

11 MAY 2004

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
DEL DEPARTAMENTO

TESIS DOCTORAL

**Estructura Electrónica e Interacciones Hiperfinas
de Impurezas en Semiconductores**

María de los Ángeles D. Caravaca

La Plata, Marzo de 1999

TESIS

Realizada en

**LENIH Dpto de Física UNLP
INTEC - IFLYSIB
FCENA - UNNE**

Presentada en la

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

para obtener el título de

DOCTOR EN FÍSICA

por

María de los Ángeles D. Caravaca

Tema

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA E INTERACCIONES HIPERFINAS
DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES**

Director:

Dr. Carlos O. Rodríguez

Codirector:

Dr. Mario C. G. Passeggi

Asesor UNLP : Dr Alberto López García

a la memoria de mi papá

mi primer educador y un gran ciudadano

a mi querida mamá

a los "mios"

Ricardo, Natalia, Juliana, Enzo y Sofía

a mis hermanos

María Julia, Anibal, María de la Soledad, Sandra Edith y María del Pilar

a mi tía Nin

a Yoly

AGRADECIMIENTOS

Quedo agradecida al Dr. Osvaldo Rodríguez por haberme brindado su experiencia en los métodos de primeros principios y por las útiles discusiones de los resultados obtenidos con el FPLMTO. Le expreso mi mayor reconocimiento por la creación de la **red electrón**, que permitió la integración a nivel nacional del grupo de Sólidos de la UNNE con otros dedicados a la estructura electrónica y por fomentar reuniones periódicas que facilitaron el trabajo y la concreción de esta tesis.

Agradezco al Dr. Mario C. Passeggi, por haber aceptado codirigir una tesis a distancia, por el trabajo de iniciarme en el cálculo de estructura electrónica mediante técnicas de clusters y métodos semiempírico, por su atención en mis viajes al Intec, por ayudarme a entender el formalismo de las interacciones hiperfinas, y por las correcciones de la tesis con sus muy precisos comentarios.

Hago extensiva mi gratitud al Dr. A.López García, bajo cuya dirección inicie una beca interna de la UNLP que facilitó mi inscripción en la carrera del Doctorado, por sus explicaciones de las interacciones en sólidos, por sus enseñanzas de la técnica de Correlaciones Angulares. y porque su referencia experimental permitió confrontar los resultados obtenidos mediante PAC con aquellos provenientes de los cálculos y poner a prueba algunas especulaciones.

Mi más profundo agradecimiento a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE), a su Secretario Gral. Dr. Jorge R. Avanza por el apoyo al Proyecto: PI 279 “Estructura Electrónica, Propiedades Estructurales Estáticas y Dinámicas de Defectos en Sólidos” bajo la Dirección del Dr. Ricardo A. Casali. Quedo felizmente agradecida al Director del proyecto por contribuir a la implementación de esta nueva generación de códigos Full Potential en la UNNE y por colaborar en la financiación esta tesis al prestar conformidad para que las pasantías y subsidios para viajes sean descargados de los recursos económicos del proyecto.

Al Dr. S. Sferco le agradezco me enseñara a interpretar la física del enlace químico.

A los investigadores del LENIH: muchas gracias por haberme hecho tan gratos los momentos en que trabajé en el Dpto. de Física y por contestar todas mis preguntas.

Una gratitud especial a Rosita Romero incansable trabajadora de la SECYT por su permanente y estimulante interés en que completara el doctorado.

Finalmente quedo agradecida de todo corazón a mi esposo y a mis dos hijas mayores por haber dado prioridad a la finalización de esta tesis, a veces, por encima de sus importantes y básicas necesidades.

Índice General

1	Introducción	1
2	Descripción del método de calculo de primeros principios	
2.1	Teoría de la funcional de la densidad aplicada a sistemas cristalinos	10
2.2	Concepto de aumentación en la base LMTO y en LAPW.....	14
2.3	Beneficios y desventajas del LMTO.....	16
2.4	Orbitales Muffin-tin (MTO) y Linear Muffin -tin (LMTO).....	17
2.5	El problema del potencial intersticial.....	20
2.6	Propiedades dinámicas. Frecuencias y constantes de fuerzas.	22
2.7	Técnica de supercelda.....	23
3	Propiedades estructurales estáticas y dinámicas del sistema Si:Cd	
3.1	Introducción.....	25
3.2	Detalles del calculo.....	28
3.3	Resultados y Discusión	
3.3.1	Estructura electrónica y propiedades del bonding de la impureza Cd sustitucional en Si (Si:Cd) sin relajar.....	30
3.3.2	Relajaciones, distorsiones locales de átomos del host y modo deslizamiento C_{2v} del Cd en Si:Cd.....	33
3.3.3	Frecuencias y Fuerzas Interatómicas	36
4	Complejos neutros de Cd-H en silicio	
4.1	Introducción.....	39
4.2	Detalle de los cálculos	44
4.3	Resultados y discusión.....	46
5	Conclusiones	55
Apéndice 1		
Aspectos elementales de las interacciones hiperfinas		
A.1	Introducción.....	59
A.2	Interacción electrostática del núcleo con su entorno.....	60
A.2.1	Descripción del gradiente de campo eléctrico.....	62
A.3	El hamiltoniano cuadrupolar.....	65

Publicaciones y presentaciones.

Capítulo 1

Introducción

El hidrógeno en semiconductores ha sido objeto de intenso estudio durante estos últimos años¹ porque al interactuar con impurezas (donoras o aceptoras) produce la pasivación de éstas, anulándolas como centro donador o aceptor y destruyendo entonces las características $I-V$ de los dispositivos. Por otra parte la difusión controlada de H puede modificar las resistividades y llevarlas especialmente a los valores requeridos. Es decir la interacción del H con semiconductores puede tanto ser beneficiosa como perjudicial, dependiendo de la intencionalidad o no de la introducción del mismo.

Esquemáticamente se puede decir que un dispositivo electrónico se fabrica en cuatro etapas. La primera de ellas es el crecimiento del material "bulk" el que será usado como sustrato. La segunda es la etapa donde capas epitaxiadas son depositadas sobre el sustrato. La tercera es el ataque químico y por último la metalización y los contactos. Son fuentes de contaminación de H la primera y tercera etapas. El H introducido en la etapa de formación de capas epitaxiales, cualquiera sea la técnica aplicada, no es un serio problema. Un tratamiento térmico puede recuperar la actividad de los portadores neutralizados. En cambio, es muy difícil eliminar la contaminación del hidrógeno del bulk de los semiconductores utilizados como sustratos. Procesos de fabricación de silicio (bulk) como el método de la zona flotante (FZ:Si) que se realiza en una atmósfera de H hace inevitable la contaminación. Ésta ha sido detectada por la espectroscopía de absorción óptica a través de los modos locales de vibración (LVM)² y la contaminación puede alcanzar dosis de $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Como la estabilidad de los pares H- impureza que se forman en el bulk tienen que ver con la estructura microscópica de los mismos, un gran número de experimentos y cálculos fueron desarrollados para describir las interacciones del H con los átomos del sustrato y con otras impurezas. La mayor parte de la información disponible se encuentra en materiales con determinadas impurezas que tienen aplicación en la tecnología electrónica, dejándose relegadas otras como las que pertenecen al Grupo IIB de la tabla periódica.

El estímulo más importante para el estudio del comportamiento del hidrógeno en materiales electrónicos parte de las sugerencias de los estudios experimentales hechos por Sah et al³, en los que se concluye que el hidrógeno pasiva eléctricamente (cancela la actividad) de aceptores poco profundos (shallow) en silicio. La proliferación de ambientes con plasma en las técnicas experimentales, incrementó el impacto científico sobre el rol que juegan las interacciones H en sólido, al punto que fue demostrado tempranamente que por exposición directa más del 99% de los átomos de boro cercanos a la superficie podían ser pasivados efectivamente por hidrógeno⁴. Estos resultados y la necesidad de obtener información microscópica de los entornos de pares aceptor-H estimularon la realización de experimentos de correlaciones angulares perturbadas (PAC) en muestras implantadas con ¹¹¹In (¹¹¹Cd) expuestas a la difusión de hidrógeno mediante distintas técnicas [ref.21].

Los experimentos llevados a cabo en muestras de Si tipo *p*, revelaron que la contaminación por hidrógeno puede ser detectada también a través de PAC, dado que diferentes gradientes de campo eléctrico (GCE) fueron observados⁵. Estas experiencias realzaron la necesidad de caracterizar al cadmio como impureza en silicio.

De experimentos PAC se puede extraer información experimental microscópica muy valiosa del entorno del Cd, esto lo convierte en un prototipo en el problema de la formación de complejos H-impureza aceptora.

En un sólido los momentos nucleares, dipolar magnético y cuadrupolar eléctrico interactúan con los campos magnético y eléctrico generado por los electrones y otras cargas y momentos que rodean al núcleo; contribuyen a la energía del sistema produciendo efectos espectroscópicos conocidos bajo la denominación de "corrimientos" o desdoblamientos hiperfinos. El desdoblamiento de niveles nucleares inducidos por dichas interacciones puede ser medido por diferentes técnicas. Muchas de éstas son relevantes en el estudio de defectos en semiconductores. Algunas usan efectos resonantes que permiten determinar la diferencia de energía ΔE . Otras como las correlaciones angulares perturbadas operan en el "dominio temporal" más que en el "dominio de energías" y determinan la frecuencia de precesión ω del spin nuclear, que está relacionada con la diferencia de energía por medio de la relación $\omega = \Delta E / \hbar$. En experimentos PAC se hace uso de la relación entre la probabilidad de emisión de un tipo particular de radiación en una dirección del espacio y la dirección del spin nuclear.

I. La precesión del spin nuclear es seguida en el tiempo a través de las radiaciones γ_1 y γ_2

emitidas en coincidencia con la aparición y desaparición del estado nuclear y detectadas en determinadas direcciones.

Es de interés en este trabajo la interacción cuadrupolar eléctrica en sólidos⁶, que puede observarse experimentalmente con la técnica de correlaciones angulares perturbadas⁷. Si se conoce el momento cuadrupolar del núcleo, a partir de la frecuencia de interacción cuadrupolar y del parámetro de asimetría, se puede obtener información de las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) generado por las cargas del entorno del núcleo bajo estudio. Una predicción teórica del GCE puede obtenerse si uno conoce la densidad de carga total $\rho(r)$ del sistema en estudio⁸. El vínculo entre teoría y experimento completa el entendimiento microscópico del problema.

En muchos casos la interpretación experimental está basada en estudios sistemáticos, es decir, en la comparación de resultados entre sistemas que están relacionados. Por ejemplo, correlaciones hechas entre corrimiento isomérico e ionicidad o entre el campo hiperfino y los momentos magnéticos han sido establecidas y son usadas para tales interpretaciones. Sin embargo estas correlaciones están basadas en modelos cuyas suposiciones básicas pueden no tener validez general (un ejemplo: cuando con el modelo de cargas puntuales asignando cargas arbitrarias a los átomos se correlaciona el GCE calculado y el medido). Para obtener un mejor entendimiento e información física sobre el origen de las interacciones hiperfinas, es muy deseable disponer de resultados basados en cálculos de primeros principios.

En los últimos años, se ha producido un creciente interés en la descripción de propiedades de sólidos basada en primeros principios (una descripción donde las constantes de acoplamiento de teorías fenomenológicas son remplazadas por expresiones deducidas directamente de la teoría cuántica de sólidos). Diferentes enfoques han sido usados para resolver este problema y son hoy posibles aplicaciones a sistemas físicos cada vez más complejos. Éstas incluyen propiedades electrónicas, estructurales, estáticas, de dinámica de redes y transición de fase. Los posibles materiales a estudiar varían desde metales y semiconductores hasta superconductores de alta temperatura crítica. Diferentes sistemas físicos pueden ser estudiados: cristales (bulk), superficies, heteroestructuras, superredes, defectos, hasta sistemas amorfos.

La teoría de la funcional de la densidad (DFT), propuesta por Hohenberg y Kohn^{9,10,11} es la base de muchos estudios de primeros principios donde el problema complejo de tratar la

interacción de muchos cuerpos es reemplazado por ecuaciones de un electrón en un potencial efectivo. Estas pueden ser resueltas en forma eficiente y proveer precisas densidades de carga, energías totales y fuerzas. Kohn y Sham tuvieron la idea de usar la información disponible del gas homogéneo de electrones, por ejemplo, tratar al sistema inhomogéneo como siendo localmente homogéneo, lo cual da lugar a la llamada local density approximation, LDA. Esta aproximación ha permitido el estudio de una gran variedad de problemas en la física molecular y del sólido.

Por otra parte, existen muy pocos esquemas computacionales de primeros principios, que dentro del formalismo de la DFT pueden abordar, con la alta precisión requerida, los problemas antes citados. Mediante el uso de pseudopotenciales es posible realizar casi todo lo antes mencionado. Sin embargo es necesario para ello la utilización de recursos computacionales muy grandes y es prácticamente imposible de aplicar en aquellos casos en que los elementos componentes poseen potenciales muy profundos o el número de átomos por celda es muy grande.

Un método alternativo para el cálculo de propiedades electrónicas es el LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) donde los recursos computacionales necesarios son muchos menores. Este método ha sido aplicado a un gran número de sistemas y materiales dentro de la Atomic Spheres Approximation (ASA). Tal aproximación permite el cálculo de propiedades electrónicas (estructura de bandas) pero la precisión en la energía total, necesaria para resolver las pequeñas variaciones cuando se mueven los átomos, esencial para el cálculo de fonones y reconstrucciones alrededor de defectos y sólo permite su aplicación a un número muy restringido de casos.

En la última década se han desarrollado métodos que hoy se conocen en la literatura como full potencial (FP) LMTO. Es decir, métodos basados en los principios del formalismo LMTO donde no se realizan aproximaciones a la forma del potencial ni a la densidad de carga y difieren entre sí en la forma de evaluar los elementos de matriz del potencial intersticial. El tensor gradiente de campo eléctrico, se puede obtener directamente de la distribución de carga total del cristal. Puesto que, el GCE es una magnitud muy sensible a pequeñas cambios en la distribución de carga, especialmente cerca de los núcleos, es necesario tener un método muy preciso de la resolución de las ecuaciones de Kohn y Sham. El trabajo pionero de P. Blaha et al¹², utilizando el Full Potential Linear Augmented Plane

Wave (FPLAPW) demostró que el uso de una base numérica dentro de la región que rodea el núcleo provee la alta precisión necesaria para la descripción de densidad de carga, $\rho(r)$. Por ejemplo, métodos como el FP-LAPW o el FPLMTO que usaremos en este trabajo, han probado tener esta precisión para el cálculo de parámetros hiperfinos como el corrimiento isomérico (IS), campos hiperfinos (HF) o GCE y han sido aplicados con éxito en distintos tipos de sólidos desde aisladores iónicos como Li_3N ⁵, Cu_2O ¹³, TiO_2 ¹⁴, haluros de Hg¹⁵, metales hcp^{16 17} y superconductores de alta T_c ^{18 19 20}

El método LMTO, combina principalmente las siguientes ventajas: (1) utiliza una base mínima que lleva a una gran eficiencia y posibilita el tratamiento de celdas unitarias de tamaño apropiado para el estudio de defectos en semiconductores; (2) trata de la misma manera a todos los elementos tanto a metales del tipo d o f , como así también puede ser aplicado a átomos con un gran número de estados de carozo; (3) es muy preciso debido al procedimiento de aumentación que proporciona una forma correcta a la función de onda en la proximidad del núcleo; (4) usa una base de funciones con momentos angulares bien definidos, centradas en los átomos con lo cual el cálculo de las propiedades se hace transparente.

Debido a su exactitud y eficiencia en tratar con celdas unitarias de tamaño mediano, el método LMTO es muy adecuado para el cálculo autoconsistente y de primeros principios de fonones y cálculos de dinámica molecular.

Si embargo, la aproximación al potencial, ASA, que decide la eficiencia de los métodos LMTO estándares y que se utiliza para estudios del estado sólido no considera los términos que rompen la simetría y que son cruciales para el cálculo de fonones y fuerzas sobre los núcleos. Por otra parte, ha sido demostrado para moléculas y cristales que con la base LMTO pueden ser obtenidos buenos resultados si se evalúan correctamente todos los términos del potencial. En esos cálculos, el esquema de esferas superpuestas es cambiado por esferas muffin tin que no se superponen. Los elementos de matriz del potencial son entonces separados en contribuciones: provenientes de las esferas y las de la más complicada región intersticial. Mientras que los primeros son triviales de evaluar por medio de expansiones en esféricas armónicas, las contribuciones intersticiales son las más difíciles para el cálculo y son tratadas en diferentes formas en las diferentes versiones FPLMTO. Entre las técnicas usadas se incluyen los métodos por integración numérica, la expansión de todas las

cantidades intersticiales en ondas planas o en funciones de Hankel esféricas y evaluación de integrales de tres centros. En cada caso la evaluación de los elementos de matriz del potencial intersticial es el factor dominante en la velocidad del cálculo y condiciona el número de átomos que pueden ser tratado simultáneamente. Se estima que la reducción en la velocidad respecto al método LMTO-ASA estándar es por lo menos de un orden de magnitud.

La presente tesis se origina en la posibilidad de alcanzar una mejor comprensión microscópica y teórica del comportamiento de semiconductores-dopados en presencia de H, por medio de una versión de FPLMTO²¹ que ha mostrado ser eficiente en la evaluación de fonones y parámetros hiperfinos.

La utilización del ¹¹¹Cd como átomo sonda PAC en semiconductores covalentes y los estudios experimentales realizados sobre Cd-H:Si^{5,22, 23,24, 6} hacen de éste un prototipo del problema del hidrógeno formando complejos con impurezas aceptoras. Por tanto en este trabajo se propone:

1) Describir, mediante un estudio de primeros principios usando el full potential linear muffin tin orbital method (FPLMTO), las propiedades electrónicas del estado fundamental del Cd como impureza en silicio. Este estudio además de caracterizar al Cd en silicio de gran utilidad para PAC, por sus parámetros favorables para el estudio de la interacción cuadrupolar, reviste un interés adicional. El Cd actúa como un doble aceptor silicio, por lo tanto su comportamiento podría ser representativo de otros dobles aceptores del Grupo IIB. Éstos están bien caracterizados en Ge por el grupo de E.Haller (Berkeley)^{25 26} no así en Si²⁷.

2) Estudiar la impureza Cd formando complejos con hidrógeno en silicio (Cd-H:Si). Hallar las configuraciones de equilibrio locales, obtenidas con el H ubicado tanto en regiones de alta como de baja densidad electrónica. Obtener las frecuencias de vibración de algunos modos locales. Predecir el gradiente de campo eléctrico y la constante de acoplamiento cuadrupolar en el sitio del Cd, en cada una de las configuraciones de energía mínima encontradas. Corroborar las configuraciones geométricas propuestas en los trabajos experimentales.

Para la evaluación de los elementos de matriz del potencial intersticial, el FPLMTO usado

en esta tesis consiste en una nueva y muy eficiente aproximación debida a Michael Methfessel. Para representar la región intersticial son usadas funciones Hankel, pero las integrales de tres centros son reducidas a combinaciones lineales de integrales de dos centros. Estas son muy fáciles de evaluar en forma analítica por esquemas numéricos. Una ventaja de este método es que al no necesitar ondas planas se aplica indistintamente a sistemas periódicos como no periódicos.

Por último es importante resaltar que aunque los autovalores dentro de la LDA pueden ser interpretados como la estructura de bandas del sólido y los estados que aparecen en la banda prohibida son generalmente asociados a los defectos, este trabajo se restringirá a las propiedades del estado fundamental (energías totales, densidades de carga y propiedades derivadas) y solo marginalmente incorporará a aquellos en la discusión. Así, la posible pasivación por hidrógeno de estados superficiales o profundos dentro de la banda prohibida no será estudiada en detalle.

-
- ¹ S.M Myers, M.J.Baskes, H. Kimbaum, J.W. Corbett, G.G. Deleo, S.K.Streicher, E.G.Haller, P.Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.Pearton, M.J.Stavola, *Rev. Mod. Phys.* **6**, 559 (1992) y referencias allí citadas.
- ² B. Clerjaud, *Physica B*, **170**, 383 (1991).
- ³ C.T. Sah, J.Y. C. Sun y J.J.T. Tzou, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 204 (1983).
- ⁴ J. L. Pankove, D.E.Carlson, J.E. Berkeyheiser y R.O.Wance, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 224 (1983), J. L. Pankove, R.O.Wance, J.E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1100 (1984).
- ⁵ Th. Wichert, H. Skudlik, M. Deicher, G. Grubel, R. Keller, E. Recknagel, L. Song *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2084 (1987).
- ⁶ M.H.Cohen y F.Reif, *Solid State Physics: Advances in Rresearch and Applications*, editado por F.Seitz, D. Turnbull y H. Hhrenreich, Vol.5 (Academis Press, New York 1957), p.321.
- ⁷ TH.Wichert, N.Achtziger, H.Metzner y R.Sieleman. *Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors*. Chapter 2, pág. 77. (G.Langouche Ed., Elsevier Science Publisher, 1992).
- ⁸ P.Herzig, *Theoret. Chim. Acta*, (Berlin)**67**, 323,(1985).
- ⁹ P. Hohemberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- ¹⁰ W.Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1331 (1965)
- ¹¹ J.Callaway and N.H.March, en *Solid State Physics*, Vol 38, Ed. By F.Seitz, (Academic, 1984), pág. 135.
- ¹² P.Blaha, K. Schwarz y P.Hertzig, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985).
- ¹³ K. Schwarz, P.Blaha, *Z. Naturforsh, A.* **47**, 197 (1992).
- ¹⁴ P. Blaha, D.J.Singh,P.J.Sorantin y K. Schwarz, *Phys. Rev.* **46**, 1321 (1992).
- ¹⁵ W.Troger T.Butz, P.Blaha y K.Schwarz, *Hiperfine Interact.* **80**, 1109 (1993).
- ¹⁶ P.Blaha, K.Schwarz y P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988).
- ¹⁷ D.L. Novikov, A.J. Freeman, N.E. Christensen, A. Svane y C.O. Rodriguez, *Phys. Rev B* **56**, 7206 (1997).
- ¹⁸ K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl y P.Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- ¹⁹ J.Yu ,A.J.Freeman, R.Pdloucky, P.Herzig y P.Wiemberger, *Phys.Rev. B* **43**,532 (1991).
- ²⁰ C.O. Rodriguez, G. Fabricius, M.G.Stachiotti y N.E.Christensen, *Physica C* **282-287** 1619 (1997)
- ²¹ M. Methffesel, *Phys. Rev. B* **38**, 1537 (1988).

