

BANDAS ENTRE HIBRIDOS sp^3 CON UN MAPEO A PRIMEROS VECINOS

J. Avendaño L.[†], F.L. Castillo-Alvarado[†], R.A. Barrio P.^{*}

[†] Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN
Edif. 9 UPALM

^{*} Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364

El fondo de la banda de conducción de los elementos del grupo IV es importante, pues es el que determina la brecha semiconductor. Esta brecha puede ser directa o indirecta y además puede tener carácter s puro o $s-p$ mezclados, dependiendo del elemento. El método de amarre fuerte puede usarse para ajustar esta parte importante del espectro. Si se hace la aproximación de primeros vecinos en amarre fuerte, no se puede describir correctamente la banda de conducción. En este artículo analizamos esta situación y encontramos que existe una interacción a segundos vecinos entre híbridos sp^3 cuya magnitud es superior incluso a algunas otras a primeros vecinos, y por lo tanto no se puede despreciar. Exponemos un mapeo exacto del hamiltoniano que contiene esta interacción a segundos vecinos a otro no-hermitiano de primeros vecinos.

INTRODUCCION

Los elementos del grupo IV son actualmente usados como aleaciones que producen semiconductores de brecha variable, tanto en estado cristalino como amorfo. Es pues importante contar con un método teórico -- que describa en forma precisa los estados alrededor de la brecha. Actualmente se cuenta con métodos de cálculos electrónicos que describen correctamente las bandas de valencia, como Hartree-Fock [1], funcionales de la densidad con la aproximación local [2], pseudopotenciales [3] y -- amarre fuerte [4].

El método de amarre fuerte es sumamente útil por su simplicidad y utilidad en describir sin esfuerzo las bandas. Existen en la actualidad estudios que usan este método que son exitosos para describir la banda de valencia, incluso usando la aproximación de primeros vecinos [5]. Sin embargo, en muchas situaciones son importantes los estados de la banda de conducción, como puede ser en experimentos de fotoconductividad, absorción óptica, excitones, luminiscencia, etc.

En el caso de los cristales un hamiltoniano de amarre fuerte con interacciones a n -vecinos en general puede dar muy buenos resultados [6] y el cálculo no es costoso. Sin embargo, cuando se quieren estudiar sistemas amorfos, el desorden diédrico no permite una definición clara de los parámetros entre vecinos lejanos, y por lo tanto la descripción local de la brecha no es buena.

Se han efectuado cálculos ab-initio en pequeños cúmulos de átomos usando Hartree-Fock y pseudopotenciales para los electrones internos [7] que muestran que existe una interacción a segundos vecinos muy intensa entre híbridos sp^3 . En la siguiente sección se expone un hamiltoniano de amarre fuerte que toma en cuenta este hecho y que, bajo ciertas condiciones, puede resolverse como un problema efectivo de primeros vecinos.

TEORIA Y DISCUSION

Entre dos conjuntos de orbitales sp^3 existen únicamente 4 integrales de interacción diferentes de cero [4] V_2, V_3, V_4, V_5 (ver figura 1a). La interacción a segundos vecinos V_4' (ver figura 1b) resulta ser del mismo orden que la interacción V_3 y más intensa que V_4 y V_5 según los cálculos de Hartree-Fock [7]. Por lo que en un cálculo de bandas, o densidad de estados, es importante incluir esta interacción, sobre todo porque afecta fundamentalmente los estados s , los cuales son importantes en los bordes de las bandas.

El Hamiltoniano de amarre fuerte que describe estas interacciones entre híbridos se escribe como:

$$H = \sum_n \sum_j |n, j\rangle U_H \langle n, j| + \sum_n \sum_j \sum_{i \neq j} |n, j\rangle V_i \langle n, i| +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_n \sum_j |n, j\rangle V_2 \langle n_j, j| + \sum_n \sum_{j' \neq j} |n, j\rangle V_3 \langle n_j, j'| + \\
& + \sum_n \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq i, j} |n, j\rangle V_4 \langle n_i, k| + \sum_n \sum_{i \neq j} |n, j\rangle V_5 \langle n_i, j| + \\
& + \sum_n \sum_j \sum_{k \neq j} |n, j\rangle V'_4 \langle n_j, k| \quad (1)
\end{aligned}$$

donde $|n, j\rangle$ es el j -ésimo híbrido sp^3 asociado al sitio n . U_H y V_1 son las interacciones entre híbrido intraatómicos. El significado de la notación se ilustra en la Figura 2.

