

УДК 621.315.592

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГЕРМАНИЯ ТЕНЗОРНЫМ МЕТОДОМ

© С.Ю.Захарчук, Е.Ф.Кустов, В.А.Лигачев

Московский энергетический институт,
105835 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 1 июня 1994 г.
В окончательной редакции 20 сентября 1995 г.)

Приведены результаты расчетов тензорным методом структуры энергетических уровней молекулярных образований (СЭУМО) германия. Даны матрицы взаимодействий в координационном многограннике (32×32) и элементарной ячейке (80×80) кристаллической решетки германия. Осуществлен подбор параметров энергетической матрицы путем сопоставления результатов расчета и экспериментальных данных. Расчет положения энергетических уровней осуществлялся путем нахождения методом Якоби всех собственных значений матрицы взаимодействия молекулярных образований германия. Приводятся результаты расчета СЭУМО германия $\text{Ge}(4)$, $\text{Ge}_5(12)$ и $\text{Ge}_{14}(24)$ с полными и оборванными валентными связями. Установлено, что структура расчетных спектров плотности состояний соответствует эксперименту, что позволяет интерпретировать экспериментальные результаты, определять тип состояний, правила отбора переходов между ними и т.д. Расчет СЭУМО с оборванными связями показал, что в запрещенной зоне появляется по одному состоянию от каждой оборванной связи, а в валентной зоне и зоне проводимости число состояний уменьшается на эту же величину.

В работе [1] разработан метод расчета структуры энергетических уровней, различных молекулярных фрагментов твердых тел. Метод основан на нахождении собственных значений матриц энергии, составленных в соответствии с пространственной структурой взаимодействия между атомами в фрагменте твердого тела. Для полупроводников IV группы в качестве базисных функций выбраны восемь волновых функций s - и p -орбиталей. В качестве фрагментов кристаллической структуры рассматривались молекулярные образования одной молекулы ($\text{Si}(4)$), координационного многогранника ($\text{Si}_5(12)$), элементарной ячейки ($\text{Si}_{14}(24)$), что соответствует матрицам с размерностями 8×8 , 32×32 , 80×80 . Этот метод позволяет рассчитать зонную структуру как кристаллических, так и аморфных материалов, исследовать изменения структуры энергетических зон при введении в молекулярную структуру дефектов различного типа. В настоящей работе мы применили этот метод для анализа структуры энергетических зон молекулярных образований германия.

1. Определение параметров

Для того чтобы рассчитать молекулярную структуру германия, необходимо подобрать параметры матрицы взаимодействия. Значения параметров определялись в соответствии с известными экспериментальными значениями энергий [2], характеризующих структуру зон. Собственные значения (энергии уровней) матрицы взаимодействий 8×8 выражаются через значения параметров матрицы аналитически

$$\begin{aligned}
 \Gamma_4^- & E - a - b + c & \{3\}, \\
 \Gamma_2^- & E + 3a - 3b - c & \{1\}, \\
 \Gamma_5^+ & E - a + b - c & \{3\}, \\
 \Gamma_1^+ & E + 3a + 3b + c & \{1\},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где E, a, b, c — параметры взаимодействия: диагональный (E), «собственного» взаимодействия (a), взаимодействия с «чужими» орбитами (b, c) [1]. Числа в фигурных скобках обозначают кратность вырождения уровней. Характерно то, что у структуры германия порядок уровней другой, чем у кремния [1].

По формулам (1) определялись начальные значения параметров E, a, b, c , которые потом уточнялись методом последовательных прибли-

