

ESTUDIO DE LAS RELAJACIONES ALREDEDOR DE IMPUREZAS SUSTITUCIONALES EN SEMICONDUCTORES MEDIANTE EL MODELO ANARMÓNICO DE KEATING.

R.A. Casali y M.A. Mroginski *

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

Se presenta un estudio de las propiedades estáticas y dinámicas del Si semiconductor de estructura diamante cuando se dopa con impurezas sustitucionales del grupo IV. Se emplea para tal fin clusters de 71 a 281 átomos interactuando mediante constantes de fuerza de dos y tres cuerpos definidas en el modelo anarmónico de Keating. Con esta aproximación se presentan cálculos de las constantes de resorte de varios modos locales relevantes de vibración de la red cristalina. Se analizan las relajaciones radiales de las distintas capas que rodean al defecto y las variaciones de energía elástica experimentadas por la red inducida por la impureza.

Static and dynamic properties of Si have been studied when doped with substitutional impurities from group IV. Calculations were made using clusters of 71 to 281 atoms interacting with each other by means of two and three body force constants defined according to the anharmonic Keating model. With this approximation, elastic constants of several important local lattice vibrational modes were calculated. Radial relaxations of shells surrounding the defect and impurity induced elastic energy changes experimented by the crystal lattice were analyzed.

I. INTRODUCCIÓN

La gran demanda de nuevos materiales por parte de la industria, ha llevado al desarrollo de numerosos métodos que describan la estructura interna de la materia.

Uno de los primeros métodos que surgieron para el estudio de las propiedades dinámicas y elásticas de redes cristalinas con estructura diamante fue el método de las Ondas Largas de M.Born y K.Huang⁽¹⁾. Años más tarde este método fue corregido y mejorado por Musgrave y Pople⁽²⁾, por medio de potenciales de interacción interatómicos correspondientes a distorsiones stretching, bending y una combinación de éstas. P.N.Keating⁽³⁾, imponiendo condiciones de invariancia sobre la energía elástica del cristal ante operaciones de simetría en el mismo, redujo el número de constantes del modelo de Musgrave y Pople de cinco a dos. Estos métodos son también conocidos como Valence Force Field (VFF). Otras contribuciones a la dinámica de red se debe a las aproximaciones desarrolladas por W.Cochran⁽⁴⁾, y por J. C.Phillips⁽⁵⁾. Posteriormente, W.Weber⁽⁶⁾ desarrolló el modelo denominado Bond-Charge Model, que reunía características de distintas aproximaciones desarrolladas hasta ese momento. Este modelo describe muy bien las curvas de dispersión de los fonones acústicos de cristales tipo diamante, pero requiere de un mayor número de parámetros que deben ser ajustados, comparado con los que se necesitan en otros métodos. Entre todos los modelos mencionados, el modelo de Keating obtuvo una gran popularidad entre los solidistas dedicados al estudio de propiedades dinámicas y estructurales de semiconductores estructura diamante y zinc-blenda, por su transparencia, simpleza y contenido físico⁽⁷⁾. Muy

recientemente, H. Rücker y M Methfessel⁽⁸⁾ modificaron exitosamente el modelo clásico de Keating, renormalizando las constantes del modelo con los parámetro de red, con el fin de poder describir grandes compresiones hidrostáticas en el bulk. Esta aproximación se aplicó luego al estudio de distorsiones y propiedades dinámicas de aleaciones semiconductoras compensadas construídas a partir de elementos con propiedades tan disímiles como el carbono, silicio y germanio. Sin embargo, un estudio de las características de propagación de distorsiones inducidos por impurezas no ha sido aún dado a conocer.

En el presente trabajo hemos utilizado este método para estudiar las propiedades mecánicas de la red y su propagación cuando un defecto es insertado en la misma. Este desarrollo es posible gracias a la relativa simplicidad de este modelo, que a partir de unos pocos parámetros renormalizables con las distancias interatómicas y con relativamente poco esfuerzo computacional permite el estudio de sistemas del orden de la centena de átomos.

