

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ: АЛМАЗ, КРЕМНИЙ И КАРБИД КРЕМНИЯ

© С.С.Моливер

Филиал Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова,
432700 Ульяновск, Россия

(Поступила в Редакцию 27 июля 1995 г.)

В окончательной редакции 10 ноября 1995 г.)

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет электронной структуры конечной модели, в котором волновые функции разлагаются по базису атомных орбиталей (АО) валентных электронов. В данной работе отработана процедура нахождения параметров АО атомов, образующих ковалентные кристаллы, не по свойствам молекул, как обычно, а по свойствам элементарных и двойных кристаллов.

Модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ). КРЭЯ состоит из нескольких примитивных ячеек с циклическими граничными условиями для волновой функции, отражающими трансляционную симметрию кристалла [1]. Модель КРЭЯ позволяет обойтись без фиктивных пассивирующих граничных атомов, как в модели кластера. КРЭЯ работает с одним волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, но так как она содержит несколько примитивных ячеек, то это эквивалентно учету сразу нескольких высокосимметричных \mathbf{k} -состояний в многоэлектронном детерминанте Слэтера. Так, в данной работе для ГЦК-кристаллов использована шестнадцатиатомная КРЭЯ, полученная двукратным расширением по каждому из базисных векторов $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$. Расчеты для такой КРЭЯ эквивалентны расчету состояний с $\mathbf{k} = \Gamma, X, L$.

Полуэмпирический метод молекулярных орбиталей. Использован базис слэтеровских АО с радиальной частью вида $r^{n-1} \exp(-\zeta_{nla} r)$, где (n, l, m) — тройка квантовых чисел атома a . Как видно, базисная орбиталь имеет единственный параметр ζ_{nla} и позволяет вычислить интегралы перекрывания и часть кулоновских [2]. Расчеты велись по методу Хартри-Фока-Рутана (ХФР) [3]. Неэмпирический (ab initio) метод ХФР требует вычисления огромного числа интегралов кулоновского взаимодействия для двухэлектронной части гамильтониана. Это затруднение устраняется приближениями [2], основанными на малости интегралов перекрывания АО, принадлежащих разным атомам. Использовано приближение частичного прене-

обращения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП или INDO); программа написана автором [4] на основе [5].

Поскольку базис АО не полон, для одноэлектронной части гамильтониана h вводятся параметры, позволяющие наилучшим образом воспроизвести электронную плотность модели. Диагональные матричные элементы h , т.е. кинетическая и потенциальная энергии АО в поле остовов, характеризуются энергией в поле «своего» остова, эффективным потенциалом $U_{nl\alpha}$ и показателем неточности остовов α_{ab} [5]. Недиагональные матричные элементы h параметризуются «резонансными интегралами» β_{ab} согласно приближению Малликена-Рюденберга, которое выражает эти элементы через интегралы перекрывания. Таким образом, каждая пара сортов атомов имеет свой резонансный параметр β_{ab} , описывающий кинетическую и потенциальную энергии атомных орбиталей одного атома в поле остова другого атома.

Заметим, что общее количество параметров и их физический смысл соответствуют широко применяемому в квантовой химии методу MINDO/3 [3].

Моделирование свойств кристаллов. Традиционно в квантовой химии АО оптимизируют по свойствам молекул: энергиям диссоциации, потенциалам ионизации, межатомным расстояниям, частотам колебаний и т.п. (см. например, [2,5,6]). При таком подходе модели кристаллов не очень точны [7]. Поэтому в данной работе поставлена цель найти оптимальные АО, ориентируясь на те свойства кристаллов, которые определяются структурой валентной зоны и электронной плотностью основного состояния: энергию связи кристалла E_{bind} модуль всестороннего сжатия B вместе с постоянной решетки d_0 , характерные значения одноэлектронных энергий в валентной зоне, взятые по абсолютной шкале, т.е. по отношению к вакуумному уровню энергии.

Модуль всестороннего сжатия B вычислялся по адиабатической зависимости полной энергии КРЭЯ от постоянной решетки путем наилучшего приближения квадратичной функцией.

Впервые полуэмпирические параметры CNDO для АО Si и C с использованием КРЭЯ кристаллов кремния и алмаза были найдены в [7]. Автором ранее [4] для INDO была использована именно эта параметризация Si, не дающая хорошего согласия со всеми перечисленными выше экспериментальными свойствами.

В процессе подгонки все параметры однозначно зависели от экспериментальных свойств кристалла, что обязательно при полуэмпирическом подходе. Результаты сведены в табл. 1.

Отметим, что для резонансного параметра между атомами разных сортов оказалось выполненным правило $\beta_{ab} \simeq (\beta_{aa} + \beta_{bb})/2$, которое позволяет сократить количество параметров CNDO и INDO [2], но от которого отказываются в MINDO/3 [6].

