

CORRECCIONES CULOMBICAS A POTENCIALES DE DEFORMACION DE AUTOVALORES DE EXTREMO DE BANDA EN SEMICONDUCTORES

Ricardo A. Casali

Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste.
Av. Libertad 5600 - (3400) Corrientes - Argentina
e-mail: rac@exa.unne.edu.ar

A partir de cálculos autoconsistentes relativistas, se determinaron los potenciales electrostático y de intercambio y correlación en el átomo. El potencial promedio del cristal se construyó a partir de una superposición de esferas atómicas neutras. La variación de la densidad de carga de los electrones de valencia, se renormalizó con las variaciones de volumen del cristal y se construyeron correcciones a los potenciales de deformación de autovalores en extremos de banda, determinados a partir de cálculos ab-initio de estructura de banda. Este modelo, aplicado a siete compuestos semiconductores del tipo IV y III-V permite una correcta estimación de los potenciales de deformación absolutos de extremo de banda, excepto en carbono estructura diamante.

From selfconsistent relativistic calculations, electrostatics and exchange-correlation potentials in the atom were determined. By a superposition of overlapping atomic spheres, the crystal average potentials were constructed. The valence charge density was renormalized under variation of the cell volume. This method, applied to seven semiconductor compounds of the IV and III-V groups let us to obtain "absolute" extentions to band extrema Deformation Potentials calculated within Ab Initio Pseudopotential and Local Density Functional formalism.

I. INTRODUCCION

El concepto de potenciales de deformación, fue introducido en 1950 por Bardeen y Shockley para describir la interacción de los electrones y huecos con las vibraciones cuantizadas (definidas por un plano de polarización y el correspondiente vector de propagación) del sólido, es decir los fonones. En este mecanismo de dispersión, juegan un papel relevante los fonones acústicos. Este acoplamiento puede ser descrito por un hamiltoniano de interacción electrón-vibración, cuyos elementos de matriz están definidos por la derivada de un dado nivel electrónico respecto a la deformación (strain) de la red. Este mecanismo de interacción es el principal responsable de la dependencia de las propiedades de transporte -resistividad del semiconductor en función de la temperatura. El problema mayor tanto teórico como experimental es la determinación de los elementos de matriz de la interacción en su acepción "absoluta". Diferentes medidas experimentales indican una amplia dispersión en los valores de potencial de deformación hallados, a partir de determinaciones de propiedades de transporte, ya sea de ajustes a la dependencia con la temperatura de la movilidad,^(1,2) a partir del ancho de líneas de resonancia ciclotrónica a baja temperatura⁽³⁾ o de datos de transporte de electrones calientes⁽⁴⁾. Dada la inexactitud de estas estimaciones, es necesario realizar un estudio a partir de cálculos de estructura electrónica. La determinación del Potencial de Deformación (PD) para transiciones entre estados electrónicos en semiconductores, en el contexto de esquemas usuales para el cálculo de estructura de bandas es relativamente simple^(5,6). Se define por:

$$PD(\Delta) = -\Omega \frac{\partial \Delta}{\partial \Omega}$$

donde Δ es la diferencia de energía entre dos autovalores de la estructura de banda del semiconductor de volumen Ω . Se ha demostrado que los términos lineales y no lineales de esta dependencia con la presión hidrostática es bien descrita por cálculos de estructura electrónica de primeros principios en el marco de la teoría de la funcional de la densidad⁽⁷⁾. Sin embargo, cuando se busca una determinación absoluta del potencial de deformación (PDA), es decir la dependencia con el volumen de un estado de energía $\epsilon_n(k)$ donde n es el índice de banda y k un vector de red recíproca perteneciente a la 1ra zona de Brillouin, el problema no es simple. En este caso es necesario determinar el apantallamiento que sufre el autovalor por los potenciales promedios de la red:

$$PDA(\epsilon_{nk}^0) = -\Omega \frac{\partial \epsilon_{nk}}{\partial \Omega} - \Omega \frac{\partial \langle V_0 \rangle}{\partial \Omega}$$

$$\text{donde } \langle V_0 \rangle = \langle V_{xc} \rangle + \langle V_c \rangle$$