En la actualidad, existen métodos mecánico-cuánticos *ab initio* (de primeros principios) con los cuales se puede reproducir con mucha precisión las propiedades dinámicas y elásticas de cristales perfectos y con defectos⁽⁹⁾. Sin embargo, al ganar precisión en la determinación teórica de constantes físicas, se reduce el número de átomos que entran en el sistema en cuestión o el esfuerzo computacional crece en forma geométrica como N^2 en memoria de CPU y N^3 en tiempo de ejecución, donde N es el número de átomos. Estas condiciones restringen su aplicación a sistemas de pocos átomos. Es justamente en esos casos en que estudios realizados con el modelo de

Keating, en conjunción con los más exigentes computacionalmente ab-initio, cobran gran importancia.

II. DESCRIPCIÓN DEL MODELO TEÓRICO

El modelo de Keating es un modelo sencillo fenomenológico empleado en el estudio de la dinámica de red y cálculo de la energía elástica de cristales semiconductores con estructura diamante y zinc blenda. Según este modelo la energía elástica del cristal se obtiene desarrollando la misma con respecto a pequeños desplazamientos atómicos relativos a los correspondientes sitios de la red del cristal perfecto. Los coeficientes del desarrollo constituyen las constantes de fuerza de dos y tres cuerpos (α y β), cuyos valores se ajustan a partir de datos experimentales provenientes de la teoría de la elasticidad o cálculos de estructura electrónica de primeros principios⁽¹⁰⁾. Las expresiones que relacionan los parámetros de fuerza definidos en este modelo con las constantes elásticas del cristal son las siguientes:

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^4 \left\{ \frac{3}{16 |\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0|^2} \alpha_j^i \left[(\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0)^2 - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \right]^2 + \right. \\ \left. + \sum_k \frac{3}{16 |\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0| |\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_k^0|} \beta_{jk}^i \left[(\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0)(\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_k^0) - \right. \right. \\ \left. \left. - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k) \right]^2 \right\}$$

donde \mathbf{R}_i^0 son las posiciones de equilibrio de los átomos, mientras que las \mathbf{R}_i representan las posiciones de los átomos desplazados; y las α_j^i y las β_{jk}^i constituyen respectivamente los llamados parámetros de *bond-stretching* (constantes de fuerza de dos cuerpos) y *bond-bending* (constantes de fuerza de tres cuerpos).

Este modelo armónico describe aceptablemente la energía elástica de cristales con las estructuras mencionadas, como por ejemplo el Silicio. En el caso de estructuras diamante y zinc blenda las α_j^i y las β_{jk}^i se reducen a dos parámetros α y β respectivamente.

En las modificaciones introducidas por H. Rucker y M. Methfessel (RM)⁽⁸⁾, que constituyen el aquí denominado *Modelo anarmónico de Keating* para semiconductores formados a partir de átomos del grupo IV (C, Si, Sn, Ge, SiC, GeC, GeSi, SnC, SnSi, SnGe), se consideran parámetros de fuerza que dependen explícitamente de la geometría local. Se incluyen los términos de orden superior en la formulación de la energía elástica del cristal. RM encontraron que las constantes de fuerza se redefinen mediante una ley de potencia que depende de la distancia interatómica según las siguientes expresiones:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^4;$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \frac{1}{a_0} \left(\alpha + \frac{1}{3}\beta \right)$$

$$C_{11} - C_{12} = \frac{4}{a_0} \beta; \quad C_{44} = \frac{4}{a_0} \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}$$

$$m\omega_0^2 = 8(\alpha + \beta)$$

donde B es el módulo de Bulk, C_{11} , C_{12} y C_{44} son las constantes de rigidez elásticas y ω_0 es la frecuencia de vibración del modo normal TO(Γ) (Transversal Optico en Γ). Este modelo armónico tiene restricciones que lo hacen válido en el límite de pequeñas distorsiones. Por otra parte el número limitado de parámetros de interacción restringe su aplicación a la determinación de las curvas de dispersión de fonones, exceptuando las ramas acústicas. Para una completa descripción de estas curvas es necesario agregar otras tres constantes de interacción de tres (γ , τ) y cuatro cuerpos (k). La expresión de la energía elástica es la siguiente:

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^0 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{7/2} \left(\frac{r_{ik}^0}{r_{ik}} \right)^{7/2}$$

donde r_{ij} y r_{ij}^0 son las longitudes de los enlaces en la red distorsionada y no distorsionada respectivamente.

Con esta aproximación se obtiene una muy buena descripción de las propiedades no lineales de la variación de la energía elástica con el volumen en Si.