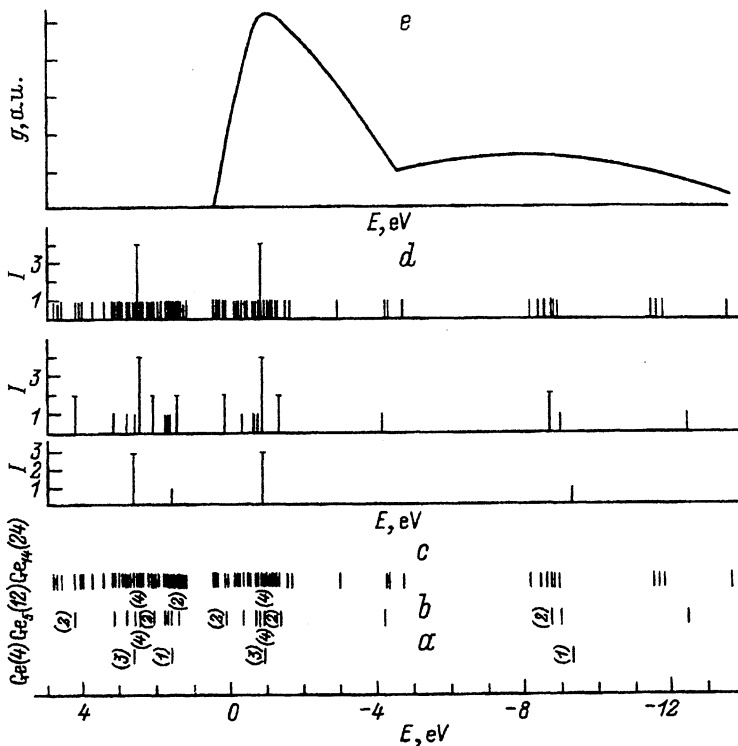


Рис. 1. Диаграмма расщеплений молекулярных образований германия $\text{Ge}(4)$, $\text{Ge}_5(12)$, $\text{Ge}_{14}(24)$ (a-c), кратности вырождений (d) и спектры плотности состояний $\alpha\text{-Ge}$ по данным [3] (e).

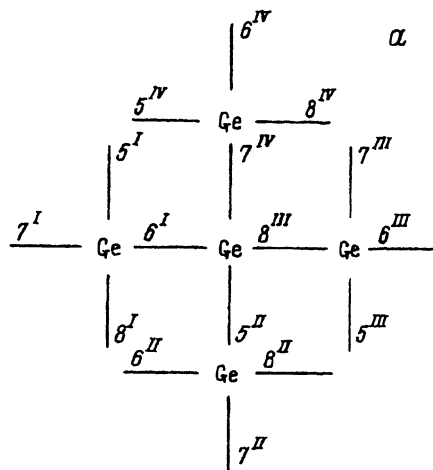
жений. Выполнялся расчет положения энергетических уровней для структуры Ge_{14} . В качестве целевой функции, характеризующей степень приближения значений параметров к их оптимальной величине, использовался минимальный энергетический интервал между собственными значениями связывающих и антисвязывающих электронных волновых функций (ширина запрещенной зоны) молекулы Ge_{14} . На каждом последующем этапе направление и шаг изменения параметров взаимодействия выбирались так, чтобы приблизить значение целевой функции к значению ширины запрещенной зоны кристалла германия (0.73eV). Таким образом были получены следующие значения параметров взаимодействия: $a = -1.15\text{eV}$, $b = -1.7875\text{eV}$, $c = -0.0875\text{eV}$, $E = -0.4\text{eV}$ — обеспечивающие для молекулярного образования Ge_{14} значение ширины запрещенной зоны 0.80eV . Рассчитанные при этих значениях параметров структуры энергетических уровней молекулярных образований $\text{Ge}(4)$, $\text{Ge}_5(12)$ и $\text{Ge}_{14}(24)$ приведены на рис. 1, *a-c*.

2. Расчет энергетической структуры координационного многогранника $\text{Ge}_5(12)$

Зная параметры матрицы взаимодействия, мы можем рассчитать молекулярную структуру энергетических уровней координационного многогранника кристалла германия. Молекулярная структура $\text{Ge}_5(12)$ состоит из пяти атомов германия. Центральный атом окружен четырьмя внешними атомами (рис. 2, *a*). Каждый внешний атом имеет по три связи, которые не участвуют во взаимодействии между рассматриваемыми атомами. Цифра (12) соответствует двенадцати «свободным» связям, насыщенным взаимодействиями с внешним окружением координационного многогранника ($5', 7', 8', 6'', 7'', 8'', 5''', 6''', 7''', 8''', 6'''' , 5''''$). Исходя из принципов построения матрицы взаимодействия размерностью 8×8 , можно составить матрицу взаимодействия молекулярных образований для координационного многогранника размерностью 32×32 . Матрица 32×32 состоит из четырех матричных блоков размерностью 8×8 и внеблочных элементов, осуществляющих связь между блоками (табл. 1). В табл. 1 указано положение только ненулевых элементов матрицы. Блоки I, II, III, IV матрицы соответствуют атомам 1–4 (рис. 3). Строки каждого блока соответствуют молекулярным орбиталям и их взаимодействиям с молекулярными орбиталями других атомов. Например, строка 2 блока I соответствует связям между орбитой 2 блока I (рис. 3) и орбитами 1, 5 блока II (параметры a, b). На рис. 1, *b* представлена диаграмма плотности состояний для координационного многогранника, полученная в результате расчета. Сравнивая спектры $\text{Ge}(4)$ и $\text{Ge}_5(12)$, можно сказать, что четыре нижних уровня $\text{Ge}_5(12)$ произошли от однократно вырожденного уровня $\text{Ge}(4)$, следующие двенадцать уровней $\text{Ge}_5(12)$ — от трехкратно вырожденного уровня $\text{Ge}(4)$. Молекулярная структура $\text{Ge}(4)$ состоит из одного атома германия, а координационный многогранник $\text{Ge}_5(12)$ — из пяти атомов. Однако в матрице взаимодействий $\text{Ge}_5(12)$ связи центрального атома учитываются параметрами, расположенными между блоками. Поэтому при расчете диаграммы плотности состояний общее количество энергетических уровней оказывается в 4 раза большим, чем число уровней в $\text{Ge}(4)$.

