

CPA ANIDADO PARA CUMULOS DESORDENADOS

J. Avendaño López, F.L. Castillo Alvarado

Escuela Superior de Física y Matemáticas IPN. Edif. 9 UPALM.

R.A. Barrio P.

Instituto de Física UNAM. Apdo. Postal 20-364.

Se presenta un nuevo esquema de la Aproximación de Potencial coherente (CPA) que considera cúmulos. En la actualidad existen extensiones al CPA que lo consideran. Sin embargo la frontera entre el cúmulo (tratado en forma exacta) y el medio efectivo calculado por CPA da problemas de convergencia, debidos a la falta de una definición apropiada de los campos en la frontera del cúmulo. Aquí mostramos el método en la aleación a-Si:H, el cual evita dichos problemas, basado en un método de autoconsistencia anidada. Nuestros resultados son comparados con experimentos de fotoemisión.

La importancia del orden a mediano alcance (OMA) en la densidad de estados local (DOS) de sistemas desordenados ha quedado bien establecida⁽¹⁻³⁾. La aproximación de Potencial Coherente (CPA), considerada la mejor aproximación de sitio simple, falla al intentar describir la DOS en aquellas aleaciones binarias amorfas donde el OMA es importante ya que este método únicamente incorpora las fluctuaciones químicas en cada sitio (desorden diagonal)⁽⁴⁾. La teoría de cúmulos con red de Bethe (CBL), que consiste en tratar de manera exacta el cúmulo (el OMA) y reemplazar el resto del sólido por una red de Bethe, ha sido la base de los principales métodos teóricos en el estudio de la DOS de estas aleaciones. La primera teoría para aleaciones binarias amorfas que incorpora el esquema de CBL es la de Falicov-Yndurain⁽⁵⁾, en la cual la red de Bethe juega un papel de saturador, sin embargo tiene la limitante de que únicamente considera desorden diagonal; una teoría que generaliza la anterior y que ha sido ampliamente usada es la de Kittler-Falicov⁽⁶⁾ que permite introducir el OMA en el medio efectivo y no solamente en el cúmulo e incorpora el desorden fuera de la diagonal, esta versatilidad del método ha permitido estudiar transiciones orden-desorden⁽⁷⁾, segregación en aleaciones metálicas⁽⁸⁾, excitaciones vibracionales en aleaciones tetraédricas⁽⁹⁾. Sin embargo se ha encontrado que en algunos sistemas como la aleación Si-SiO₂, este método produce estados espurios en la DOS⁽¹⁰⁾ haciendo delicado su empleo. Tagüña et al⁽¹¹⁾ han mostrado que tales estados espurios se debe a la manera en que se efectúa el promedio configuracional en este método.

La primer teoría para aleaciones binarias amorfas en el esquema CBL que calcula el medio efectivo mediante el CPA es la de Sen-Yndurain⁽¹²⁾, sin embargo tiene la limitante de que únicamente considera el desorden diagonal, al no considerar el desorden fuera de la diagonal (desorden en las integrales de salto) la frontera entre el cúmulo y el medio efectivo permanece ambigua. Una extensión es el método propuesto por Chaudhuri y Moitra⁽¹³⁾, que al igual que el método anterior calcula el desorden diagonal autoconsistentemente mediante CPA mientras que el desorden fuera de la diagonal, y por lo tanto también la frontera cúmulo-red de Bethe, a la manera de la aproximación de cristal virtual (VCA), este método tiene la limitante de no poder calcular el desorden no-diagonal de manera autoconsistente. Un paso importante en esta dirección es el método desarrollado por Louis y Vergés⁽¹⁴⁾ para el a-Si:H, que permite calcular de manera autoconsistente simultáneamente el desorden diagonal y el desorden fuera de la diagonal mediante el CPA, abriendo entonces la posibilidad de tratar de manera adecuada la frontera cúmulo-red de Bethe.

