

EFECTOS DE AMBIENTE LOCAL EN EL ESPECTRO ELECTRONICO DE ALEACIONES METAESTABLES SEMICONDUCTORAS

A. Vidales ^{a)}, J. R. Martínez ^{b)} y J. Urías ^{c)}

a) Con permiso de ausencia de la Escuela de Física, UAZ.

Becario de CONACyT en la UASLP.

b) Facultad de Ciencias, UASLP.

c) Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, UASLP.

RESUMEN: Se estudia el efecto que tiene en las densidades locales de estados electrónicos la composición química localmente fluctuante, en la aleación metaestable semiconductor. $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ ($x = 1\%$), en un modelo de amarre fuerte. Los promedios se calculan sobre configuraciones generadas con una matriz de Markov que describe la estructura local de la aleación, tal que impide la formación de enlaces As-As y Ga-Ga y los átomos de Ge sustituyen átomos de Ga y As con la misma probabilidad.

Las nuevas técnicas, cada vez más sofisticadas, para el crecimiento de materiales semiconductores permiten producir aleaciones metaestables semiconductoras (AMS) que (i) tienen tiempos de relajamiento (a temperatura ambiente) del orden de 10^{20} años [1]; (ii) son estructuralmente complejas y (iii) tienen propiedades ópticas y eléctricas optimizadas para la fabricación de dispositivos específicos. Como un ejemplo de AMS, considerese que el diagrama de fases de la aleación $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ tiene a bajas temperaturas un bache de solubilidad (es decir el material en el equilibrio termodinámico se segrega en porciones ricas en GaAs y otras ricas en Ge) y a las temperaturas en que las tres componentes son solubles el material se funde. Sin embargo, películas de $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ son crecidas sobre substratos de GaP en sistemas de descarga de plasma generado por rf [2].

Además del avance en el poder de las técnicas de crecimiento, los métodos experimentales y de análisis de datos proporcionan información cada vez más completa sobre los efectos que la estructura y la composición química locales tienen sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las AMS. Por ejemplo, de los espectros de fotoemisión para la AMS $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (usando rayos-X $L_{2,3}$ del Al) se han encontrado diferencias notables en la densidad local de estados electrónicos en los sitios del Al [3] cuando se le compara con la densidad total reportada anteriormente [4].

Esta situación exige que cualquier intento por describir la estructura electrónica de las AMS, debe

ir mucho más allá de las usuales aproximaciones de campo promedio como VCA [5] y CPA [6]. Esto, debido a que la aproximación VCA reemplaza las componentes de una aleación por una componente hipotética promedio y aunque CPA es una mejoría respecto a VCA, en cuanto que preserva la identidad de las componentes, las considera inmersas en un sólido hipotético homogéneo. En suma, VCA y CPA no permiten una descripción del ordenamiento estructural a corto alcance y por lo tanto tampoco describen los efectos que el ambiente local fluctuante tiene sobre la estructura electrónica en una aleación (aún en los casos binarios más simples; ver por ejemplo la ref.[7]).

En la ref.[8] presentamos una teoría electrónica para aleaciones multicomponentes que proporciona un método computacional para calcular las densidades locales de estados electrónicos que converge rápidamente en el rango completo del espectro: tanto en las bandas de estados extendidos como en las bandas y colas de estados localizados. El promedio de las densidades de estados se calcula sobre un ensamble de configuraciones que es generado por muestreo estadístico, caracterizado por una matriz de Markov que parametriza el ordenamiento estructural local de la aleación. El tamaño del ensamble se hace crecer hasta que las fluctuaciones en la densidad de estados electrónicos se suprimen.

Presentamos aquí resultados preliminares para el caso de la AMS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$. El hamiltoniano de la AMS es escrito en una base, $|i\rangle$ (i es un índice para los sitios atómicos), que es la mezcla de estados

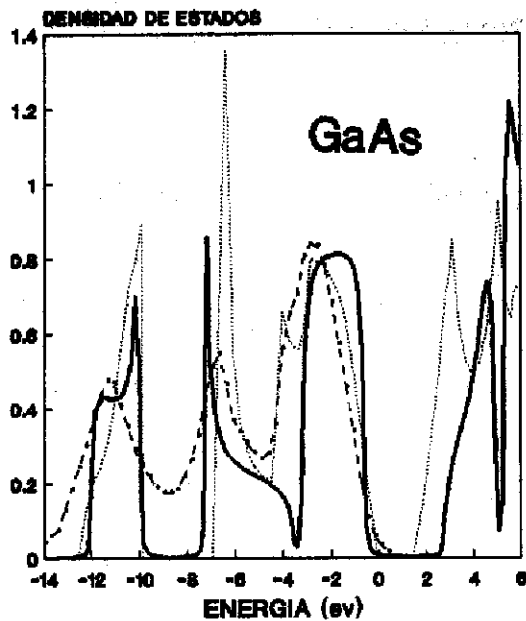


FIGURA 1.