-
- ²² G. Marx, R. Vianden, *Hyperfine Interaction* **97/98**, 211 (1996).
- ²³ H. Skudlik, M. Deicher et al. *Phys. Rev. B* **46**, 2172 (1992).
- ²⁴ M. Gebhard, B. Vogt y W. Withuhn, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 847 (1991).
- ²⁵ N.M. Haegel, (1985), M.S. y Ph. D. theses (University of California), Lawrence Berkeley Laboratory Reports Nos. LBL 16694 y LBL 20627 (1985).
- ²⁶ N.M. Haegel, E.E. Haller *SPIE Proc.* **659**, 188 (1986).
- ²⁷ J. Bernholc, N.O. Lipari, S.T. Pantelides y M. Sheffler, *Phys. Rev. B* **26**, 5706 (1982).

Capítulo 2

Descripción del método de cálculo de primeros principios

2.1 Teoría de la funcional de la densidad aplicada a sistemas cristalinos.

La Teoría de la Funcional Densidad (DFT) ^{1,2,3} básicamente resuelve, al menos formalmente, un problema fundamental de la materia condensada que es la correcta descripción de un sistema constituido por un gran número de electrones. El cálculo exacto de las funciones de onda para un sistema de muchos cuerpos, constituido por electrones, es una tarea imposible. Sin embargo, es posible usar métodos, como la DFT, que se sustentan en principios variacionales, para construir la energía total de un sistema de partículas interactuantes como una funcional única de la densidad de la materia.

La DFT se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn¹, que expresa lo siguiente:

1) El estado fundamental ψ de muchas partículas es una funcional $\psi[\rho(r)]$ de la densidad electrónica $\rho(r)$ correspondiente.

2) La funcional energía total $E[\rho(r)]$ del gas interactuante de electrones obedece un principio variacional en la densidad de carga $\rho(r)$, y es igual a la energía del estado fundamental para la correcta $\rho(r)$.

El método para obtener autoconsistentemente las densidades y potenciales del estado fundamental de un sistema electrónico se debe a Kohn y Sham². Las ecuaciones resultantes de una partícula son similares a las de Hartree cuando se utiliza para el cálculo de la energía de intercambio y correlación, una aproximación local de la densidad (LDA, local density approximation).

En el procedimiento de Kohn y Sham la funcional de la densidad para la energía total es expresada como la suma de las siguientes contribuciones: la energía cinética de un sistema no interactuante de electrones con densidad $\rho(r)$, la energía coulombica de $\rho(r)$ con $\rho(r')$, la energía de interacción de Coulomb de $\rho(r)$ con los núcleos más un remanente desconocido denominado funcional de energía de intercambio y correlación (exchange-correlation), *Exc*.

En unidades atómicas esto es:

$$E[\rho(r)] = \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_j | -\nabla^2 | \psi_j \rangle + \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \sum_{k=1}^N \int \frac{2Z_k \rho(r) dr}{|r-R_k|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.1.1)$$

El sistema de electrones no interactuante es usado para generar la densidad

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{\infty} |\psi_j(r)|^2 \quad (2.1.2)$$

y puede ser especificado por la ecuación de un electrón

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi_j(r) = E_j \psi_j(r) \quad (2.1.3)$$

con un potencial local $V(r)$

$$V(r) = V_c(r) + V_{xc}(r) \quad (2.1.4)$$

donde $V_c(r)$ es el potencial de Coulomb generado por los núcleos y la densidad electrónica que debe satisfacer la condición autoconsistente de ser solución de la ecuación de Poisson (2.1.5) y V_{xc} es la derivada funcional de $E_{xc}[\rho(r)]$ (2.1.6).

$$\nabla^2 V_c(r) = -8\pi \left[\rho(r) - \sum_{k=1}^N Z_k \delta(r-R_k) \right] \quad (2.1.5)$$

Para el cálculo de la energía de intercambio y correlación, se ha mencionado la aproximación local usada comúnmente y llamada LDA (local density approximation) Esta consiste en proponer

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2.1.6)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por electrón del gas homogéneo de electrones evaluado a la densidad $\rho(r)$. El potencial de intercambio y correlación es entonces una simple función de $\rho(r)$

$$V_{xc} = d[\rho \epsilon_{xc}(\rho)]/d\rho \equiv \mu_{xc}(\rho) \quad (2.1.7)$$

En el procedimiento de Kohn y Sham, la LDA representa una aproximación a la verdadera funcional, que es válida si el sistema descrito tiene una densidad que varía suavemente. La experiencia muestra que con ella las propiedades estructurales y de dinámica de red están, aun en los casos donde ello no se cumple, en buen acuerdo con los resultados experimentales. También los autovalores de Kohn - Sham ϵ_j son asociados frecuentemente con las energías de excitación aunque no hay justificación teórica para ello.

Para resolver el problema autoconsistente one-electron, ecuaciones: (2.1.2), (2.1.3), (2.1.4); los orbitales $\psi_j(r)$ son usualmente expandidos en alguna base de funciones.

La idea central de modelar el potencial autoconsistente $V(r)$ cristalino, se alcanza al dividir el volumen del sólido en esferas centradas en los átomos y en espacio intersticial remanente

Una buena aproximación a este potencial extendido puede obtenerse imponiendo que sea esférico dentro de cada esfera y suponer que en el intersticio es constante.

El potencial así supuesto es llamado Muffin tin, en semejanza a las budineras de lata (tin) usadas para cocinar los "muffin" (ver Fig 2.1.1)

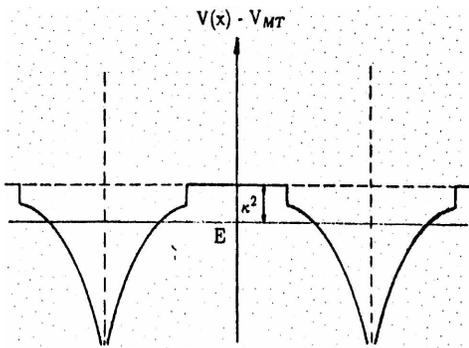


Fig. 2.1.1: Potencial modelo muffin tin.

La pregunta es: ¿Cuál puede ser la base a usar cuya forma de por sí, sea una buena aproximación de la solución $\psi_j(r)$ para el potencial descrito y para que de este modo el número necesario en la expansión sea mínimo y las matrices asociadas pequeñas?

La base MTO cuya forma se adecua al potencial descrito y tiene como solución entre esferas, ondas esféricas y dentro de ellas una solución numérica a la ecuación de Schrödinger para $V(|r|)$. Ahora bien estas soluciones tienen el inconveniente que ser dependientes de la energía E .

Se puede entonces proponer una función base que sortee el problema de la dependencia con la energía: el linear muffin tin orbital (LMTO). Esta consiste en una onda esférica "aumentada", es decir por ejemplo, una función Hankel continuada dentro de cada esfera con la solución numérica hallada en el interior y que fuera previamente tratada para hacerla independiente de la energía en cierto rango de la misma. De esta manera al aplicar el principio variacional para obtener los coeficientes de la expansión $\psi_j(r)$ se termina tratando con un problema de autovalores de gran flexibilidad computacional.

. En sistemas cristalinos los autoestados $\psi_j(r)$ deben ser además funciones Bloch asociadas con el vector de onda k que barre la Zona de Brillouin (ZB)

$$\psi^k(E, r) = \sum_L A_L^k(E, \kappa) \chi_L^k(E, \kappa, r) \tag{2.1.8}$$

donde

$$\chi_L^k(E, \kappa, r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \chi_L(E, \kappa, r - R) \tag{2.1.9}$$

Rigurosamente la suma discreta debería reemplazarse por una integral sobre la ZB combinada con sumas sobre las bandas ocupadas en cada k .

En la práctica, las integrales sobre las zonas de Brillouin son reemplazadas por una suma sobre una malla regular adecuada y usando las simetrías asociadas del problema, la suma restringida a la zona irreducible (IBZ).

La densidad es entonces:

$$\rho(r) = e n(r) = e \sum_k \sum_{n \text{ oc}} |\Psi_{nk}(r)|^2 \tag{2.1.10}$$

La estructura de bandas de energía estará dada por $E_n(k)$.

Al calcular las sumas en el espacio recíproco, debemos elegir un modo de seleccionar dichos puntos k a los efectos de obtener la superficie de energía de Fermi más realista para el sistema en estudio. La obtención de resultados precisos implica utilizar un gran número de puntos que se puedan elegir equiespaciados en la IZB. Para la selección de estos puntos k existen otras alternativas, **los puntos especiales** debidas a Baldereschi ⁴, Chadi y Cohen ⁵ y Monkhorst y Pack⁶. En materiales semiconductores y aisladores es posible restringirse al uso de puntos especiales. En metales donde no todas las bandas están totalmente llenas se debe hallar el nivel de Fermi y determinar cuantas están ocupadas para un punto k arbitrario. En el capítulo 3 se describe el esquema que se utiliza para la selección de dichos puntos en este trabajo y los tests realizados para asegurar la calidad de la selección.

En la sección siguiente reexaminaremos el concepto de aumentación para la definición de las bases en los llamados métodos lineales para luego ver en detalle cómo se construye la base de LMTO's y como el hecho de una función esférica centrada en una esfera al entrar en otra esfera deberá ser también aumentada, dando lugar a las llamadas "structure constants".

2.2 Concepto de aumentación en los métodos lineales: LMTO y LAPW

Como ya se dijo, básicamente la aumentación (augmentations) opera dividiendo el espacio en esferas muffin tin centradas sobre varios núcleos y en regiones intersticiales. Dentro de cada esfera atómica la función envolvente de Hankel analítica se reemplaza por una solución numérica de la ecuación de Schrödinger. Esta puede ser calculada relativamente fácil debido a que el potencial es muy próximo a uno esférico y permite la solución directa para las diferentes componentes de momento angular de la ecuación radial. La función envolvente se une suavemente con esta solución numérica en la superficie de la esfera.

Los diferentes métodos se distinguen por las funciones envolventes que usan, el linear augmented plane wave (LAPW) usa ondas planas mientras que el LMTO usa funciones esféricas de Hankel.

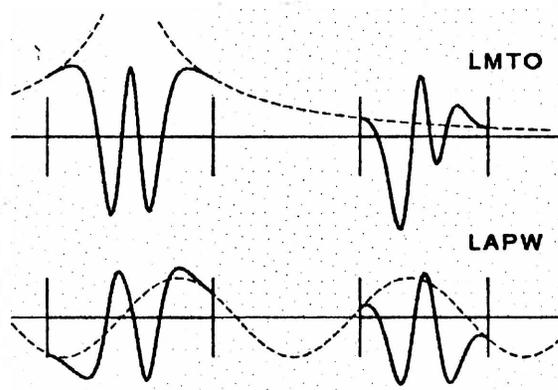


Fig.2.2.1.- Gráfico cualitativo de las funciones base LMTO y LAPW. Ambas surgen de funciones envolventes suaves. Las funciones envolventes están definidas como una función de Hankel centrada en el átomo para LMTO y una onda plana en el caso del LAPW.

Este "objeto" tiene un momento angular $L=(l, m)$ bien definido y está centrado en algún átomo específico del cristal, donde se encuentra su singularidad.

El uso de las funciones Hankel ahora denominadas envolventes, permite que muchas cantidades importantes puedan ser calculadas analíticamente con ellas. Como por ejemplo, las integrales de overlap y los valores medios de la energía cinética.

2.3 Beneficios y desventajas del LMTO

No son obvias las ventajas que se obtienen al definir las funciones bases LMTO como funciones Hankel aumentadas. No solo su definición es más compleja, sino que involucra un

nuevo formalismo y un mayor esfuerzo en la programación. Entonces cuál es el objetivo de continuar con su desarrollo y sus mejoras?

El argumento central es que las funciones LMTO fueron construidas para asimilarse a las verdaderas funciones de ondas del cristal. Si el potencial cristalino es aproximado a una forma tipo muffin tin (esféricamente simétrico entre las esferas y constante en el intersticio) las funciones de onda en el cristal resultan ser combinaciones lineales finitas de funciones LMTO. Dado que la forma muffin tin no es una mala aproximación es de esperar que para el potencial correcto las funciones de ondas puedan ser escritas como sumas de unas pocas funciones Hankel. De este modo los requerimientos de memoria y tiempo de cálculo se reducen. Esto es muy importante cuando se trata con sistemas de un gran número de constituyentes. Más precisamente los procesos dominantes (en esfuerzo computacional) en el cálculo tienen como factor de escala el cubo del tamaño de la base. Por ejemplo de no modificarse ninguna otro parámetro, reducir la base a la mitad reduce el tiempo de cálculo en $7/8$.

Los aspectos positivos compartidos con el LAPW son la estabilidad en el sentido de la resolución de la ecuación de Schrödinger.

- El LMTO se aplica bien a todos los átomos de la tabla periódica.
- Como en otros métodos *all electron*, la información de los estados de carozo es accesible y permite el cálculo de cantidades relacionadas con la densidad electrónica en el núcleo como los corrimientos químicos y los gradientes de campo eléctrico.
- También removiendo un electrón de un carozo, se puede obtener la energía de enlace del mismo directamente de la diferencia en las energías totales. Esto de gran utilidad para la espectroscopía de rayos x (XSP).

Las principales desventajas son que al aplicar un método que usa el conjunto base LMTO, debe ser elegido un gran número parámetros de gran sensibilidad en el cálculo. Esta elección empieza con la partición del espacio cuando se definen los radios de las esferas continua con la selección de los puntos k y termina con el truncado de la expansión del conjunto base: los valores de los momentos angulares de cortes.

Además si al definir los radios de las esferas, una pequeña fracción de la función de onda de los electrones de carozo queda fuera de ella puede ocurrir que aparezcan bandas fantasmas (ghost bands), la correspondiente capa deberá tratarse más como de valencia que como capa de carozo (semicore) y el cálculo es a dos ventanas o paneles, en el sentido de que calcula en forma separada cada una de estas contribuciones (la del semicore y la de valencia). Estos

Además si al definir los radios de las esferas, una pequeña fracción de la función de onda de los electrones de carozo queda fuera de ella puede ocurrir que aparezcan bandas fantasmas (ghost bands), la correspondiente capa deberá tratarse más como de valencia que como capa de carozo (semicore) y el cálculo es a dos ventanas o paneles, en el sentido de que calcula en forma separada cada una de estas contribuciones (la del semicore y la de valencia). Estos estados (semicore) no permanecerán ortogonales a los de valencia como lo eran antes al estar incluidos en la esfera, puesto que la aumentación operara sobre ellos. Esto acarrea otros efectos no deseables: soluciona el problema de las "ghost bands" pero puede afectar aquellas magnitudes que requieren de la densidad electrónica en la proximidad del núcleo (parámetros hiperfinos).

2.4 Orbitales Muffin - tin (MTO) y Linear Muffin tin (LMTO)

Para fijar ideas e introducir el concepto de linearización es conveniente resolver primero el problema del potencial muffin tin definido en la Fig. 2.1.1.

Se tendrá como solución fuera de las esferas, una combinación de funciones de Hankel y de Bessel soluciones de la ecuación de Hemholtz

$$\Delta\psi = -\kappa^2\psi \tag{2.4.1}$$

y dentro de ellas soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger multiplicadas por los correspondientes armónicos esféricos.

O sea

$$\chi_{Rlm}(E, \kappa, r - R) = Y_{lm}(r) \begin{cases} \varphi_{Rl}(E, r - R) + P_{Rl}(E, \kappa^2)j_l(\kappa^2, r - R) & \text{si } r \leq r_{MT} \\ h_{lm}(\kappa^2, r - R) & \text{si } r \geq r_{MT} \end{cases} \tag{2.4.2}$$

E será la energía del autovalor, $\kappa^2 = E - V_0$ la energía cinética fuera de la esfera de radio r_{MT} y R un índice que indica la posición de la misma. La constante de integración P_{Rl} y la normalización se obtendrán por la condición de que la función de onda sea continua y con derivada continua. Ya se ha mencionado que a este proceso de unir las soluciones dentro y

fuera de las esferas se llama *aumentación* de la función de onda. La ecuación (2.4.2) define un orbital muffin tin (MTO).

Se tendrá además que dentro de cada esfera en \vec{R} , penetraran las colas de todas las demás \vec{R}' . Estas (funciones Hankel) se pueden desarrollar como una combinación de funciones de Bessel centradas en \vec{R}'

$$h_{lm}(\kappa^2, \vec{r} - \vec{R}) = \sum_{l'm'R'} S_{R'l'm',Rlm}(\kappa^2) j_{l'm'}(\kappa^2, \vec{r} - \vec{R}') \quad (2.4.3)$$

S se llamará matriz de estructura y podrá ser calculada por métodos del tipo sumas de Ewald.

Encontrar solución a este problema lleva a pedir que la suma de todas las colas de las funciones vecinas anule el término no físico $P_{Rl}(E, \kappa^2) j_l(\kappa^2, r)$ del orbital *muffin tin* dentro de cada esfera, lo que deberá ser hecho para cada momento angular, conduciendo a una ecuación del tipo

$$\sum (P_{R'l}(E, \kappa^2) \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} - S_{R'l'm',R}(\kappa^2)) c_{Rlm} = 0 \quad (2.4.4)$$

Este sistema de ecuaciones es el que corresponde a la solución del método KKR y sus ceros serán las energías E requeridas. Este es un proceso no sencillo ya que se debe iterar de modo que el valor E buscado sea el E de la ecuación (2.4.2).

Para obtener un problema de autovalores es decir independizar a las funciones bases de la energía E buscada, se puede proponer una "linearización" de la función de onda del tipo

$$\varphi(E, r) \cong \varphi(\varepsilon_0, r) + (E - \varepsilon_0) \varphi'(\varepsilon_0, r) + O(E - \varepsilon_0)^2, \quad (2.4.5)$$

Donde φ' es la derivada respecto a la energía y el valor de ε_0 se elige en el lugar más importante de la banda, en general su centro y puede ser ajustado autoconsistentemente en el cálculo. Esta transformación propuesta por O.K. Andersen en 1975⁷, introduce un error de orden $(E - \varepsilon_0)^2$ en la función de onda, que con el principio variacional se convierte en $(E - \varepsilon_0)^4$ en las bandas de energía; pero tiene la ventaja de conducir a una base independiente de la energía y por lo tanto al problema de autovalores buscado. Este error cuando es importante es el que acarrea el problema de las bandas fantasmas que como ya se menciono se resuelve dividiendo el problema en dos cálculos separados o de "dos ventanas" en alusión a que los

orbitales de valencia se tratan separadamente con un propio valor de ϵ_0 respecto de los otros de semicore.

De esta manera y resumiendo, los nuevos orbitales muffin tin linearizados, LMTO (alrededor de ϵ_0) serán combinaciones adecuadas de φ y φ' y funciones Hankel fuera de ellas.

Las constantes que multiplican a φ y φ' serán determinadas de modo que la LMTO y su derivada sean continuas en $r=R=r_{MT}$.

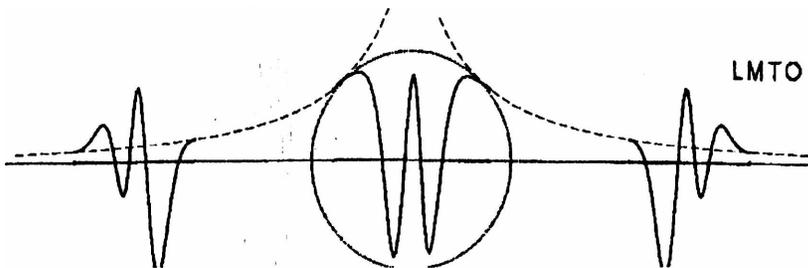


Fig.2.3.2. Aumentación en la práctica del LMTO. La sustitución en el interior de la esfera de la cabeza de la función Hankel por una solución oscilante. La unión de las mismas en la superficie de la esfera.

La cola de Hankel extendida en el interior de otra esfera se expande en multicentros (en otras funciones Hankel centradas en todos los sitios menos el de interés.) para que luego su sustracción junto con todas las otras colas recupere la solución en el interior de la esfera a la que penetran.

2.5 El problema del potencial intersticial

Del punto de vista metodológico, para un cálculo *full potential* y usando una base LMTO hay un solo problema complicado de resolver: evaluar los elementos de matriz del potencial en la región intersticial para la base dada.

$$V_{\nu L, \nu L}^{(0)} = \int_I \chi_{\nu L}^*(r) V_I(r) \chi_{\nu L}(r) \tag{2.5.1}$$

Donde I es la región intersticial, V_I el potencial intersticial y $\chi_{\nu L}$ es una LMTO (ej. función Hankel $H_{\nu L}$ en la región intersticial) situada en ν con momento angular L, K (L ó K mayúscula se usan como abreviación de (l, m_L) , (k, m_K)).

