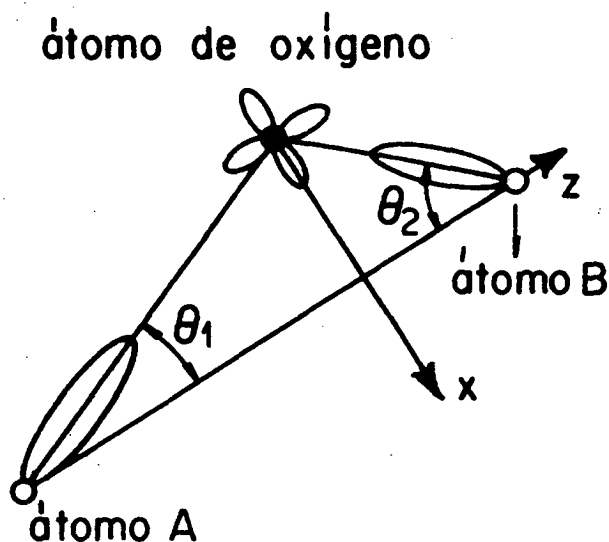


Figura 1: Modelo molecular para sistemas ABO_4 .

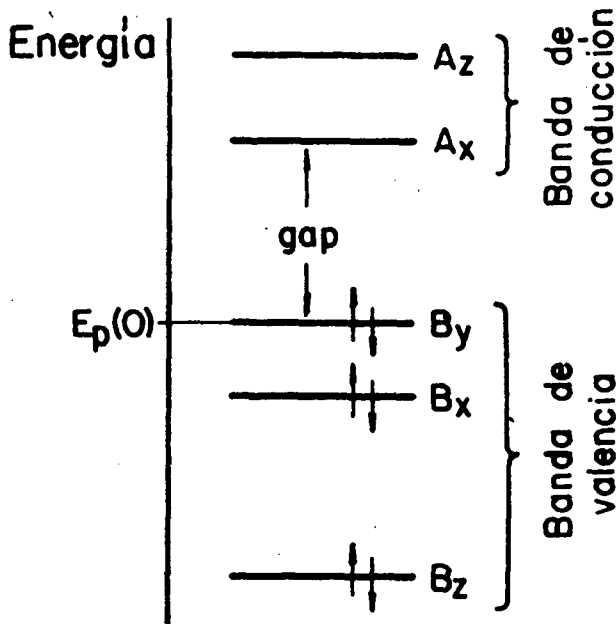


Figura 2: Esquema de niveles de energía resultantes del modelo molecular.

por la interacción de los niveles antibonding localizados en sitios adyacentes.

Dentro del modelo molecular podemos pensar al cristal como un conjunto de "unidades de enlace" polarizables, caracterizadas por los niveles bonding \$B_z\$, \$B_x\$ y \$B_y\$.

La respuesta dieléctrica del sistema ante un campo eléctrico externo la podemos escribir entonces:

$$\epsilon_{\infty} = 1 + 4\pi N_b \bar{\alpha}$$

donde \$N_b\$ = densidad de "unidades de enlace", y

$$\bar{\alpha} = 1/3 [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}]$$

= polarizabilidad de la "unidad de enlace", siendo

$$\alpha_{ii} = \sum_{\substack{k \text{ (estados B.V)} \\ k' \text{ (estados B.C)}}} \frac{|\langle k|x_i|k' \rangle|^2}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} \quad x_i \equiv x, y, z$$

Para poder evaluar los elementos de matriz, haremos la aproximación adicional de considerar distintas de cero sólo las integrales cuyos orbitales estén en el mismo sitio. Procediendo de esta forma, obtenemos los resultados dados en la Tabla I. La comparación con los resultados experimentales (también dados en la Tabla I), revela que el modelo no es bueno, ya que subestima las contribuciones a la constante dieléctrica.

III. MODELO DE PHILLIPS-VAN VECHTEN-LEVINE

En este modelo se considera que la constante dieléctrica puede ser escrita como la suma de diferentes contribuciones \$X^\mu\$ de los diferentes tipos de enlaces (que rotulamos \$\mu\$) que forman el cristal:

$$\epsilon_{\infty} = 1 + 4\pi \sum_{\mu} F^{\mu} X^{\mu}$$

siendo \$X^\mu\$ la susceptibilidad total de un cristal que sólo tiene enlaces tipo \$\mu\$. \$F^\mu\$ es la fracción de enlaces tipo \$\mu\$ que tienen los sistemas de nuestro interés. El paso siguiente es calcular \$X^\mu\$ considerando el modelo de Penn para un semiconductor. Se puede escribir así^{3,5}

$$X^{\mu} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\hbar \omega_p^{\mu}}{E_g^{\mu}} \right)^2 D^{\mu} \left[1 - \left(\frac{E_f^{\mu}}{4E_g^{\mu}} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{E_g^{\mu}}{4E_f^{\mu}} \right)^2 \right]$$

siendo

\$\omega_p^\mu = 4\pi e^2/m n_o^\mu\$ frecuencia de plasma de un gas de electrones de densidad \$n_o^\mu\$.

$$E_f^\mu = \text{energía de Fermi} = \hbar^2 (k_F^\mu)^2 / 2m = (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 / 2m (n_o^\mu)^{2/3}$$

\$D^\mu\$ = factor de corrección del orden de la unidad⁵.