Матрица взаимодействий молекулярного образования $Ge_5(12)$

		I								II								III								IV							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	E	a	a	a	b	b	b	c																								
	2	a	E	a	a	b	b	c	b	a		b								a						c			a		b		
	3	a	a	E	a	b	c	b	b																								
	4	a	a	a	E	c	b	b	b																								
	5	b	b	b	c	E	a	a	a																								
	6	b	b	c	b	a	E	a	a	b		a								b						a			c		a		
	7	b	c	b	b	a	a	E	a																								
	8	c	b	b	b	a	a	a	E																								
II	1	a				b		E	a	a	a	b	b	b	c			a						b			a		c				
	2							a	E	a	a	b	b	c	b																		
	3							a	a	E	a	b	c	b	b																		
	4							a	a	a	E	c	b	b	b																		
	5	b				a		b	b	b	c	E	a	a	a			c						a			b		a				
	6							b	b	c	b	a	E	a	a																		
	7							b	c	b	b	a	a	E	a																		
	8							c	b	b	b	a	a	a	E																		
III	1																	E	a	a	a	b	b	b	c								
	2																	a	E	a	a	b	b	c	b								
	3	a				b		a				c						a	a	E	a	b	c	b	b			a		b			
	4																	a	a	a	E	c	b	b	b								
	5																	b	b	b	c	E	a	a	a								
	6																	b	b	c	b	a	E	a	a								
	7																	b	c	b	b	a	a	E	a								
	8	c				a		b				a						c	b	b	b	a	a	a	E				b		a		
IV	1																																
	2																																
	3																																
	4	a				c		a				b						a															
	5																																
	6																																
	7	b				a		c				a						b															
	8																																



b

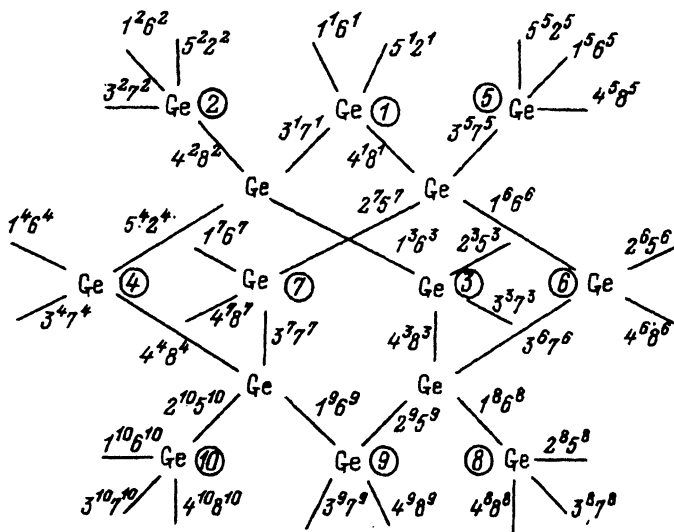


Рис. 2. Структура химических связей для координационного многогранника (а) и элементарной ячейки кристалла германия (b).

В первом случае имеются двенадцать внешних насыщенных связей, во втором — двадцать четыре.