Se puede proceder expandiendo el potencial en la región intersticial en alguna base de funciones adecuada. Esto lleva a una representación muy compacta. Entonces sustituyendo

esta expansión bajo la integral se obtienen suma de integrales, donde cada uno de los términos es a su vez producto de tres funciones bases. Desafortunadamente tales integrales casi nunca pueden ser evaluadas en una forma completa .

Un problema relacionado a esta evaluación es conseguir a la salida del cálculo una forma tratable desde el punto de vista de la programación, de la densidad de carga en la región intersticial. Esta se presenta en el LMTO, como una combinación lineal de productos de dos funciones de Hankel $\chi^{*vL}(r)\chi_{v'L'}(r)$. No hay ningún teorema que resuelva la ecuación de Poisson con una densidad de carga expresable como un producto de funciones de Hankel. Este problema se resuelve ajustando la densidad de carga a una combinación lineal de funciones de Hankel de energía negativa centradas en el átomo.

$$\chi^{*vL}(r)\chi_{v'L'}(r) = \sum_{\mu,K,\alpha} A_{\mu,K,\alpha}^{v,L,v',L'} H_{\mu,K,\alpha}(r) \tag{2.5.2}$$

Los coeficientes $A_{\mu,K,\alpha}^{v,L,v',L'}$ se buscan con la propiedad de que en toda la región intersticial las funciones $H_{\mu K \alpha}$, por ejemplo, tengan la misma forma general que las funciones envolventes LMTO.

$$H_{\mu K \alpha}(r) = h_k (i\lambda_\alpha | \mathbf{x} - \mathbf{R} |) Y_K ((\mathbf{x} - \mathbf{R}_\mu) / (|\mathbf{x} - \mathbf{R}_\mu|))$$

Parece razonable que puedan representarse en forma similar las diferentes contribuciones, aunque pueden requerir un valor mas alto en momento angular del corte en la expansión debido a que ellas varían mas fuertemente.

La ecuación (2.5.2) es la relación central de la aproximación de M.Methfessel⁸. Puesto que no hay ningún teorema analítico conocido que tenga esta forma, la expansión debe ser obtenida por métodos numéricos.

Veamos que sucede al sustituir (2.5.2) en (2.5.1). Los elementos de matriz se reducen entonces a una contribución lineal de integrales de funciones $H_{\mu K \alpha}$ multiplicadas por el potencial intersticial. Lo siguiente es presuponer que el potencial intersticial en sí mismo se expande en la función tipo (2.5.3). Esto se hace normalmente en cálculos autoconsistentes de moléculas y está conectado con el hecho que la ecuación de Poisson puede resolverse analíticamente en la base de funciones Hankel.

La deseada integral intersticial está ahora expresada como una combinación lineal de integrales de productos de pares de funciones Hankel. Las integrales de tres centros se han reducido a una suma de integrales dos centros. Al usar el teorema de Gauss y por el hecho

que la $H_{\mu\kappa\alpha}(r)$ son autofunciones del operador de Laplace, las integrales de dos centros se pueden expresar como integrales de superficie sobre las esferas. Estas son fáciles de evaluar por medio de expansiones en constantes de estructura estándares.

Se concluye que una vez que se dispone de una expansión suficientemente precisa de la forma (2.5.2), los elementos de matriz del potencial intersticial pueden evaluarse de una manera directa. Como una ventaja adicional, puede (2.5.2) usarse para representar la densidad de carga de salida (en el cálculo autoconsistente) como una combinación lineal de $H_{\mu\kappa\alpha}(r)$. De este modo se resuelve el problema referido a que la densidad de carga tenga una forma tratable en el cálculo autoconsistente.

El paso crucial de este procedimiento está en determinar los coeficientes en la expansión. El método desarrollado por Methfessel es muy rápido pero requiere que la región intersticial no se extienda demasiado. En cristales, esto se logra introduciendo esferas vacías extras, como es usual⁹ en sistemas con un empaquetamiento pobre. Cualquier punto intersticial entonces, se localiza entre dos esferas muy próximas. Esto y el hecho de que los productos en las integrales son funciones suaves, sugieren que una adecuada representación puede ser obtenida, interpolando entre las superficies de las esferas. Esto se puede hacer ajustando los coeficientes en (2.5.2) hasta conseguir el mejor de ellos entre los valores y derivadas en el lado derecho de la ecuación y los valores de los productos obtenidos simultáneamente en todas las esferas. Este método de interpolación es también de suma utilidad en la evaluación de la contribución intersticial a la ϵ_{cc} . Para más detalles de cómo se ajustan los coeficientes de la expansión ver ref. 8.

2.6 Propiedades dinámicas. Frecuencias y constantes de fuerzas interatómicas.¹⁰

Dado que el método descrito anteriormente permite evaluar la energía total (energía del estado fundamental) del sistema, podemos aplicar una aproximación teórica natural para la predicción de la frecuencia de vibración de un modo local, que consiste en partir del estado fundamental como una función de la amplitud del modo. La realización de un modo impone oscilaciones sobre los iones, las cuales son seguidas adiabáticamente por los electrones de acuerdo al teorema de Born-Openheimer. Este expresa que los estados electrónicos de valencia siguen autoconsistentemente el desplazamiento de los iones sin que ocurran

transiciones electrónicas. Los estados de valencia se deforman de manera continua de acuerdo a la posición instantánea del conjunto de los iones. Este concepto lleva a la idea de evaluar en forma “directa” la frecuencia de vibración local del modo en cuestión, así como los términos no armónicos comparando la energía del cristal distorsionado con la del mismo sin distorsionar. La frecuencia de vibración del modo local puede ser calculada extrayendo la parte armónica de un polinomio (u^2) ajustado a la variación de la energía como una función de la amplitud de vibración (u). Esta aproximación constituye el método denominado del fonón congelado (“frozen phonon”, FP) aunque en nuestro caso se aplica al estudio de modos vibracionales locales.

Una correcta evaluación de la frecuencia de vibración implica necesariamente tratar con desplazamientos finitos. Existen casos, tal es el nuestro, que al ajustar la variación de energía donde es necesario incorporar en todo momento términos que dependen del cuadrado y de potencias mayores del desplazamiento. En algunos casos el signo del término u^3 puede ser negativo, indicando que para el modo en cuestión la compresión del enlace es energéticamente más costosa que el estiramiento del mismo (anarmonicidad).

La fuerza actuante sobre los Si primeros vecinos, fue calculada tomando la primer derivada de la energía electrónica como una función de la amplitud de vibración.

$$F(u) = - \frac{\partial E(u)}{\partial u} \tag{2.6.1}$$

donde $E(u) = a u^4 + b u^3 + c u^2 + d u + e$ y $F(u) = -(4 a u^3 + 3 b u^2 + 2 c u + d)$.

El coeficiente $| 2c | = k_b$ es la constante de fuerza actuando sobre los átomos de silicio primeros vecinos.

Debido a la anarmonicidad del modo, la correlación de la amplitud del modo de vibración del átomo con la temperatura es esperada.

Usando la teoría de Debye del oscilador armónico (J. A. Reissland, The Principles of Phonons)¹¹ pueden ser aplicadas correcciones a la posición de equilibrio incluyendo vibraciones del punto cero y a temperatura ambiente. El desplazamiento medio cuadrático se aproxima entonces:

$$\langle u^2 (ik) \rangle = \frac{9 \hbar^2 T}{M_k k_B \theta_D^2} \quad \text{a } T \gg 1/6 \theta_D \tag{2.6.3}$$

$$\langle u^2 (ik) \rangle = \frac{9 \hbar^2}{4 M_k k_B \theta_D} \quad \text{a } T=0, \text{ vibración del punto cero} \tag{2.6.4}$$

Donde, \hbar , M_k , k_B y θ_D son: constante de Planck, masa atómica de los átomos desplazados, constante de Boltzman y temperatura de Debye del cristal de Si (625 °K).

2.7 Técnica de superceldas

Muchos problemas de la física del sólido pueden tratarse con la técnica de “supercelda”, (cálculo de fonones, superficies, interfaces e impurezas). Mediante esta se simula una geometría básicamente no periódica usando una nueva unidad de celda mayor que la celda original del cristal perfecto. De este modo se construye un nuevo sólido que es la repetición periódica de esta nueva unidad y simula el sistema de interés. Esto permite que puedan aplicarse los esquemas tradicionales de estructura electrónica y de bandas.

Para simular una superficie, por ejemplo la celda consiste de unas pocas capas atómicas con algún espacio vacío entre ellas. Fig. 7.1.

De la misma manera una impureza puede modelarse por una supercelda donde la impureza reemplaza a algún átomo del sustrato y el tamaño se ajusta para que entre celdas contiguas, las impurezas estén lo suficientemente espaciadas, Fig. 7. 2 En general el tamaño de la celda esta limitado por la capacidad de cálculo. Entonces los cálculos sobre este nuevo sólido pueden ser críticos cuando el tamaño es pequeño. Contribuciones espurias provenientes de las interacciones entre defectos de celdas contiguas dan origen a “bandas” de energía en lugar de estados de impurezas aislados. Es por tanto necesario efectuar cálculos en superceldas de distinto tamaños a modo de prueba, para asegurar la minimización de estas interacciones. Detalles de cómo éstas se realizaron, se explican en los capítulos 3 y 4.

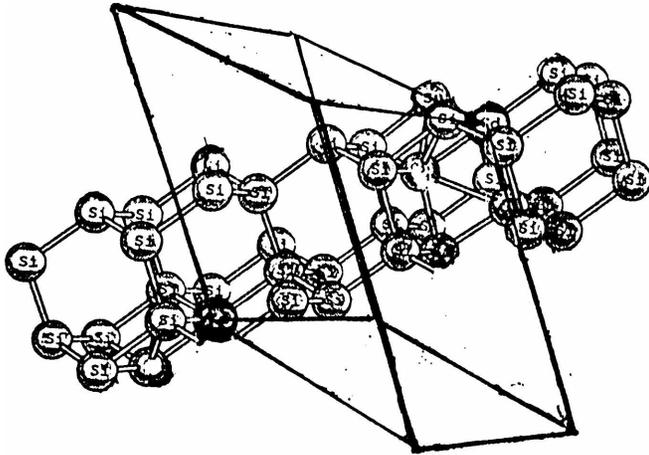


Fig. 7.1 Una superficie se simula, con una celda consistiendo de unas pocas capas atómicas con algún espacio vacío entre ellas.

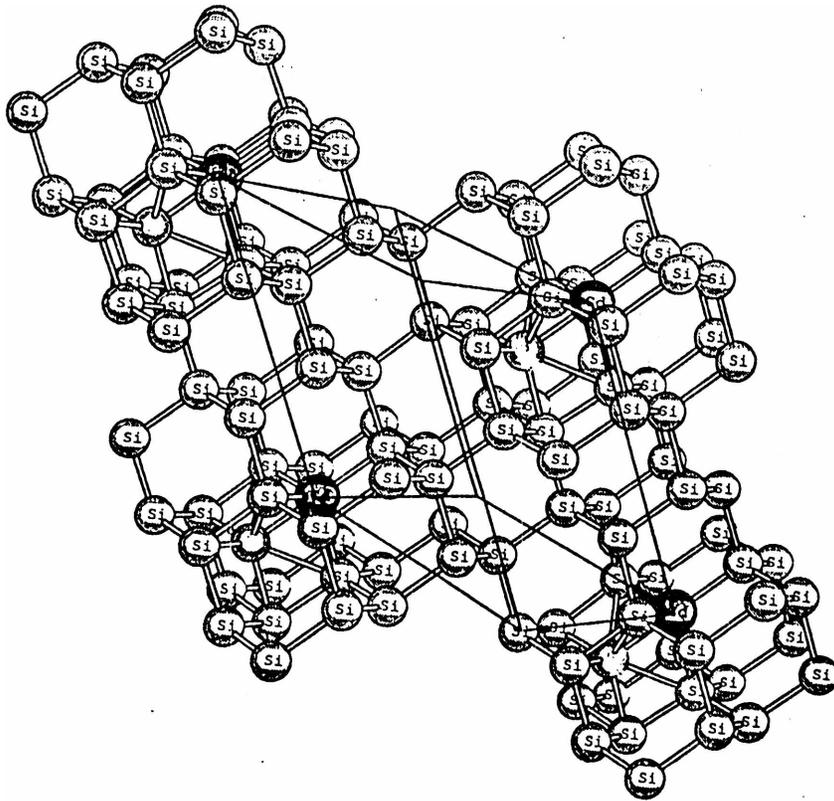


Fig. 7.2 Una impureza puntual se modela con una supercelda donde la impureza reemplaza a algún átomo del sustrato y el tamaño se ajusta para que entre celdas contiguas, las impurezas estén lo suficientemente espaciadas.

-
- ¹ P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
 - ² W.Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1331 (1965).
 - ³ J.Callaway y N.H.March, en *Solid State Physics*, Vol 38, Ed. By F.Seitz, (Academic, 1984), pág. 135.
 - ⁴ A. Baldereschi, Phys.Rev. B **7**, 5212 (1973).
 - ⁵ D.J.Chadi y M.L.Cohen, Phys.Rev.B **8**, 5747 (1973); J. Ihm, A.Zunger y M.L.Cohen, J.Phys. C **12**, 4409 (1979).
 - ⁶ H.J. Monkhorst and J.D.Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
 - ⁷ O.K.Andersen, Phys.Rev. B **12**, 3060 (1975).
 - ⁸ M. Methffesel Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988)
 - ⁹ D. Glotzel, B. Segall y O.K.Andersen, Solid State Commun. **36**, 403 (1980)
 - ¹⁰ M.T. Yin, Marvin Cohen, Phys.Rev.B **26**, 3259 (1982).
 - ¹¹ J.A.Reissland, "The principles of Phonon",J.Wiley and son, 1973.

Capítulo 3

Propiedades estructurales estáticas y dinámicas del sistema Si:Cd.

3.1 Introducción

La utilización exitosa del ^{111}Cd como sonda en experimentos de Correlaciones Angulares Perturbadas en semiconductores covalentes, esta mostrado en la literatura. En particular el sistema silicio-Cd ha provisto de resultados que son interesantes para ser estudiado por métodos de estructura electrónica.

El Cd posee buenos parámetros para la determinación de la interacción cuadrupolar eléctrica (Apendice1) dado que en su forma ^{111}Cd es un isótopo radiactivo que emite en cascada dos rayos gamma. Éstos tienen bien diferenciadas sus energías $E_{\gamma 1}$ y $E_{\gamma 2}$. El spin nuclear de su estado intermedio $I=5/2$ tiene una vida media de 84 ns. Su momento cuadrupolar nuclear Q (0.83 barns), permite determinar gradientes de campo eléctrico en el rango de 10^{17} a 10^{22} V/m² que son típicos en la mayoría de las sustancias. Tiene un valor del coeficiente de correlación $\gamma\gamma$ (A_{22}) que favorece la precisión estadística de los parámetros hiperfinos deducidos y la fracción mínima de núcleos a ser detectados. Finalmente, el estado excitado E_i de la cascada $\gamma\gamma$ se puebla en un 99% a partir del decaimiento por captura electrónica de un adecuado isótopo ^{111}In . Su vida media de 2,8 días permite el dopaje, el tratamiento térmico (annealing) de la muestra y la ejecución del experimento PAC.

Se ha dicho que el Cd actúa como doble aceptor silicio, por lo tanto caracterizar su comportamiento podría ser representativo de otros dobles aceptores del Grupo IIB. Éstos están mucho mejor estudiados en germanio que en silicio.

La información experimental disponible para este sistema surge principalmente de experimentos de Correlaciones Angulares Perturbadas^{1,2,3,4} (PAC) que dan la siguiente información para impurezas de ^{111}Cd implantadas en Si: i) la existencia de un pequeño gradiente de campo eléctrico (GCE) en el sitio del Cd a bajas temperaturas y ii) una reducción drástica de éste con el aumento de la temperatura. En la ref.4 se observa a 300 K

una distribución de la carga con simetría casi cúbica en el entorno del átomo sonda, que se modifica a bajas temperaturas (2 K-15 K) para dar un GCE bien definido. En una de las muestras cuya superficie según $\langle 100 \rangle$ fue puesta en contacto con una lámina de cobre, una dependencia más acentuada con la temperatura era observada sobre los diferentes GCE medidos. Los mecanismos propuestos para explicar la existencia de tal GCE a bajas temperaturas eran: la presencia de agujeros ligados en mayor o menor medida al ion radiactivo aceptor [ref.1]; efectos por estados cargados de superficie (desdoblamiento del estado fundamental degenerado del Cd) [ref.2]; diferentes estados de carga del Cd asociados a posibles relajaciones del tipo Jahn-Teller [ref.4] y "After Effects" (AE) proveniente del proceso de captura electrónica del núcleo sonda.

Experimentos de efecto Hall en función de la temperatura⁵, proveen información de al menos dos niveles de energías asociados al Cd en la banda prohibida de energía del Si.

La caracterización experimental y la descripción de la estructura electrónica de esta impureza en Si es insuficiente para interpretar los comportamientos observados. Se puede citar trabajos previos realizados por medio de técnicas de cluster sin orbitales colgantes⁶ mediante la Teoría de Huckel Extendido (EHT)⁷ y un estudio de propiedades estáticas y dinámicas mediante la teoría de pseudopotenciales ab-initio (PP-PW) para superceldas pequeñas⁸.

Medidas de PAC efectuadas recientemente en monocristales de Si implantado con ^{111}Cd , actualizaron el tema y han provisto de nuevos resultados⁹.

En estos estudios las muestras son sometidas a distintas tensiones uniaxiales. Aparecen así diferentes GCE de magnitud suficiente para ser detectados por PAC. Estos se incrementan linealmente con la tensión aplicada y se suponen son causados por la deformación elástica de la red del cristal de silicio alrededor del átomo sonda. Esta correlación lineal entre la tensión uniaxial y la constante de acoplamiento cuadrupolar muestra un valor diferente de cero "offset" a tensión nula (en particular en muestras donde la implantación se hizo en la orientación [100] del cristal [ref.9]). Este efecto que varía un poco en las diferentes muestras, podría indicar la presencia de una deformación sin la aplicación de una tensión externa. La causa de ésta podría estar en un daño residual en la red o en la influencia de las sondas ^{111}In (^{111}Cd) entre sí. Sin embargo los autores descartan tales hipótesis y lo atribuyen a una posible tensión causada por la diferencia de constante de red de la zona implantada con Cd, mayor que la del silicio puro (desacuerdo de mallas). Por tanto siempre la pequeña región de la muestra, donde están los átomos sonda, está sujeta a cierta

compresión. De los mismos autores y relativo al Si:Cd-H¹⁰ estudiado en forma similar aplicando tensión, se deduce que esta tensión residual se incrementa en un factor 5 cuando la temperatura se disminuye a 30 K (un efecto que no logran explicar). La caracterización teórica del Cd como impureza en Si resulta así de un interés renovado.

En este capítulo se describen las propiedades del estado fundamental del sistema Si:Cd obtenidas mediante el método FP-LMTO.

En este estudio se simuló al defecto colocándolo en reemplazo de un átomo de Si del host, en superceldas de 8, 16 y 32 átomos que de ahora en adelante se denominarán: Si₇Cd, Si₁₅Cd y Si₃₁Cd. Éstas representan a las impurezas entre celdas contiguas separadas en: a , $\sqrt{2}a$ y $\sqrt{3}a$ respectivamente, siendo a la constante de red. La estructura electrónica, propiedades de enlaces, relajaciones, frecuencias de vibración locales y el GCE en el sitio de Cd se estudiaron considerando que, al introducir el defecto en la red, los átomos del entorno sufren relajaciones y vibraciones del tipo cuasi moleculares. La incorporación del defecto rompe la simetría traslacional del sólido y da origen, en el entorno del mismo, a distintos modos locales. Trabajos de Watkins¹¹ para el caso de la vacancia en silicio sugirieron las relajaciones a estudiar inicialmente. Se siguió ese estudio porque de cálculos previos hechos sobre Si:Cd (mediante EHT y PP-PW), un comportamiento tipo “vacancia” se insinuaba de distintas maneras. En el caso del EHT [ref. 7] el estado molecular tipo T₂ que aparecía con la introducción del átomo de Cd, dentro de un esquema LCAO presentaba la principal contribución proveniente de los orbitales de los silicios (primeros vecinos) dirigidos hacia el Cd. En la ref. 8 se halló que la localización de la densidad de carga era muy parecida a la vacancia y que las densidades de estados (DOS) relativas al silicio puro (Si:Cd/Si y Si:V/Si) presentaban similitudes notables.

Se estudiaron en particular los modos de alta simetría T_d , D_{2d} y C_{2v} , todos ellos corresponden a desplazamientos de los cuatro vecinos de silicio más próximos al defecto. A éstos se agregó el modo deslizamiento del Cd a lo largo de algunas de las direcciones equivalentes [100], denominado $Cd-C_{2v}$. Debido a la relación ya mencionada del sistema Si:Cd con el problema de la vacancia, como paso previo se estudió con el FP-LMTO, el sistema Si₇V^o y Si₁₅V^o donde V^o es la vacancia en estado neutro.

Lo ideal sería poder llegar a las configuraciones de equilibrio del sistema permitiendo que todos los átomos (dentro de la supercelda elegida) relajen sin asumir ningún tipo de simetría. Esto es posible si se dispone de un buen cálculo de las fuerzas sobre los átomos.

Lamentablemente, no existe un método de cálculo exacto de fuerzas en la versión del código FPLMTO utilizado (sólo es perturbativo).