Ω = volumen de la celda unitaria

$\langle V_{xc} \rangle$ = promedio en la red del potencial de intercambio y correlación;

$$V_c = V_i + V_e ; \quad V_i = \text{potencial iónico (nuclear)} \\ V_e = \text{potencial electrónico.}$$

En el presente trabajo, se han determinado los autovalores de energía a partir de cálculos de primeros principios mediante pseudopotenciales escalares relativistas conservadores de la norma,⁽⁸⁾ teoría de la funcional de la densidad en la aproximación local,⁽⁹⁾ resolviendo las ecuaciones autoconsistentes de Kohn y Sham⁽¹⁰⁾ en el espacio recíproco mediante el método de Ihm, Louie y Cohen (ILC)⁽¹¹⁾. En este esquema, debido al largo alcance de los potenciales coulombianos, tanto los términos de

potencial promedio electrónicos como iónicos divergen y son adecuadamente eliminados del cálculo⁽¹¹⁾.

La determinación del potencial de intercambio y correlación no presenta los anteriores inconvenientes, (dado que el agujero de Fermi posee un rango de interacción local) estando representado en nuestro cálculo por el término $G=0$ de la expansión de $V_{xc}(r)$ en serie de Fourier:

$$V_{xc}(r) = \langle V_{xc} \rangle + \sum_{G \neq 0} V_{xc}(G)$$

II. CALCULO DEL PROMEDIO DE POTENCIAL CULÓMBICO: DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

Si bien los potenciales culómbicos (iónico y electrónicos) divergen en el esquema de ILC, la derivada con respecto al volumen de su suma da una contribución no nula. En primera aproximación uno podría calcular a partir de los pseudopotenciales los valores promedios. Pero por definición, los pseudopotenciales no solo no representan exactamente los potenciales iónicos dentro del átomo, sino tienen una dependencia funcional que depende del momento angular l (no localidad). Para evitar estos inconvenientes, en este trabajo se ha determinado el potencial promedio del cristal construyendo el mismo a partir de una superposición de esferas neutras, constituidas por los átomos en su estado aislado. Todas las magnitudes físicas atómicas usadas han sido extraídas a partir del cálculo en cada uno de los átomos mediante el programa ATOM (resuelve las densidades de carga basado en el programa Hartree-Fock-Dirac-Slater de J.P.Desclaux), del paquete LMTO - ASA⁽¹²⁾ y la fórmula de Barth-Hedin para los potenciales de intercambio y correlación. Se impuso una modificación en la distribución de las densidades de carga de valencia a partir de la prescripción abajo indicada. Se ha adoptado esta descripción debido a que un sólido real debe terminarse en una superficie. Una elección particular de esta superficie debe ser hecha, expresando las energías absoluta de los autovalores respecto a la superficie. Las superficies, en general están constituidas por átomos en estados cargados, con reestructuraciones y relajaciones que originan un momento dipolar que a su vez modifica el potencial de referencia absoluto del cristal. Estos estados de carga y modificaciones estructurales obligarían a hacer cálculos ab-initio de estructura electrónica y determinación de fuerzas a partir del teorema de Hellman-Feynman que son arduos y costosos computacionalmente de realizar. Este inconveniente puede ser evitado si la superficie es construida a partir de esferas atómicas neutras. El potencial cae exponencialmente en los límites de la esfera, a un cero "absoluto". Cuando usamos tales objetos esféricos neutros para construir un sólido semiinfinito, la presencia de la superficie no genera desplazamiento alguno del potencial promedio del cristal, dada la ausencia de capas dipolares. Por otra parte, se evita de esta manera las incongruencias halladas por Kleinman⁽¹³⁾ cuando se intenta hallar el potencial de referencia de un sólido tridimensional a partir de sumas infinitas de Coulomb, de naturaleza condicionalmente convergente. Con las salvedades anteriores, no es

necesario considerar explícitamente las superficies y restringiremos los cálculos al bulk, construyendo éste a partir de esferas atómicas neutras.

