



ISAS - INTERNATIONAL SCHOOL FOR ADVANCED STUDIES

T E S I

DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO

"MAGISTER PHILOSOPHIAE"

ENERGIA DI MIGRAZIONE DI INTERSTIZIALI CARICHI

IN Si E Ge

CANDIDATO:

Dott. C. PENNETTA

RELATORE:

Prof. A. BALDERESCHI

Anno Accademico 1982/1983

TRIESTE

SCUOLA INTERNAZIONALE SUPERIORE DI STUDI AVANZATI

TRIESTE

TESI PER IL DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO

"MAGISTER PHILOSOPHIAE"

ENERGIA DI MIGRAZIONE DI INTERSTIZIALI CARICHI IN Si

E Ge

SETTORE : STATI CONDENSATI

RELATORE : Prof. A. BALDERESCHI

CANDIDATO: Dott. C. PENNETTA

ANNO ACCADEMICO 1982/1983

INDICE

INTRODUZIONE:	pag.2
SEZIONE I	: <u>Migrazione di un interstiziale carico</u> <u>in Si e Ge - Formulazione generale</u> ...	8
SEZIONE II	: <u>Migrazione di una carica puntuale in</u> ...	11
	<u>Si e Ge</u>	
	2.1 Calcolo del termine relativo al cristallo "congelato".....	14
	2.2 Calcolo del termine lineare di polarizzazione :	
	a) Formulazione mediante la ma trice dielettrica.....	17
	b) Modelli di dipoli puntuali.....	19
	c) Dipoli effettivi.....	22
SEZIONE III	: Discussione dei risultati per la cari ca puntuale.....	26
APPENDICE I	: Modello per la matrice dielettrica $\xi(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}')$	32
APPENDICE II	: Stima dell'interazione di overlap di uno ione Li^+ in Si e Ge.....	36

INTRODUZIONE

La diffusione di impurezze gioca, come noto, un ruolo fondamentale nella moderna tecnologia dei semiconduttori. Da un punto di vista macroscopico^(1,2,3) la diffusione di una impurezza, in un determinato stato di carica, è caratterizzata da una costante di diffusione D che connette il gradiente della concentrazione n con il flusso di impurezze attraverso il cristallo in equilibrio termico:

$$J = - D \text{ grad } n.$$

Nei cristalli cubici il tensore D si riduce a una quantità scalare ed empiricamente si assume che la sua dipendenza dalla temperatura sia descritta dalla relazione^(1,2):

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/k_B T).$$

La quantità Q , che rappresenta l'energia di attivazione del processo, determina quindi in maniera cruciale il comportamento diffusivo di un particolare tipo di impurezza. Su scala atomica il processo di diffusione può realizzarsi mediante differenti meccanismi^(1,2,3) e seguendo diversi percorsi (cammino di diffusione) all'interno del solido, a seconda del cristallo in cui avviene, nonché della particolare specie chimica diffondente, dello stato di ca

rica di quest'ultima, della presenza simultanea di altri difetti e impurezze, della temperatura e di vari fattori esterni.

In Si e Ge, ioni ~~si~~ singolarmente carichi di elementi della prima e della seconda colonna della tavola periodica come Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , ioni di alcuni elementi di transizione e di metalli nobili come Cu^+ , Ag^+ e Au^+ e atomi neutri di H e di He diffondono prevalentemente secondo un meccanismo interstiziale.

Questo tipo di processo è caratterizzato da una diffusività molto elevata. Per esempio nel Ge la costante di diffusione di un interstiziale come Li^+ è 10^5 — 10^8 volte maggiore della costante di diffusione di specie sostituzionali appartenenti al gruppo III e al gruppo V.

Il notevole interesse suscitato da questo tipo di impurezze per le evidenti implicazioni tecnologiche è rispecchiato dai numerosi lavori sperimentali sull'argomento^(3,4).

Il caso di un atomo di idrogeno interstiziale in Si è stato trattato⁽⁵⁾ di recente in un calcolo autoconsistente a pseudopotenziale di Rodriguez et al.. La previsione per il sito di equilibrio ($\sim 1.6 \text{ \AA}^0$ da un atomo di Si nella direzione dell'antilegame) trova conferma in misure spe

rimentali concernenti la diffusione di deuterio in Si (da un punto di vista delle proprietà elettroniche H e D sono identici e ci si aspetta che in questo problema si comportino allo stesso modo).

Occorre notare, a questo punto, che l'interazione con il cristallo di un interstiziale neutro è sostanzialmente diversa da quello di uno ione. Infatti, mentre quest'ultimo risente fortemente della polarizzazione del cristallo ospite, nel caso di H e muonio^(7,8,9) la presenza di uno stato "deep", e quindi fortemente localizzato, riduce drasticamente l'interazione elettrostatica con il reticolo.

Le energie di attivazione per uno ione interstiziale sono state misurate^(2,4) (vedi Tab. I) come pure risulta abbastanza chiara sperimentalmente la posizione di equilibrio^(10,11) occupata dalle ioni all'interno del cristallo.

Enormemente più confusa è la situazione da un punto di vista teorico. Le predizioni di diversi autori^(12,13,14,15) riguardo al sito di equilibrio e all'energia di attivazione e persino riguardo all'interazione predominante dell'interstiziale con il mezzo ospite sono in totale disaccordo tra di loro e spesso con l'evidenza sperimentale.

Swalin⁽¹²⁾ e Hu⁽¹⁵⁾ ritengono che il contributo domi-

tab. 1

Li^+	0.63 – 0.79	0.46 – 0.57
Na^+	0.70 – 0.72	?
K^+	0.76 – 0.88	?
Cu^+	0.43 – 1.0	0.33
Au^+	0.39 – 1.12	0.63 – 2.5

nante all'energia di interazione provenga dalle forze elettrostatiche tra l'interstiziale e il cristallo imperturbato. Weiser⁽¹³⁾ al contrario, indica come prevalente il termine che si origina dalla polarizzazione del mezzo ospite, mentre Bellomonte e Pryce⁽¹⁴⁾ sostengono il ruolo determinante dell'interazione repulsiva, causata dal principio di Pauli, tra gli elettroni di core degli interstiziali e quelli di valenza del cristallo.

Queste contraddizioni suggeriscono una notevole complessità del problema, tale da non poter essere affrontata con i semplici modelli sviluppati in letteratura, prescindendo cioè dai dettagli microscopici della distribuzione di carica e della risposta degli elettroni del cristallo. Per questo abbiamo ritenuto opportuno considerare la diffusione in Si e Ge del più semplice degli interstiziali, cioè di una carica puntuale positiva come un protone o un muone e cercare di fare chiarezza almeno su questo problema.

L'idea è di partire dall'informazione oggi disponibile riguardo sia alla distribuzione di carica che alla risposta dielettrica microscopica degli elettroni di valenza. Come vedremo nella sezione II, se si trascura la distorsione

del reticolo, l'interazione della carica puntiforme con il cristallo può essere esattamente scomposta nella somma di due termini. Un termine rappresenta l'interazione con il cristallo imperturbato (congelato), l'altro si origina dalla polarizzazione del mezzo ospite.

Abbiamo calcolato il primo termine partendo da densità di carica fornite da differenti calcoli a bande^(17,18,19,20). Mentre abbiamo intrapreso una stima del contributo di polarizzazione mediante modelli di dipoli puntuali.

La conclusione più rilevante che si può trarre dai risultati della nostra analisi è che sia il cammino di diffusione che l'energia di attivazione del processo di migrazione risultano da una delicata cancellazione delle varie interazioni in gioco. Più precisamente, essi dipendono in maniera cruciale dalla densità di carica di valenza del cristallo imperturbato nella regione interstiziale nonché dagli effetti di campo locale⁽²¹⁾ presenti nella risposta del cristallo alla perturbazione esterna. Pertanto non solo risulta del tutto inadeguato l'uso di semplici modelli per la distribuzione degli elettroni di valenza ma è persino dubbio se calcoli di strutture a bande oggi disponibili siano in grado di fornire la densità di cari-

ca nella regione interstiziale con sufficiente accuratezza.

Per quanto concerne l'interazione della carica puntuale con la polarizzazione che essa induce nel cristallo due approcci estremi sono presenti in letteratura: a) risposta puramente diagonale^(24,25) che corrisponde a trattare il cristallo semiconduttore come un mezzo omogeneo e isotropo; b) risposta generata da dipoli puntuali sugli atomi che equivale ad esaltare il ruolo dei campi locali.

Analizzeremo nella sezione II l'inadeguatezza di questi due approcci e vedremo come la risposta di un semiconduttore manifesti sia una componente omogenea (tipo gas di elettroni "semiconduttore") sia una componente legata alla presenza di dipoli, localizzati essenzialmente sui legami, connessa con l'esistenza di campi microscopici all'interno del cristallo.

Partendo da queste considerazioni abbiamo costruito un modello di matrice dielettrica che presentiamo in appendice I in forma preliminare.

Infine dallo studio della diffusione di una carica puntuale possiamo trarre alcune informazioni qualitative sulla diffusione di ioni interstiziali di piccole dimensioni come Li^+ (appendice II)

I. MIGRAZIONE DI UN INTERSTIZIALE CARICO IN Si E Ge:

FORMULAZIONE GENERALE.