3.2 Detalles del cálculo.

Los cálculos fueron llevados a cabo, en su mayoría, en celdas de 16 átomos (Si_{15}Cd). Pruebas de convergencias en energías fueron realizadas en el modo $\text{Cd } C_{2v}$ con superceldas de 32 átomos, Si_{31}Cd , con el fin de conocer el efecto de la interacción Cd-Cd introducida artificialmente por el método de superceldas sobre las configuraciones de equilibrio y sobre el valor del gradiente de campo eléctrico. En el caso de Si_{15}Cd la celda primitiva corresponde a una red fcc con constante de red $a = 10.86$ a.u. mientras que en Si_{31}Cd la celda es una bcc con una idéntica constante de red.

Diferentes pruebas fueron realizadas en el Cd como metal y como defecto en Si, con el fin de estudiar la posible necesidad de incorporar estados de *semicore*, electrones 4p, con el uso de un “segundo panel”. Dado que los resultados de éstas mostraron que las variaciones del GCE y estructura de bandas era despreciable, se procedió a realizar todos los cálculos en un solo panel. Los siguientes orbitales fueron tomados como orbitales de valencia: 3s y 3 p para el Si; 5s y 4d para el Cd. Se incluyeron 208 y 416 orbitales muffin tin en el conjunto base para las celdas de 16 y 32 átomos respectivamente. Las funciones envolventes, que decaen como e^{-kr} , fueron tomadas con k^2 igual a -0.01, -1.0 y -2.3. El valor de k^2 representan la energía cinética de las funciones Hankel envolventes. Los radios muffin tin (MT) usados fueron 2.52, 1.92, 2.13 a.u. para el Cd, Si(NN) y Si(NNN) respectivamente, donde NN significa vecinos más próximos y NNN vecinos siguientes a los más próximos. Para mejorar el llenado de espacio vacío fueron incorporadas igual número de esferas vacías que los átomos constituyentes de las celdas. La relación de empaquetamiento resultante medida como $V_{\text{MT}}/V_{\text{tot}}$ fue aproximadamente del 55%. En los cálculos donde se varía el volumen y a fin de mantener constante la relación de empaquetamiento, los radios MT son variados en forma proporcional a los cambios en el volumen.

En la Fig. 1 se muestra en una celda de 8 átomos, los desplazamientos correspondientes a los distintos modos estudiados. Como se mencionó antes, estos modos fueron tomados de aquellos propuestos por Watkins¹¹ en la década del 70 para la interpretación de los espectros EPR de la vacancia en Si, en sus diferentes estados de carga.

Es posible usar la teoría de Debye de los osciladores armónicos¹² para la dinámica de red y estimar desplazamiento cuadráticos medios atómicos $\langle u_{ab}^2 \rangle$. Estos sirven de guía para conocer el rango razonable de desplazamientos a ser aplicado en el estudio de cada modo local. Para el silicio se hallaron valores de $[\langle u_{Si}^2 \rangle]^{1/2} = 0.04$ y 0.07 Å a $T=0$ y 293 K respectivamente. Debido a la anarmonicidad presente en el modo $Cd-C_{2v}$ se tomaron desplazamientos del orden de 0.15 Å.

Al aplicar los distintos modos, los radios MT fueron elegidos a fin de evitar cualquier tipo de superposición entre esferas atómicas y vacías. Las relajaciones de equilibrio, constantes elásticas, frecuencias de vibración y anarmonicidades asociadas a cada modo fueron estimadas del cálculo de energías totales para un número suficiente de desplazamientos, en cada una de las configuraciones. Estos datos fueron ajustados a polinomios de grado tres para todos los modos excepto en el caso del modo anarmónico $Cd-C_{2v}$ donde se usó un polinomio de grado ocho.

Dado que la simetría mas baja del sistema es la C_{2v} , y con el fin de mantener constante la precisión en el muestreo de los puntos especiales de la zona irreducible de Brillouin, los empleados a lo largo de todos los cálculos fueron determinados con dicha simetría. Después de hacer un riguroso estudio de convergencia de energías totales en el modo más sensible ($Cd-C_{2v}$) fueron seleccionados para la celda de 16 átomos veinte puntos especiales. Existe una dispersión de los estados electrónicos asociados al defecto, introducidos en la estructura de bandas por el tamaño finito de la supercelda. Como estos estados están parcialmente ocupados, el sistema fue tratado como metálico.

El gradiente de campo eléctrico en el sitio del Cd es la derivada segunda del potencial de Hartree autoconsistente y es una buena propiedad del estado fundamental puesto que depende de la densidad. Como se calcula dentro de la implementación FPLMTO y como se obtiene a partir del él la energía de transición entre estados nucleares desdoblados por la interacción cuadrupolar, (corrimiento hiperfino), se encuentra en el Apéndice 1.

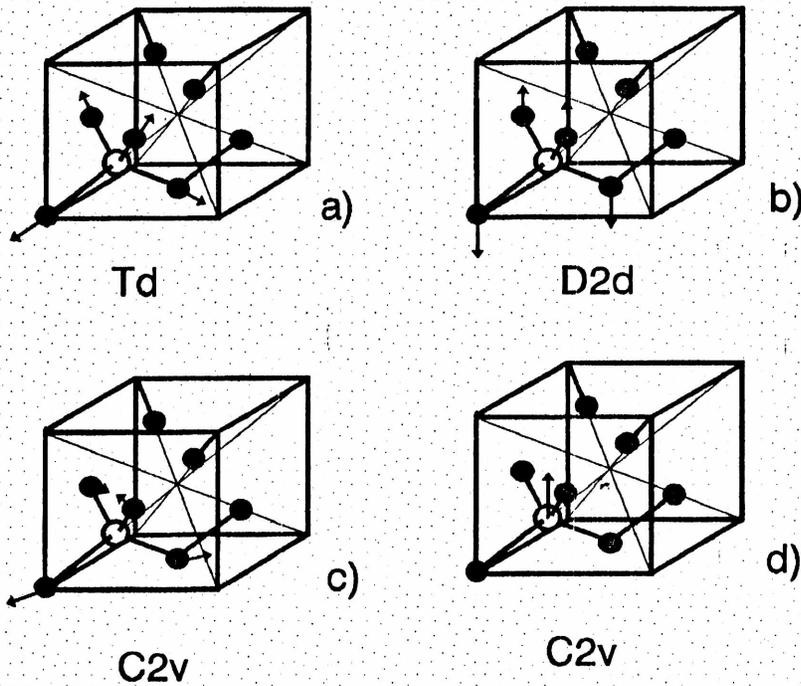


Fig.1. Distintos modos de vibración propuestos para el estudio de relajaciones locales.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1 Estructura electrónica y propiedades enlazantes de la impureza Cd sustitucional en Si (Si:Cd) sin relajar.

En esta sección se analiza la estructura electrónica obtenida para el sistema Si:Cd no relajado (la impureza Cd se introduce en un sitio sustitucional del Si). La supercelda utilizada es $Si_{15}Cd$. La Fig. 2 muestra la estructura de bandas a lo largo de puntos de alta simetría de la zona irreducible de Brillouin. Por convención se muestra E_f , la energía de Fermi de la supercelda.

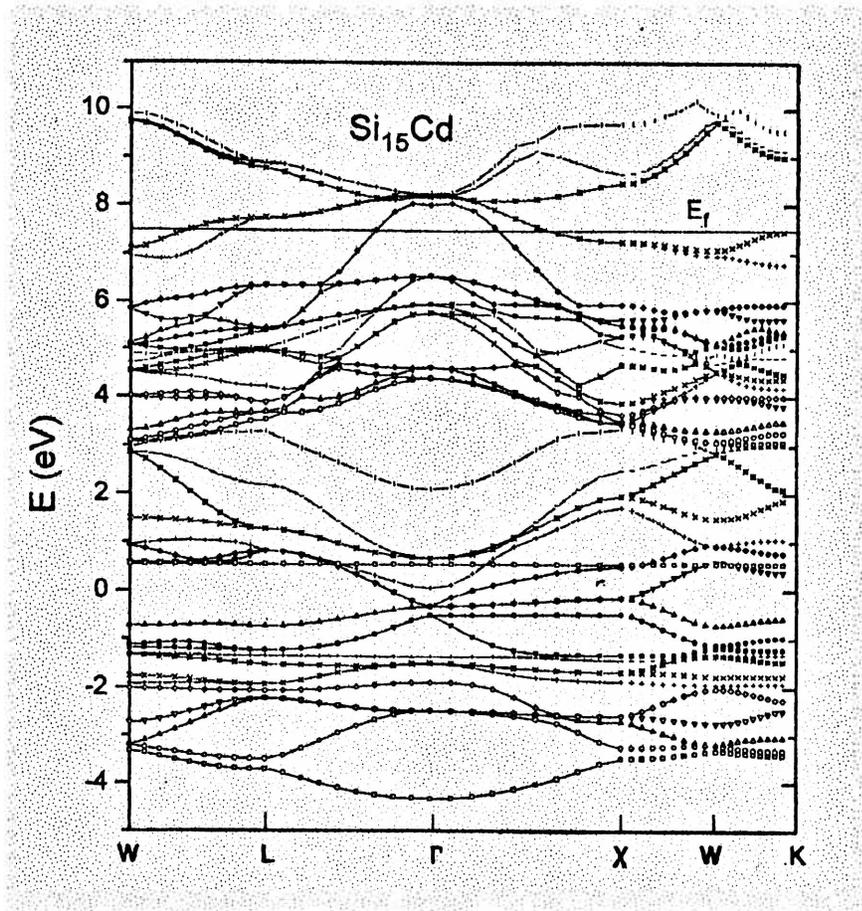


Fig. 2. Estructura de bandas a lo largo de puntos de alta simetría de la zona irreducible de Brillouin.

Esta estructura de bandas corresponde a una apenas distorsionada del Si, replegada y con la introducción de estados de defecto en la banda prohibida. Se puede observar que estos estados de defecto cruzan la E_f con una dispersión máxima del orden de 1.5 eV (Si_{15}Cd). Esta dispersión es debida al tamaño limitado de la supercelda y a pesar que se reduce a 0.9 eV en el caso de Si_{32}Cd , muestra que la celda debe ser tratada como metálica.

La Fig. 3(a) y 3(b) muestran tomando como referencia de energía a E_f las curvas de densidad total (DOS) y parcial de estados (PDOS) para Si_{15}Cd . Como comparación se incluye las densidades totales y parciales del sistema Si_{15}V^0 . (Fig. 3(c)).

Inserta en la Fig. 3(a) se muestra la DOS del silicio cristalino. Al comparar ésta con la correspondiente DOS del Si_{15}Cd se pueden distinguir dos picos extras no presentes en la curva del Si cristalino. El primero de estos picos estrecho, alto y localizado a -8.8eV de la E_f , corresponde a los orbitales 4d del Cd. Se interpreta la relativamente pequeña dispersión como una débil hibridización de estos orbitales con los estados electrónicos de los átomos que

rodean al Cd. Es decir, los electrones 4d no tendrían participación directa en la formación de enlaces fuertes con los primeros vecinos.

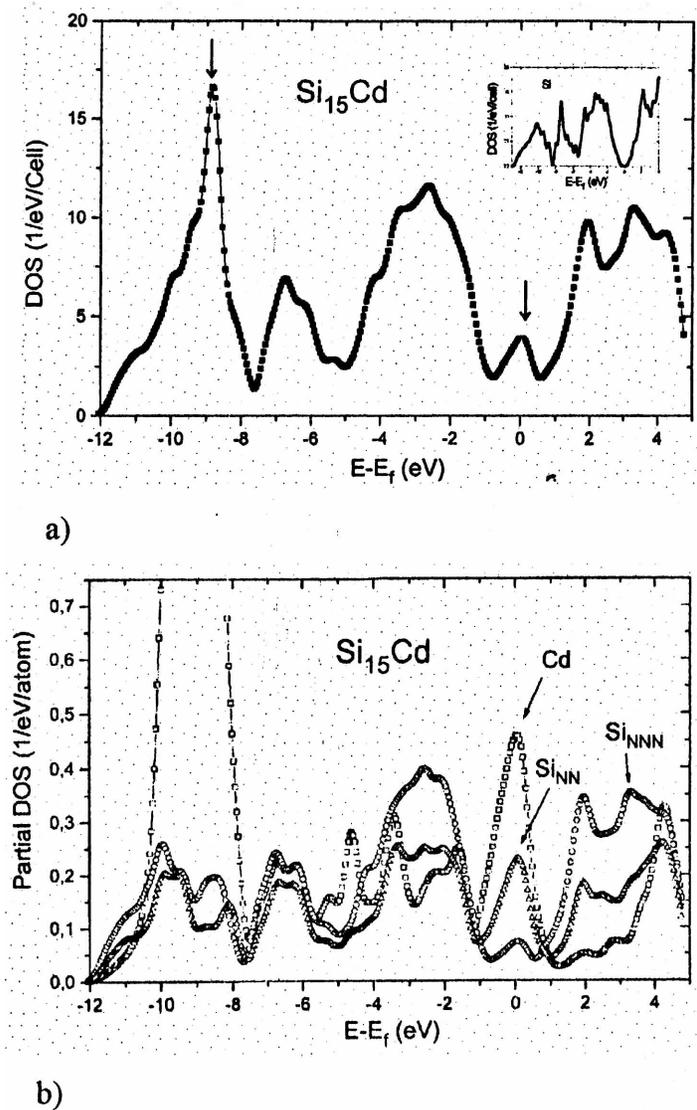


Fig. 3:a) Curva de densidad total de estados (DOS) para el Si₁₅Cd, b) Curva de densidad parcial de estados (PDOS) para el Si₁₅Cd.

El segundo pico localizado en el banda prohibida de energía del Si, es un estado de defecto. Como se observa en la Fig. 3(b) las contribuciones al mismo provienen del átomo de Cd y en menor grado de los cuatro Si (NN) al mismo. La contribución de los Si(NNN) es despreciable. Esto muestra el grado de localización de los estados asociados al defecto y es un argumento a favor de la aproximación de superceldas para el estudio de defectos. En la Fig. 3(c) se muestra la PDOS para Si.V^o que al comparar con Si₁₅Cd exhibe también una importante contribución al estado de defecto proveniente de los Si NN que rodean a la vacancia.

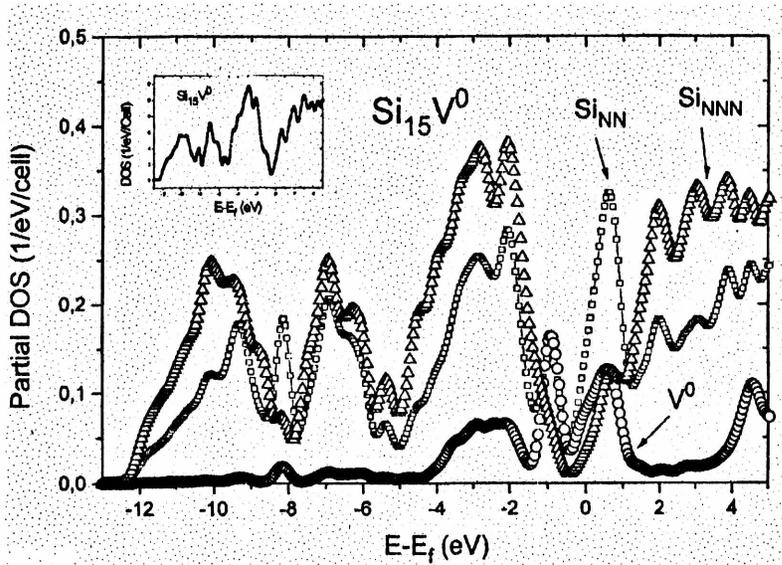


Fig 3 c: Curva de densidad parcial de estados para $Si_{15}V^0$

3.3.2 Relaciones, distorsiones locales de átomos del host y modo deslizamiento C_{2v} del Cd en Si:Cd.

Como es sabido de la teoría de defectos en sólidos¹³, las impurezas introducidas en la red inducen un campo de tensiones que se propagan a través del cristal. Los átomos más cercanos al defecto “respiran” y se “reestructuran”, de manera de minimizar la energía de la red. Por otra parte las propiedades vibracionales del sólido dopado se modifican al aparecer modos de vibración “cuasimoleculares” de baja simetría, que involucran al defecto y átomos vecinos.

Podemos diferenciar dos tipos de distorsiones *respiración o relajación*, conservadoras de la simetría tetraédrica y que sufren los átomos del host que rodean al Cd. La primera, se simula mediante una variación de volumen de la celda de 16 átomos e involucra a Si(NN) y Si(NNN). Se halló para $E = E_{tot}(V_{sc})|_{min}$, donde V_{sc} es el volumen de la supercelda $Si_{15}Cd$, que la incorporación del Cd incrementa el volumen un 4% respecto al volumen de la red de silicio. Esto significa una relajación de los Si(NNN) de 0.05Å alejándose del Cd. A modo de comparación se aplicó la regla de relajaciones que fuera propuesta por Scheffler y Dabrowski¹⁴, usando la aproximación de Keating para la impureza de As en Si y con la cual se obtuvo una relajación radial del orden de 0.035Å . La segunda, que involucra solo a los SiNN, se estudió por separado siguiendo el modo respiración T_d , según el diagrama de desplazamientos mostrado en la Fig. 1(a).

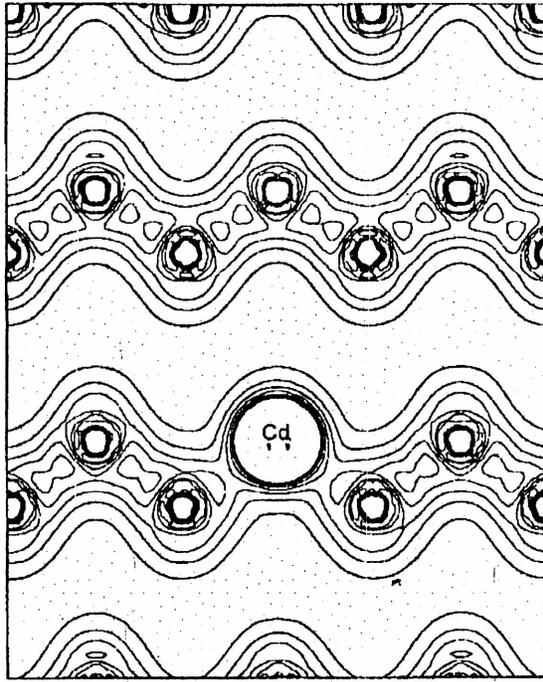


Fig. 4. Curvas de nivel de densidad de carga del sistema Si:Cd con el Cd sustitucional después de la relajación T_d

Una vez ubicados los Si NN en el mínimo de energía $E_{tot}(u=u_{Td})$ correspondiente a esta última distorsión, se aplicaron a los Si NN otros modos de relajación según las simetrías $(u=u_{Td}+u_i)$ donde $i=D_{2d}$ y C_{2v} , tal como se muestra en la Fig. 1(b) y 2.(c).

Del ajuste de la curva E_{tot} a un polinomio en u (desplazamiento), las constantes de fuerza, distancias de equilibrio y frecuencias de vibración fueron calculadas para cada uno de los modos estudiados.

En la Fig. 4 se muestran las curvas de nivel de las densidades de carga del sistema Si:Cd con el Cd sustitucional después de la relajación T_d . Se puede observar en las cercanías del defecto, que la carga se redistribuye en los enlaces entre las capas de NN y NNN del host (línea zig-zag que contiene al Cd)

Se predice una relajación T_d hacia afuera de 0.12 Å. (5% de la distancia de los NN). Esta relajación no depende del tamaño de la celda. Esto coincide con el comportamiento observado mediante EXAFS (extended x-ray-absorption fine-structure measurements) para As implantado en Si¹⁵ con tres concentraciones muy diferentes (0,1%, 0,7%, 7%). En particular, la última concentración de la impureza es equivalente a la que se tiene en la supercelda de 16 átomos. Las relajaciones radiales de los NNN medidas en Si:As están en el rango de 0,005-0,01 Å (un orden de magnitud menor que la predicción que aquí se hace para

el Cd). Por otro lado cálculos autoconsistentes libre de parámetros usando funciones de Green por M. Scheffler¹⁶ predicen en el sistema Si:As una expansión de $(0,03 \pm 0,01)$ Å.

La Tabla 1 resume los resultados aquí obtenidos para las relajaciones consideradas. Similares relajaciones hacia afuera fueron halladas¹⁷ en los sistemas dopados Si:S⁰ (1,2%) y Si:As⁺ (1,7%).

El modo D_{2d} es ligeramente anarmónico y muestra una pequeña relajación $u_0 = -0,003$ Å. El modo C_{2v} del host, Fig. 1(c), es simétrico y armónico. Esta es una consecuencia natural de la forma en que los enlaces Si NN y NNN son distorsionados. Este modo es el más dependiente del tamaño de la celda.

La reconstrucción estructural más interesante es encontrada cuando el átomo de Cd es desplazado en las direcciones equivalentes $\langle 100 \rangle$. En este estudio se presenta una fuerte anarmonicidad en la curva de energías totales. Incipientes dobles pozos simétricos, Fig. 5, son predichos para (100), (010) y (001) que dan por simetría seis mínimos. El sistema se vuelve inestable para el Cd en posición sustitucional. Estos pozos tienen una barrera de energía extremadamente pequeña, de aproximada 1 meV y es posible el salto del Cd entre mínimos. Los mínimos de energía están en $u = +0.017$ y -0.017 Å. La altura de esta barrera si bien pequeña incidiría en la dinámica y en la reestructuración Jahn Teller del átomo de Cd.