Suponiendo que el volumen del cristal es la suma de volúmenes de las esferas, el volumen por celda unitaria está dado por:

$$\Omega_c = N_1 \Omega_{at}^1 + N_2 \Omega_{at}^2$$

(esta descripción está circunscripta para compuestos binarios, del tipo III-V aquí tratados).

El promedio del potencial electrostático fue determinado a partir del cálculo de las densidades de carga en el átomo incluyendo todos los electrones del mismo. Dado que la extensión espacial de la densidad de carga es mayor a los radios atómicos calculados a partir del volumen de celda, se impuso en la determinación del potencial un corte a las densidades a partir del radio atómico:

$$\rho(r) = \rho(r) f(r - r_{at})$$

donde $f(r - r_{at})$ es una función de corte, en nuestro caso, expresada en función de la función de Heavside:

$$f(r - r_{at}) = 1 - H(r - r_{at})$$

$$y \quad \rho(r_i) = e \sum_i n_i a_i^2(r_i)$$

es la densidad de carga, $a_i(r_i)$ y n_i son los coeficientes y población orbital para la coordenada r_i , espaciada logarítmicamente, de acuerdo al esquema de cálculo atómico.

Esta densidad de carga puede descomponerse en dos partes:

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r)$$

donde $\rho_c(r)$ y $\rho_v(r)$ son la densidad de carga de carozo y de valencia, respectivamente. La primera es mantenida inalterada a lo largo del cálculo, debido a que los electrones del carozo son de un rango menor, poseen capas cerradas y no sufren reestructuración cuando el átomo es transferido al sólido (Frozen Core Aproximation). Lo contrario ocurre con los electrones de valencia, los que al poseer algunos electrones desapareados y tener una extensión espacial mayor, participan del enlace químico entre átomos, sufriendo modificaciones, de acuerdo a las características de los átomos intervinientes. En este modelo se mantiene la distribución electrónica del carozo, modificando solo las funciones de onda de valencia, de manera de mantener el átomo en estado neutro. Esto se logra integrando la densidad de carga hasta el radio de corte r_c y renormalizando las funciones de onda con el objeto de mantener constante la población de cada orbital con número atómico l . Llamando $\rho_{v,l}(r)$ y $\rho'_{v,l}(r)$ las densidades de carga del átomo aislado y del modelo respectivamente, este último es obtenido mediante la siguiente expresión:

$$\rho'_{v,i}(r) = \rho_{v,i}(r) \frac{n_i e}{q'_v(r_c)}$$

donde

$$q'_v(r_c) = 4\pi \int_0^{r_c} \rho_{v,i}(r) dr \quad ; \quad en_i = q'_v(r_c + \infty)$$

n_i y e son la población orbital del átomo aislado y la carga del electrón respectivamente. El factor 4π proviene del hecho de considerar una distribución esférica en $\rho(r)$.

Una vez obtenida $\rho'_{v,i}(r)$ se calcula el campo eléctrico creado por los electrones, mediante el teorema de Gauss:

$$E_e(r) = \frac{\sum_l [q'_l(r) + q'_c(r)]}{r^2}$$

$$E_i = \frac{eZ}{r^2}$$

$$V_i = \frac{eZ}{r}$$

$$V_e(r) = - \int_{r_c}^r E_e(r') dr'$$

así los promedios de los potenciales nuclear y electrónico son:

$$\langle V_i \rangle = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} V_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{4\pi}{4\pi r_c^3} \int_0^{r_c} \frac{eZ}{r} r^2 dr = \frac{3eZ}{2r_c}$$

$$\langle V_e \rangle = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} V_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{4\pi}{4\pi r_c^3} \int_0^{r_c} \int_{r_c}^{r'} E_e(r'') dr'' r' dr'$$