Un cristallo con struttura tipo diamante presenta una regione occupata solo da una debole densità elettronica (fig. 1). La diffusione interstiziale avviene in questa regione mediante salti da una posizione di equilibrio ad una nuova posizione di equilibrio passando per un punto sella.

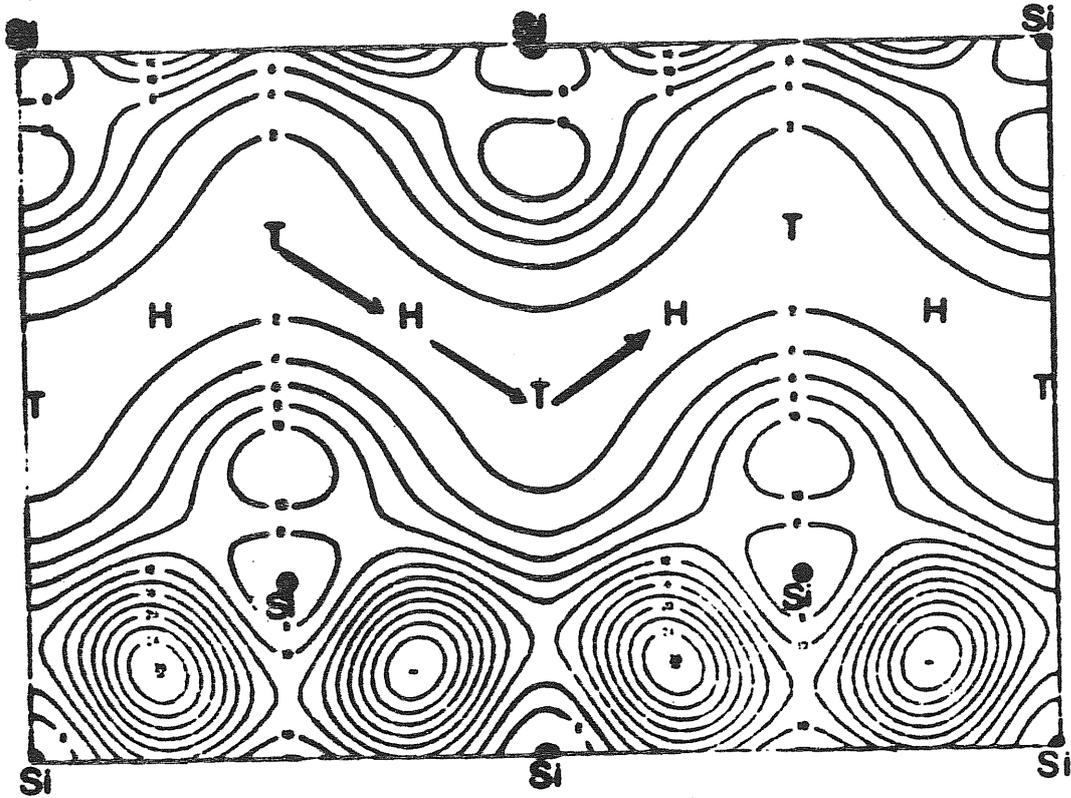
L'energia totale del sistema cristallo-interstiziale considerata in funzione della posizione \vec{R} dell'impurezza definisce una energia potenziale $E(\vec{R})$. L'energia di attivazione del processo di diffusione o energia di migrazione si può definire quindi come la differenza di questa energia potenziale quando l'impurezza occupa la posizione di punto sella e il sito di equilibrio, cioè:

$$Q = \Delta E = E_{\text{sella}} - E_{\text{minimo}} \quad (1)$$

Nella regione interstiziale esistono due posizioni di elevata simmetria caratterizzate dal fatto di avere la massima distanza dai "cori" degli atomi del cristallo.

Una di esse, sito tetraedrico, possiede quattro primi vicini a distanza $0.433 a_0$ (a_0 indica la costante reticolare) disposti ai vertici di un tetraedro.

Fig. 1



VALENCE CHARGE DENSITY OF Si ON (110) PLANE FROM
PSEUDOPOTENTIAL BAND STRUCTURE CALCULATION

L'altra posizione, sito esagonale, è ad una distanza di 0.415 a_0 da sei primi vicini disposti ai vertici di un esagono (non planare):

Da queste considerazioni geometriche si vede che, se predominano le forze repulsive tra lo ione interstiziale e gli atomi di Si (Ge), il sito di equilibrio è quello tetraedrico. Generalmente si assume quest'ultima ipotesi, mentre si assume che il punto sella sia il sito esagonale. Pertanto si definisce l'energia di migrazione

$$\Delta E = E(\vec{R}_H) - E(\vec{R}_T). \quad (2)$$

In approssimazione adiabatica gli effetti fisici che determinano $E(\vec{R})$ possono essere schematizzati nella maniera seguente: a) l'interazione coulombiana dell'interstiziale carico con i "cori" ionici e gli elettroni di valenza, entrambi congelati nella configurazione del cristallo in assenza dell'impurezza; b) l'interazione coulombiana dell'interstiziale carico con il rilassamento degli elettroni del cristallo, in principio sia di core che di valenza (polarizzazione elettronica); c) interazione repulsiva, dovuta al principio di Pauli, degli elettroni di core dello ione interstiziale con gli elettroni del cristallo (termine di overlap); d) modifica dell'interazione, coulombiana e di

overlap, dello ione con il cristallo provocato dal rilassamento delle posizioni dei nuclei (distorsione del reticolo); e) rilassamento degli elettroni di core degli interstiziale (polarizzabilità ionica).

Per ioni di piccole dimensioni come Li^+ la distorsione di un reticolo a struttura aperta come quella del Si o del Ge è trascurabile^(12,13). Questo è tanto più vero quando si tiene conto della quasi completa neutralità microscopica presente in cristalli omopolari a struttura covalente.

Sempre per uno ione come Li^+ , in cui gli orbitali di core sono solo gli orbitali fortemente legati $1s$, la polarizzabilità del core costituisce un effetto anch'esso trascurabile^(12,13).

Nella migrazione di piccoli ioni interstiziali le interazioni chiave sono quindi essenzialmente quelle descritte in a) b) e c).

Infine assumeremo d'ora in poi i "cori" atomici del cristallo come distribuzioni di carica rigide, non polarizzabili, completamente localizzate in modo tale da poter essere trattate come cariche puntiformi. Sotto quest'ipotesi l'interazione b) include solo il rilassamento degli elettroni di valenza.

II. MIGRAZIONE DI UNA CARICA PUNTUALE IN Si E Ge.

Nel caso di una carica puntuale gli effetti descritti in c) ed in e) sono assenti e il rilassamento del reticolo si può ritenere trascurabile^(12,13).

L'energia totale del cristallo con una carica positiva Ze nella posizione \vec{R} si può dunque scrivere nella maniera seguente:

$$E(z, \vec{R}) = E_0 + E_e(z, \vec{R}) + 4ze^2 \sum_n \frac{1}{|\vec{R}_n - \vec{R}|} \quad (3)$$

dove E_0 è l'energia del cristallo imperturbato, E_e è l'energia di interazione della carica con gli elettroni di valenza e l'ultimo termine rappresenta l'energia di interazione con i cori degli atomi di Si e di Ge posti in \vec{R}_n . L'Hamiltoniano a molti elettroni del cristallo in presenza della carica puntuale è:

$$H(z, \vec{R}) = H_0 + z \sum_i U(\vec{r}_i, \vec{R}) \quad (4)$$

dove H_0 è l'hamiltoniano a molti elettroni del cristallo imperturbato, la somma è su tutti gli elettroni di valenza e $U(\vec{r}, \vec{R}) = -e^2/|\vec{r} - \vec{R}|$ rappresenta l'interazione elettrone - carica interstiziale.

Il teorema di Hellmann - Feynman afferma che:

$$\frac{\partial E_e(z, \vec{R})}{\partial z} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial z} | \Psi \rangle \quad (5)$$

dove E_e e Ψ si riferiscono allo stato fondamentale dell'Hamiltoniano H . Sostituendo la (2) nella (5) e introducendo la densità degli elettroni dello stato fondamentale si ottiene:

$$\frac{\partial E_e(z, \vec{R})}{\partial z} = \int U(\vec{r}, \vec{R}) n(\vec{r}, \vec{R}, z) d\vec{r} \quad (6)$$

La densità $n(\vec{r}, \vec{R}, z)$ può essere espansa in serie perturbativa

$$n(\vec{r}, \vec{R}, z) = n_0(\vec{r}) + \sum_{k=1}^{\infty} z^k n^{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (7)$$

dove $n_0(\vec{r})$ rappresenta la densità di elettroni di valenza del cristallo imperturbato e i rimanenti termini rappresentano la risposta degli elettroni di valenza ai vari ordini. Sostituendo la (7) nella (6) e integrando si ottiene per l'energia totale l'espressione:

$$E(z, \vec{R}) = E_0 + \left[4ze^2 \sum_n \frac{1}{|\vec{R}_n - \vec{R}|} + z \int U(\vec{r}, \vec{R}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} \right] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^{k+1}}{k+1} \int U(\vec{r}, \vec{R}) n^{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (8)$$

Grazie a questa formulazione del problema, si ottiene in maniera esatta la separazione dell'energia totale del sistema cristallo - carica interstiziale nel termine relativo all'interazione con il cristallo "congelato" e nel ter

mine di polarizzazione elettronica, come anticipato in precedenza.