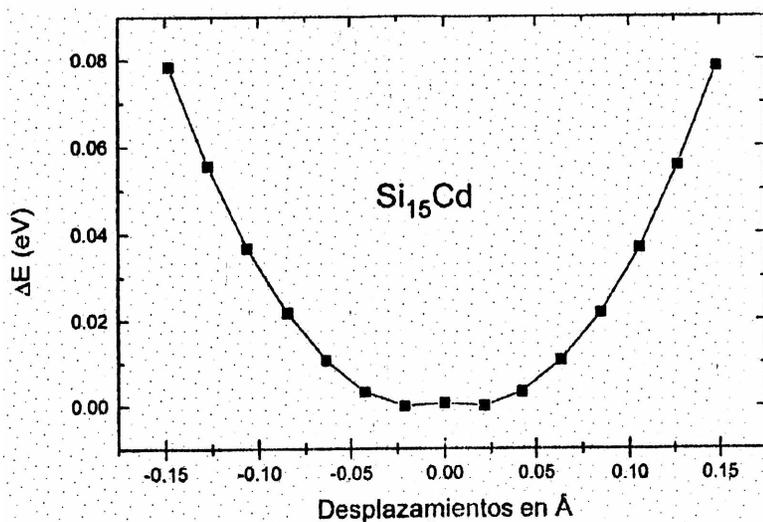


Fig. 5. Doble pozo de potencial sentido por el átomo sonda Cd cuando se desplaza a lo largo de cada una de las direcciones equivalentes (100).

Debido a su masa, de 111 uma, el átomo de Cd posee una baja energía cinética. Es entonces posible que el átomo de Cd tienda a estar localizado en uno de estos seis mínimos

locales. Este proceso se acentuaría con la existencia de fuerzas eléctricas sobre el átomo sonda debida a la presencia de otros defectos cercanos. Por otra parte no se descarta que la tensión causada por la diferencia de constante de red de la zona implantada con Cd, dé origen a cierta deformación local (por ej. el modo D_{2d}) que facilita el apartamiento del Cd de su posición sustitucional perfecta. Este mecanismo explicaría el GCE observado a bajas temperaturas en muestras de silicio intrínseco¹.

Aún sabiendo que las anarmonicidades del modo D_{2d} pueden dejar sin efecto esta estructura de doble pozo incipiente, se ha calculado la dependencia del GCE con la posición del Cd en el modo de distorsión $Cd-C_{2v}$. Lo importante es la gran anarmonicidad que presenta la curva energía-desplazamiento.

Después de relajar T_d y reestructurar el modo deslizamiento con el desplazamiento $u(Cd-C_{2v})=0.017 \text{ \AA}$, se obtuvo $\nu_Q = 21 \text{ MHz}$, valor que es extremadamente sensible a la amplitud del desplazamiento. Para el cálculo de la constante de acoplamiento cuadrupolar ν_Q resultante, se usó el momento cuadrupolar nuclear $Q=0.83 \text{ b}^{18}$.

Esta misma distorsión ha sido estudiada, utilizando el método alternativo FP LAPW¹⁹. En ese trabajo se encuentra también que el modo C_{2v} es muy anarmónico con un potencial "cero" (despreciable) muy extendido. El valor y dependencia del GCE con los desplazamientos del Cd es en ese caso análogo a los aquí obtenidos con el FPLMTO.

3.3.3 Frecuencias y Fuerzas Interatómicas.

Los cambios de energía totales para las relajaciones alrededor del defecto que ya se ha descrito determinan la magnitud de las constantes de fuerza y consecuentemente las frecuencias de vibración y permiten hallar los valores que se muestran en la Tabla I.

Se estudió para el modo T_d , la dependencia de la constante de fuerza k_{Td} con el tamaño de la supercelda. En el caso Si_7Cd , (la impureza diluida el 12.5%) es $k_{Td} = 50.6 \text{ eV/\AA}^2$, y la frecuencia de vibración del modo local $\nu[Td]=10.49 \text{ THz}$. Tomando la celda $Si_{15}Cd$ se reduce a 6.25% el porcentaje de Cd y se obtiene $k_{Td}= 48 \text{ eV/\AA}^2$, y $\nu[Td]=10.2 \text{ THz}$. Estos valores son cercanos a los hallados en la ref.7, $k_{Td}= 47 \text{ eV/\AA}^2$ para el $Si:As^+$ y $k_{Td} = 53 \text{ eV/\AA}^2$ para $Si:P^+$. Se debe notar que el silicio puro tiene un valor $k_{Td}= 63.4 \text{ eV/\AA}^2$.

Tabla 1 Las relajaciones, constantes de fuerza y las frecuencias de vibración calculadas para cada uno de los denominados modos host, las correspondientes relajaciones y constante de acoplamiento cuadrupolar en el sitio del Cd debidas al defecto después de una distorsión Jahn Teller. La unidad de desplazamiento u está en Å, la constante de fuerzas k_b en eV/Å², la frecuencia de vibración de los modos del Si en THz y la constante de acoplamiento cuadrupolar v_Q en MHz.

	T_d			D_{2d}			C_{2v}			C_d-C_{2v}	
	u	k_b	ν	u	k_b	ν	u	k_b	ν	u	v_Q
Si ₁₅ Cd	0.12	48	10.2	-0.003	44	9.8	0.0	42	9.6	0.017	21
Si ₁₅ V ⁰	-0.005	23	7.1	-0.004	41	9.4	0.0	33	8.5		

Para la distorsión D_{2d} las constantes de fuerzas calculadas son $k_{Td}=41$ eV/Å² para Si₇Cd, que se incrementa a 44 eV/Å² para Si₁₅Cd. Estos valores son menores que los correspondientes al modo respiración. El $k_{C_{2v}}$ para la distorsión C_{2v} de los Si NN es el más sensible al tamaño de la supercelda y cambia su valor de 36 eV/Å² (Si₇Cd) a 44 eV/Å² (Si₁₅Cd). Para la el sistema Si:V⁰ se obtuvo un $k_{Td}=22.4$ eV/Å² mientras que las estimaciones experimentales dan valores comprendidos entre 20.4 y 27.4 eV/Å² ²⁰. Este valor representa la mitad del que corresponde para Si:Cd en el modo T_d . Es de destacar que los valores de las constantes de fuerza para los modos C_{2v} y D_{2d} tanto en Si:Cd como en Si:V⁰ son muy próximos. Esto indica que las propiedades de enlace entre capas de átomos Si(NN)-Si(NNN) son notablemente similares para el defecto vacancia neutra como para el cadmio en silicio cristalino.

-
- ¹A. Pasquevich y R. Vianden, Phys. Rev. B **35**, 1560 (1987).
- ²D. Forkel, F.Mayer, W. Witthuhn, H.Wolf, M.D.Eicher y M.Uhrmacher, Hyperfine Interact. **35**, 715 (1987).
- ³G.J.Kemerink, F.Pleiter and M.Mohsen, Hyperfine Interact., **35**, 707 (1987).
- ⁴H.Wolf, S.Deubler, D.Forkel, F.Mayer, M.Uhrmacher and W.Witthuhn, Mater. Sci. Forum, **38-41**, 463 (1989).
- ⁵S.S.Dunaidov, N.A.Urmanov and M.V.Gafurova, Phys. Status Solidi, A **66**, k79, (1981) y referencias allí citadas.
- ⁶S. J.Sferco y M.C.G. Passeggi, J.Phys.C: Solid State Phys, **18**, 3717 (1985); S. J..Sferco y M.C.G. Passeggi, Solid State Commun., **62**. 517 (1987).
- ⁷M.C.G. Passeggi, J.S.Sferco y M.A.Caravaca, *Proceeding of 5th Brazilian School on Semiconductor Physics*, San Pablo, Brazil, 1991, editado po J.R.Leite, A. Fazzio y A.S.Chaves (World Scientific, Singapore, 1991), pp 530-534.
- ⁸R.A.Casali y M.A.Caravaca . ANALES de la AFA Volumen 5, 1993.
- ⁹G. Marx y R.Vianden , Phys Lett. A, **210**, 364 (1996).
- ¹⁰G. Marx, y R.Vianden , Hyperfine Interaction **97/98**, 211 (1996).
- ¹¹G.D.Watkins, *Lattice Defects in Semiconductors 1974*, IOP Conf. Proc. No. 23 (Institute of Physics, London, 1975), pág. 1 y referencias allí indicadas.
- ¹²K.Kunc and R.Martin, in *Ab Initio Calculation of Phonon Spectra*, editores J.T.Devreese, V.E.Vand Doren y P.E.Van Camp (Plenum Press, New York, 1983), pp 65-99.; J.A.Reissland, *The Physics of Phonons*, (John Wiley and Sons Ltd, London, 1973).
- ¹³A.M. Stoneham, *Theory of Defects in Solid*. (Oxford University Press, 1975).
- ¹⁴M.Scheffler and J.Dabrowski, Phylos. Magazine A **58**, 107 (1988).
- ¹⁵A.Erbil, W.Weber, G.S.Cargil III y R.F.Boehme, Phys.Rev B **34**, 1392 (1987).
- ¹⁶M.Scheffler y J.Dabrowski, Phylos. Magazine A **58**, 107(1988).
- ¹⁷M.Scheffler, Physica B **146**, 176 (1987).
- ¹⁸P.Herzog et al., Z.Phys. A **294**, 13 (1980)..
- ¹⁹P.Blahá, comunicación privada.
- ²⁰G.G.de Leo, W.B.Fowler and G.D.Watkins, Phys. Rev. B **29**, 3193 (1984); M.Scheffler, J.P.Vignerón and G.B.Bachelet, Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985).

Capítulo 4

Complejos neutros de Cd-H en silicio

4.1 Introducción

El hidrógeno es uno de los elementos más reactivo en los sólidos como resultado de su fuerte actividad química y su alta movilidad en la red. Por otra parte, la disponibilidad de H₂O en fase vapor o líquida hace casi inevitable su presencia.

Para materiales usados en ciencia y tecnología las consecuencias de su presencia son variadas. En los materiales electrónicos el hidrógeno juega muchos roles, tanto beneficiosos como perjudiciales. Si es incorporado a silicio amorfo en elevadas concentraciones, pasiva los orbitales no saturados. También reacciona fuertemente con imperfecciones en monocristales de silicio. Se utiliza para pasivar la carga atrapada en la interface SiO₂ sobre silicio y se reconoce que el hidrógeno adsorbido en las superficies de silicio aumenta su resistencia a la oxidación.

Las interacciones de hidrógeno-defecto son de tal variedad y complejidad, como se refleja en el gran número de investigaciones tanto teóricas como experimentales [ref.1-14,18] y son importantes ya que en muchos casos dominan las propiedades electrónicas del sólido. Su inevitable presencia en los materiales electrónicos, proviene de los procesos de limpieza con H₂O y ataques con mezcla de ácidos (HF entre ellos) usados en microelectrónica.

Los estudios experimentales realizados por C.Sah¹ en los que se observó que el hidrógeno pasivaba eléctricamente muestras semiconductoras dopadas con boro formando complejos estables estimularon numerosas investigaciones^{2,3,4,5,6}. Esta pasivación eléctrica al reducir la concentración de portadores libres, puede utilizarse para producir dentro de distintos sustratos semiconductores regiones o capas, cuyas resistividades ajusten a los valores deseados. En procesos tecnológicos para producir dispositivos láseres o transistores de efecto de campo (FET)⁷, la hidrogenación localizada es una etapa en la fabricación de los mismos.

Además de los aceptores típicos que se utilizan en electrónica también fueron realizados estudios sobre otros aceptores, como por ejemplo el Cd^{6,8,9}. Se ha mencionado que es un átomo sonda que puede suministrar información experimental microscópica de su entorno cristalino por medio de experimentos PAC, por lo tanto se convierte en un dopante muy útil para esclarecer los efectos del H sobre aceptores.

Los primeros experimentos que revelaron que la contaminación por hidrógeno puede ser detectada a través de PAC, fueron llevados a cabo en muestras de Si tipo *p* [ref. 2,4] y mostraron que el complejo ¹¹¹In (¹¹¹Cd-H) que se forma en silicio es una fuente rica y abundante por las diferentes contribuciones al GCE que presenta. En estos trabajos se demuestra que la formación de pares ¹¹¹Cd-H y el GCE asociado al sitio del Cd están gobernados por la temperatura y la concentración de los dopantes eléctricamente activos (ej. Boro, c_B).

La información proveniente de experimentos PAC (incluyendo variación con la temperatura) en muestras de Si tipo *p*, con bajas concentraciones de boro, c_B (menores a 10^{15} cm⁻³), donde se ha implantado ¹¹¹In(¹¹¹Cd) y difundido H mediante técnicas de descarga gaseosa, se puede resumir en lo siguiente: a T=295 K se identifica dos complejos caracterizados por sus dos constantes ν_{Q1} y ν_{Q2} . El complejo de concentración más abundante (36%) tiene el menor valor de la constante de acoplamiento cuadrupolar, $\nu_{Q1} = 349$ MHz mientras que el menos abundante (25%) posee la de mayor, $\nu_{Q2} = 463$ MHz. Para altas concentraciones de boro⁸ y a bajas temperaturas⁴ se observa sólo una constante de acoplamiento cuadrupolar, $\nu_{Q1} = 269$ MHz. Las altas concentraciones de boro (más altas que la concentración normal del In que es $\sim 10^{16}$ cm⁻³) inhiben la formación del otro complejo, ν_{Q2} . Procesos de fluctuaciones dinámicas han sido interpretados en los experimentos [ref. 8] para $\nu_{Q1} = 269$ MHz. Por analogía al par hidrógeno-boro (H-B), en este trabajo se atribuye que dicha fluctuación dinámica se debe al H saltando entre los cuatro enlaces Cd-Si (NN) por efecto túnel.

Existe una suave transición desde el valor de $\nu_{Q1} = 269$ MHz a altas c_B y bajas temperaturas al valor $\nu_{Q1} = 349$ MHz correspondiente a bajas c_B y altas temperaturas². Un complejo Cd-H en estado neutro ha sido sugerido como origen de $\nu_{Q1} = 269$ MHz y uno con carga negativa para $\nu_{Q1} = 349$ MHz [refs. 3,4,10]. También se reporta al complejo que se

distingue con el valor de ν_{Q2} , como independiente de la posición del nivel de Fermi en la muestra.

La Fig.1 resume la influencia de la concentración de B y de la temperatura en la producción de diferentes GCE en el sitio del átomo sonda Cd. También se detalla la asignación a diferentes pares Cd-H (expresados por ν_Q) y sus estados de carga.

Las configuraciones posibles propuestas en las refs. 2, 4, 6 y 8 para el complejo $^{111}\text{Cd-H}$ responsable de la constante de acoplamiento de mayor valor son: ^{111}Cd sustitucional e hidrógeno en medio del enlace Cd-Si. Para el de valor menor (ν_{Q2}): Cd sustitucional e hidrógeno en una posición antienlace AB_{Cd} (Fig. 2).

Muy recientemente con la técnica PAC ha sido estudiada la respuesta ν_Q del complejo Cd-H en Si, por la aplicación de esfuerzo mecánico (tracción y compresión).⁹

En estos estudios se halla que después del recocido de la muestra, el 100% de los átomos In implantados ocupan posiciones cúbicas de la red de Si, lo que resulta en la observación de la correlación angular no perturbada. La posterior difusión de hidrógeno conduce a la captura del mismo por el ^{111}In (^{111}Cd), formando complejos Cd-H como se evidencia en los espectros. Éstos están dominados por dos frecuencias de interacción. Sus valores a temperatura ambiente resultan idénticos a los ya reportados en la literatura, ($\nu_{Q2}=463$ MHz y $\nu_{Q1}=348$ MHz.). Del total de los átomos sondas sujetos a GCE (61 % de los implantados), el 36% corresponden a ν_{Q1} y el 25% a ν_{Q2} . En ambos casos el parámetro de anisotropía η obtenido es nulo, lo que significa que los GCE observados para estos complejos tienen simetría axial. Mediciones de orientación muestran que los correspondientes GCE están orientados a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$. La configuración ν_{Q2} es asignada al H en posición BC (en el medio del enlace Si-Cd). La aplicación de tensión uniaxial a la muestra en la dirección $\langle 111 \rangle$ no causa cambio significativo a la interacción cuadrupolar. Aún para la tensión más grande aplicada, los parámetros hiperfinos no se modifican y todos los espectros se pueden describir bajo la suposición de una igual población (por ejemplo, 25% para la dirección $\langle 111 \rangle$ de los cuatro sitios BC que rodean a la impureza). Sólo el parámetro de asimetría muestra un valor diferente de cero con la tensión aplicada.

También se observó la aparición de una constante de acoplamiento cuadrupolar diferente $\nu_{Q3}=20$ MHz a 0.206 Gpa. Esta ya habría sido observada en otros estudios PAC en cristales de Si conteniendo sólo impurezas Cd y bajo tensión¹⁰. Este GCE se atribuye a la deformación de

la red en la región implantada por el esfuerzo aplicado. Similares resultados, se obtuvieron para compresión uniaxial en las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$.

En estas muestras con tensión aplicada, además fue estudiada la influencia de la temperatura sobre los parámetros hiperfinos. Las frecuencias inducidas por la presencia del hidrógeno tienen la misma dependencia con la temperatura que las muestras sin tensión. Es decir, en ellas también se observa que alrededor de 70 K después de un pequeño incremento desde 348 a 360 MHz, ν_{Q1} disminuye bruscamente a 272 MHz. Este comportamiento se atribuye a la transición sufrida por el complejo desde el estado de carga $(\text{Cd-H})^-$ a $(\text{Cd-H})^0$ como ya fuera descrita [ref.4]. La segunda interacción ν_{Q2} aumenta linealmente desde 463 MHz a temperatura ambiente hasta 482 MHz a 30 K.

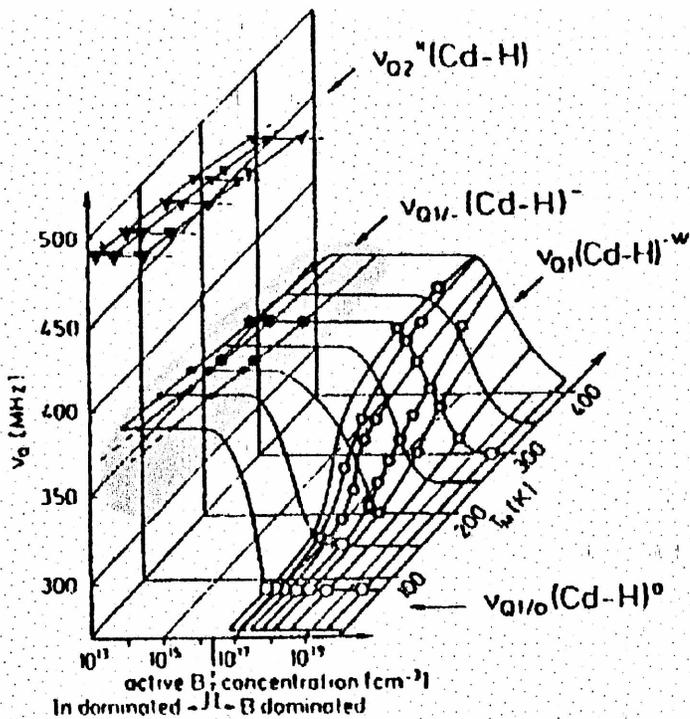


Fig.1. Influencia de la concentración de boro y de la temperatura en la producción de diferentes gradientes de campo eléctrico (expresados por el parámetro ν_Q) que evidencian la formación de pares de $^{111}\text{Cd} - \text{H}$ en Si. El tamaño de los diferentes símbolos es proporcional a la fracción de pares expuestos a los respectivos gradientes de campo eléctrico (Skudlik et al. 1992). Los pares con estados negativos de carga (que se atribuyen a las interacciones de la región sombreada) no son estudiados en este trabajo.

Es de destacar, que la frecuencia debida a la deformación de la red, ν_{Q3} , mostró un comportamiento inusual. A una dada tensión incrementó su valor de 17 MHz (295K) a 95 MHz (30 K).

Del análisis de los espectros PAC después del recocido y de la pasivación con H, los experimentos [ref. 9] arrojan para la interacción de mayor frecuencia, igual resultado que lo ya medido: el H como complejo (Cd-H) ocupa un sitio Bond Center BC, entre el Cd sustitucional y el Si vecino próximo. Aún más, los experimentos de absorción infrarroja sugieren que el H no está ligado al aceptor sino al silicio vecino.

El principal objetivo de esos estudios era detectar el posible alineamiento del complejo Cd-H bajo tensión uniaxial. De la ausencia total de cambios en los espectros PAC se concluye que el H está fijo en su posición BC a temperatura ambiente y que saltos entre sitios equivalentes alrededor del Cd no son posibles, aún a temperatura ambiente.

Esto contrasta con la situación para el complejo B-H donde el alineamiento causado por tensión uniaxial es destruido por saltos debido a la activación térmica ($E_A \cong 0,11 \text{ eV}$) a temperaturas tan bajas como 63 K.

Estudios realizados dentro de la LDA y el método de superceldas con funciones de ondas expandidas en ondas planas (pseudo potenciales) para el caso H-Boro (H-B) e H-Berilio (H-Be) en Si, donde el B ó el Be sustituyen a un átomo de Si^{11,12,13}, predicen configuraciones de energía mínima para el H localizado en BM y C respectivamente (ver Fig.2). Según estos cálculos el hidrógeno minimiza su energía localizándose preferentemente en regiones de alta densidad electrónica. En cambio los sitios antibond próximos al defecto (Fig. 2) son inestables (corresponde puntos de ensilladura en la superficie de energía). Se predice la posibilidad de un movimiento mecánico cuántico asistido térmicamente entre los cuatro enlaces [111]. En este trabajo para cada posición del H, se permite la relajación completa de todos los átomos de la celda.

Determinaciones teóricas del GCE para el sistema Si:Cd-H han sido realizadas usando el método Hartree Fock en la aproximación cluster¹⁴. En ese trabajo sólo se reporta la constante de acoplamiento que resulta del H localizado en el enlace Cd-Si en una posición que minimiza la energía (BM). La ν_Q predicha en ese caso de 450 MHz, está en muy buen acuerdo con el valor experimental de ν_{Q2} de 463 MHz medida a 295 K. Sin embargo no fue posible encontrar un mínimo de energía en la posición del H, AB_{Cd} .