adoptando el principio de superposición, el potencial promedio en el sólido, a partir de la superposición de las esferas neutras es:

$$\langle V_c \rangle = \frac{\sum_i \Omega_i \langle V_c^i \rangle}{\sum_i \Omega_i}$$

en el caso de estructura zinc-blenda (compuestos III-V) el potencial coulombico promedio del sólido es:

$$\langle V_c \rangle = \frac{\Omega_1 \langle V_c^1 \rangle + \Omega_2 \langle V_c^2 \rangle}{\Omega_1 + \Omega_2}$$

y para compuestos homopolares coincide con el potencial de la esfera neutra $\langle V_c^1 \rangle$.

III. RESULTADOS y DISCUSIÓN

Se han calculado los potenciales promedio de cada compuesto, luego su derivada con respecto al volumen y

por último los potenciales de deformación "absolutos" del cristal.

En la tabla I se muestran los potenciales promedio atómicos en función de los radios de las esferas. Podemos observar un incremento en V_i y V_e al aumentar el número atómico del átomo.

En la tabla II se muestra los PDA correspondientes a los compuestos homo y heteropolares C, Si, Ge, AlP y GaAs. En cada caso se usó el mismo radio de esfera para los átomos 1 y 2, ya que se ha hallado (no se demuestra aquí) que los potenciales son poco sensibles a la elección del radio de corte de cada esfera. En la columna cuatro de esta tabla se detallan los términos de apantallamiento de los PD para cada compuesto. Se han agregado los resultados de cálculos de los PDA determinados previamente por Cardona-Christensen⁽⁶⁾ mediante el LMTO y la teoría "Dielectric Mid-Point Energy" (DME), así como resultados previos idénticos al presente mediante pseudopotenciales pero en los que se corrigieron los PD mediante la derivada de V_{xc} y el DME⁽¹⁴⁾. En ese cálculo previo⁽¹⁴⁾ no se incluyó la determinación de V_i y V_e por los problemas anteriormente apuntados con el método de ILC. En todos los cálculos se incluyeron en la expansión de las funciones de onda, ondas planas con energía cinética hasta una energía de corte $E_{pw} = 14$ Ryd, excepto C, donde se usó $E_{pw} = 31$ Ryd.

Excepto en el caso especial de C estructura diamante, se obtuvo un buen acuerdo entre los tres métodos. En estas circunstancias y dado que las correcciones debidas a la contribución de los PD de los potenciales coulombicos es muy importante, podemos concluir que, en el formalismo de los pseudopotenciales, no es necesario apantallar los PD mediante la teoría del DME. Habría que investigar que ocurre cuando se lo incluye en otro tipos de esquemas de calculo. Por último, y a falta de medidas experimentales, la discrepancia hallada en el carbono no se ha podido explicar, por lo tanto es tema abierto a discusión.

IV. REFERENCIAS

1. D.L.Rode, en "Semiconductors and Semimetals", Ed. R.K.Willadson and A.C.Beer, Academic Press, Inc, 1975 (p.1)
2. J.D.Wiley, *ibid.* (p. 91)
3. K.Murase, K.Enjouji and E.Otsuka, Japan J. Appl. Appl. Phys. 29, 1255 (1970).
4. C.Jacoboni and L.Reggiani, Adv. Phys. 28, 493 (1979).
5. J.A.Verges, D.Glotzel, M.Cardona and O.K.Andersen, Phys. Stat. Solidi, (b) 113, 519 (1982) y referencias allí citadas
6. M.Cardona, N.E.Christensen, Phys. Rev. B, 35, 6182 (1987)
7. E.L.Peltzer, O.M. Cappannini, R.A.Casali and C.O.Rodriguez, Journal of Phys. and Chem. Solids, 51, 1111 (1990)
8. G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter, Phys. Rev. B 26, 4199, (1982).
9. P.Hohenberg and L.J.Sham, Phys. Rev. 136, B 864 (1964)

10. W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A 1331 (1965)
11. J.Ihm, A.Zunger and M.L.Cohen, Journal of Physics C 12, 4409 (1979).
12. H.L.Skriver, "The LMTO Method, Muffin Tin Orbitals and Electronic Structure", Springer Verlag, (Berlín, New York and Tokyo, 1984); J.P.Descloux, Comp. Phys. Commun. 1, 216(1970).
13. Leonard Kleinman, Phys. Rev. B, 24, 7412 (1981).
14. R.A.Casali and E.L.Peltzer y Blanca, "Absolute hydrostatic potential of semiconductors in the ab-initio and tight binding schemes", a ser publicado.