Per determinare il sito di equilibrio e l'energia di migrazione abbiamo dunque calcolato questi due termini (il secondo solo in approssimazione lineare, $k = 1$ nella (8)), in funzione della posizione all'interno del cristallo di una carica positiva unitaria.

II.1 CALCOLO DEL TERMINE RELATIVO AL CRISTALLO "CONGELATO".

Il termine in parentesi nell'espressione (8) definisce il contributo $E_{\text{els}}(\vec{r})$ all'energia totale derivante dalle interazioni della carica interstiziale con il campo elettrostatico del cristallo imperturbato:

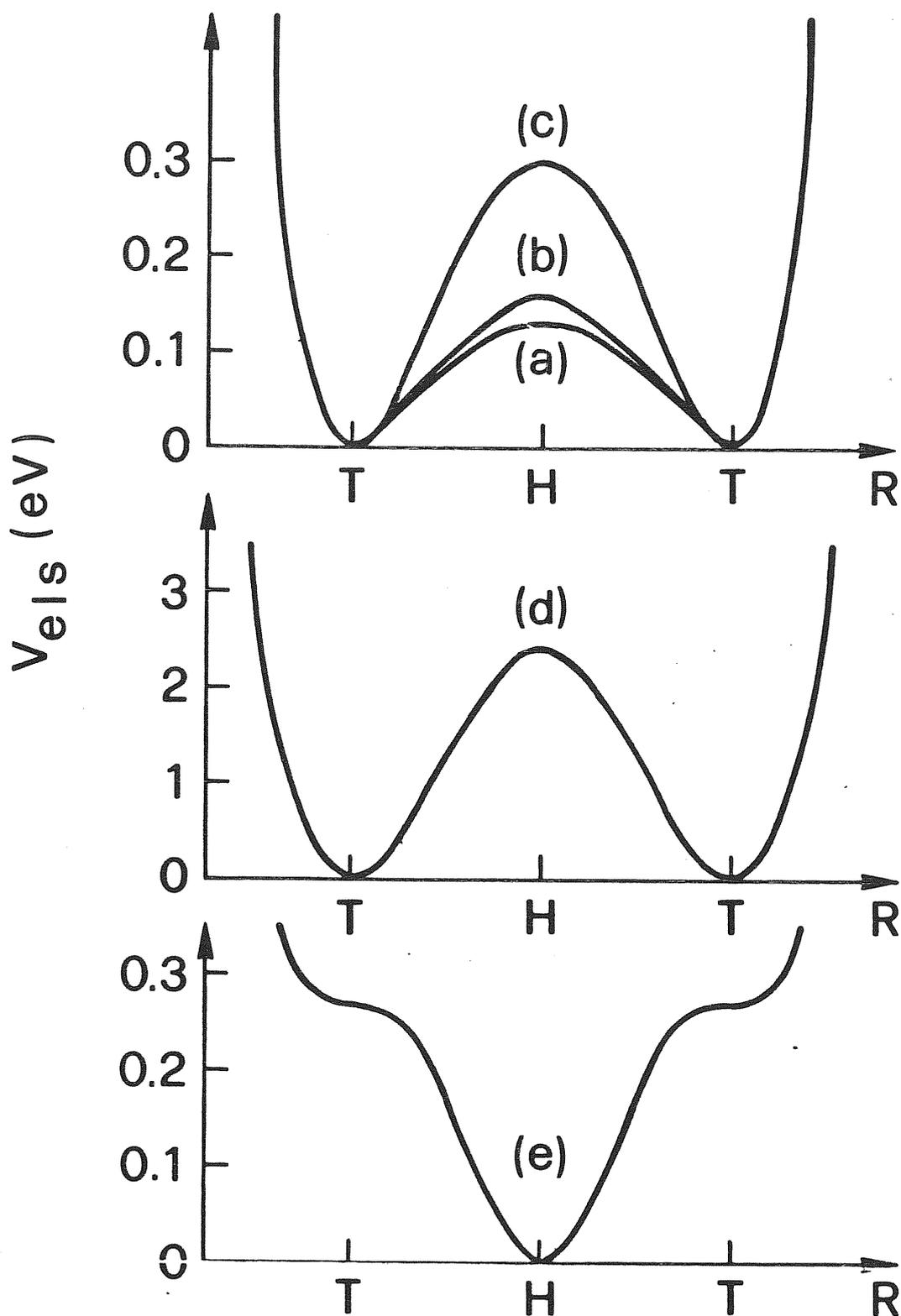
$$E_{\text{els}}(\vec{r}) = \sum_n \frac{4ze^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}|} - \int \frac{ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} n_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

Abbiamo calcolato la (9) partendo da densità di carica fornite da differenti calcoli di struttura a bande a pseudopotenziale. Abbiamo considerato sia pseudopotenziali empirici locali⁽¹⁷⁾, sia empirici non-locali^(18,20) che pseudopotenziali autoconsistenti⁽¹⁹⁾.

Il metodo di Ewald⁽³⁰⁾ permette una rapida convergenza nel computo numerico di $E_{\text{els}}(\vec{r})$. L'inclusione di 120 atomi per le somme in spazio r e di 331 vettori del reticolo reciproco per quelle in spazio k è sufficiente per ottenere una precisione nei risultati di 0.001 eV.

In fig. 2 è riportato l'andamento dell'energia di interazione della carica interstiziale con il campo elettrostatico di un cristallo di Si lungo la direzione $[111]$.

Fig. 2 Energia Elettrostatica di una carica puntuale nel Si lungo la direzione 111. Le varie curve sono ottenute usando le densità di carica di valenza dalle ref.(19) curva a, ref.(17) curva b, ref.(18) curva c, e densità di carica fornite da modelli, ref. (16) curva d, ref.(15) curva e. T e H indicano il sito tetraedrico e il sito esagonale rispettivamente.



	Si	Ge
Empirico locale	0.16	0.13
Empirico non locale	0.30	0.07
Self consistent	0.13	0.06

Tab. II. Contributo all'energia di migrazione da parte dell'interazione con il cristallo congelato (eV).

Le differenti curve provengono dai differenti calcoli di strutture a bande.

In tutti i casi, sia per il Si che per il Ge, l'energia elettrostatica è minima nel sito tetraedrico mentre presenta un punto sella sul sito esagonale.

Questa conclusione rimane valida anche quando si esamina (fig. 3) il comportamento di $E_{\text{els}}(\vec{r})$ sul piano $(1\bar{1}0)$ ortogonale alla direzione $[111]$.

In Tab. II sono riportati i valori del contributo da parte del campo elettrostatico alla barriera di migrazione di una carica puntuale secondo la definizione data dalla (2). ΔE_{els} ha un valore più grande nel Si che nel Ge. Questo comportamento è facilmente comprensibile se si considerano separatamente i contributi che provengono dall'interazione dell'interstiziale con gli ioni e con gli elettroni di valenza (Tab. III). L'interazione repulsiva con gli ioni favorisce il sito tetraedrico e, all'aumentare della costante reticolare a_0 , il contributo ionico a ΔE_{els} diminuisce. L'interazione con gli elettroni al contrario favorisce il sito esagonale e il suo contributo a ΔE_{els} si riduce anch'esso nel passare dal Si al Ge ma in misura minore dato che proviene da una carica delocaliz-