En este capítulo se investiga teóricamente las posibles configuraciones locales de equilibrio y los GCE resultantes en el sitio del doble aceptor Cd (sustitucional al Si) cuando forma complejos con H, de esta forma se podrá corroborar o no las asignaciones de las configuraciones para complejos neutros que aparecen en la literatura. Sólo se tratará con estados neutros de carga.

4.2 Detalle de los cálculos

Tal como fue descrito, para el caso del Cd en Si¹⁵ (ver Capítulo 3), aplicando la técnica de supercelda, los cálculos fueron realizados con el FP-LMTO¹⁶ en la LDA y empleando la ϵ_{xc} de Hedin-Lundqvist.

Los orbitales incluidos para los electrones de valencia fueron 3s y 3p para el Si, 5s y 4d para el Cd y 1s para el H. Tests de convergencia fueron efectuados en la evaluación del GCE de modo de comprobar la posible necesidad o no de incluir estados de semicore (4p), con el uso de un segundo panel o ventana. Tal inclusión no fue necesaria puesto que las variaciones que se producían eran como en el caso del sistema Cd-Si, menores al 1%. Se usó $\kappa^2 = -0.01$, -1.0 y -3 eV. El conjunto base incluyó 221 LMTO's en la supercelda de 17 átomos y 449 LMTO's para la supercelda de 33 átomos.

Todos los cálculos aquí presentados, que incluyen relajaciones completas, fueron realizados con celdas de 17 átomos (Si₁₅CdH). Se estudiaron principalmente tres configuraciones para el hidrógeno: a) la BM, ubicada dentro del enlace en una posición de energía mínima y conectada por un modo de desplazamiento "bridge" (Fig.3d), con los sitios C y C'; b) la llamada anti-enlace al Cd (AB_{Cd}) situada del lado del Cd pero en la dirección opuesta al enlace Cd-Si₁ y vinculada con los sitios H y T por un modo de vibración que comprime y estira el enlace "stretching" y c) la denotada anti-bond al AB_{Si} localizada del lado del Si₁ en la dirección opuesta al enlace Si₁-Cd conectada también por un modo stretching a otro sitio T.

Celdas de 33 átomos (Si₃₁CdH) se emplearon como tests para obtener una estimación de la incertidumbre involucrada en nuestras predicciones debidas al tamaño de la supercelda no sólo en las configuraciones de energía mínima sino sobre el valor del GCE.

Los radios muffin tin (MT) utilizados para los estudios del H en regiones de alta densidad fueron: 2.12, 1.70, 1.92, 2.13 y 1.0 a.u. para el Cd, Si₁ (NN), Si₂₋₄ (NN), Si (NNN) e H, respectivamente. Para el cálculo sobre regiones de baja densidad, el radio del Si₁ fue aumentado a 1.92 a.u. (para el caso de las configuraciones anti-enlace). En todos los estudios, esferas vacías con $R_{MT}=1.88, 2.13$ a.u. fueron adicionadas de manera de alcanzar un mejor llenado del espacio (empaquetamiento). De tal forma V_{MT}/V_{total} fue de aproximadamente 53 %. En casos donde el volumen fue variado, los radios de las esferas muffin tin fueron modificados con el fin de mantener este empaquetamiento.

La componente principal del tensor gradiente de campo eléctrico, el parámetro de asimetría y las constantes de acoplamiento cuadrupolar fueron calculadas como se describe en el Apéndice I.

Como test de que el FP-LMTO describe correctamente el comportamiento del H en Si, se estudió la configuración de equilibrio para H en el centro del enlace en Si cristalino.

Se halla que las relajaciones de los vecinos próximos al H son muy cercanas a los resultados reportados por Van de Walle et al¹². Estos cálculos permitieron la selección de los radios MT, así como la base óptima para el H y el Si, que fue adoptado en los estudios que aquí se presentan sobre Si: Cd-H.

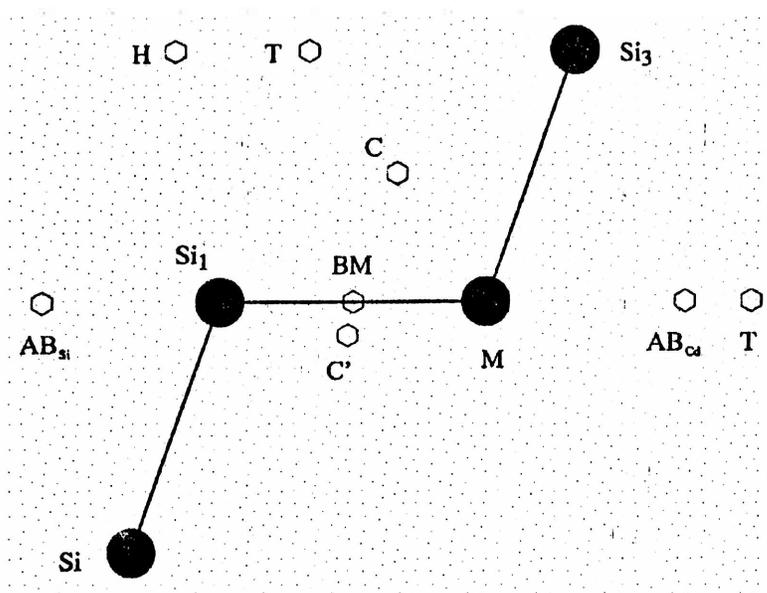


Fig. 2. Localizaciones del hidrógeno en el plano (110), que contiene a la cadena de zigzag de los átomos de silicio y el átomo sustitucional M (Cd en este caso). Las letras significan: BM bond mínima; T es el sitio intersticial tetraédrico; H es el intersticial hexagonal; C es el centro de un rombo entre los tres átomos adyacentes y el T; C' es la posición del H que minimiza la energía total en la configuración bridge y mostrada en la Fig. 3, AB_{Si} AB_{Cd} son los sitios antibond al Si1 y Cd respectivamente.

Se debe mencionar que acompaña a este cálculo una indeterminación de aproximadamente 50 MHz en el cálculo de la ν_Q , ésta proviene de la incerteza en el momento cuadrupolar medido del Cd^{17} , $Q = (0,83 \pm 0,13)$ barn que se utiliza en el cálculo teórico.

4.3 Resultados y discusión

En este trabajo sólo es considerado el complejo Cd-H en estado de carga neutra, y los sitios investigados para el hidrógeno se muestran en la Fig.2. Los sitios BM, C y C' corresponden a regiones de alta densidad y el sitio del Cd se distingue como M. Los desplazamientos que están relacionados con las relajaciones estudiadas y que se aplican para distintas posiciones del hidrógeno, se muestran en la Fig. 3. Una de ellas (Fig.3d) se distingue con el nombre puente (bridge) por analogía a ciertas formas de enlaces entre moléculas¹⁸. Este modo fue estudiado moviendo el H en el plano [110] dejando fija la distancia al Si_1 (Si vecino más próximo al Cd-H). Para estas posiciones del H y a los efectos de obtener las configuraciones locales de mínima energía, se ha aplicado sistemáticamente relajaciones de dichos Si y Cd según se describe en la Fig. 3 a-d.

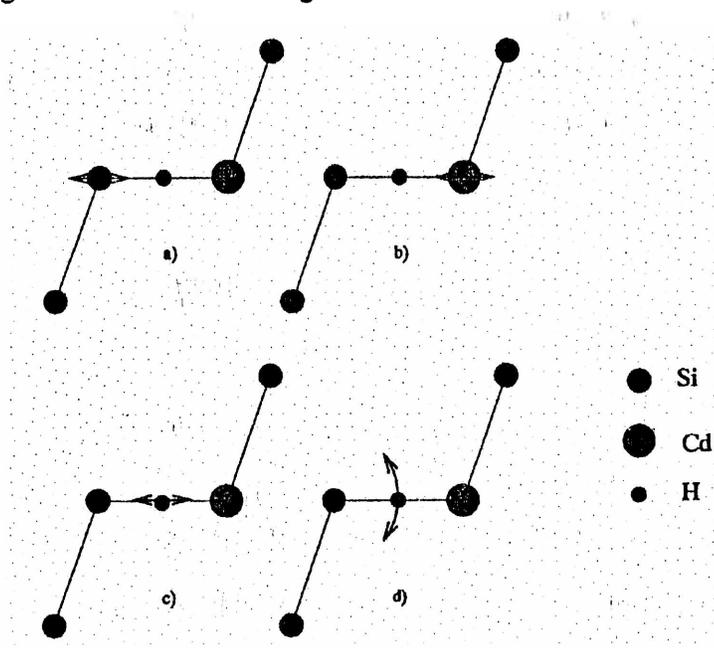


Fig. 3. Diagrama de desplazamientos usados en la investigación de mínimos locales en diferentes configuraciones. a), b) y c) indican desplazamientos en [111] de los átomos Si_1 , Cd e H mientras que en d) el H es movido en el plano (110) en configuración "bridge".

En estos mínimos, (mínimo local para cada uno de los complejos) se determina el GCE. Para obtener de manera indirecta posibles movimientos respiratorio (breathing) de silicios NN o NNN, distintas variaciones en el volumen fueron también estudiadas.

Para esta región de alta densidad electrónica los cálculos de energía total muestran un mínimo de energía cuando el H ocupa el sitio C'. Esta posición se encuentra localizada en la línea que une el H al Si₁ en el plano [110]. El enlace Si₁-H forma un ángulo de aproximadamente 15° con respecto a la línea del enlace Si₁-Cd. Las distancias interatómicas correspondientes a este mínimo local de la energía, que da la configuración definitiva del complejo en estos cálculos, son $d_{\text{Cd-H}}=1.83 \text{ \AA}$, $d_{\text{Si}_1\text{-H}}=1.45 \text{ \AA}$ y $d_{\text{Si}_1\text{-Cd}}= 3.18 \text{ \AA}$.

Con respecto de la posición sustitucional perfecta, el Si₁ sufre un desplazamiento de $\Delta\text{Si}_1=0.22 \text{ \AA}$, mientras que $\Delta\text{Cd} = 0.58 \text{ \AA}$. Valores positivos de Δ significan corrimientos que alejan al átomo del centro del enlace.

Las relajaciones adicionales de los otros NN al Cd, respecto de sus posiciones sustitucionales son $\Delta\text{Si}_{2-4} = 0.18 \text{ \AA}$. Esta configuración geométrica (C') tiene un gran parecido a la hallada para el sistema Si:Be-H⁷ (el Be es un doble aceptor sustitucional en silicio del cual se posee abundante información teórica y experimental).

En la Fig. 4 se muestra la energía total para el modo bridge en función del desplazamiento del H, luego de relajar los átomos como fue descrito.

Se ha hallado que la posición BM corresponde a un mínimo de energía para el modo stretching (Fig. 3c) pero es un máximo para el modo puente (Fig. 4). Es decir corresponde a un punto de ensilladura.

El modo "puente" fue estudiado para distintos volúmenes utilizándose variaciones del 2% respecto al volumen de equilibrio. Las dispersiones en la energía total y en la constante de acoplamiento cuadrupolar son 15 meV y $\delta\nu_Q=-10 \text{ MHz}$, respectivamente. El GCE evaluado en el sitio de Cd para el H en la posición BM para celdas de 33 átomos es de $2180 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2$ y en C' es $2430 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2$ (estimado). Las correspondientes constantes de acoplamiento cuadrupolares son: $\nu_{Q2}= 435$ y $\nu_{Q2}= 486 \text{ MHz}$.

Respecto a otros modos de menor simetría, se encuentra que la barra de error que acompaña a las curvas de energía total al variar el volumen de equilibrio es de 0.1 mRyd (1,36 meV). En el caso de la configuración C' los errores estimados en las posiciones

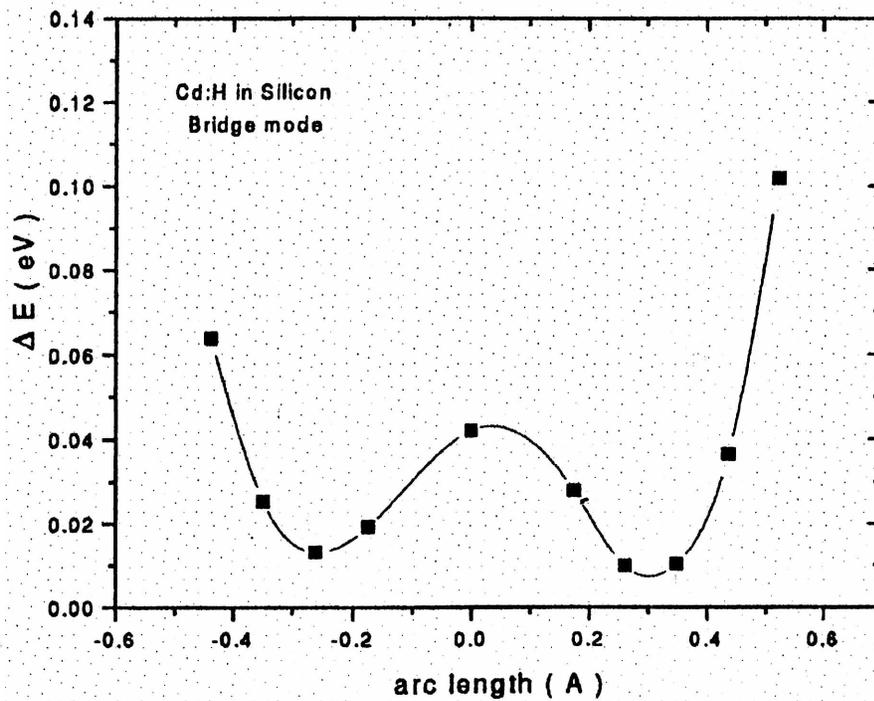


Fig. 4: Variaciones de la energía total de la supercelda para el modo bridge en el plano (110) después de serle aplicadas las relajaciones mostradas en la Fig.3a)-c). El mínimo corresponde al sitio C'.

atómicas están en un rango de $\pm(0.007$ a $0.01)$ Å. Las correcciones al GCE introducidas por los mismos se aproxima a $\Delta V_{zz} = 50 \cdot 10^{19}$ V/m² en cada caso.

Para este sistema, el valor que se predice del GCE en esa configuración (C') proporciona una constante de acoplamiento cuadrupolar en buen acuerdo con aquellas de más alto valor obtenidas experimentalmente en las ref.2,4,9. Se debe notar que el H en sitios de alta densidad induce grandes relajaciones en los átomos de Cd y Si vecinos. Estos cálculos muestran que el H en la posición C' tiene una distancia de equilibrio del Si₁-H de 1.45 Å (Fig.6) muy cercana a la distancia Si-H en la molécula de silano, SiH₄. Esto junto con la frecuencia del modo stretching (Si-H) y la curva de energías totales sugieren que el H estaría adherido al átomo de Si₁ más que al átomo aceptor y esta de acuerdo con medidas de absorción infrarroja para el caso de impurezas aceptoras.

El Cd no tiene electrones p de valencia y los estados de carozo 4p son profundos (cálculos con una segunda ventana o dos paneles así lo confirman), consecuentemente la reconstrucción del enlace fuerte sp³ con los Si NN no se completa. Por otra parte, los

electrones 4d tampoco hibridizan con los del silicio, comportamiento que se manifiesta en el pico observado en la PDOS alrededor de -0.2 Ryd por debajo de E_f (Fig.5b). El mínimo alcanzado con las reestructuraciones se podrían explicar sobre la base de que el costo energético, por el desplazamiento del Cd, es pequeño ante la ganancia de estabilizar un enlace colgante Si_1-H .

Con el H localizado en el mínimo de energía C', estas relajaciones son tales que posiciones BM en los enlaces adyacentes tendrían energía más alta que el sitio C'. Esta barrera de potencial haría difícil sostener el modelo del H saltando entre enlaces.

La adherencia del H al Si así como la esperada baja amplitud de vibración del Cd con la temperatura, por su gran masa, cooperarían manteniendo las reestructuraciones mencionadas, inhibiendo el salto del H entre enlaces, tal como se menciona en la ref. 9.

Para superceldas de 33 átomos, en el caso de que el H se localice en BM, los resultados de estudios de a) densidad total de estados y b) densidad parcial, se muestran en la Fig.5. Se puede observar en la DOS una parcial recuperación de la banda prohibida respecto del sistema Cd:Si y que podría interpretarse como una "pasivación" del estado de defecto.

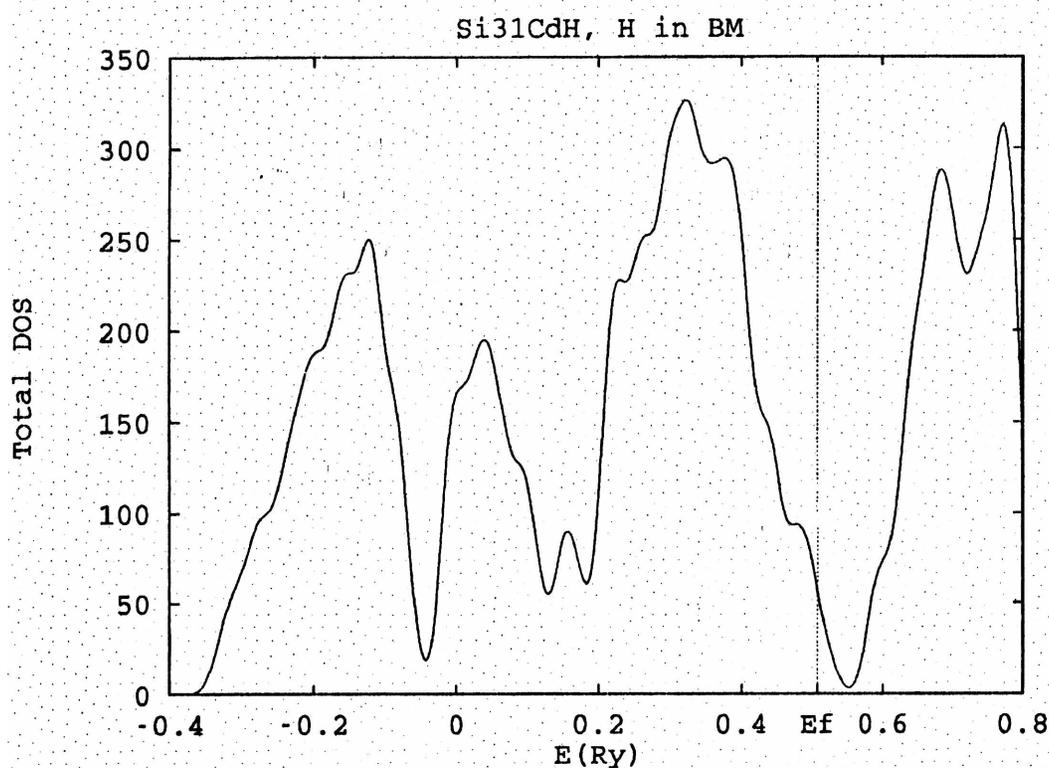


Fig. 5a. Densidad de estados totales para la configuración H en BM

Dentro de la región de baja densidad electrónica, el comportamiento del H fue estudiado en la proximidad de dos posiciones anti-enlace como ya se dijo, una al Cd (AB_{Cd}) y la otra al silicio NN al Cd (AB_{Si}), ver Fig.1. Ubicado el H en el sitio AB_{Cd} , muy cercano a un intersticial hexaédrico, fueron estudiados sus desplazamientos en la dirección $[-1-1-1]$ pasando a través del sitio intersticial Td (T en la Fig.1)

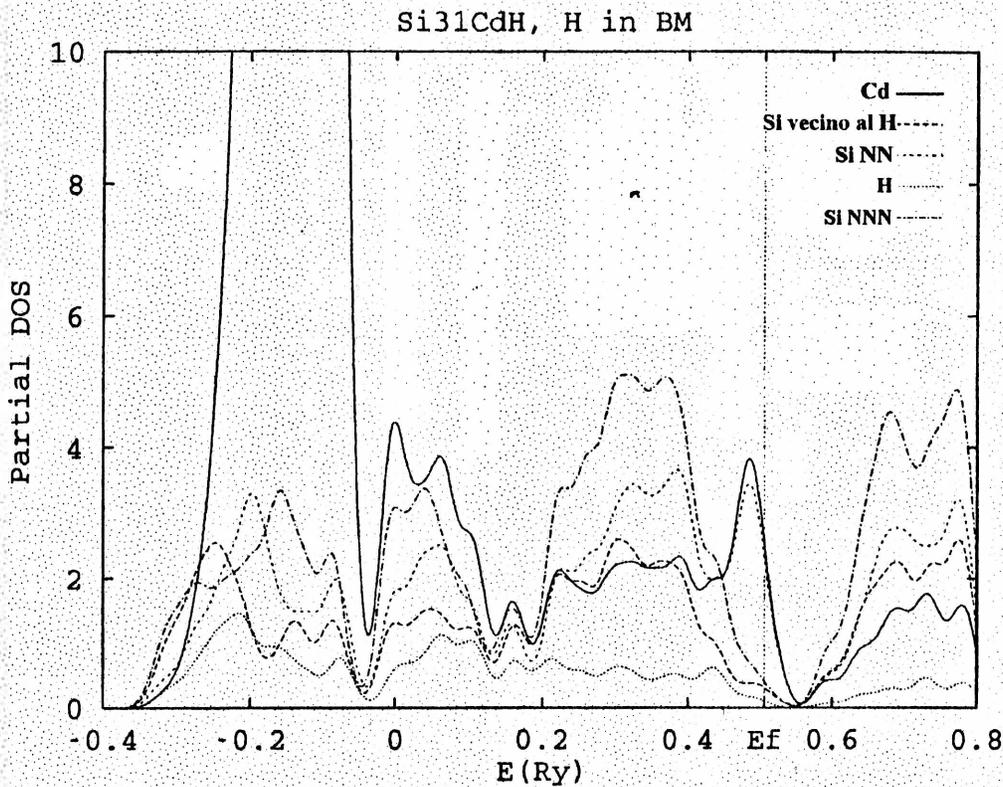


Fig. 5b. Densidad de estados parciales para la configuración H en BM

Se movió al H según un modo stretching hasta donde el radio de las esferas lo permitió. Un mínimo local fue hallado en esta configuración con las siguientes las posiciones relativas siguientes $d_{Cd-H}=1.81 \text{ \AA}$, $d_{Si1-Cd}=2.436 \text{ \AA}$ y con las variaciones en sus posiciones sustitucionales perfectas según: $\Delta Si_1=0.12 \text{ \AA}$ y $\Delta Cd=-0.065 \text{ \AA}$. En el mínimo de esta configuración el GCE fue evaluado en $1370 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2$ (correspondiente a $\nu_Q=260 \text{ MHz}$).