III. RESULTADOS

Se aplicó el modelo anarmónico de Keating a la determinación de la propagación radial de deformaciones y al cálculo de las constantes de fuerza k_Q de distintos modos locales de vibración de la red cristalina de Si. Los modos locales de vibración estudiados son modos cuasimoleculares que se originan al introducir un defecto en Si puro. Obviamente estos modos afectan principalmente al entorno más cercano al defecto.

La relación entre las k_Q y la variación de la energía elástica para un determinado modo puede ser expresada, para pequeñas oscilaciones, mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \frac{1}{2} k_Q u_Q^2$$

donde u_Q es la amplitud de oscilación del modo local normal Q.

A partir de esta relación se han calculado las constantes de fuerza de los modos locales de vibración para cristales de Silicio dopados con impurezas del grupo IV. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas I y III. En la tabla I podemos verificar el buen acuerdo, de las constantes de fuerza para el modo breathing con simetría T_d (Fig. 2^a), que existe entre nuestra determinación con los resultados provenientes de cálculos *ab-initio* con superceldas de 16 (FP-LMTO)⁽¹¹⁾ y 54 (pseudopotenciales y ondas planas)⁽¹⁰⁾ átomos. En la tabla III, se verifica que los corrimientos de las constantes de fuerza del host de los modos locales cuasimoleculares de oscilación, dá origen a desplazamientos de frecuencias relativo, $\Delta\Omega_Q^r$, como se define a continuación. Sea

$$\Delta\Omega_Q^r = (\omega_{Q,1} - \omega_Q^0) / \omega_Q^0$$

el corrimiento de frecuencia para el modo Q.

Se puede demostrar que

$$\Delta\Omega_Q^r = \left(\sqrt{\frac{k_{Q,1}}{k_Q^0}} - 1 \right)$$

donde $k_{Q,1}$ es la constante de fuerza del modo Q del host debido a la presencia de la impureza y k_Q^0 la constante de fuerza del mismo modo sin la impureza. Se halló que estos corrimientos $\Delta\Omega_Q^r$ para el C como impureza son: 0.146 (T_d), 0.112 (D_{2d}) y 0.131 (C_{2v}). Para el Ge -0.027 (T_d), -0.008 (D_{2d}) y -0.015 (C_{2v}) mientras que para el Sn se obtuvo -0.075 (T_d), -0.039 (D_{2d}) y -0.055 (C_{2v}). Esto indica que las mayores perturbaciones dinámicas producidas son debidas al C, con corrimientos de frecuencias positivas que llegan al 14.6%, y corrimientos negativos para los átomos mayores que los del host.

La introducción de un defecto en la red genera un campo de tensiones que se propaga en la misma hasta el infinito. Este campo de tensiones, en el caso de defectos sustitucionales con simetría tetrahédrica, induce distorsiones de relajación que dependerán de las diferencias químicas entre el defecto y el sustrato (host). Este proceso de relajación fue simulado hallando el mínimo de energía del sistema desplazando radialmente los átomos de la primera capa, segunda y subsiguientes para volver nuevamente a la primera capa, en un proceso iterativo. El proceso se detiene cuando se obtiene una convergencia en la energía del orden de 10^{-6} eV. Este mínimo se alcanza con alrededor de 8 a 12 iteraciones. Se trabajó con clusters de 71 a 281 átomos colocando la impureza en el centro de coordenadas y relajando hasta la 16ta. capa inclusive. La convergencia de energía con este número de capas es de 10 meV (Si:C), 0.1 eV (Si:Sn) y 0.01 eV (Si:Ge). Los valores obtenidos hasta la 5ta. capa se muestran en la tabla IV. Los gráficos de la amplitud radial de las distorsiones de átomos del host en función de la distancia a la impureza son mostrados en las figuras 3a-3c, para impurezas de C, Sn, Ge en Si.

IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado un estudio de las propiedades estructurales y dinámicas locales de compuestos semiconductores con estructura tipo diamante. En particular se han estudiado las relajaciones experimentadas por una red de Si al doparla con impurezas sustitucionales del grupo IV y la variación de la energía elástica experimentada por la red durante dicho proceso, empleando para ello el modelo de Keating modificado por H.Rücker y M.Methfessel. Los patrones de distorsión obtenidos en este trabajo concuerdan con los encontrados por M. Scheffer y J.Dabrowski⁽¹⁰⁾ para el Si:As⁺ ya que las amplitudes de las relajaciones decrecen paulatinamente a medida que aumenta la distancia a la impureza, produciéndose un brusco aumento principalmente en las capas 1, 5, 8 y 11. Las amplitudes decrecen en con una envolvente que no se podría ajustar a términos individuales de potencias del tipo r^{-n} , tal como se sugiere en la literatura clásica de defectos. Por ejemplo, la amplitud de relajación radial de la capa 5ta. Es aprox. 1/10 de la amplitud de distorsión de la primera capa, normalmente considerada como la más importante. En ningún caso la relajación de la capa 5ta. supera el 1,2% de la distancia al defecto.