Кроме расчета плотности состояний для исходной матрицы были проведены расчеты для молекулярных образований германия с различным количеством оборванных связей. Моделирование оборванных связей осуществлялось следующим образом. Обрыв связи вводят в матрицу взаимодействия путем вычеркивания соответствующих столбца и строки матрицы. На рис. 4 приведены результаты расчета плотности состояний структуры $\text{Ge}_5(12)$ с различным количеством оборванных связей. При «обрывании» одной связи — $\text{Ge}_5(11)$ — картина энергетической структуры зон меняется. В запрещенной зоне появляется один

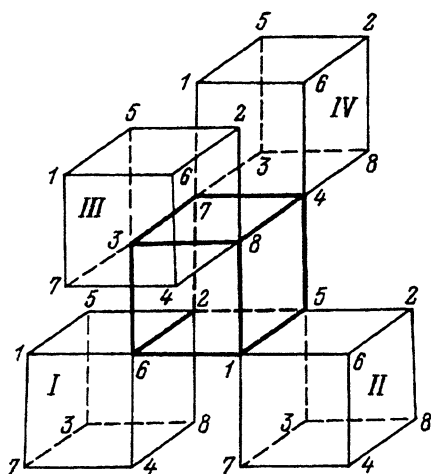


Рис. 3. Схема молекулярных орбиталей координационного многогранника германия.

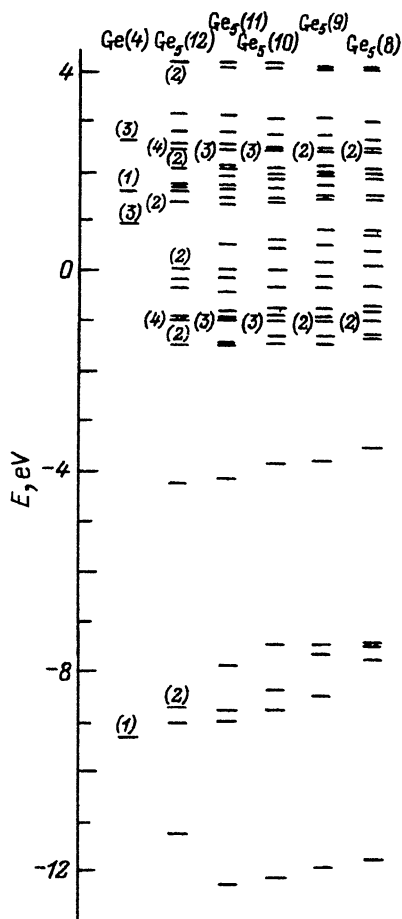


Рис. 4. Диаграмма расщеплений для молекулярных образований Ge₅(12), Ge₅(11), Ge₅(10), Ge₅(9) и Ge₅(8) с различным числом оборванных внешних связей.

уровень, наполовину заполненный электронами, а из валентной зоны и зоны проводимости исчезает по одному уровню. При обрыве двух связей — Ge₅(10) — в запрещенной зоне появляются два энергетических уровня, из которых один заполнен электронами полностью, а из валентной зоны и зоны проводимости исчезает по два уровня. Границы валентной зоны и зоны проводимости на шкале энергий практически не изменяются. В случае обрыва трех связей Ge₅(9) в запрещенной зоне появляются три уровня, из них первый заполнен электронами полностью, второй только наполовину. Наконец, расчет был проведен для случая, когда оборваны четыре связи — Ge₅(8). В запрещенной зоне появились четыре уровня, причем два из них полностью заполнены электронами. При обрыве трех и четырех связей увеличилась ширина запрещенной зоны.

Рассчитывалась также суммарная энергия связи для молекулярного образования Ge₅(12)

$$E_b = \sum z_i E_i, \quad (2)$$

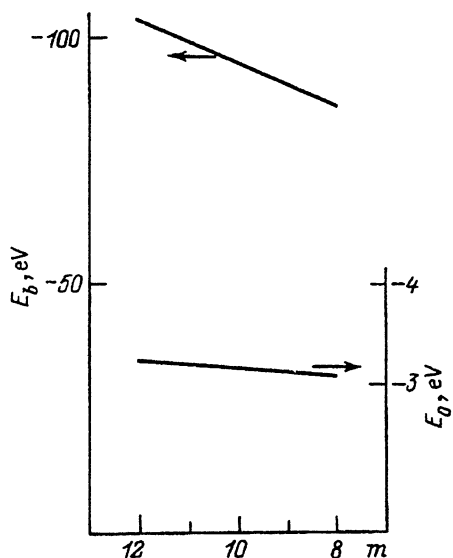


Рис. 5. Полная и удельная энергии связывания для $\text{Ge}_5(m)$.

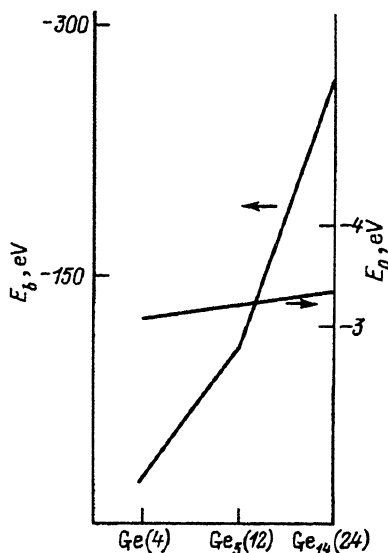


Рис. 6. Полная и удельная энергии связывания для $\text{Ge}_5(4)$, $\text{Ge}_5(12)$ и $\text{Ge}_5(24)$.