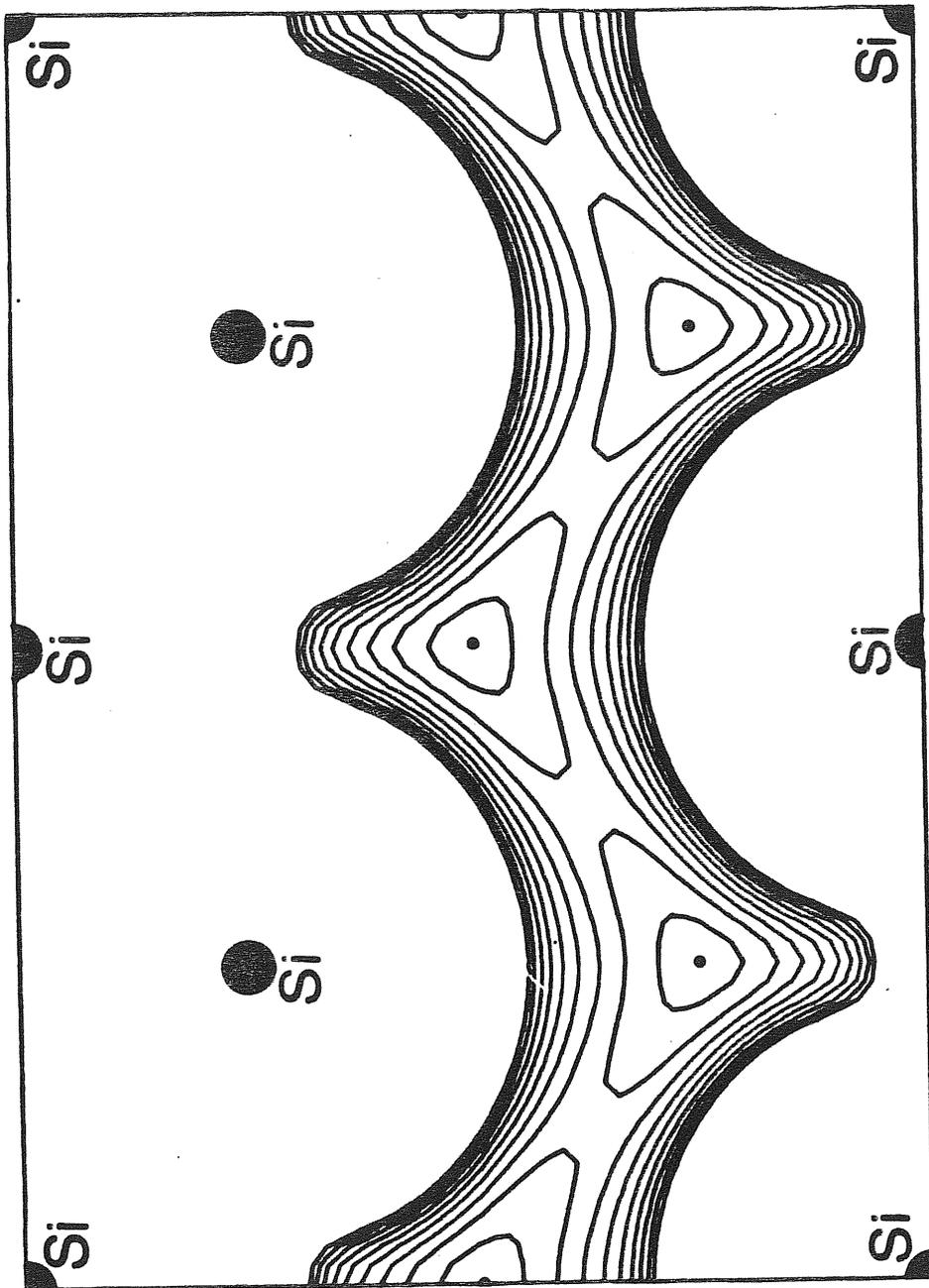


Fig. 3 Curve di livello nel piano (110) dell'energia elettrostatica della carica puntuale nel Si. Lo zero di energia è sul sito tetraedrico. Le curve di livello sono date solo nella regione interstiziale e corrispondono ai valori $(2n-1)0.05\text{eV}$, $(n=1,2,\dots,9)$. Nel calcolo è stata utilizzata la densità di carica fornita dalla ref. (17).

	Si	Ge
ΔE_{ion}	2.37	2.28
ΔE_{el}	-2.21	-2.15
ΔE_{tot}	0.16	0.13

Tab. III. Energie di migrazione nel cristallo congelato e contributi separati dall'interazione degli ioni e degli elettroni con la carica puntuale (eV). La carica di valenza è presa dal riferimento (17).

zata.

Un'altra considerazione emerge dalla Tab. III. Mentre il campo prodotto separatamente dai cori atomici e dagli elettroni di valenza è forte e tale da produrre differenze di energia tra i siti sull'ordine dei 2 eV, i due effetti insieme si cancellano quasi e portano ad una quasi completa neutralità microscopica all'interno di Si e Ge.

Le discrepanze tra i risultati forniti dai diversi calcoli a bande indicano che l'andamento di $E_{els}(\vec{r})$ è estremamente sensibile alla distribuzione degli elettroni di valenza soprattutto nella regione interstiziale. D'altra parte in questa regione la densità di carica elettronica è debole e mal riprodotta dai calcoli a bande. Il che spiega l'insuccesso dei precedenti modelli nel valutare questa interazione (vedi sez.III).

II.2 CALCOLO DEL TERMINE LINEARE DI POLARIZZAZIONE.

II.2a Formulazione mediante la matrice dielettrica.

La polarizzazione degli elettroni di valenza fornisce al primo ordine un contributo all'energia totale dato da:

$$E_{pol}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \int U(\vec{r}, \vec{R}) n^{(1)}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (10)$$

La trasformata di Fourier di $n^{(1)}$ è legata a quella di $U(\vec{r}, \vec{R})$ dalla matrice dielettrica inversa $\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}')$ del cristallo:

$$\tilde{n}^{(1)}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{R}) = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi e^2} \sum_{\vec{G}'} \left[\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') - \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \right] \tilde{U}(\vec{q} + \vec{G}', \vec{R}) \quad (11)$$

Sostituendo la (11) nella (10) si ottiene:

$$E_{pol}(\vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi^2} \sum_{\vec{G}\vec{G}'} \ell^{(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{R}} \int_{BZ} d\vec{q} \frac{[\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') - \delta_{\vec{G}\vec{G}'}]}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \quad (12)$$

Se si tratta il cristallo semiconduttore come un mezzo omogeneo e isotropo, cioè se si trascurano i processi di "umklapp" dovuti alla struttura microscopica del cristallo⁽²¹⁾ la matrice $\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}')$ diventa diagonale e si riduce all'inverso della funzione dielettrica:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') \longrightarrow \epsilon^{-1}(k) = \frac{1}{\epsilon(k)} \quad (k = |\vec{q} + \vec{G}|)$$

In questa approssimazione la nuvola di polarizzazione è

identica qualunque sia la posizione della carica perturbatrice all'interno del cristallo. E_{pol} diventa indipendente da \vec{R} e vale -7.08 eV in Si e -7.21 eV in Ge (con $\xi(k)$ fornita dalla ref. (24)).

Il contributo di polarizzazione all'energia di migrazione quindi risulta esclusivamente dagli effetti di campo locale cioè dagli elementi fuori diagonale della matrice $\xi^{-1}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}')$.

Il calcolo degli elementi di questa matrice è quanto mai pesante da un punto di vista numerico ed è stato eseguito (26) in RPA solo in punti di alta simmetria.

La valutazione di $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ tramite la (12) richiede tuttavia gli elementi $\xi^{-1}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}')$ per tutti i \vec{q} della zona di Brillouin. Si è quindi costretti a ricorrere a modelli per la matrice ξ^{-1} (27).

Anche in questo modo la complessità numerica posta dalla (12) è notevole, questo ci ha spinto, prima di addentrarci nel calcolo "brutale" di $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ tramite la ξ^{-1} , a ricorrere a modelli in cui la ξ^{-1} non entra esplicitamente.

Nel paragrafo successivo considereremo modelli alquanto semplici di dipoli puntuali localizzati sui siti atomici o sui legami ma tali da far capire alcuni aspetti interes

santi della risposta elettronica in un cristallo semiconduttore.

II.2b Modelli di dipoli puntuali.

Bellomonte e Pryce⁽¹⁴⁾ hanno stimato il contributo di polarizzazione all'interazione di uno ione Li^+ con un cristallo di Si nella maniera seguente. L'interstiziale carico induce dei momenti di dipolo sugli atomi del mezzo ospite. L'energia di polarizzazione risultante per un atomo a distanza d dall'impurezza è $-\alpha e^2/(2d^4)$ (la polarizzabilità α è ottenuta dalla costante dielettrica del cristallo per mezzo della relazione di Clausius-Mossotti):

$$E_{\text{pol}}(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \alpha e^2 \sum_a \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{R}|^4} \quad (13)$$

ed \vec{r}_a indica un sito atomico. Naturalmente un modello di questo tipo non tiene conto dell'effetto sull' i -esimo dipolo del campo generato dai dipoli indotti sugli altri atomi.

Abbiamo calcolato $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ includendo nella somma gli atomi all'interno di una sfera di raggio $4a_0$ (≈ 2150) e trattando il contributo all'esterno della sfera come proveniente da un mezzo continuo. In questo modo la (13) con

verge con una precisione di ± 0.001 eV. L'energia di migrazione ΔE_{pol} risultante è riportata in Tab. IV (modello a). Notiamo che essa risulta solo leggermente diversa da quella ($\Delta E_{\text{pol}} = -0.75$ eV per entrambi Si e Ge) ottenuta da Weiser⁽¹³⁾ considerando in maniera auto-consistente lo effetto su un dipolo del campo generato da tutti quanti gli altri. Quindi la perdita di auto-consistenza presente nell (13) non sembra avere conseguenze rilevanti.

L'andamento lungo la direzione $[111]$ è riportato in fig. 4 (curva a). Nella regione interstiziale $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ è minima sul sito esagonale mentre il sito tetraedrico è un punto sella. L'analisi nel piano $(1\bar{1}0)$ conferma questa conclusione.

Tuttavia è possibile porre un'obiezione molto sensata a questo modello. E' noto⁽²²⁾ che la polarizzabilità elettronica in cristalli covalenti come Si e Ge non è descrivibile in termini di dipoli localizzati sugli atomi ma piuttosto mediante dipoli centrati nel mezzo del legame (fig. 5) (torneremo in seguito sulla questione).