Se verificó (Tabla IV) que la incorporación del Carbono en sitio sustitucional dá lugar a importantes variaciones de la energía elástica y distorsiones inward mucho mayores a las observadas cuando las impurezas son de mayor tamaño al átomo de Silicio, como ser Germanio y Estaño (relajaciones outward). La variación de energía elástica que experimenta la red, inducida por el C en Si, (-1.43 eV) es mayor en aprox. un factor 2.2 a la inducida por Sn (-0.64 eV) y un factor 89 en el caso del Ge (-0.016 eV).

Comparando nuestros resultados de relajación a 1eros. vecinos para Ge sustitucional en Si, con confiables valores medidos con la técnica de rayos X, EXAFS⁽¹²⁾, vemos que el modelo anarmónico de Keating predice relajaciones inducidas similares del Ge y As. La distancia a primeros vecinos, $d_{Si-As}=2.41$ Å (EXAFS) es muy cercana a la $d_{Si-Ge}=2.375$ Å aquí hallada. Por otra parte, análogo comportamiento es observado entre el Sn y el Sb, este último medido con espectroscopía y reportados por Bechstedt-Harrison⁽¹³⁾, donde $d_{Si-Sb}=2.48$ Å, mientras que $d_{Si-Sn}=2.49$ Å.

Los resultados obtenidos aquí nos han permitido demostrar la gran efectividad y la sencillez del modelo anarmónico de Keating en la descripción de las distorsiones inducidas por un defecto en la red cristalina, y en la determinación cuantitativa de las amplitudes de relajación, como así también en el estudio de las variaciones de la energía elástica del cristal. En este trabajo apenas se exploraron unas pocas de las muchas propiedades físicas que se pueden estudiar con este modelo. Mediante este trabajo se obtuvo experiencia para estudiar en un corto plazo la estabilidad, propiedades elásticas y vibracionales de clusters de defectos y en el mediano plazo, aleaciones⁽¹⁴⁾.

REFERENCIAS

- 1- M.Born y K.Huang , *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (Oxford University Press, New York) (1954)
- 2- M.J.P.Musgrave and J.A.Pople, Proc. Roy. Soc., A268, 474 (1962)
- 3- P.N. Keating , Phys Rev , 145, 637 (1966)
- 4- W.Cochran , Proc. R. Soc. A 253 , 260 (1959)
- 5- J.C.Phillips, Phys. Rev. 168, 905 (1968)
- 6- W.Weber , Phys.Rev. B, 15,4789 (1977)
- 7- R.Martin, Phys. Rev. B, 1, 4005 (1970)
- 8- R. Rucker , M.Methfessel , Phys Rev. B,52,11059 (1995).
- 9- R.A.Casali, M.A.Caravaca and C.O.Rodriguez, Phys. Rev. B 54, 16701, (1996)
- 10- M. Scheffer y J. Dadbrowski , Philosophical Magazine A. 58 , Nro 1 (1988)
- 11- R.A.Casali y M.A.Caravaca , no publicado
- 12- A.Erbil, W.Weber, G.S.Cargill III and R.F.Boheme, Phys. Rev. B 34, 1392 (1986).
- 13- Bechstedt y W.Harrison, Phys. Rev. B 39, 5041 (1989)
- 14- M.A.Berding , M. van Schilfgaarde, y A. Sher , Phys.Rev. B, 50, 1519 , (1994)

TABLAS

TABLA I : Constantes de fuerza k_Q [$\text{ev}/\text{\AA}^2$] de modos locales en Silicio puro (Si:Si.). $U=0.01 \text{ \AA}$