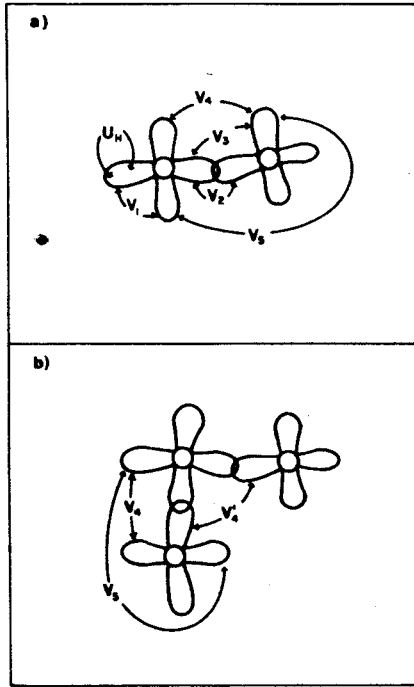


FIGURA 1
a) ESQUEMA DE LAS INTERACCIONES POSIBLES ENTRE LOS HIBRIDOS sp^3 DE DOS ATOMOS VECINOS.
b) INTERACCION V_4 ENTRE HIBRIDOS sp^3 A SEGUNDOS VECINOS

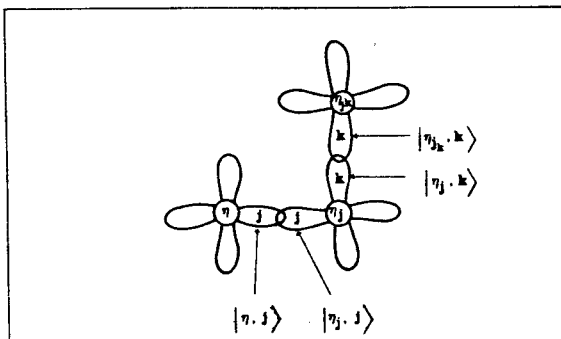


FIGURA 2
NOTACION PARA DOS ORBITALES HIBRIDOS sp^3

Este hamiltoniano en general no puede resolverse en forma exacta para un amorfo, ya que V_4 y V_5 dependen de la orientación relativa de los enlaces. Cuando se desprecian V_4 y V_5 es posible hacer una transformación a un problema de primeros vecinos, soluble incluso en el caso amorfo. Es bien sabido que el no tomar en cuenta estas dos interacciones es ignorar la dispersión de los estados p , y por lo tanto este hamiltoniano no describirá de manera adecuada la parte superior de la banda de valencia, sin embargo dará una buena descripción tanto del fondo de la banda de valencia como del de la banda de conducción, con excepción del fondo de la banda de conducción del silicio, que tiene un carácter mixto $s-p$.

La transformación de deriva como sigue:
La función de estado es

$$|\Psi\rangle = \sum_n \sum_j a_{nj} |n, j\rangle. \quad (2)$$

De las ecuaciones de movimiento para las amplitudes de probabilidad a_{nj} y a_{njj} de la función de estado, obtenidas proyectando la ecuación de Schrödinger sobre los híbridos $|n, j\rangle$ y $|n_j, j\rangle$,

$$\langle n, j | H | \Psi \rangle = E \langle n, j | \Psi \rangle \quad (3)$$

$$\langle n_j, j | H | \Psi \rangle = E \langle n_j, j | H | \Psi \rangle, \quad (4)$$

pueden eliminarse las coordenadas que incluyen la interacción a segundos vecinos, obteniéndose un nuevo par de ecuaciones de movimiento para las mismas amplitudes

$$\begin{aligned}
E a_{nj} = & U_H a_{nj} + v_1 \sum_{i \neq j} a_{ni} + v_2 a_{n_j j} + v_3 \sum_{k \neq j} + \\
& + v'_3 \sum_{i \neq j} a_{n_i i} \quad (5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E a_{n_j j} = & U_H a_{n_j j} + v_1 \sum_{k \neq j} a_{n_j k} + v_2 a_{n_j j} + \\
& + v_3 \sum_{i \neq j} a_{n_i i} + v'_3 \sum_{k \neq j} a_{n_j k} \quad (6)
\end{aligned}$$

de donde observamos que las interacciones nuevas u_H, v_1, v_2, v_3 y v'_3 son a primeros vecinos y están dadas en función de las interacciones originales mediante

$$\begin{aligned}
u_H = & U_H - \frac{V_2 V'_4}{V} \quad , \quad v_1 = V_1 - \frac{V'_4}{V} \\
v_3 = & V_3 - \frac{V_1 V'_4}{V_3} \quad , \quad v'_3 = V_3 - \frac{V'_4}{V_3} \\
v_2 = & V_2 + \frac{V'_4}{V_3} (E - U_H) \quad (7)
\end{aligned}$$

La nueva interacción v_2 aparte de depender de los parámetros de interacción iniciales depende también de la energía. Las interacciones v_3 y v'_3 claramente son distintas si V_1 y V'_1 lo son. En la Figura 3 se muestra la interpretación gráfica de estas interacciones renormalizadas.