En este trabajo presentamos un nuevo esquema del CPA extendiendo el método de Louis y Vergés, al igual que este último el nuevo esquema será desarrollado en la aleación a-Si:H. Una exposición detallada de las ecuaciones es dada en otra publicación⁽¹⁵⁾. La idea central parte del método CBL, los cúmulos embebidos en la red de Bethe serán todos los posibles cúmulos de 5-átomos. El Hamiltoniano es uno de enlace fuerte a primeros vecinos, con 5 parámetros de interacción entre

híbridos sp^3 para la interacción Si-Si y dos parámetros para la interacción Si-H, todos los parámetros fueron ajustados para dar el ancho de la banda correcto y la posición del pico "molecular" del Hidrógeno en la banda⁽¹⁴⁾.

La ecuación del CPA para los cúmulos de un solo átomo (ecuación de Louis y Vergés⁽¹⁴⁾) en términos de la función de Green G es:

$$G = [E I - a_s - \sum_i \phi_i]^{-1} = P_0 [E I - a_s - \sum_{i \neq 1} \phi_i - V_{ss}^1 (E I - a_s - \sum_{j \neq 1} \phi_j)^{-1} V_{ss}^1]^{-1} (1) + P_1 [E I - a_s - \sum_{i \neq 1} \phi_i - V_{ss}^1 (E I - a_s)^{-1} V_{ss}^1]^{-1}$$

donde a_s (a_H) es la autointeracción de un sitio de Si (H), V_{ss}^1 (V_{ss}^1) es la interacción Si-Si (Si-H) a través del enlace 1, y ϕ_i el medio efectivo enlazado al Si. Las P_i 's son probabilidades de pares que dependen de la composición de la aleación; todas las matrices son de 4×4 . Esta ecuación (Ec.1) de CPA que puede ser resuelta de manera iterativa no contiene el efecto de los cúmulos, con objeto de incorporar tal efecto extendemos esta ecuación de manera directa para los cúmulos de 5-átomos. La extensión directa de (Ec.1) a cúmulos con 5-átomos es:

$$[E I - a_s - \sum_i \phi_i]^{-1} = \sum_{i=0}^3 P_{i0} G_{ss_i} \quad (2)$$

donde las G_{ss_i} son las funciones de Green de los distintos cúmulos de 5 átomos, por ejemplo para el cúmulo que consta de 2 átomos de Si y 2 átomos de H como primeros vecinos del átomo central de Si, la función de Green correspondiente y denotada por G_{ss} esta dada por:

$$G_{ss} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 [E I - a_s - V_{ss}^i (E I - a_s)^{-1} V_{ss}^i - V_{ss}^i (E I - a_s)^{-1} V_{ss}^i - \sum_{k \neq i} V_{ss}^k (E I - a_s - \sum_{j \neq k} \phi_j)^{-1} V_{ss}^k]^{-1} \quad (3)$$

todas las sumas aquí son sobre los cuatro enlaces del Si. Las probabilidades P_{i0} de la Ec.2 son las probabilidades correspondientes a los distintos cúmulos de 5-átomos y han sido calculadas en términos de P_0 y P_1 . Ecuaciones similares pueden ser escritas para todas las otras funciones de Green de la Ec.(2).

Podemos observar que la Ec.(2), que es la ecuación del CPA para cúmulos con 5-átomos, es una ecuación autoconsistente para el medio efectivo ϕ mucho más complicada que la ecuación autoconsistente correspondiente al cúmulo con 1-átomo (Ec. 1), ya que contiene de manera explícita todos los posibles cúmulos de 5-átomos. Sin embargo esta ecuación presenta serios problemas de convergencia. Las razones de esto no son del todo claras, sin embargo consideramos que una razón física puede ser que la Ec.(2) define no una red de Bethe binaria como la definida por la Ec.

(1), sino una red de Bethe que además de ser binaria con respecto a la composición química (Si y H) representa también a una "aleación" de redes de Bethe de los cúmulos de 5-átomos, ya que cada cúmulo está definiendo una red de Bethe binaria (en el sentido químico) para ese cúmulo fijo dado. De manera que en esta ecuación, el desorden no solo modifica la interacción efectiva sino también la red de Bethe efectiva. Con el objeto de lograr salvar las dificultades de convergencia, hemos desarrollado un método denominado "CPA Anidado".