Modos	K^c sin corrección	RM^d sin corrección	RM con corrección	Si 8	Si 16	Otros
Td	66.5075	62.4266	62.9447	64 ^b	62.5 ^b	61 ^a
C _{2v}	67.374	63.2579	63.2595			
D _{2d}	68.1978	64.048	64.1105			
C _{3v} (i)	16.4135	15.4017	15.5221			
C _{2v} (i)	16.4135	15.4017	15.4014	12.6 ^b		

a) M.Scheffler y J. Dabrowski ⁽¹⁰⁾

b) Resultados del LMT0. ⁽¹¹⁾

c) Resultados obtenidos del cálculo empleando los parámetros de fuerza extraído del artículo de P.N.Keating ($\alpha_{Si} = 3.027 \text{ ev}/\text{\AA}^2$, $\beta_{Si} = 0.861 \text{ ev}/\text{\AA}^2$) ⁽³⁾

d) Resultados obtenidos del cálculo empleando los parámetros de fuerza extraídos del artículo de H.Rücker y M. Methfessel ($\alpha_{Si} = 2.818 \text{ ev}/\text{\AA}^2$, $\beta_{Si} = 0.8259 \text{ ev}/\text{\AA}^2$) ⁽⁸⁾

Tabla II: Parámetros de fuerza de dos (α_{ij}) y tres cuerpos (β_{ijk}) en $\text{eV}/\text{\AA}^2$ extraídos del artículo de H.Rücker y M. Methfessel ⁽⁸⁾ y empleados en el cálculo de la energía elástica de la red de Si.

α_{Si-Si}	2.818	$\beta_{Si-Si-Si}$	0.8259
α_{Si-C}	4.2755	$\beta_{Si-Si-C} = \beta_{Si-C-Si}$	1.7491
α_{Si-Ge}	2.575	$\beta_{Si-Si-Ge} = \beta_{Si-Ge-Si}$	0.8259
α_{Si-Sn}	2.1864	$\beta_{Si-Si-Sn} = \beta_{Si-Sn-Si}$	0.583

TABLA III : Constantes de fuerza calculadas k_Q [$\text{ev}/\text{\AA}^2$] de modos locales en Si. dopado con impurezas del grupo IV con parámetros de RM. $U = 0.01 \text{ \AA}$

Imp. \ Modo	T _d	C _{2v}	D _{2d}	C _{3v} (i)	C _{2v} (i)
C	82.7007	80.8776	79.3282	27.1906	27.1906
Ge	59.6244	61.3679	63.1121	14.3895	14.3895
Sn	53.8495	56.4864	59.1382	11.5069	11.5069

TABLA IV : Resultado de las distorsiones radiales alrededor del defecto y variación de la energía elástica en la red de Si al doparla con Ge, C y Sn .

	Si : Ge ^a	Si : C ^b	Si : Sn ^a
Dist. a 1 ^{eros} vecinos [\AA]	2.375	2.05	2.493
Distorsión de la 1 ^{ra} capa	1,05 %	-12.8 %	6.1 %
Distorsión de la 2 ^{da} capa	0.2%	-2,7 %	1%
Distorsión de la 3 ^{ra} capa	0.02%	-0,2%	0.1%
Distorsión de la 4 ^{ta} capa	0. %	-0.09%	0%
Distorsión de la 5 ^{ta} capa	0.1%	-1,2%	0,5%
Δ Energía elástica (eV)	-0.016	-1.43	-0.64

a) distorsiones hacia afuera

b) distorsiones hacia adentro

FIGURAS

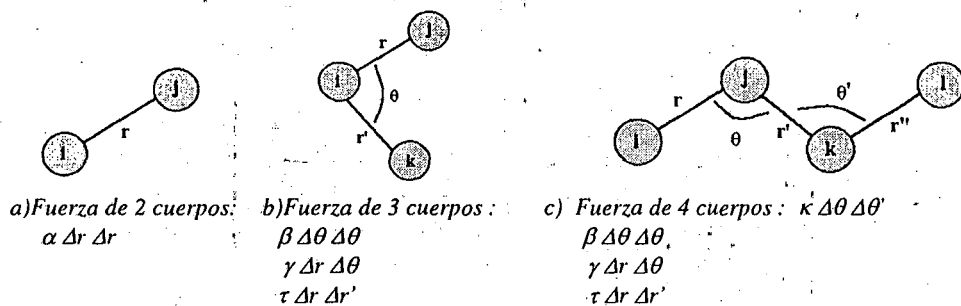


Fig 1 : Esquema de las fuerzas entre dos (a), tres (b), y cuatro (c) cuerpos.