Per questo abbiamo calcolato $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ in maniera del tutto analoga alla precedente ma assumendo dei dipoli puntuali localizzati sul centro dei legami. L'energia di mi-

Fig. 4

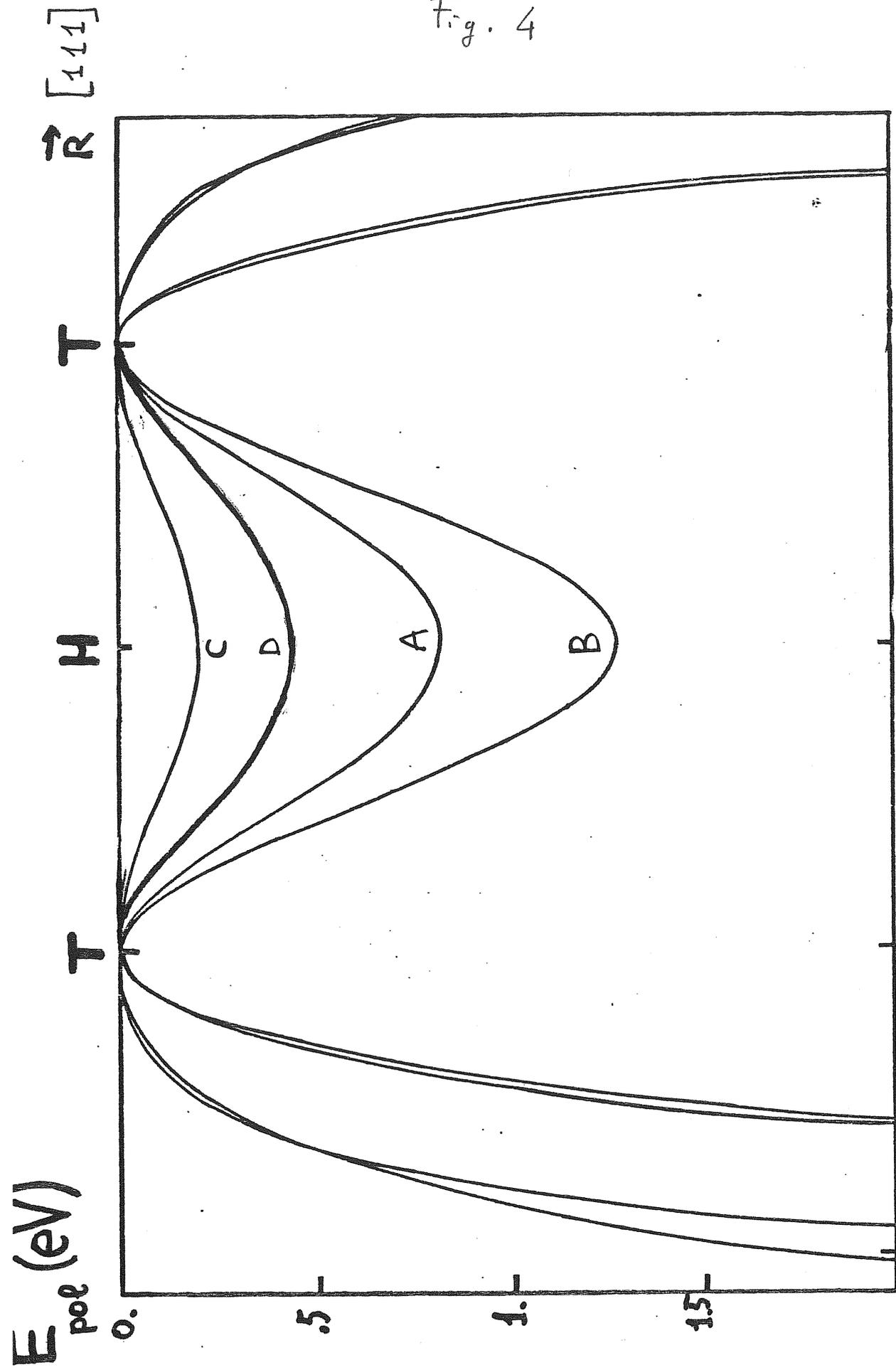
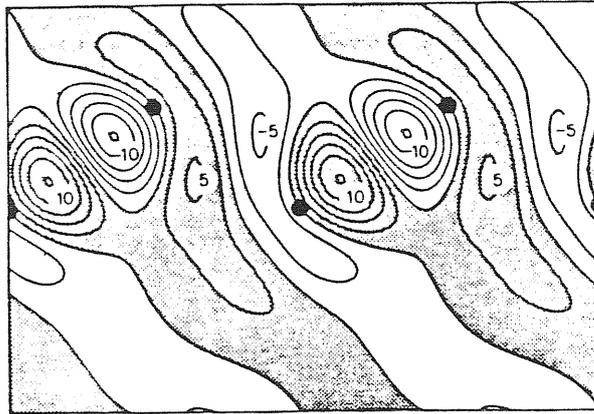


Fig. 4

	Si	Ge
Modello A	-0.816	-0.835
Modello B	-1.272	-1.303
Modello C	-0.198	-0.156
Modello dei dipoli effettivi	-0.430	-0.626

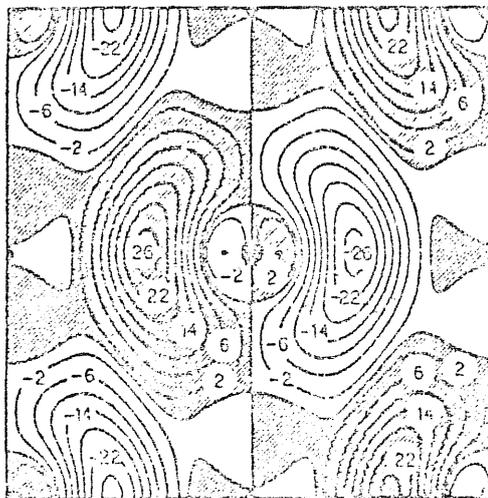
Tab. IV. Contributo di polarizzazione alle energie di migrazione. (eV).

Fig. 5



Ge

Fig. 5 Densità di carica di polarizzazione in unità di elettroni per cella indotta da un \vec{D} uniforme, $\vec{D}=1$ u.a., $\vec{D} // [111]$ in Si e $\vec{D} // [100]$ in NaCl. Le curve di livello sono rappresentate nel piano (110) e (100) per Si e NaCl rispettivamente. Le regioni ombreggiate indicano cariche negative.



NaCl

grazione così ottenuta è indicata in Tab. IV (modello b) e l'andamento lungo la direzione $[111]$, simile a quello trovato col precedente modello, è mostrato in fig. 4 (curva b). Ma un'ulteriore obiezione può essere sollevata anche a questo secondo modello.

La relazione di Clausius-Mossotti è applicabile ad un isolante come NaCl con carica ben localizzata⁽²³⁾, il cui comportamento in presenza di un campo esterno D è quindi ben descritto da dipoli sui siti reticolari.

In un cristallo semiconduttore invece esiste anche della carica delocalizzata che risponde alla perturbazione stabilita da un campo esterno in maniera "metallica", o più precisamente come un gas di elettroni "semiconduttore" (cioè

$\epsilon(k)$ tende a un limite finito per $k \rightarrow 0$). Questa carica scherma il campo esterno prodotto dalla carica interstiziale, pertanto si può assumere che il momento di dipolo indotto sull'*i*-esimo legame sia dato da:

$$\vec{p}_i = \alpha \frac{D(|\vec{r}_i - \vec{R}|)}{\bar{\epsilon}(|\vec{r}_i - \vec{R}|)} \quad (14)$$

Pertanto per $E_{pol}(\vec{R})$ si ottiene:

$$E_{pol}(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \alpha e^2 \sum_i \frac{1}{\bar{\epsilon}(|\vec{r}_i - \vec{R}|) |\vec{R} - \vec{r}_i|^4} \quad (15)$$

dove $\bar{\epsilon}(|\vec{R} - \vec{r}_i|)$ è ottenuta da un $\epsilon(k)$ che fitta⁽²⁴⁾

la funzione dielettrica RPA calcolata da Walter e Cohen⁽²⁵⁾.
La (15) converge con la stessa precisione indicata in pre
cedenza includendo nella somma \approx 1800 legami, il che equi
vale a tagliare su una sfera di raggio $3a_0$. Come in prece
denza il contributo del cristallo al di fuori della sfera
è stato trattato come proveniente da un mezzo continuo.
L'energia di migrazione e l'andamento di $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ sono ri-
portati in Tab. IV e in fig. 4 (modello c).

Il confronto dei risultati forniti dai tre modelli o-
ra discussi non è dei più confortanti. Occorre tenere con
to infatti che le energie di migrazione sperimentali sono
 \approx 1 eV, per esempio ΔE_{exp} per la diffusione del Li^+
è $\approx 0.6 + 0.8 \text{ eV}^{(2,4)}$. Pertanto le differenze tra i tre
modelli sono veramente rilevanti e tali da autorizzare la
sfiducia in essi.

Tuttavia, l'analisi della risposta dielettrica di un cri-
stallo semiconduttore in termini di dipoli puntuali sui
legami, fa emergere una considerazione interessante che
illustreremo nel paragrafo successivo.

II.2c Dipoli effettivi.

Consideriamo il momento di dipolo $p = \alpha D/\epsilon_0$ indotto

da un campo esterno $D = 1$ (in unità atomiche) e assumiamo

α legato alla ϵ_0 sperimentale dalla relazione di Clausius-Mossotti $\alpha = \frac{3\Omega}{4\pi N} \cdot \frac{(\epsilon_0 - 1)}{(\epsilon_0 + 2)}$, dove Ω è il volume

della cella unitaria ed N è il numero di dipoli contenuti all'interno di essa ($N = 4$ se si considerano dipoli sui legami). Questo momento di dipolo vale 1.10 u.a. in Si e 0.97 u.a. in Ge.