TABLA I: Potencial promedio total de cada esfera V_0 , y sus contribuciones respectivas: potenciales iónicos, electrónicos y de intercambio y correlación de los átomos indicados en función del radio de corte. Las unidades están en a.u.

Sistema	$r(\text{au})$	V_i	V_e	V_{xc}	V_0
C	2.211	4.0698	-3.6987	-0.4078	-0.0367
	2.104	4.2784	-3.8724	-0.4388	-0.0328
Si	3.308	6.3483	-6.0505	-0.2659	0.0319
	3.147	6.6437	-6.3437	-0.2867	0.0434
Al	3.223	6.0494	-5.7601	-0.2536	0.0357
	3.066	6.3496	-6.0413	-0.2703	0.0480
P	3.246	6.9322	-6.6027	-0.2691	0.0604
	3.087	7.2876	-6.9208	-0.2899	0.0769
Ga	3.495	13.3037	-12.9619	-0.2261	0.1157
	3.163	14.7029	-14.2712	-0.2582	0.1735
Ge	3.386	14.1759	-13.7924	-0.2706	0.1129
	3.220	14.9027	-14.4711	-0.2936	0.1380
As	3.451	14.3405	-13.9551	-0.2500	0.1354
	3.283	15.0757	-14.6413	-0.2699	0.1650

TABLA II: Potenciales de deformación en eV para distintos compuestos semiconductores en distintos puntos de alta simetría de extremo de banda. Las primeras tres columnas corresponden a los PD calculados sin apantallar, en la cuarta las correcciones correspondientes a distintos métodos y de la quinta a la octava, los PD en direcciones de alta simetría corregidos. En la primera fila de cada elemento se presentan los resultados del presente trabajo. En la segunda fila, apantallando los PD con el DME⁽¹⁴⁾ y la tercera fila valores tomados del trabajo de Cardona-Christensen⁽⁶⁾ (LMTO - DME).

Sistema	Γ_v	Γ_c	X_c	$-PD(V_e+V_i+V_{xc})$	$\bar{\Gamma}_v$	$\bar{\Gamma}_c$	\bar{X}_c	\bar{L}_c
C	-14.0	-16.85	-17.35	11.1	-2.9	-5.7	-6.3	
				12.90	-1.1	-3.96	-4.45	
				13.0	-2.4	-4.7		
Si	-7.18	-7.92	-5.44	5.87	-1.31	-2.05	0.57	
				5.9	-1.28	-2.02	0.54	
				6.3	-1.6	0.6		
				0.8±1 ^a				
Ge	-9.34	-18.64	-8.48	8.68	-0.66	-9.96		-4.33
				7.56	-1.78	-11.08		-5.45
				6.5	-1.6	-10.7		-4.5
AlP	-6.76	-15.46	-4.70	6.0	-0.76	-9.46	1.3	
				5.71	-1.05	-9.75	1.01	
				6.1	-1.5		0.8	
GaP	-8.73	-17.82	-7.21	7.43	-1.30	-10.39	0.22	
				7.26	-1.37	-10.56	0.05	
				6.6	-1.5	-9.3	0.8	
GaAs	-9.22	-17.09	-8.61	8.52	-0.70	-8.47	-0.09	
				7.87	-1.35	-9.22	-0.75	
				7.1	-1.6	-8.8	0.51	
				-0.7±1 ^b	-9.3±1 ^b			

a) Ref. 9

b) Ref. 8