Densidad de estados para GaAs en la teoría del campo efectivo local (línea continua); en la teoría del pseudo-potencial (línea punteada [10]) y la obtenida de experimentos de fotoemisión (línea a trazos [11]).

atómicos sp^3 que proporciona la representación irreducible del grupo puntual T_d . Esto es importante, ya que la AMS es desordenada sustitucionalmente pero su estructura conserva la geometría tetragonal [8].

Los elementos de matriz del hamiltoniano,

$$\hat{H}_{ij} := \langle i | H | j \rangle,$$

son matrices 4×4 y están tomados para Ge y para GaAs directamente de los reportados por Chady y Cohen en la ref.[9]. Para estimar la bondad de esta elección, en la Fig. 1 se hace una comparación de la densidad de estados para el GaAs calculado por nosotros (línea sólida), con el obtenido por Cohen y Chelikowsky usando pseudopotenciales [10] (línea punteada) y con el obtenido por Ley *et al.* [11] de experimentos de fotoemisión (línea a trazos). En la Fig. 1, hacemos la comparación solamente para la banda de valencia pues ya se sabe que es imposible obtener una descripción satisfactoria de la banda de conducción usando solamente estados sp^3 (ver por ejemplo la ref.[12]). Para la AMS, se desconoce el valor de los elementos de matriz para los acoplamientos Ge-Ga y Ge-As. Tres formas posibles de asignarlos son (i) tomar los promedios aritméticos del GaAs [13], (ii) tomar lo promedios geométricos del GaAs [14] y (iii) usar los mismos valores del Ge puro.

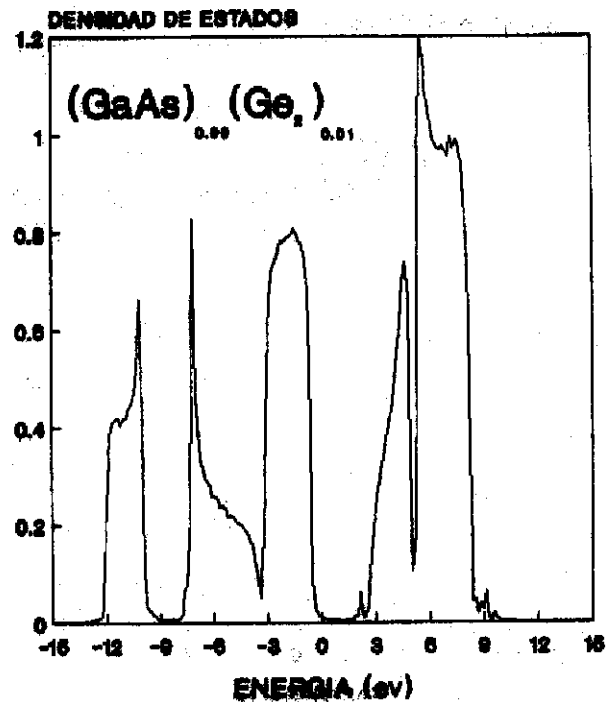


FIGURA 2.

Densidad de estados para la AMS $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ con $x = 1\%$ y promediada sobre un ensamble de 60 configuraciones.

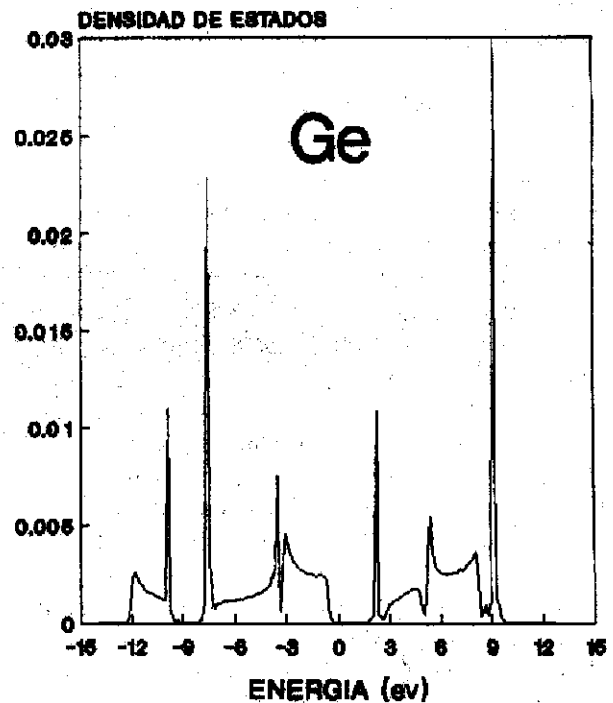


FIGURA 3.