E' interessante confrontare questi valori con quelli dei dipoli effettivi (Tab. V), sempre indotti da un D di una unità atomica, riportati nella ref. (22) (vedi fig. 5).

Essi sono ottenuti integrando su una sfera centrata sul legame (raggio $\approx 1/4$ della distanza fra atomi primi vicini) la carica di polarizzazione prodotta da un D uniforme e calcolata tramite la matrice dielettrica inversa.

I valori del rapporto p/p_{eff} riportati in Tab. V indicano che la relazione di Clausius-Mossotti fornisce dei momenti di dipolo da 2 a 3 volte più grandi dei momenti di dipolo effettivi. Questo perché detta relazione "forza" tutta la risposta dielettrica del semiconduttore all'interno dei dipoli. In effetti, come già anticipato nel paragrafo precedente, la risposta di un semiconduttore presenta sia una componente "metallica" (nel senso precisato a pag. 21)

	P	P_{eff}	P/P_{eff}	ϵ_0	ϵ_{eff}	α	α_{eff}
Si	1.10	0.37	2.96	11.4	2.06	12.51	4.22
Ge	0.98	0.47	2.08	15.37	2.98	15.04	7.22

Tab. V. Tutte le grandezze sono in unità atomiche.

legata alla presenza di carica delocalizzata, sia una componente dipolare dovuta alla carica localizzata sui legami e, in maniera molto ridotta, sugli atomi.

La componente "metallica" essendo diagonale non fornisce contributo all'energia di migrazione, come già osservato in precedenza. Tuttavia, se ignorata e inclusa di "forza" nel momento di dipolo (mediante la relazione di Clausius-Mossotti), produce dei dipoli più grandi del dovuto e quindi sovrastima la risposta fuori diagonale e di conseguenza il ΔE_{pol} .

Questo è quanto avviene nei modelli a) e b).

Nel modello c) avviene il contrario. Infatti il campo esterno è schermato con ϵ_0 ($1/\bar{\epsilon}(r) = 1/\epsilon_0$ per $r > 5$ u.a.).

ϵ_0 contiene sia la componente "metallica" che quella dipolare. Nella (15) pertanto a luogo una cancellazione parziale del contributo dei dipoli con conseguente sottostima degli effetti fuori diagonale e di ΔE_{pol} .

Una semplice maniera di correggere i modelli illustrati nel paragrafo precedente alla luce delle considerazioni appena svolte, consiste nel definire una polarizzabilità efficace α_{eff} tramite la relazione:

$$P_{\text{eff}} = \alpha_{\text{eff}} \frac{D}{\epsilon_0} \quad (16)$$

con $D = 1$ u.a. e P_{eff} fornito dalla Tab. V. Si ottiene in questo modo $\alpha_{\text{eff}} = 4.22$ u.a. in Si e $\alpha_{\text{eff}} = 7.22$ u.a. in Ge. Possiamo ora riconsiderare il modello b) e scolarlo del rapporto $\alpha_{\text{eff}}/\alpha$ il che corrisponde a considerare un cristallo costituito sia da dipoli sui legami, caratterizzati da una polarizzabilità efficace, sia da una carica con comportamento "metallico" e che quindi non influenza l'energia di migrazione.

I risultati per ΔE_{pol} e l'andamento di $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ nella direzione $[111]$ sono riportati in Tab. IV e in fig. 4 rispettivamente.

III. DISCUSSIONE DEI RISULTATI PER LA CARICA PUNTUALE.

La somma del contributo proveniente dall'interazione con il cristallo "congelato", ΔE_{els} , calcolato nel paragrafo II.1, e di quello di polarizzazione, ΔE_{pol} , stimato in II.2c con il modello dei dipoli effettivi, fornisce un'energia di migrazione della carica puntuale $\Delta E \approx -0.2$ eV nel Si e $\Delta E \approx -0.5$ eV nel Ge. Dai nostri calcoli si ottiene inoltre che l'andamento dell'energia totale della carica puntiforme, in funzione della sua posizione nel cristallo ospite, è dominato nella regione interstiziale, dalla polarizzazione elettronica. Di conseguenza il sito di equilibrio è il sito esagonale.

Al momento attuale il confronto dei nostri risultati con i dati sperimentali non è purtroppo possibile. La diffusione di μ^+ in cristalli di Si e di Ge è sperimentalmente osservata^(7,8), tuttavia non esistono fino ad oggi dati sull'energia di migrazione né indicazioni chiare sul sito di equilibrio. A nostra conoscenza, non sono disponibili dati neppure per H^+ e D^+ .

Per stabilire un confronto con i dati sperimentali è quindi necessario estendere i nostri risultati a ioni intersti

ziali di piccole dimensioni, aggiungendo all'energia di migrazione della carica puntuale l'effetto dovuto all'interazione di overlap, definito nella sezione I. Una stima approssimata di questo effetto sarà fatta in appendice II.

Sottolineamo, ora, alcune considerazioni che emergono dall'analisi svolta nella sezione II.

Per prima cosa consideriamo il contributo proveniente dall'interazione con il cristallo "congelato". Esso è estremamente sensibile alla densità di carica nella regione interstiziale. Questo spiega l'insuccesso, nel calcolo di quest'interazione, dei precedenti lavori basati su modelli di distribuzione di carica degli elettroni di valenza del cristallo. Per es. il modello di Bennemann⁽¹⁶⁾, che assume una densità di carica di valenza uniforme, predice il minimo di $E_{\text{els}}(\vec{R})$ sul sito tetraedrico con un'energia di attivazione nel Si di 2.37 eV. Al contrario il modello suggerito da Hu⁽¹⁵⁾, che considera elettroni di valenza completamente localizzati sui legami, fornisce una barriera di diffusione, sempre nel Si, di -0.27 eV. L'analisi di $E_{\text{els}}(\vec{R})$ da noi svolta nel piano (1 $\bar{1}$ 0) con il modello di Hu, indica che il sito di equilibrio non giace sulla direzione [111] ma piuttosto in una posizione di simmetria più

bassa, considerevolmente discosta dal sito tetraedrico verso uno dei sei atomi secondi vicini. Il sito esagonale è un punto sella e l'energia di migrazione, definita questa volta secondo la (1) è 0.45 eV nel Si. Simili conclusioni abbiamo ottenuto per il Ge. Come si vede i due modelli di distribuzione di carica non solo forniscono valori di ΔE_{els} differenti quasi un ordine di grandezza ma persino indicano dei cammini di diffusione totalmente diversi (v. fig. 2, p. 15). I nostri risultati, ottenuti considerando densità di carica provenienti da calcoli di struttura a bande, fanno chiarezza sia sulla posizione del minimo (sito tetraedrico) dell'energia di interazione con il campo elettrostatico del cristallo, sia indicano che le barriere di diffusione derivanti da questo tipo di interazione sono dell'ordine di qualche decimo di eV.

Tuttavia le differenze non irrilevanti presenti nei risultati forniti dai diversi calcoli a bande (per es. nel Si $\Delta E = 0.16 \text{ eV}^{(17)}$, $\Delta E = 0.30 \text{ eV}^{(18)}$, $\Delta E = 0.13 \text{ eV}^{(19)}$) indicano che al momento attuale i calcoli di strutture a bande non forniscono la densità di carica nella regione interstiziale con l'accuratezza necessaria in questo tipo di problemi.

Infatti il calcolo delle barriere di diffusione richiede la determinazione di energie piccole (≤ 1 eV) che risultano dalla cancellazione delle differenti interazioni in gioco. Le approssimazioni effettuate nel calcolo di ognuna di queste interazioni possono pertanto influenzare in maniera cruciale i risultati.

Passiamo ora a considerare l'energia di polarizzazione. Oltre alle perplessità sull'uso dei modelli di dipoli, illustrati nei par. II.2b e II.2c, resta ancora da stabilire se l'accuratezza con cui i modelli⁽²⁷⁾ riproducono la matrice dielettrica ϵ ⁽²⁶⁾ è sufficiente in calcoli di questo tipo. Ci si può ancora chiedere, d'altra parte, quanto sia adeguata una ϵ in approssimazione RPA.

In effetti, lo scambio e la correlazione fra gli elettroni di valenza possono alterare l'andamento di $E_{\text{pol}}(\vec{R})$ nella regione interstiziale in maniera decisiva.

Per quanto riguarda invece gli effetti non lineari⁽³¹⁾ si può pensare che essi pur essendo importanti nello schermo di un protone o un μ^+ , presentino una dipendenza trascurabile dalla posizione della carica all'interno del cristallo e che quindi non influenzino l'energia di migrazione.

Pur tuttavia, malgrado queste incertezze, la nostra analisi

si del termine di polarizzazione permette di stabilire il ruolo fondamentale degli effetti di campo locale nel determinare la barriera di diffusione. Trattando il semiconduttore come un mezzo omogeneo e isotropo, cioè schermato con $\epsilon(k)$ invece che con $\epsilon(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}')$, si ottiene un'energia di polarizzazione che non dipende da \vec{R} .