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2 = \text{gap promedio de energías.}$$

El gap \$E_g^\mu\$ es expresado en términos de las contribuciones covalentes \$E_h^\mu\$ e iónicas \$C^\mu\$. Phillips³ estableció fórmulas de ajuste para \$E_h^\mu\$ y \$C^\mu\$ para toda una familia de semiconductores III-V, suponiendo conocido el valor experimental para \$\epsilon_{\infty}\$.

En nuestro caso, usaremos las mismas fórmulas de ajuste pero para derivar un valor para \$\epsilon_{\infty}\$. Las expresiones que hemos usado para calcular la contribución covalente e iónica son^{3,5}:

$$E_h^\mu = (39.74) / (d^\mu)^{2.48} \text{ eV} \quad (I)$$

$$C^\mu = b^\mu \left[\frac{z_\alpha^\mu e^2}{r_\alpha^\mu} - \frac{z_\beta^\mu e^2}{r_\beta^\mu} \right] e^{-k_s^\mu d^\mu} \quad (II)$$

con

$$k_s^\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{4k_F^\mu}{\pi a_B} \right)^{1/2}$$

siendo

a_B = radio de Bohr.

d^μ = longitud de enlace tipo μ

b^μ = factor de corrección del orden de la unidad⁵.

r_α^μ y r_β^μ = radios covalentes de los átomos α y β respectivamente.

Los resultados obtenidos usando esta aproximación están incluidos en la Tabla I.

	AlPO ₄	GaPO ₄	AlAsO ₄	GaAsO ₄	InPS ₄
ϵ_∞ (molec.)	1.72	1.77	1.81	1.87	2.51
ϵ_∞ (dielec)	2.41	2.61	2.68	2.90	4.71
ϵ_∞ (exp)	2.30	2.55	-	-	4.6

Tabla I: Valores de la constante dieléctrica obtenidos usando el modelo molecular y el modelo dieléctrico de Phillips-van Vechten. Se consignan los valores experimentales para aquellos sistemas en que fue medido⁶.

IV. CONCLUSIONES

La comparación de los valores obtenidos utilizando ambos métodos de cálculo con los valores experimentales, revela que el modelo dieléctrico conduce a mejores resultados que los del modelo molecular. Se podría pensar que la diferencia está dada por las contribuciones de campo local a la constante dieléctrica. En efecto, en el modelo molecular se supone que el campo eléctrico local es igual al campo externo, de allí la proporcionalidad con la polarizabilidad. Por otra parte, el método dieléctrico tiene incluidos efectos de campo local debido a la parametrización de las expresiones (I) y (II) consistentes con los valores experimentales de la constante dieléctrica de semiconductores III-V. Sin embargo, cálculos cuidadosos dentro del es-

quema tight-binding, donde sería aplicable una corrección del tipo Lorentz-Lorenz⁷, han mostrado que las contribuciones de campo local disminuyen el valor de la constante dieléctrica⁸. Esta aparente contradicción (la corrección de Lorentz-Lorenz indicaría más bien un aumento) fue exhaustivamente analizada para semiconductores homopolares en la ref. 8. Para nuestros sistemas, no podemos afirmar que las correcciones de campo local sean las responsables del bajo valor obtenido para ϵ_∞ en el modelo molecular. Más bien podemos pensar que una contribución importante a la constante dieléctrica provendrá de las interacciones π entre el estado p_y del oxígeno (desacoplado en nuestro cálculo) con los sp^3 de los Si vecinos no apuntados al oxígeno. Estas interacciones π pueden dar lugar a contribuciones importantes en total analogía a lo sugerido para el caso del¹ SiO₂. Lamentablemente, el incluirlos no permite definir "unidades de enlace" sencillas y el modelo molecular pierde su sencillez y su atractivo.

Resumiendo, el modelo molecular no resulta apropiado para la descripción de la constante dieléctrica de óxidos de semiconductores. Por el contrario, una simple extensión del modelo dieléctrico resulta suficiente para dar cuenta de los valores experimentales de ϵ_∞ .

REFERENCIAS

1. W. Harrison: "Electronic Structure and the properties of solids" (Freeman-1980).
2. J. C. Phillips and J. A. van Vechten: Phys Rev. Lett.: **22**, 705 (1969).
3. J. C. Phillips: Rev. Mod. Phys.: **42**, 317 (1970).
4. J. C. Phillips: "Bonds and Bands in semiconductors" (Academic Press - 1973).
5. B. F. Levine: J. Chem. Phys.: **59**, 1463 (1973).
6. Valores experimentales tomados de la tesis de doctorado de A. Elhaidouri: Université des Sciences - Montpellier - Francia, 1987.
7. J. N. Decarpigny and M. Lannoo: Phys. Rev. B: **14**, 538 (1976).
8. M. Lannoo: J. Phys. (Paris) **38**, 473 (1977).