Para la otra posición del H, antienlazante AB_{Si} , se procedió en forma similar al caso de la posición AB_{Cd} . La configuración de mínima energía se encuentra en las siguientes posiciones relativas $d_{Si1-Cd}=2.539 \text{ \AA}$ y $d_{Si1-H}=1.593 \text{ \AA}$. Los corrimientos respecto a sus posiciones sustitucionales perfectas son : $\Delta Si_1=0.12 \text{ \AA}$ y $\Delta Cd=0.038 \text{ \AA}$. Desde el punto de vista

energético esta configuración es 26 meV más baja que la de AB_{Cd} y aumenta un factor 10 al pasar de celdas de 17 a 33 átomos. Cabe aclarar que la configuración geométrica de equilibrio no depende mayormente del tamaño de celda. El GCE en esta configuración es $V_{zz}=1352 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2$ (correspondiente a $\nu_Q=270 \text{ MHz}$). Pero la diferencia del valor del GCE

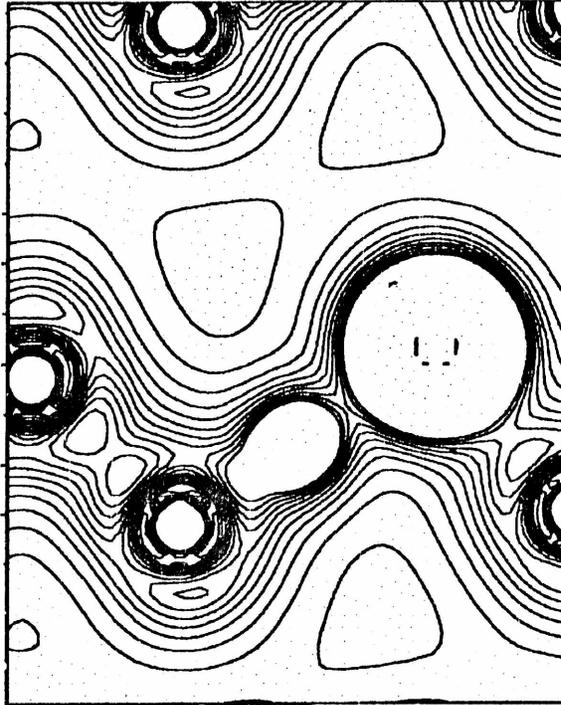


Fig.6. Mapa de contorno de la densidad de carga del par Cd-H en silicio con el H localizado en el sitio BM.

al cambiar el tamaño de la supercelda de 17 a 33 átomos, son dos veces mayor para el H en AB_{Si} que la hallada en todos los otros casos ($V_{zz}=1740 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2$, $\nu_Q=348 \text{ MHz}$). Respecto al análisis de las PDOS, es importante mencionar que en este caso no se distinguen tan claramente (Fig. 7a) estados de defectos "pasivados" en la DOS a diferencia de la situación del H en BM. Estos comportamientos del complejo AB_{Si} conduce a pensar que podría asimilarse al comportamiento eléctrico de un defecto superficial (shallow).

Los valores del GCE calculados para celdas de 33 átomos cambian a lo sumo en un 12% como es usual por el cambio de tamaño de la celda, excepto en caso del H (AB_{Si}) donde es considerablemente mayor. Debido a esto, la celda de $Si_{31}CdH$ con el H AB_{Si} , fue estudiada en más detalle que las otras configuraciones. Si bien prácticamente se preservaron las configuraciones geométricas de equilibrio, se verificó que el GCE se incrementa y ν_Q varía de

270 MHz (17 átomos) a 350 MHz (33 átomos). Notablemente la energía total experimenta en este caso una disminución de -0.270 eV respecto a la configuración H AB_{Cd}.

Si bien el sitio C' para el H no fue estudiado explícitamente con celdas de 33 átomos, se espera por pertenecer éste a una región de alta densidad electrónica, cambios similares al sitio BM (del 12%). Esta es la manera en como se estimó el valor que aparece en la Tabla 1 donde se resumen estos resultados. En ella se muestran los valores calculados del GCE, las constantes de acoplamiento y los parámetros de asimetría η para las configuraciones BM, C', AB_{Si}, AB_{Cd} en los mínimos locales predichos.

TABLA 1. Parámetros hiperfinos en el sitio del Cd para las configuraciones discutidas.

Configuración	H en sitio C'	H en sitio BM	AB _{Cd}	AB _{Si}
V_{zz} ($10^{19}V/m^2$) 32 átomos #	2430	2180	1275	1740
ν_Q (MHz) 32 átomos	486 [*]	435	255	340
ν_Q (MHz) <i>experim</i>	485 ^b	465 ^a -	272 ^{c,e} , 311 ^f	348 ^{a,d}
η teórico	0.04	0.0	0.00	0.00
η <i>experim</i>		0.0	0.0	0.0

- # Los valores calculados son con el eje principal en la direcciones <111>.
- a) Valor medido por H. Skudlik et al , para Si con bajas concentraciones de B y a T=300 K, [3].
- b) Valor medido por G.Marx-R.Vianden en Si no dopado y a 30 K, ver [8].
- c) A altas concentraciones de B y T= 300 K, ver [7].
- d) En Si no dopado y a T=300 K. [8]
- e) En Si no dopado y a T= 70 K ,ver [8].
- f) Altas concentraciones de B y T= 300 K e implantación con H⁺ ver [3].
- Estimado

Finalmente, estos resultados sugieren que la constante de acoplamiento cuadrupolar de menor valor observada a bajas temperaturas corresponde a la configuración AB_{Cd} para el hidrógeno en desacuerdo con la asignación propuesta en la ref. 8.

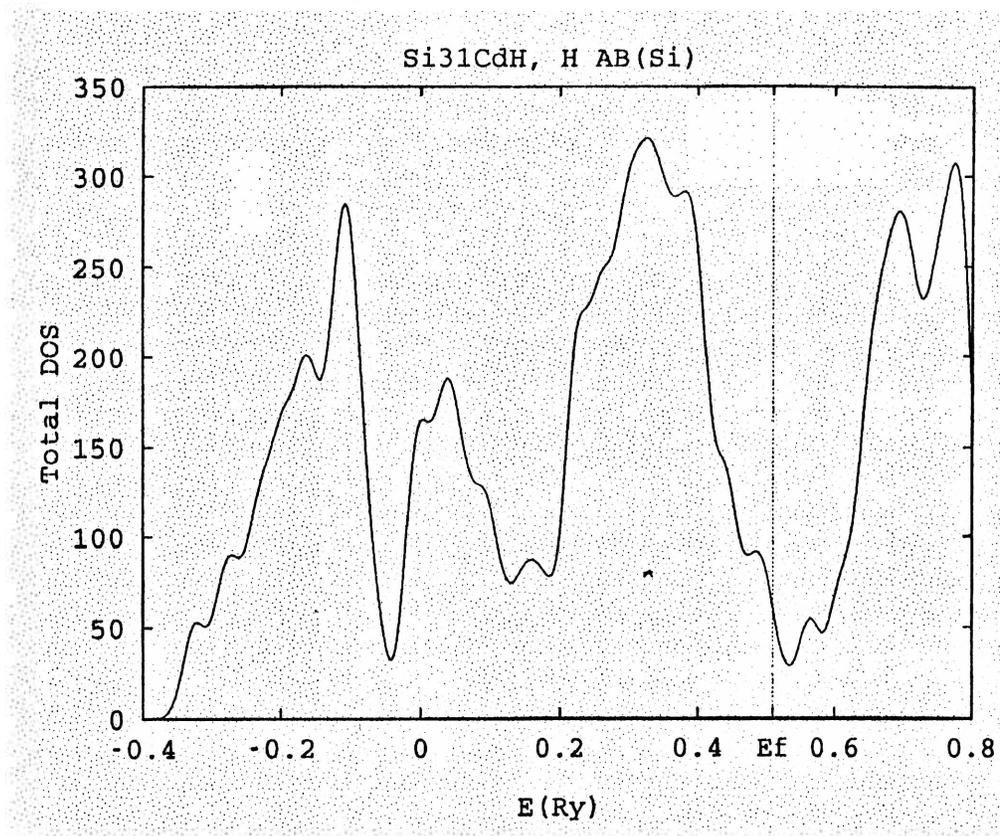


Fig. 7a. Densidad de estados totales para el caso del H localizado AB_{Si}.

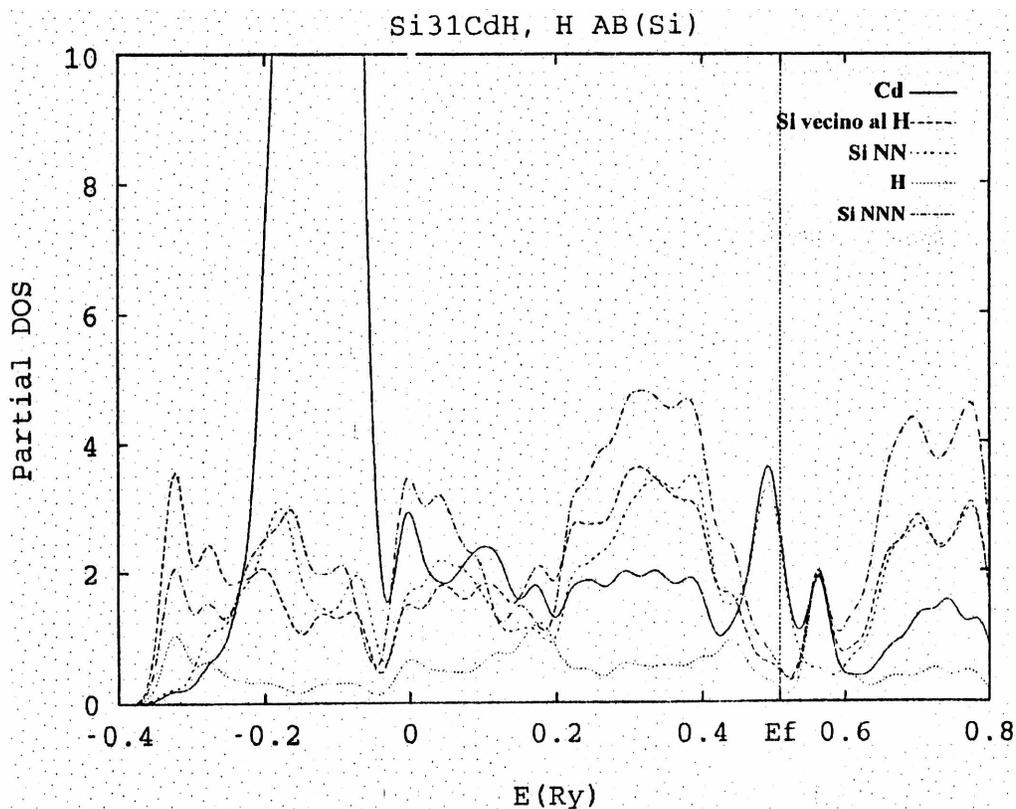


Fig. 7b. Densidad de estados parciales para el caso del H localizado AB_{Si}.

-
- ¹ C.-T Sah, J.Y.-C Sun, y J.J-T. Tzou, Appl. Phys. Lett. **43**, 204 (1983).
 - ² Th. Wichert, H. Skudlik, M. Deicher, G. Grubel, R. Keller, E. Recknagel, L. Song, Phys. Rev. Lett. **59**, 2084 (1987).
 - ³ S.M Myers, M.J.Baskes, H. Kimbaum, J.W. Corbett, G.G. Deleo, S.K.Streicher,E.G.Haller, P.Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.Pearton y M.J.Stavola, Rev. Mod. Phys. **6**, 559 (1992) y referencias allí citadas.
 - ⁴ H. Skudlik, M. Deicher et al. Phys. Rev. B **46**, 2172 (1992).
 - ⁵ G.J.Kemerink y F.Pleiter Phys. Lett. A **121**, 367 (1987).
 - ⁶ TH.Wichert, N.Achtziger, H.Metzner y R.Sieleman, *Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors*. Chapter 2, page 77. G.Langouche Ed., Elsevier Science Publisher (1992).
 - ⁷ Pr. E. Constant, Physica B, **170**, 397 (1991).
 - ⁸ M. Gebhard, B.Vogt y W. Witthuhn, Phys. Rev. Lett. **67**, 847 (1991); M.Gebhard, B. Vogt y W. Witthuhn, Materials Science Forum, vol **83,87** (1992).
 - ⁹ G. Marx y R. Vianden, Hyperfine Interaction **97/98**, 211 (1996).
 - ¹⁰ G. Marx y R.Vianden, Phys Lett. A, **210**, 364 (1996).
 - ¹¹ P.J.H. Denteneer, C.G.Van de Walle, S.T.Pantelides, Phys.Rev. Lett. **62**, 1884 (1989).
 - ¹² C.G.Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam and S.T.Pantelides, Phys Rev. B **39**, 10791 (1989).
 - ¹³ C.G.Van de Walle, *Semiconductor and Semimetal*, vol. **34**,(Academic Press Inc., 1991).
 - ¹⁴ T.P.Das, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **34**, 963 (1989).
 - ¹⁵ R.A.Casali, M.A.Caravaca ,C.O.Rodriguez, Phys. Rev. **54**, 16701 (1996).
 - ¹⁶ M. Methfessel, Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988). M.Methfessel, C.O.Rodriguez y O.K.Andersen, Phys. Rev. B **40**, 2009 (1989).
 - ¹⁷ P.Hertzog, Z.Phys. vol A **294**,13 (1980).
 - ¹⁸ P. Y. Pankove, P.J.Zanzucchi, C. W. Magee y G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. **46**, 421 (1985).

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis el estudio teórico del hidrógeno formando complejos en silicio dopado con Cd se dividió en dos partes: primero se caracterizó microscópicamente el sistema Si:Cd, que resultó de renovado interés por muy recientes experimentos PAC bajo tensión uniaxial [ref.1]. Luego con esta base de cálculos se completó el estudio del sistema de mayor interés, Si:Cd-H.

Los resultados de los estudios sobre el Cd como impureza sustitucional en silicio, desde el punto de vista estructural, contribuyen a caracterizar el entorno del átomo sonda. Se halla que el Cd como impureza en Si prácticamente no induce relajaciones importantes de menor simetría que la cúbica (modo de respiración) de la red cristalina, con excepción de una muy pequeña reconstrucción anarmónica de simetría D_{2d} . Esto asegura que la red no contribuirá al GCE.

El modo de vibración suave que se halla por un desplazamiento del átomo Cd con simetría C_{2v} (dejando el entorno fijo), proporciona una estructura de doble pozo incipiente. La profundidad del pozo es extremadamente pequeña y puede que el doble pozo desaparezca al aumentar el tamaño de la celda. Pero lo importante de destacar es la gran anarmonicidad de la curva energía-desplazamiento, que permitiría que el Cd se mueva casi sin gasto de energía por un agente externo. De existir este pozo, con el Cd en uno de los mínimos, debería observarse un pequeño GCE con una constante de acoplamiento cuadrupolar de 21 MHz preferentemente a bajas temperaturas. Medidas más recientes de PAC [ref. 1] efectuadas sobre el sistema Si: ^{111}Cd , muestran un valor de GCE próximo al obtenido en este cálculo, cuando el sistema está sometido a una tensión uniaxial (compresiva) de 0.206 GPa en la dirección [100].

Es de esperar que a altas temperaturas donde son relevantes las anarmonicidades de los modos T_d y D_{2d} de los Si NN, la estructura de doble pozo resultante del modo individual del Cd, con su pequeña barrera, tienda a ser suprimida. Así se podría explicar que el GCE sea nulo para temperaturas mayores a 100 K como ha sido observado.

Este mismo sistema ha sido estudiado utilizando el método alternativo FP LAPW [ref.2]. En ese trabajo se encuentra también que el modo C_{2v} es muy anarmónico con un cero de potencial muy extendido. El valor y dependencia del GCE con los desplazamientos del Cd es análogo a lo obtenido en esta tesis.

Respecto al estudio teórico del complejo Cd-H, este trabajo trata al par en estado de carga neutra. Se restringe al comportamiento según los sitios que ocupa el H dentro de regiones tanto de alta como de baja densidad electrónica como es usual en el estudio del H en semiconductores covalentes.

Para alcanzar la energía mínima, el H localizado en sitios que pertenece a regiones de alta densidad (C' ,BM), induce grandes relajaciones en los átomos de Cd y Si vecinos. Se encuentra, para las relajaciones aquí estudiadas, que C' es un mínimo local mientras que el BM es un punto de ensilladura. Para la configuración C' se predice una constante de acoplamiento cuadrupolar en buen acuerdo con valor experimental de mayor valor, $\nu_{Q2}=463(485)$ MHz [ref. 3,4] Sin embargo la localización que se predice para el H es diferente a la BM asignada en la literatura. El mínimo de energía en realidad se obtiene en una zona de anillo que rodea el enlace Si-Cd formada por posiciones C' .

Desde el punto de teórico tal distribución de las posiciones del hidrógeno (equivalentes en energía) podría impedir la distinción experimental entre los sitios C' y BM. Los resultados obtenidos sugieren que el H no está "adherido" al aceptor sino al átomo de Si₁. La distancia de equilibrio del enlace Si-H hallada en nuestro cálculo es muy próxima a la que posee la molécula de SiH₄. El mínimo local que se halla en el sitio C' requiere grandes relajaciones de los átomos Cd y silicios vecinos. Con el H localizado en C' estas relajaciones son tales que sitios equivalentes en los enlaces adyacentes tendrían energía más alta. La "adherencia" del H al Si₁, la pequeña amplitud de vibración del Cd con la temperatura y la grandes relajaciones descritas anteriormente, explicarían la inhibición de saltos del H entre sitios equivalentes observadas en experimentos PAC bajo tensión uniaxial [ref.5].

En las regiones de baja densidad dos configuraciones de mínima energía son halladas para el H en los sitios antibond AB_{Cd} y AB_{Si} . La constante de acoplamiento cuadrupolar obtenida de nuestros cálculos en celdas de 17 átomos, es muy próxima al valor experimental $\nu_{Q1}=269(272)$ MHz asignado al complejo $(CdH)^0$ y observado en ref. 3, 4 y 5. La diferencia del valor de energía y del GCE entre estos sitios es de -0.026 eV y de 10 MHz respectivamente. Test efectuados con celdas de 33 átomos para los sitios AB_{Cd} , AB_{Si} y BM muestran que las configuraciones de equilibrio son prácticamente independientes del

tamaño de la misma. El valor en el GCE aumenta un 12% como es lo usual al cambiar el tamaño de celda a excepción del caso del H (AB_{Si}) donde es considerablemente mayor. Debido a esto, la celda de $Si_{31}CdH$ con el H AB_{Si} , fue estudiada en más detalle que las otras configuraciones. Se halla en este caso, que el GCE se incrementa de 270 a 350 MHz a la vez que la energía total experimenta una notable disminución de -0.026 a -0.270 eV respecto a la configuración H AB_{Cd} . Este resultado puede contribuir con una explicación estructural (alternativa) acerca del origen de la interacción observada, distinguida como $\nu_2=348$ MHz y asignada al $(Cd-H)^-$ [ref.3,4]. Esta conclusión no es definitiva porque en este trabajo se trató al complejo solo en estado de carga neutra.

Este trabajo contribuye a mostrar la precisión que se puede obtener en la predicción del GCE, dentro del marco de referencia la LDA-DFT y con la metodología del cálculo FPLMTO.

Desde el punto de vista teórico los programas de cálculo se han vuelto más sofisticados, eficientes, con mayor la capacidad de cálculo y pueden evaluar las fuerzas sobre los átomos. Una extensión natural de este trabajo, sería llevar estos estudios a superceldas de 64 átomos para encontrar la forma definitiva del potencial del modo C_{2v} en el sistema Si:Cd y las configuraciones de equilibrio del complejo (Cd-H) en sus distintos estados de carga.

- ¹ G. Marx y R. Vianden, Phys Lett. A, **210**, 364 (1996).
- ² P. Blaha, comunicación privada.
- ³ H. Skudlik, M. Deicher et al. Phys. Rev. B **46**, 2172 (1992).
- ⁴ G. Marx y R. Vianden, Hyperfine Interaction, **97/98**, 211 (1996).
- ⁵ M. Gebhard, B. Vogt y W. Withuhn, Phys. Rev. Lett. **67**, 847 (1991).

Apendice 1

Aspectos elementales de las interacciones hiperfinas

A.1 Introducción

La importancia de los momentos nucleares (eléctricos y magnéticos) de los átomos para el estado sólido es que pueden ser usados como sondas para explorar la existencia de campos internos.