Proyección de la densidad de estados promedio sobre los sitios de Ge en la AMS $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$, a una concentración del 1%.

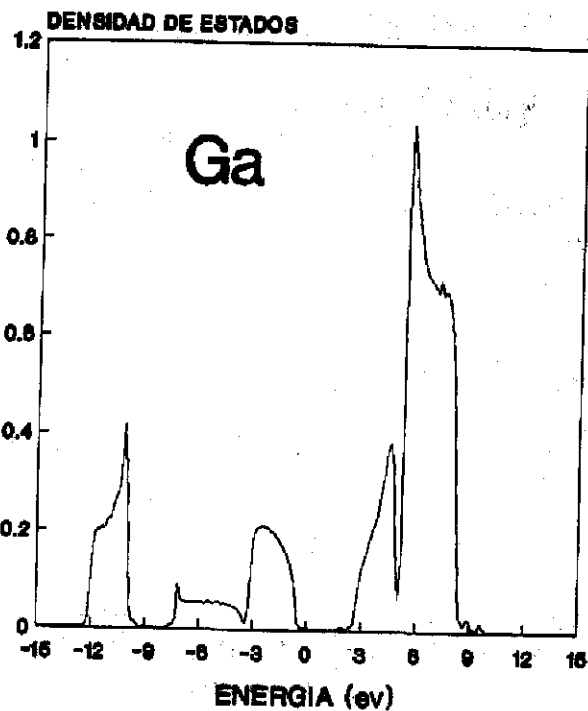


FIGURA 4.

Proyección de la densidad de estados promedio sobre los sitios de Ga en la AMS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$.

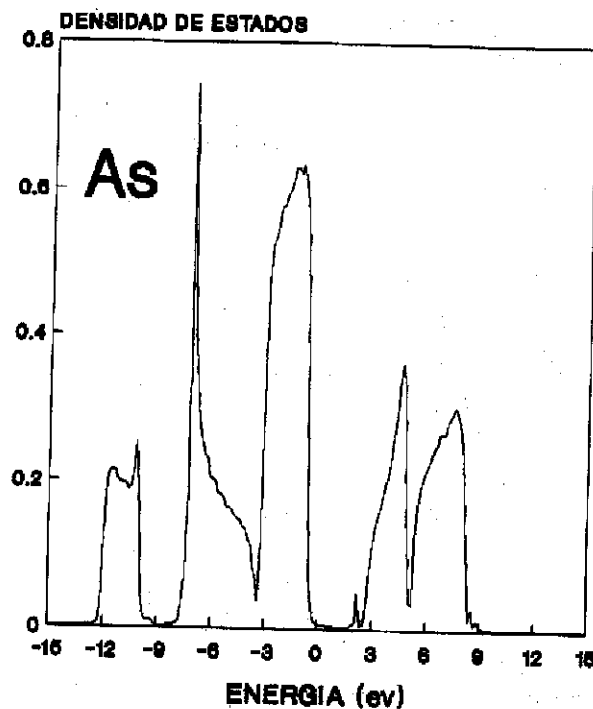


FIGURA 5.

Proyección de la densidad de estados promedio sobre los sitios de As en la AMS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$.

Los valores para $V(s, s)$ son prácticamente los mismos en los tres casos. Para $V(p, p)$ nuestro caso corresponde a valores intermedios entre los promedios geométrico y aritmético. Lo elegimos así con la finalidad de no exagerar los efectos del ordenamiento local.