E' da notare, a questo proposito, che un recente lavoro di Falicov e Jod's⁽²⁹⁾, che considera la diffusione di un protone nel Ge, oltre a schermare in maniera sbagliata, ottiene una fittizia dipendenza di E_{pol} dalla posizione, malgrado l'adozione di schermo diagonale, in quanto non considera la cancellazione che proviene dalla variazione di energia cinetica degli elettroni in conseguenza della loro polarizzazione. Questo effetto è automaticamente presente nella nostra formulazione basata sul teorema di Hellmann - Feynman. Esso andrebbe invece aggiunto all'energia $E(\vec{R})$ calcolata nella ref.⁽²⁹⁾.

Notiamo inoltre che lo studio della migrazione di una carica puntiforme ci ha consentito di evidenziare alcuni aspetti importanti dei meccanismi di risposta dielettrica. In particolare, l'analisi dell'interazione di polarizzazione mediante i vari modelli di dipoli puntuali ha messo in

luce la presenza simultanea di due componenti nella risposta elettronica di un cristallo semiconduttore. La prima è legata all'esistenza di carica delocalizzata, la seconda è originata dai dipoli presenti essenzialmente sui legami.

Notiamo infine che la diffusione di μ^+ e di sistemi neutri, come H o muonio, è stata considerata da Mainwood e Stoneham⁽⁹⁾ recentemente con il metodo semi-empirico CNDO applicato a un cluster. Le conclusioni, in contrasto con i dati sperimentali per quanto riguarda l'idrogeno⁽⁶⁾, sono probabilmente poco attendibili anche per il muone visto che questo genere di conti solitamente non fornisce energie totali accurate.

APPENDICE I

Modello per la matrice dielettrica $\epsilon(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}')$.

In questa appendice presentiamo un modello per la matrice dielettrica ϵ suggerito dalle considerazioni svolte nel paragrafo sui dipoli effettivi.

Esistono, come già notato, due componenti nella risposta elettronica di un cristallo di Si (Ge): una componente del tipo gas di elettroni semiconduttore che abbiamo chiamato "metallica" ed una componente che proviene da carica localizzata che abbiamo definito "dipolare". La prima di esse è puramente diagonale, la seconda è invece responsabile degli elementi fuori diagonale delle matrici ϵ ed ϵ^{-1} .

E' ragionevole pertanto costruire un modello di matrice dielettrica assumendo la parte diagonale fornita da uno dei numerosi modelli per $\epsilon(k)$ in un semiconduttore, procedendo per gli elementi fuori diagonale ad un approccio in "tight - binding", facendo riferimento a dei "centri polarizzabili" localizzati sui legami. Più precisamente esprimeremo la polarizzabilità propria $\chi(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}')$ in RPA, in uno schema di "tight - binding" estremo⁽²⁸⁾. La

diagonale sarà invece data da un fit alla $\epsilon(k)$ calcolata sempre in RPA⁽²⁵⁾.

Il potenziale schermato può essere scritto come:

$$V(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{\ell\mu} v_{\ell\mu}^{\text{ind}}(\vec{r}) \quad (\text{A1})$$

ℓ e μ indicano rispettivamente il sito reticolare e la posizione del legame all'interno della cella unitaria. I potenziali $v_{\ell\mu}^{\text{ind}}(\vec{r})$ sono legati alla carica indotta dall'eq. di Poisson:

$$\nabla^2 v_{\ell\mu}^{\text{ind}}(\vec{r}) = -4\pi e^2 \eta_{\ell\mu}^{\text{ind}}(\vec{r}) \quad (\text{A2})$$

mentre la polarizzabilità propria stabilisce una relazione tra la carica indotta e il potenziale schermato:

$$\eta_{\ell\mu}^{\text{ind}}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^{\ell\mu}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \quad (\text{A3})$$

infine la trasformata di Fourier di V_{ext} e di V sono collegate tra di loro dalla matrice ϵ :

$$V_{\text{ext}}(\vec{q} + \vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} \epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') V(\vec{q} + \vec{G}') \quad (\text{A4})$$

Calcolando $\chi^{\ell\mu}$ per mezzo della teoria delle perturbazioni al primo ordine e risolvendo in maniera autoconsistente la (A1), la (A2) e la (A3) si ottiene:

$$\chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') = -4 \sum_{\substack{n \text{ vuoti} \\ n' \text{ occup.}}} \frac{1}{[\epsilon_n - \epsilon_{n'}]} \quad (\text{A5})$$

$$\langle \psi_n | e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | \psi_{n'} \rangle \langle \psi_{n'} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | \psi_n \rangle$$

$$\mathcal{E}(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}') = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{\Omega|\vec{q}+\vec{G}|^2} \chi(\vec{q}+\vec{G}, \vec{q}+\vec{G}') \cdot \sum_{\mu} i\vec{d}_{\mu} \cdot (\vec{G}-\vec{G}') \quad (A6)$$

dove si è tenuto conto dell'uguaglianza dei legami all'interno della cella unitaria di Si e di Ge. Nella (A5) ψ_n sono gli autostati dell'hamiltoniano imperturbato associato ad un "centro polarizzabile".

Una possibilità a questo punto è di scegliere un'hamiltoniano, di cui siano noti gli autostati, in modo tale da ottenere una semplice espressione analitica per la polarizzabilità propria. Con quest'ultima verranno fittati gli elementi di matrice di \mathcal{E} calcolati in RPA⁽²⁶⁾. Abbiamo seguito questa strada assumendo che i ψ_n siano gli autostati di un oscillatore armonico tridimensionale isotropo di massa m e frequenza ω . Per semplicità adottiamo uno schema a due soli livelli per cui nella (A5) n indica lo stato fondamentale di energia $\frac{3}{2}\hbar\omega$ e n il primo livello eccitato di energia $\frac{5}{2}\hbar\omega$ (e degenerazione 3). Gli elementi di matrice $\langle \psi_i | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | \psi_0 \rangle$ con $i = 1, 2, 3$ si calcolano analiticamente e si ottiene per \mathcal{E} l'espressione seguente:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{q}+\vec{C}, \vec{q}+\vec{C}') &= \delta_{\vec{C}\vec{C}'} + \left[\sum_{\mu} e^{i\vec{d}_{\mu} \cdot (\vec{C}-\vec{C}')} \right] \cdot \gamma \frac{(\vec{q}+\vec{C}) \cdot (\vec{q}+\vec{C}')}{|\vec{q}+\vec{C}|^2} \\ &\cdot \exp \left[-\beta (|\vec{q}+\vec{C}|^2 + |\vec{q}+\vec{C}'|^2) \right] \quad (A7) \end{aligned}$$

dove:

$$\beta = \frac{\hbar}{4m\omega} \quad ; \quad \gamma = \frac{8e^2}{m\omega^2 a_0 \pi} \quad (A8)$$

La (A7) tuttavia non riproduce in maniera corretta la struttura del cristallo e alcuni importanti elementi della ε (per es. l'elemento d'ala $\vec{G} = (2,2,0)$, $\vec{G}' = (0,0,0)$) risultano nulli per simmetria. E' quindi necessario tenere conto anche della presenza di deboli dipoli sui siti atomici per descrivere correttamente la risposta dielettrica di Si (Ge). Considerando degli oscillatori armonici localizzati sui legami e sugli atomi, di massa e frequenza differenti, si ottiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{q}+\vec{C}, \vec{q}+\vec{C}') &= \delta_{\vec{C}\vec{C}'} + \frac{(\vec{q}+\vec{C}) \cdot (\vec{q}+\vec{C}')}{|\vec{q}+\vec{C}|^2} \cdot \left\{ \gamma \sum_{\mu=1}^4 e^{i\vec{d}_{\mu} \cdot (\vec{C}-\vec{C}')} \right. \\ &\cdot \exp \left[-\beta (|\vec{q}+\vec{C}|^2 + |\vec{q}+\vec{C}'|^2) \right] + \mu \sum_{a=1}^2 e^{i\vec{d}_a \cdot (\vec{C}-\vec{C}')} \exp \left[-\lambda (|\vec{q}+\vec{C}|^2 + |\vec{q}+\vec{C}'|^2) \right] \left. \right\} \quad (A9) \end{aligned}$$

dove μ e λ sono definiti dalle (A8) con $m \rightarrow m'$ e $\omega \rightarrow \omega'$.

Abbiamo fittato gli elementi fuori diagonale calcolati in RPA per $\vec{q} \rightarrow 0$, $\vec{q} // (1,0,0)$, con l'espressione (A9) utilizzando β , γ , μ e λ come parametri del fit. I risultati, ancora in fase preliminare, sembrano promettenti.

APPENDICE II

Stima dell'interazione di overlap di uno ione Li^+ in
Si e Ge.

Nella sezione I abbiamo descritto le interazioni pre-
dominanti nella diffusione dello ione Li^+ . Essendo il co-
re del Li^+ costituito dal solo orbitale fortemente legato
1s, sia la distorsione di esso che quella del reticolo pos-
sono essere trascurate. Quindi l'unico effetto in più, ri-
spetto alla diffusione di una carica puntuale, è rappresen-
tato dalla presenza della repulsione dovuta al principio
di Pauli fra gli elettroni di core del litio e quelli di
valenza del silicio. Bellomonte e Pryce⁽¹⁴⁾ hanno tenuto
conto di questa interazione nella maniera seguente. Essi
assumono la funzione d'onda a molte particelle del siste-
ma costituito dagli elettroni di valenza del Si e da quel-
li di core del litio, come un determinante di Slater, co-
struito con gli stati di valenza del cristallo, Ψ_i , e
con gli stati di core del litio, φ_α , ortogonalizzati a
quelli di valenza del Si. φ_α è definito da:

$$\varphi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - \sum_i S_{i\alpha}^2}} \left(\phi_\alpha - \sum_i S_{i\alpha} \Psi_i \right) \quad (\text{B1})$$

dove ϕ_α sono gli stati di core 1s del litio, ed $S_{i\alpha}$ è l'integrale di overlap:

$$S_{i\alpha} = \langle \psi_i | \phi_\alpha \rangle \quad (\text{B2})$$

i e α indicano sia le variabili spaziali che quelle di spin.