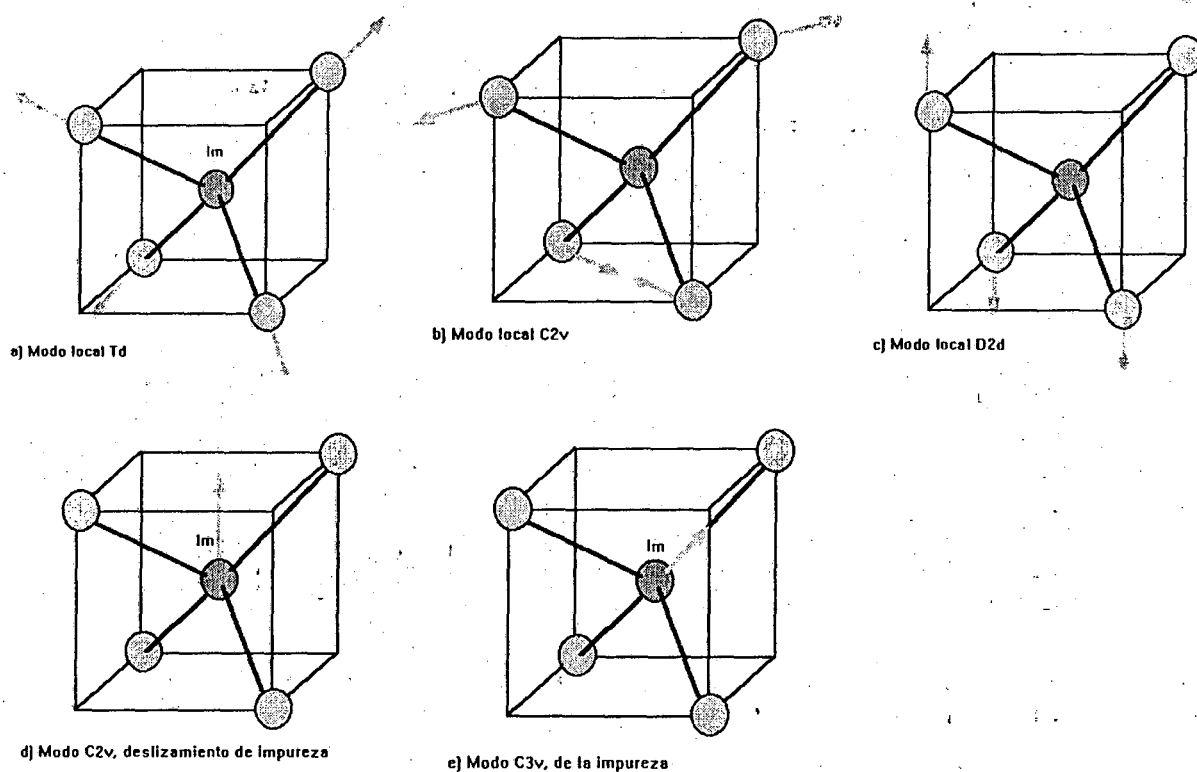


Fig 2: Modos normales locales de vibración de una red cristalina. a) Td, b) C2v, c) D2d, d) C2v de la impureza, y e) C3v de la impureza.