Para calcular la densidad de estados promedio de la AMS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ utilizamos una matriz de Markov que corresponde a una estructura local en la que se impide la formación de enlaces As-As y Ga-Ga y los átomos de Ge substituyen átomos de As y Ga con la misma probabilidad. Esta elección de las probabilidades de enlaces es por supuesto arbitraria (pero razonable) y es pertinente hacer una observación sobre este punto. Siendo $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ una AMS, no es correcto calcular las probabilidades de enlaces (que definen la estructura local promedio) minimizando alguna expresión para la energía libre $F = U - TS$. Así, por ejemplo, el comportamiento con la composición x de las probabilidades de pares para la AMS $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{Ge})_x$ extraída [15] de los datos de EXAFS [16] es muy diferente al de las calculadas en aproximaciones de campo promedio con modelos en equilibrio termodinámico, e.g., refs.[13,15]. Este hecho lo consideramos como un fuerte indicio de que las probabilidades de enlaces en las AMS son determinadas por la cinética de crecimiento, de manera que las probabilidades de enlaces

deben tomarse ya sea de experimentos de computadora que simulen la cinética de crecimiento (por ejemplo la ref.[17]) o de datos de EXAFS [16].

La Fig. 2 muestra la densidad de estados para la AMS desordenada $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$, promediada sobre un ensamble de 60 configuraciones, correspondiente a una concentración del 1% de Ge_2 . A esta baja concentración, el principal efecto del Ge son estados donadores que aparecen pegados al borde de la banda de conducción. De las Figs. 3-5 puede apreciarse que los estados donadores se deben principalmente a los enlaces del Ge con el Ga. Para confirmar este resultado, cálculos preliminares [18] nos muestran que cuando el Ge substituye preferencialmente al Ga se generan estados aceptores mientras que cuando Ge substituye preferencialmente al As se generan estados donadores. Es decir, para una misma concentración de Ge, el tipo de material que se produce (p ó n) depende del orden local de la aleación.

Las Figs. 4 y 5 son las proyecciones de la densidad de estados promedio sobre sitios de Ga y As. Puede observarse el ligero carácter iónico de la aleación (que no cuantificamos).

En conclusión, hemos demostrado la necesidad de incluir los efectos del ambiente fluctuante local sobre las propiedades electrónicas en las AMS multicomponentes y hemos reportado resultados preliminares para el caso de la AMS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$

($x = 1\%$) que muestran que el método de campo local efectivo, promediado sobre ensambles generados por muestreo estadístico [8], es adecuado. Un estudio completo de la AMS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ en esta dirección está en proceso de concluir [18].

REFERENCIAS.

- [1]. K.C. Ladien, A.H. Eltoukhy, and J.E. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 773 (1981); *Vacuum* **31**, 253 (1981).
- [2]. J.E. Greene, C.E. Wickersham, *J. Appl. Phys.* **47**, 3630 (1976); S.A. Barnett, M.A. Ray, A. Las-tras, B. Kramer, J.E. Greene, P.M. Raccah, and L.L. Abels, *Electron. Lett.* **18**, 891 (1982).
- [3]. K.L. Tsang, J.E. Rowe, T.A. Callott and R.A. Logan, *Phys. Rev. B* **38**, 13277 (1988).
- [4]. R. Ludecke, L. Ley, and K. Ploog, *Solid State Commun.* **28**, 57 (1978).
- [5]. L. Nordheim, *Ann. Phys. (Leipzig)* **9**, 607 (1931).
- [6]. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967); B. Velický, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **175**, 147 (1968).
- [7]. S-H Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **43**, 1662 (1991).
- [8]. J.R. Martínez and J. Urías, *Solid State Commun.* **75**, 485 (1990).
- [9]. D.J. Chady and M.L. Cohen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 405 (1975).
- [10]. M.L. Cohen and J.R. Chelikowsky, *Pseudopotentials for semiconductors*. Appeared in *Handbook on Semiconductors*, edited by T.S. Moss (Vol. 1 edited by W. Paul). North-Holland (1982).
- [11]. L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalcysk, and D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).
- [12]. P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- [13]. K.E. Newman and J.D. Dow, *Phys. Rev. B* **27**, 7495 (1983) and *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**, 243 (1983).
- [14]. B. Koiller and M.A. Davidovich, *Solid State Commun.* **55**, 861, (1985).
- [15]. K.E. Newman, J.D. Dow, B.A. Bunker, L.L. Abels, P.M. Raccah, S. Ugur, Da Zhang Xue, and Akiko Kobayashi, *Phys. Rev. B* **39**, 657 (1989).
- [16]. E.A. Stern, F. Ellis, L. Romano, S.I. Shah, and J.E. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 905 (1985).
- [17]. M.E. Rodríguez García, *Ordenamiento atómico de aleaciones semiconductoras $(\text{III-V})_{1-x}(\text{IV}_2)_x$* . Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UASLP (Octubre, 1991).
- [18]. J.R. Martínez and J. Urías, to be submitted. (1993).