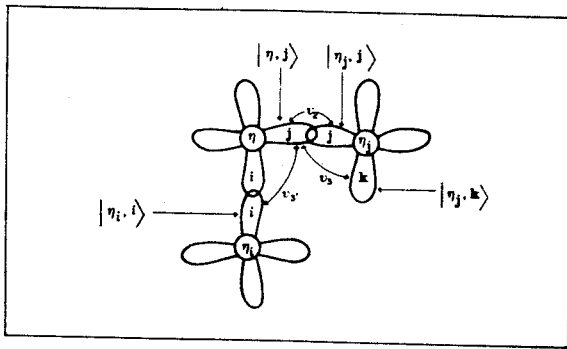


FIGURA 3
ESQUEMA DE LAS INTERACCIONES RENORMALIZADAS ENTRE LOS HÍBRIDOS sp^3

Un aspecto peculiar que podemos observar en estas interacciones renormalizadas es que la interacción entre dos orbitales híbridos contiguos se escala linealmente con la diferencia de energías ($E-U_j$), por lo tanto los estados más afectados son los bordes inferior y superior del espectro. El hamiltoniano no-hermitiano de amarre fuerte que describe las interacciones efectivas es

$$\begin{aligned} \underline{H} = & \sum_n \sum_j |n,j\rangle u_{ij} \langle n,j| + \sum_n \sum_j \sum_{i \neq j} |n,j\rangle v_{ij} \langle n,i| \\ & + \sum_n \sum_j |n,j\rangle v_{2j} \langle n,j| + \sum_n \sum_{j' \neq j} |n,j\rangle v_{3j} \langle n,j'| + \\ & + \sum_n \sum_{i \neq j} |n,j\rangle v_{3j} \langle n,i|. \end{aligned} \quad (8)$$

Como un ejemplo simple, se han calculado las bandas cristalinas de la estructura del diamante a lo largo de algunas líneas de simetría de la zona de Brillouin, calculándose para ello los polos de la función de Green

$$\underline{G}'(E) = (E - \underline{H}')^{-1} \quad (9)$$

del hamiltoniano renormalizado. Este método de cálculo fue escogido debido a que en el proceso de diagonalización no se obtienen ecuaciones lineales, ya que existen funciones de la energía a través del parámetro v . Los resultados se muestran en la Figura 4 y son los mismos que los obtenidos diagonalizando el hamiltoniano hermitiano con interacción a segundos vecinos. Las bandas planas, que dan origen a funciones delta en la densidad de estados, se deben a la ausencia de interacciones a primeros vecinos que dependen del ángulo die-
dral V_4 y V_5 , como es bien conocido [8].

Por lo tanto, en el estudio de los electrones en los semiconductores, dentro de la aproximación de amarre fuerte, contamos con el siguiente esquema: En el caso de estar interesados en la banda de valencia, tanto en el estado cristalino como en el estado amorfo, es suficiente usar la aproximación de primeros vecinos; en cambio si interesa describir el fondo de la banda de conducción en los semiconductores

cristalinos basta incluir interacciones a vecinos más lejanos [8]. Sin embargo, si el interés se centra en la brecha de los semiconductores amorfos, esta teoría de renormalización es la adecuada. Actualmente estamos estudiando dentro de esta teoría la variación de la brecha en función de la concentración para aleaciones entre elementos del grupo IV.

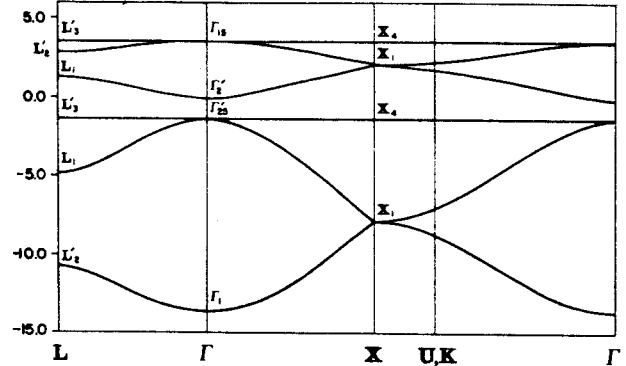


FIGURA 4
BANDAS DE LA ESTRUCTURA DEL DIAMANTE CALCULADAS MEDIANTE EL HAMILTONIANO NO-HERMITIANO RENORMALIZADO.

CONCLUSIONES

Se ha presentado un mapeo, importante para el estudio de la brecha en semiconductores amorfos, de un hamiltoniano sp^3 a segundos vecinos en un hamiltoniano sp^3 no-hermitiano de primeros vecinos con interacciones renormalizadas, una de las cuales depende de la energía como parámetro. Este hamiltoniano efectivo tiene los mismos eigenvalores y eigenfunciones que el hamiltoniano original.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros (F.L.C.A.) agradece a COFAA-IPN. por su apoyo económico.

REFERENCIAS

1. Callaway Joseph. "Energy Band Theory" - (Academic Press, New York-London 1964).
2. Hohenberg p. and Kohn W., Phys.Rev. 136, B864 (1964).
3. Chelikowsky J.R. and Cohen M.L., Phys. Rev. B, 14, 556 (1976).
4. Slater J.C. and Koster G.F. Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
5. Chadi D.J. and Cohen M.L., Phys.Status Solidi (b), 68, 405 (1975).
6. Cohen M.H., Singh J. and Yonezawa F., - J. Non-Crist. Solids 35 & 36, 55 (1980).
7. Tagüeña-Matínez J., Barrio R.A., Sanrores L.E., Les A. and Ortega-Blake I., - J. Non-Crist. Solids 111, 1778 (1989).
8. Harrison Walter A. "Electronic Structure and the Properties of Solids" (W.H. Freedman and Company, San Francisco -- 1980).