L'energia di overlap è data dalla differenza di energia cinetica, T , del sistema elettronico con il litio presente nel cristallo e dell'energia cinetica, T_0 , del sistema imperturbato (rappresentato dal litio e dagli elettroni del cristallo considerati separatamente). Cioè:

$$T = 2 \langle \psi | t | \psi \rangle + \sum_i \langle \psi_i | t | \psi_i \rangle \quad (\text{B3})$$

dove t indica l'operatore energia cinetica a una particella e

$$T_0 = 2 \langle \phi | t | \phi \rangle + \sum_i \langle \psi_i | t | \psi_i \rangle \quad (\text{B4})$$

$$E_\alpha(\vec{R}) = T - T_0 = \frac{2}{1 - \sum_i S_i^2} .$$

$$\left\{ \langle \phi | t | \phi \rangle \left(\sum_i S_i^2 \right) - 2 \sum_i S_i \langle \phi | t | \psi_i \rangle + \sum_{ij} S_i S_j \langle \psi_i | t | \psi_j \rangle \right\} \quad (\text{B5})$$

Tenendo conto delle piccole dimensioni del Li^+ (cioè della ridotta estensione della sua funzione d'onda) la (B5) si può ritenere dominata dal primo termine a numeratore.

Questo perché t , operando sulla funzione Ψ_i lentamente variabile rispetto a ϕ , rende $\langle \phi | t | \Psi \rangle$ piccolo in confronto di $\langle \phi | \Psi_i \rangle \langle \phi | t | \phi \rangle$. Bellomonte e Pryce quindi assumono:

$$E_{or}(\vec{R}) = 2 \left(\sum_i S_i^2 \right) \langle \phi | t | \phi \rangle \quad (B6)$$

La parte spaziale di ϕ può essere scritta come:

$$\phi = \left(\frac{1}{\pi a_B^3} \right)^{1/2} e^{-|\vec{r}-\vec{R}|/a_B} \quad (B7)$$

dove $a_B = 3.82 a_0$ è il raggio di Bohr del litio. A causa della lenta variazione di Ψ_i all'interno della regione su cui ϕ è apprezzabile, gli integrali di overlap si possono approssimare nella maniera seguente (per spin paralleli):

$$S_i = \Psi_i(\vec{R}) \int 4\pi r^2 \phi dr = 8 \left(\pi a_B^3 \right)^{1/2} \Psi_i(\vec{R}) \quad (B8)$$

da cui si ottiene:

$$\sum_i S_i^2 \approx 64 \pi a_B^3 \sum_i |\Psi_i|^2 = 32 \pi a_B^3 n_0(\vec{R}) \quad (B9)$$

dove $n_0(\vec{R})$ è la densità di elettroni di valenza del cristallo imperturbato nella posizione occupata dal nucleo del litio. Dato che:

$$\langle \phi | t | \phi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \quad (B10)$$

si ottiene:

$$E_{ov}(\vec{R}) = \frac{32\pi\hbar^2}{m} \alpha_B n_o(\vec{R}) \quad (B11)$$

Abbiamo verificato con calcoli numerici la validità delle approssimazioni che consentono di ricavare la (B11) partendo dalla (B5) ed effettivamente l'errore introdotto trascurando gli ultimi due termini in (B5) irrilevante rispetto a quello implicato da n_o .

In Tab. VI sono riportati i valori del contributo all'energia di migrazione derivante dall'interazione di overlap, ottenuti alla maniera di Bellomonte e Pryce ma introducendo nella (B11) le stesse densità di carica utilizzate nel presente lavoro nel calcolo dell'energia elettrostatica (sezione II). Come risulta evidente dalla Tab. VI, nessuna previsione attendibile riguardo l'energia di migrazione e il sito di equilibrio del Li^+ è possibile senza una conoscenza accurata della densità di carica nella regione interstiziale. Quindi quanto detto a questo riguardo per l'interazione con il cristallo "congelato" è ancor più vero per l'energia di overlap. Dando più credito alla densità di carica risultante da calcoli a bande autoconsistenti⁽¹⁹⁾ e sommando ΔE_{ov} all'energia di migrazione della carica puntuale si ottiene una barriera per il Li^+ ,

$$\Delta E \approx 2 \text{ eV nel Si e } \Delta E \approx 1.3 \text{ eV.}$$

	Locale empirico	Non locale empirico	Self consistent
Si	0.58	0.15	2.16
Ge	0.34	1.34	1.85

Tab. VI. Contributo all'energia di migrazione da parte dell'interazione di overlap (eV).

In accordo con i dati sperimentali^(10,11) il sito di equibrio è quello tetraedrico.

BIBLIOGRAFIA

1. R.A.Swalin, in Atomic Diffusion in Semiconductors,
D.Shaw ed. (Plenum , New York, 1973),p. 65.
2. S.M.Hu, in Atomic Diffusion in Semiconductors,op.cit.
p.217.
3. A.Seeger, K.P.Chik, Phys.Stat.Sol.,29, 455 (1968).
4. M.Neuberger, Group IV Semiconducting Materials (Plenum
New York, 1971).
5. C.O.Rodriguez, M.Jaros, S.Brand, Solid State Commun.
31, 43 (1979).
6. S.T.Picroux, F.L.Vook, Phys.Rev. B18, 2066 (1978).
7. V.W.Hughes, Muon Physics, vol.III, Academic Press,
New York, 1975).
8. B.D.Patterson, A.Hintermann, W.Kündig, P.F.Meier, F.
Waldner, H.Graf et al., Phys.Rev.Lett.,40, 1347,(1978);
J.H.Brewer, K.M.Crowe, F.M.Gigax, R.F.Johnson,B.D.Pat-
terson, D.G.Fleming, A.Schenck, Phys.Rev.Lett.,31, 143
(1973).
9. J.Wang, C.Kittel, Phys.Rev. B7, 713 (1973);A.Mainwood,
A.M.Stoneham, Physica, 116B, 101 (1983); N.Sahoo, S.K.
Mishra, K.C.Mishra, A.Coker, T.P.Das, C.K.Mitra,L.C.
Snyder and A.Glodeanu, Phys.Rev.Lett.,50, 913 (1983).
10. K.L.Brower, Phys.Rev. B1, 1908 (1970); G.D.Watkins and

- F.S.Ham, Phys.Rev. B1, 4071 (1970).
11. R.L.Aggarwal, P.Fisher, V.Mourzine and A.K.Ramdas, Phys.Rev.138, A882(1965); I.T.Ho and A.K.Ramdas, Phys. Rev. B5, 462 (1972).
 12. R.A.Swalin, J.Phys.Chem.Solids 23, 154 (1962).
 13. K.Weiser, Phys.Rev.126, 1427 (1962).
 14. L.Bellomonte and M.H.L.Pryce, Proc.Phys.Soc.89, 967 (1966); ibid.973 (1966).
 15. S.M.Hu, in Atomic Diffusion in Semiconductors,op.cit. p. 217.
 16. K.H.Bennemann, Phys.Rev. 137,A1497 (1965).
 17. M.L.Cohen and T.K.Bergstresser, Phys.Rev. 141, 789 (1966).
 18. J.R.Chelikowsky and M.L.Cohen, Phys.Rev. B10, 5095 (1974).
 19. J.A.Appelbaum and D.R.Hamann, Phys.Rev. B8, 1777 (1973) for Si and private communication for Ge.
 20. K.C.Pandey and J.C.Phillips, Phys.Rev. B9, 1552 (1974).
 21. A.Baldereschi, J.Phys.Soc.Japan 49 Suppl.A, 155 (1980).
 22. A.Baldereschi, R.Car, E.Tosatti, Sol.State Comm. 32, 757 (1979).
 23. R.Resta, A.Baldereschi, Phys.Rev. B23, 6615 (1981).
 24. K.R.Schulze, K.Unger, Phys.Stat.Sol. (b) 66, 491 (1974).
 25. J.F.Walter and M.L.Cohen, Phys.Rev. B2, 1821 (1970)

26. A.Baldereschi, E.Tosatti, Phys.Rev. B17, 4710 (1978).
27. R.Car and A.Selloni, Phys.Rev.Lett. 42, 1365 (1979);
R.Car, E.Tosatti, S.Baroni, S.Leelaprute, Phys.Rev.
B24, 985 (1981).
28. Y.Onodeia, Progr.Theor.Phys.49, 37, (1973).
29. L.M.Falicov, B.Jòs, Phil.Mag.A,45, 255 (1982).
30. M.P.Tosi, Solid State Phys.16, 107 (1964).
31. J.Bauz, K.Maschke, A.Baldereschi, Solid State Comm.
39, 1297 (1981).