El método consiste en separar el desorden en un enlace y el desorden en la red de Bethe, definiendo para ello una autoenergía efectiva intermedia ξ , que se obtendrá autoconsistentemente mediante CPA en un solo enlace cuando la red de Bethe se encuentra fijada por ϕ en los otros enlaces. La ecuación correspondiente es análoga a (Ec.1) con la diferencia que ahora ϕ se encuentra atado a todos los enlaces excepto a uno, al que se ha atado la autoenergía efectiva variacional ξ . Esta ecuación nos proporciona una solución $\xi = \xi(\phi)$, que depende de la red de Bethe efectiva ϕ . Existe otra ecuación similar a (Ec.2) que toma en cuenta solamente el desorden en la red de Bethe, la cual se obtiene imponiendo la condición de CPA sobre el medio efectivo ϕ y manteniendo fijo ξ . La solución de ésta, $\phi = \phi(\xi)$, es una función del desorden en un enlace ξ . Estas dos últimas ecuaciones forman un sistema de ecuaciones simultáneas autoconsistentes completo, el cual anida 2 CPA (Método de CPA Anidado). La solución final se obtiene mediante una autoconsistencia anidada de dos pasos (en ϕ y en ξ) hasta obtener la convergencia adecuada ($\phi = \xi$).

Como un ejemplo de los resultados obtenidos con este método, en la Fig.(1) se muestra la DOS local en un sitio de Hidrógeno, calculada a partir de la parte imaginaria de la función de Green correspondiente, para varias composiciones de la aleación (x es la concentración de Hidrógeno en la muestra), que compararemos con resultados experimentales de fotoemisión⁽¹⁷⁾ mostrados en la Fig.(2).

En la Fig.(1) observamos que dos picos similares a "picos moleculares" aparecen en -3.6 eV y -11.4 eV cuando $x=0.0$ (picos β y λ respectivamente) y cambian conforme la concentración de Hidrógeno aumenta en la aleación. Estos cambios son debido a la presencia de los diferentes cúmulos, por ejemplo, en la DOS correspondiente a cúmulos que contienen 2 átomos de Hidrógeno estos picos (β y λ) aparecen en -6.2eV y -12.3eV respectivamente. Si hay cúmulos con 3 Hidrógenos los picos están en -6.2eV. y -13.2 eV. Por lo tanto, el pico experimental A (Fig.2) es debido a los efectos combinados de cúmulos conteniendo uno, dos y tres átomos de Hidrógeno, y su

posición y anchura depende de la concentración de estos cúmulos.

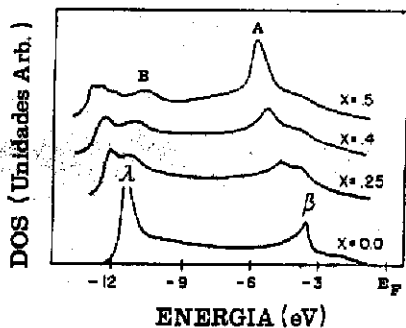


Fig. 1.- Densidad Local de Estados en un sitio de hidrógeno en la aleación a-Si_xH_{4-x}, calculada para una distribución aleatoria de un cúmulo de 3-átomos. Los picos son discutidos en el texto.

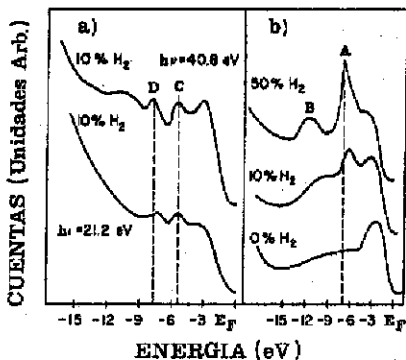


Fig. 2.- Espectro de fotoemisión (tomado de ref. [17]) mostrando la banda de valencia de la aleación a-Si_xH_{4-x} para varios valores de x y dos diferentes temperaturas del sustrato: (a) 350 °C y (b) temperatura ambiente.