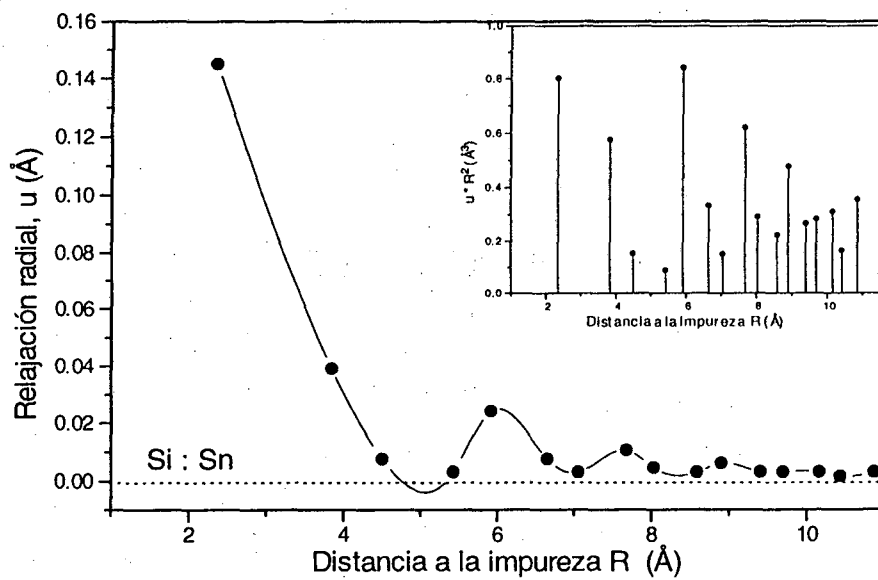


Fig. 3a

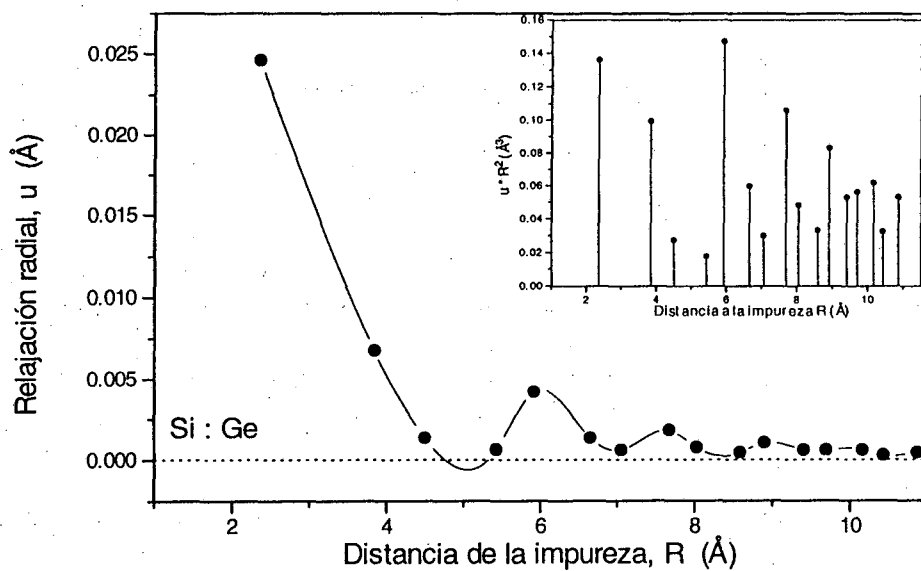


Fig. 3b

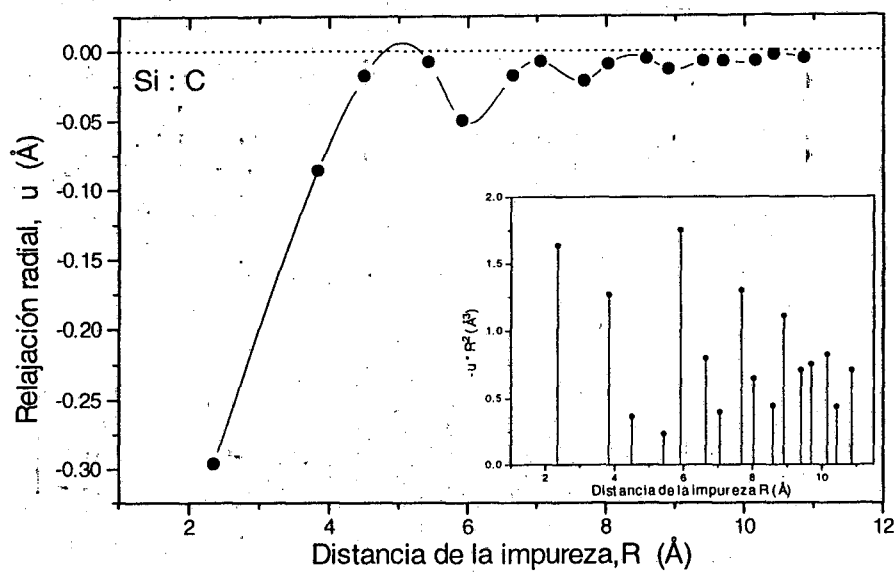


Fig. 3c

Fig 3: Amplitudes de relajación de la red de Si al introducir una impureza sustitucional a) de Sn , b) de Ge y c) de C. En las ordenadas de las figuras insertadas se representan las amplitudes multiplicadas por R^2 siendo R la distancia de la capa respectiva a la impureza.