En particular, el momento nuclear cuadrupolar eléctrico interactúa con un gradiente de campo electrostático. Como no se pueden producir externamente gradientes de campo eléctrico apreciable en los sólidos, todo gradiente de campo significativo tiene como origen algún campo interno. Éstos son muy sensibles a los detalles de la distribución de carga que los produce.

Pequeñas distorsiones en la carga iónica cambian en forma apreciable su valor. Es por ello que el cálculo del GCE efectivo en una interacción cuadrupolar eléctrica representa un problema muy delicado y dificultoso.

Por otra parte los momentos cuadrupolares nucleares son conocidos en un orden de precisión mucho menor que los respectivos momentos dipolares magnéticos. Esto es desafortunado para la interpretación de las observaciones en términos cuantitativos. Aún así su gran sensibilidad en la detección de gradientes de campos internos crea una excelente oportunidad para su aplicación en el estudio de las imperfecciones cristalinas, dislocaciones, autointersticiales, defectos puntuales, complejos con hidrógeno y efectos por la aplicación de esfuerzos uniaxiales.

A.2 Interacción electrostática del núcleo con su entorno.

Consideremos una carga nuclear Ze distribuida en el punto x del volumen nuclear con densidad $\rho(x)$. Sea $V(x)$ el potencial electrostático que surge de todas las otras cargas a excepción de las del núcleo bajo consideración. El problema general de calcular la energía de interacción del núcleo con las cargas que constituyen su entorno es evaluar el elemento de matriz de

$$H_{\text{eléct}} = \int \rho(x) V(x) d^3x \quad (\text{A.2.1})$$

Es natural expandir entonces el potencial en serie de potencias alrededor del centro de masa nuclear porque la variación de $V(x)$ sobre el pequeño pero finito volumen nuclear no puede ser depreciada. En componentes cartesianas viene a ser

$$H_{\text{eléct}} = \int \rho(x) d^3x \left\{ V_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k + \dots \right\} \quad (\text{A.2.2})$$

la suma sobre los subíndices se extiende de 1 a 3 y el subíndice 0 indica la cantidad que es evaluada en el centro de masa $x=0$.

Si se introduce las siguientes definiciones

$$\int \rho(x) d^3x = Ze = \text{carga nuclear}$$

$$\int \rho(x) d^3x x_j \equiv P_j = \text{momento dipolar eléctrico nuclear}$$

$$\int \rho(x) d^3x x_j x_k \equiv Q_{jk} = \text{tensor momento cuadrupolar eléctrico nuclear}$$

La expansión (A.2.2) queda expresada en una forma conveniente para una descripción tanto clásica como cuántica del hamiltoniano de interacción electrostática.

$$H_{\text{eléct}} = ZeV_0 + \sum_j P_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \quad (\text{A.2.3})$$

El primer término de (A.2.3) simplemente representa la energía electrostática de un núcleo puntual que es independiente del tamaño, forma u orientación del mismo y por tanto no es de interés. El segundo término representa la interacción entre el momento dipolar nuclear y el campo eléctrico externo. En virtud de que el estado fundamental del núcleo I no es degenerado (excepto para M) y porque la función de onda del estado fundamental del núcleo tienen una definida paridad, de manera que no cambia si se invierten las coordenadas nucleares, el momento dipolar nuclear tiende a cero y este término no contribuye.

Los órdenes de magnitud de las interacciones que participan en el hamiltoniano son los siguientes¹: si consideramos el primer término de (A.2.3) $V_0 \approx \frac{e}{r_n} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$; la energía

electrostática es aproximadamente $Ze^2/r_e^2 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a la frecuencia ultravioleta; el próximo término $Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \sim e r_n^2 (e/r_e^3) \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, del orden de 30 MHz y es comparable con la interacción dipolar magnética de un núcleo con un campo externo aplicado. El término hexadecapolar del orden de 1 ciclo por segundo, está fuera del rango de la detección experimental.

El hamiltoniano electrostático $H_{\text{eléct}}$ simplificado se escribe:

$$H_{\text{eléct}} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 + \dots = \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} V_{jk} + \dots \quad (\text{A.2.4})$$

Por sus propias definiciones tanto Q_{jk} como V_{jk} son tensores de segundo rango y simétricos. Además $V_{jk} = -\frac{\partial E_k}{\partial x_j}$, donde $E_k = -\frac{\partial V}{\partial x_k}$ es el campo eléctrico en la posición nuclear. Aún cuando por conveniencia se dice que el momento cuadrupolar nuclear interactúa con el gradiente de campo eléctrico, estrictamente hablando lo hace con el negativo de él.

Ahora bien, las contribuciones al potencial que provienen de cargas interiores al núcleo pueden ser despreciadas, porque si bien los electrones s tienen gran probabilidad de ser encontrados dentro del volumen nuclear, ellos están distribuidos esféricamente y no contribuyen a la interacción cuadrupolar. Por otra parte la densidad de carga no esférica de los electrones p tiende a cero como r^2 . Esta densidad de carga del orden de $e r^2/r_e^5$ produce entonces componentes del gradiente de campo eléctrico que no exceden de $e r_n^2/r_e^5$. Éstas contribuyen a la interacción cuadrupolar como $(e^2 Q/r_e^3) (r_n/r_e)^2$ y tienen un valor tan pequeño como la despreciada interacción hexadecapolar.

Por lo tanto en la interacción cuadrupolar interviene un potencial producido por la distribución de carga externa al núcleo y él satisface por tanto la ecuación de Laplace en el sitio del núcleo $\nabla^2 V = 0$.

A.2.1 Descripción del gradiente de campo eléctrico

La magnitud del tensor gradiente de campo eléctrico en el núcleo está descrita por sus componentes V_{ij} . Puesto que es simétrico y de traza nula tiene 5 componentes independientes.

Puede reducirse siempre a una forma diagonal, si se elige un nuevo conjunto de ejes ortogonales $x' y' y z'$ llamados ejes principales.

Respecto a estos ejes las únicas componentes no nulas satisfacen

$$V_{x'x'} + V_{y'y'} + V_{z'z'} = 0 \quad (\text{A.2.5})$$

En el sistema de ejes principales son entonces suficientes dos parámetros para especificar el gradiente de campo eléctrico. Sin perder generalidad se pueden orientar los ejes principales tal que el eje z' coincida con la dirección del valor máximo del gradiente:

$$|V_{z'z'}| \geq |V_{y'y'}| \geq |V_{x'x'}| \quad (\text{A.2.6})$$

y definir dos parámetros muy útiles en la correlación de los resultados teóricos con los experimentales

$$eq \equiv V_{z'z'} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2} \right)_0 \quad (\text{A.2.7})$$

y

$$\eta = \left(V_{x'x'} - V_{y'y'} \right) / V_{z'z'} \quad (\text{A.2.8})$$

Por la ecuación (A.2.5), $|V_{z'z'}| = |V_{y'y'} + V_{x'x'}|$ y por (A.2.6) $|V_{y'y'}| \geq |V_{x'x'}|$ deben tener el mismo signo de manera que el valor de η queda comprendido entre:

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (\text{A.2.9})$$

Se interpreta a η como el apartamiento del tensor GCE de la simetría cilíndrica y se la llama parámetro de asimetría. Una simetría axial significa $\eta = 0$.

El gradiente de campo eléctrico más general se especifica con la orientación de los ejes principales del tensor y por dos parámetros q y η .

Una implementación como el FPLMTO nos permite resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham. Éstas nos proporcionan una buena propiedad del estado fundamental: el potencial cristalino autoconsistente. Dado que fundamentalmente el GCE depende del potencial en el sitio del núcleo, la más relevante contribución proviene de la distribución de carga del interior de los iones (esferas).

El potencial en el interior de las esferas a la salida del cálculo, tiene una dependencia angular de la forma:

$$V(r) = \sum_{LM} v_{LM}(r) Y_{LM}(\vec{r}) \quad (\text{A.2.10})$$

Este potencial toma una forma asintótica² para $|r| \rightarrow 0$

$$V(r \rightarrow 0) \equiv \sum_{LM} r^L \phi_{LM} \left[\frac{4\pi}{2L+1} \right]^{1/2} Y_{LM}(r) \quad (\text{A.2.11})$$

Si se lo reemplaza (A.2.1) se obtiene

$$\mathbf{H}_{\text{eléctrico}} = \int \rho(r) d^3r \left\{ \sum_{LM} r^L \phi_{LM} \left[\frac{4\pi}{2L+1} \right]^{1/2} Y_{LM}(r) \right\} \quad (\text{A.2.12})$$

$$\mathbf{H}_{\text{elec}} = \int \rho(r) d^3r \left\{ \phi_{00} \left[\frac{4\pi}{1} \right]^{1/2} Y_{00}(r) + \sum_{1M} r^1 \phi_{1M} \left[\frac{4\pi}{2+1} \right]^{1/2} Y_{1M}(r) + \sum_{2M} r^2 \phi_{2M} \left[\frac{4\pi}{5} \right]^{1/2} Y_{2M}(r) \right\}$$

Una adecuada combinación lineal ϕ_{1M} define las componentes cartesianas del campo eléctrico para el segundo término que corresponde a la interacción dipolar que como ya se explicó tiende a cero:

$$E_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{11} - \phi_{1-1})$$

$$E_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (\phi_{11} + \phi_{1-1}) \quad (\text{A.2.13})$$

$$E_z = -\phi_{10}$$

El tercer término de la expansión representa la interacción cuadrupolar (A.2.4) y ϕ_{2M} son las componentes del tensor el gradiente de campo eléctrico. Comparando (A.2.11) con (A.2.12)

$$\sum_{2M} \mathbf{v}_{2M}(r \rightarrow 0) Y_{2M}(\bar{r}) = \sum_{2M} r^2 \phi_{2M} \left[\frac{4\pi}{5} \right]^{1/2} Y_{2M}(\bar{r}) \quad (\text{A.2.14})$$

se tiene

$$\mathbf{v}_{2M}(r \rightarrow 0) = r^2 \phi_{2M} \left[\frac{4\pi}{5} \right]^{1/2} \quad (\text{A.2.15})$$

donde

$$\phi_{2M} = \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\mathbf{v}_{2M}(r)}{r^2} \quad (\text{A.2.16})$$

Desde el punto de vista de la implementación FPLMTO, el valor límite es equivalente a promediar valor de $\frac{\mathbf{v}_{2M}(r)}{r^2}$ en una grilla de puntos esférica de radio muy pequeño.

Una combinación adecuada de las componentes ϕ_{2M} se utiliza para transformar las al sistema de ejes cartesianos [ref.3]. componentes del GCE

$$V_{xx} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{22} - \phi_{20} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{2-2}$$

$$V_{yy} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{22} - \phi_{20} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{2-2}$$

$$V_{zz} = 2 \phi_{20}$$

$$V_{xy} = -i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{22} + i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{2-2} \quad (\text{A.2.17})$$

$$V_{yz} = i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{21} + i \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{2-1}$$

$$V_{zx} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{21} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \phi_{2-1}$$

Una vez obtenidas las componentes, el tensor se diagonaliza por métodos estandares y se determinan los parámetros q y η . Se muestra más adelante que el parámetro q es proporcional a la energía de la transición entre los subniveles nucleares desdoblados por la interacción y establece el vínculo entre la teoría y el experimento.

Se debe notar que desde el punto de vista del cálculo, la segunda derivada del potencial es muy sensible a la forma del mismo (al peso que tengan las contribuciones angulares). Cualquier pequeña variación de él se traslada notablemente a la pendiente de la función en el punto de consideración. Es por ello que si se quiere tener una descripción confiable del GCE, se debe usar para la construcción del potencial, métodos de cálculo que consideren tanto a los electrones del carozo como a los de valencia y que además no hagan ninguna aproximación acerca de la forma del mismo. Un cálculo de esta naturaleza es el que se realiza con los métodos llamados full potencial. En ellos deberá alcanzarse una convergencia muy extrema en las densidades de carga del cálculo autoconsistente. Ésta deberá ser cuidadosamente probada con el control sobre el número de funciones bases, número de puntos especiales, momentos angulares de corte en la expansión en armónicos esféricos y en el número de iteraciones del ciclo autoconsistente a fin de reducir al máximo la diferencia entre la densidad de carga de salida y la de entrada y que es lo que determina en definitiva la calidad del cálculo.

A.3 El Hamiltoniano Cuadrupolar

Dado que la separación en energías entre el estado fundamental y los estados excitados de los núcleos es muy grande comparada con la magnitud de $H_{el\acute{e}ct}$ la [ref.1] indica que es una excelente aproximación requerir que en la evaluación de la perturbación, solo sean necesarios elementos como $\langle IM | H_{el\acute{e}ct} | IM \rangle$

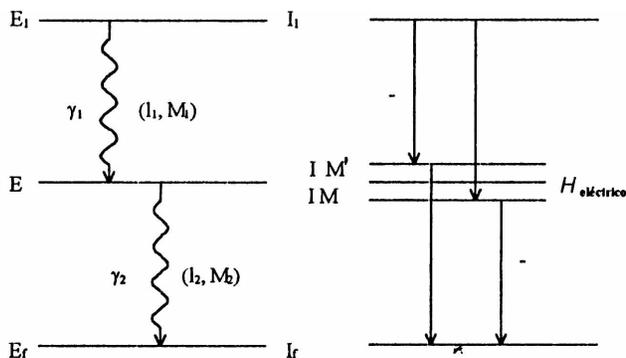


Fig. 1. Desdoblamiento de niveles por $H_{el\acute{e}ct}$

Éstos son diagonales en los números cuánticos que caracterizan el estado fundamental nuclear I excepto en M (número cuántico magnético que distingue la orientación del spin I).

El hamiltoniano de interacción cuadrupolar puede ser simplificado considerablemente de manera que la evaluación de la energía del desdoblamiento de los niveles nucleares sea directa.

El tensor Q_{jk} es simétrico y tiene 6 componentes independientes. Es simple definir un tensor que no sólo sea simétrico sino además tenga traza nula. Esto se logra definiendo:

$$Q_{jk} = 3 Q_{jk}' - \delta_{jk} \sum_e Q_{ee}' \tag{A.3.1}$$

Debido a la condición sobre su traza Q_{jk} tienen solo 5 componentes independientes

Entonces

$$H_{el\acute{e}ct} = \frac{1}{6} \sum_{j,k} Q_{jk} V_{jk} + \frac{1}{2} \left(\sum_e Q_{ee} \right) \left(\sum_j V_{jj} \right) \tag{A.3.2}$$

como el segundo término involucra trazas es independiente de la orientación nuclear y puede ser despreciado para nuestros propósitos.

Desde un punto de vista semiclásico las cargas en los núcleos tienen un movimiento de precesión muy rápido alrededor de la dirección del spin nuclear. La carga externa por lo

cilíndrica alrededor del spin nuclear o dirección x_3 . Por simetría las componentes cuadrupolares promediadas temporalmente son entonces $Q_{jk}=0$ para $j \neq k$ y $Q_{11}=Q_{22}$ pero como $Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$ entonces $Q_{11} = Q_{22} = -\frac{1}{2} Q_{33}$.

Los argumentos para la descripción mecánico-cuántica son muy similares. La rápida precesión corresponde a el hecho de que I es un buen número cuántico, entonces es de interés los elementos de matriz que son diagonales en I .

Al hacer uso del teorema que se aplica a tensores de segundo rango simétricos y con traza nula se tiene

$$\langle IM | Q_{jk} | IM' \rangle = C \langle IM | \frac{3}{2}(I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I^2 | IM' \rangle \quad (\text{A.3.3})$$

donde C es independiente de M y M' y donde I^2 es la suma de los cuadrados de cada una de las componentes. Entonces Q se define como el valor de expectación de Q_{33} , medido en unidades de carga protónica en el estado donde la componente a lo largo del eje x es un máximo.

En símbolos esta definición se lee:

$$eQ = \langle II | Q_{33} | II \rangle \quad (\text{A.3.4})$$

o usando $\int \rho_{II}(\mathbf{x}) d^3x (3z^2 - r^2) \equiv eQ$.

Aplicando (A.3.3) para $I=M$ se obtiene

$$C = \frac{eQ}{|3I^2 - I(I+1)|} \quad (\text{A.3.5})$$

entonces en (A.2.4) las componentes Q_{jk} estan relacionadas a una cantidad escalar "el momento cuadrupolar" y un elemento de matriz de $H_{\text{eléct}}$ queda escrito como

$$\langle IM | H_{\text{eléct}} | IM' \rangle = \frac{eQ}{6I(2I+1)} \sum_{j,k} \langle IM | \frac{3}{2} I_j I_k + I_k I_j - \delta_{jk} I^2 | IM' \rangle V_{jk} \quad (\text{A.3.6})$$

Para la interacción cuadrupolar, el conocimiento de los elementos de matriz de $H_{\text{eléct}}$ es la base de los cálculos que se requieren para interpretar resultados observados como: espectros de resonancias, función correlación y tiempos de relajación nuclear.

En el sistema de ejes principales el hamiltoniano se escribe finalmente³:

$$H_{\text{eléct}} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} (3I_0^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (I_{+1}^2 + I_{-1}^2) \right] \quad (\text{A.3.7})$$

O en una forma reducida

$$H_{elect} = \left[(3I_0^2 - I^2) + \eta(I_{+1}^2 + I_{-1}^2) \right] \hbar \omega_Q \quad (\text{A.3.8})$$

Donde $I_{\pm 1}^2 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x \pm iI_y)$ y

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (\text{A.3.9})$$

La constante de proporcionalidad, independiente del spin nuclear se conoce como constante de acoplamiento cuadrupolar

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (\text{A.3.10})$$

Una expresión explícita es obtenida para el caso de un GCE con simetría axial

$$H_{elect} = \left[(3I_0^2 - I^2) \right] \hbar \omega_Q \quad (\text{A.3.11})$$

Los elementos de matriz resultantes son entonces

$$E_M = \left[3M^2 - I(I+1) \right] \hbar \omega_Q \quad (\text{A.3.12})$$

La diferencia de energía entre dos subniveles diferentes M y M' o energía de la transición esta dada por

$$E_M - E_{M'} = 3 \left| M^2 - M'^2 \right| \hbar \omega_Q \quad (\text{A.3.13})$$

La interacción cuadrupolar no alcanza a remover la degeneración de los estados $\pm M$, ecuación (A.3.12).

En los experimentos con la sonda ^{111}Cd el desdoblamiento en energías del nivel intermedio $I=5/2$ ocurre para $M = \pm 5/2, \pm 3/2 \pm 1/2$, y la energía de transición entre dichos estados.

$$E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2} = \left| 3(5/2)^2 - (3/2)^2 \right| \hbar \omega_Q = 12 \hbar \omega_Q = h\omega_1$$

$$E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2} = 6 \hbar \omega_Q = h\omega_2 \quad (\text{A.3.14})$$

$$E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2} = 18 \hbar \omega_Q = h\omega_3$$

Las frecuencias que se muestran en la Fig.2 cumplen con la relación $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ y sus razones respecto a ω_1 son 1:2:3 respectivamente.

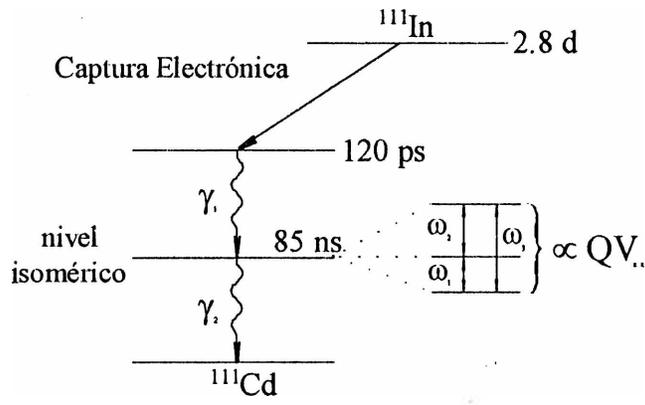


Fig.1.1. Esquema de decaimiento del núcleo ^{111}In en ^{111}Cd , vía la captura electrónica, donde se indica la vida media de los estados excitados. Se muestra el desdoblamiento del nivel isomérico ($I=5/2$) que es usado en las medidas PAC en el caso de GCE axialmente simétrico y donde $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$

¹ M.H.Cohen y F.Reif, *Solid State Physics: Advances in Rresearch and Applications*, editado por F.Seitz, D. Turnbull y H. Hhrenreich, Vol.5 (Academis Press, New York 1957), p.321.

² P.Herzig, *Theoret. Chim. Acta* (Berlin), **67**, 323 (1985).

² M.Weissbluth, *Atoms and Molecules*, (Academic Press, NY, 1978).

Publicaciones

M.A.Caravaca J.S.Sferco y M.C.G. Passeggi, *Anales de la AFA*, San Luis 1989.

M.C.G. Passeggi, J.S.Sferco y M.A.Caravaca, *Proceeding of 5th Brazilian School on Semiconductor Physics*, San Pablo, Brazil, 1991, editado po J.R.Leite, A. Fazzio y A.S.Chaves (World Scientific, Singapore, 1991), pp 530.

R.A.Casali y M.A.Caravaca . *ANALES de la AFA*, Volumen 5, 1993.

R.A.Casali, M.A.Caravaca y C.O.Rodriguez, *Phys. Rev. B* **54**, 16701 (1996).

M.A.Caravaca, R.A.Casali y C.O.Rodriguez, *Phys. Rev. B* **56**, 14584 (1998).

Presentaciones:

5th Brazilian School on Semiconductor Physics, San Pablo, Brazil, 1991.

Reunión de la AFA, Rosario 1993.

March Meeting *American Physical Society*, San Jose, California, Marzo 1995.

Reunión de la AFA, Bariloche, 1995.

Workshop of Hyperfine Interaction, Tandar CNEA, Octubre de 1997.