Por otro lado, con el fin de entender el pico experimental B (Fig.2) es necesario considerar cúmulos sin átomos de Hidrógeno como primeros vecinos. Por ejemplo, en la Fig.(3) se muestra la DOS de un cúmulo sin Hidrógeno a primeros vecinos (línea punteada), en ella observamos un pico a -7.01 eV el cual se mueve a energías más bajas conforme la concentración de estos cúmulos disminuye, entonces, el comportamiento del pico B es dado por el efecto combinado de cúmulos con cero, uno, dos y tres átomos de Hidrógeno como primeros vecinos.

Usando este modelo, los picos C y D (Fig.2) son obtenidos cuando hay un número grande de cúmulos con cero y un átomo de Hidrógeno. Esto está de acuerdo cualitativamente con el experimento, ya que en las muestras preparadas a altas temperaturas, la probabilidad de encontrar cúmulos con dos y tres átomos de H es baja, ya que los átomos de Hidrógeno tienen una movilidad alta. Por lo tanto, los picos C y D aparecen en el espectro de muestras preparadas a altas temperaturas (Fig.2a) y no en aquellas depositadas a bajas temperaturas (Fig.2b), esto tiene confirmación experimental también en el espectro infrarrojo de muestras

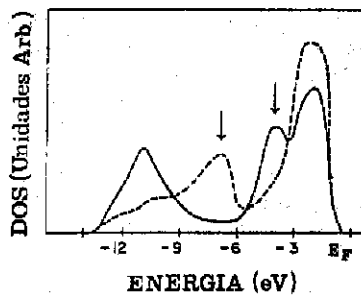


Fig. 3.- Densidad Local de Estados en el sitio central de un cúmulo de 5 átomos para $x = 0.5$ y con ningún átomo de hidrógeno como primer vecino (línea punteada), y con un átomo de hidrógeno como primer vecino (línea continua).

depositadas a temperaturas altas⁽¹⁸⁾, en las cuales no se observan modos vibracionales de SiH₂ y SiH₃.

AGRADECIMIENTOS.

Uno de nosotros (FLCA) agradece el apoyo económico de COPAA-IPN. Este trabajo recibió apoyo de la DGAPA-UNAM bajo el contrato IN-100-289-UNAM.

REFERENCIAS

1. F. Yndurain, J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen; and L. M. Falicov, Solid State Commun. 15, 617 (1974).
2. J. D. Joannopoulos, and F. Yndurain, Phys. Rev. B 10, 5164 (1974).
3. V.T. Rajan, and F. Yndurain, Solid State Commun. 20.309 (1976).
4. F. Yonezawa, and K. Morigaki, Suppl. Prog. Theor. Phys. 53, 1 (1973).
5. L. M. Falicov, and F. Yndurain, Phys. Rev. B 12, 5664 (1975).
6. R. C. Kittler, and L. M. Falicov, J. Phys. C: Solid State Phys. 9, 4259 (1976).
7. R. C. Kittler, and L. M. Falicov, Phys. Rev. B 18, 2506 (1978).
8. M. O. Robbins, and L. M. Falicov, Phys. Rev. B 25, 2343 (1982).
9. E. Martínez, Tesis Doctoral, (Universidad Autónoma de Madrid 1982).
10. E. Martínez, and F. Yndurain, Phys. Rev. B 24, 5718 (1981).
11. J. Tagueña-Martínez, R. A. Barrio, and F. L. Castillo-Alvarado, J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 1679 (1987).
12. P. N. Sen, and F. Yndurain, Phys. Rev. B 13, 4387 (1976).
13. P. Chaudhuri, and R.K. Moitra, Phys. Rev. B 18, 6694 (1978).
14. E. Louis, and J. A. Vergés, Solid State Commun. 60, 157 (1986).
15. J. Avendaño, R. A. Barrio, and F.L. Castillo, to be published.
16. D. A. Papaconstantopoulos, and E.N. Economou, Phys. Rev B 24, 7233 (1981).
17. B. Von Roedern, L. Ley, and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. 39, 1576 (1977).
18. M. H. Brodsky, M. Cardona, and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).