где E_i — энергия i -го уровня, z_i — его заселенность, которая для заполненного уровня равна

$$z_i = 2g_i, \quad (3)$$

g_i — кратность вырождения уровня. Суммирование в (2) производится по занятым уровням. Кроме того, рассчитывалась удельная энергия, приходящаяся на одну связь

$$E_0 = E_b/n, \quad (4)$$

где n — размерность матрицы. С увеличением количества оборванных связей уменьшается энергия связи (рис. 5). Удельная энергия, приходящаяся на одну связь, практически остается постоянной.

3. Расчет энергетической структуры элементарной ячейки $\text{Ge}_{14}(24)$

Структура элементарной ячейки германия состоит из четырнадцати атомов, из них четыре атома не имеют внешних насыщенных связей. Цифры в круглых скобках соответствуют двадцати четырем «свободным» связям, осуществляющим взаимодействие только между орбиталями собственного атома. Структура химических связей молекулы $\text{Ge}_{14}(24)$ представлена на рис. 2, б. Матрица взаимодействия $\text{Ge}_{14}(24)$ имеет размерность 80×80 и состоит из десяти блоков 8×8 . Взаимодействие между атомами германия в сложной пространственной структуре осуществляется с помощью элементов a, b, c между блоками. Принцип расчета энергетической структуры элементарной ячейки $\text{Ge}_{14}(24)$ аналогичен расчету молекулы $\text{Ge}_5(12)$.

В результате расчета была получена диаграмма плотности состояний для элементарной ячейки германия (рис. 1,с). При рассмотрении спектров плотности состояний $\text{Ge}(4)$ и $\text{Ge}_{14}(24)$ можно выдти, что десять нижних уровней $\text{Ge}_{14}(24)$ произошли в результате расщепления однократно вырожденного уровня $\text{Ge}(4)$. Последующие тридцать уровней валентной зоны $\text{Ge}_{14}(24)$ произошли от трехкратно вырожденного уровня молекулы $\text{Ge}(4)$. Для молекулярных образований $\text{Ge}(4)$, $\text{Ge}_5(12)$, $\text{Ge}_{14}(24)$ рассчитывались суммарная энергия связи молекулярного образования и удельная энергия, приходящаяся на одну связь (рис. 6). Из полученного графика видно, что энергия связи растет с увеличением количества атомов в молекулярном образовании. Однако удельная энергия, приходящаяся на одну связь, остается практически постоянной.

На рис. 1,е приведены экспериментальные результаты исследований плотности валентных электронных состояний аморфного германия [3]. Сравнение экспериментальных спектров с расчетными данными, представленными на рис. 1,а-д, показывает возможность применения разработанного ранее метода [1] к расчету электронной структуры молекулярных образований германия. Показано также, что приведенные выше значения параметров матрицы взаимодействия обеспечивают значение ширины запрещенной зоны, близкое к экспериментальному значению этого параметра в монокристалле германия. Для дальнейшего уточнения значений параметров взаимодействия в качестве целевой функции можно использовать абсолютную величину энергетического интервала между расчетными и экспериментальными значениями энергий глубоких уровней валентных электронов.

Таким образом, матрицы 32×32 и 80×80 адекватно описывают зонную структуру полупроводников IV группы как на качественном, так и на количественном уровне. Эти же матрицы (после соответствующего подбора численных значений параметров E , a , b и c) можно применять и для расчета зонной структуры алмазоподобных полупроводников. Помимо расчета собственных значений матриц можно рассчитывать и собственные функции всех состояний валентной зоны и зоны проводимости, матричные элементы электронных переходов между различными состояниями, плотность состояний, коэффициенты поглощения и квантового выхода излучения и т. п.

Список литературы

- [1] Захарчук С.Ю., Кустов Д.Е., Кустов Е.Ф., Лигачев В.А. ФТТ **36**, 8, 2162 (1994).
- [2] Кустов Е.Ф., Мельников Е.А., Сутченков А.А., Левадный А.И., Филиков В.А. ФТП **17**, 5, 769 (1983).
- [3] Ley L. In: The Physics of Hydrogenated amorphous silicon II. Springer-Verlag Berlin (1984).