Энергии образования нейтральных точечных дефектов, связанных с атомами Si и C, приводятся в табл. 2. Эти количественные данные весьма важны в радиационной физике материалов, однако экспериментально получать их чрезвычайно сложно. Поэтому в качестве табличных указаны не столько экспериментальные, сколько теоретические данные, так или иначе сопоставленные с экспериментом и считающиеся надежными.

Результаты оптимизации INDO параметров АО C2s, C2p, Si3s, Si3p и сравнение экспериментальных и расчетных характеристик кристаллов алмаза, кремния и кубического карбида кремния, полученные с помощью шестнадцатиатомных КРЭЯ

	Единица измерения	Алмаз ($ab = C-C$)	Кремний ($ab = Si-Si$)	Карбид кремния	
				$ab = C-Si$	$ab = Si-C$
ζ_{sa}	a_B^{-1}	1.56	1.34		
ζ_{pa}	a_B^{-1}	1.39	1.21		
$-U_{sa}$	eV	52.43	34.21		
$-U_{pa}$	eV	48.98	31.87		
$-\beta_{ab}$	eV	4.8	2.75	3.9	3.9
α_{ab}	a_B^{-1}	0.132	0.05	0.25	0.5
d_0	a_B	6.73	10.265	8.285	
[⁸]		6.74	10.26	8.24	
E_{bind}	eV/atom	7.34	4.66	6.28	
[⁸]		7.36	4.64	6.34	
B	eV/Å ³	3.41	0.61	1.39	
[⁸]		3.4	0.6	1.4	
$-\Gamma'_{25}$	eV	7.1	5.4	$-\Gamma_{15}$	7.8
[⁸]		6.9	5.4		7.0
$-X_4$	eV	11.1	8.1	$-X_5$	10.6
[⁸]		13.9 (t)	8.7 ± 0.2		10.6
IP	eV	11.260	8.151		
$-L'_2$	eV	22.2	14.6	$-L_2$	20.0
[⁸]		22.2 ± 0.3	14.7 ± 0.4		18.8–20.3 (t)
$-\Gamma_1$	eV	28.2	17.8	25.1	
[⁸]		27.9 ± 1.0	17.9 ± 0.6	22.4–24.1 (t)	

Примечание. Рассчитанные значения указаны сверху, под ними стоят табличные. Значок *t* показывает, что для соответствующих значений имеются только теоретические оценки. $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ — атомная единица длины. Для ионизационных потенциалов зонная теория [⁸] дает $IP \approx -X_4$.

Энергии образования собственных дефектов найдены из условия, что атомы кристалла из вакансий достраивают кристалл, а собственные междоузельные атомы приходят из кристалла, в то время как чужие атомы — из свободного состояния. В случае вакансий SiC это означает, что энергия образования пары взаимно дополняющих вакансий не равна сумме энергий удаления атомов из кристалла.

Расчет энергий образования междоузельных дефектов кремния методом Хартри–Фока дал отрицательные значения. По-видимому, это свидетельствует о сильной электронной корреляции на оборванных связях междоузельного атома кремния, которая не учитывается в приближении Хартри–Фока, так же как и в случае вакансии кремния [^{4,16}].

Энергии образования нейтральных точечных дефектов, рассчитанные методом Хартри-Фока (INDO) в шестнадцатиатомных КРЭЯ

Дефект	Энергия образования, eV			Тип
	«эксперимент»	расчет		
Si: V ^U	3.6 ± 0.2 ^a [10]	5.1 ^{0 85} ^b		Вакансия
C: V	4.0 [11], 7.2 [12]	3.9 ^{0 09} ^b		
SiC: V _{Si}	Релаксация V _{Si} значительно больше [13]	-0.6	8.7 ^c	
SiC: V _C			3.3 ^c	
C: C _i	2.8 [11]	0.5 (T)	2.6 (H)	Междоузлие: собственное
Si: Si _i ^U	4.2 [11] E _T - E _H ≈ 1 [14]	-1.2 (T)	-0.3 (H)	собственное
Si: C _i ^U			-3.4 (H) ^c	примесное
Si: C _i C _{Si} ^U	[14]	-8.6 ^c		C _i C _s -пара
Si: C _{Si}	2.0 [15]	1.5 ^c		Примесь замещения
C: Si _C		3.3 ^c		
SiC: Si _C	Замена Si на C дает выигрыш в энергии [13]	11.1	9.0 ^c	Анти- структурный (антисайт)
SiC: C _{Si}			2.1 ^c	

П р и м е ч а н и е. *a* — эксперимент [10] дает большее значение, чем теория (2.1–2.8) [11], расхождение было объяснено наличием кроме вакансий неконтролируемых дефектов [16], *b* — сверху указано рассчитанное значение равновесной тетрагональной дисторсии [16] в *a_B*, *c* — энергии, необходимые для удаления атома из кристалла или внесения извне, *T* — тетраэдрическое положение (в центре тетраэдра, образованного атомами кристалла), *H* — гексагональное положение (равное расстояние до ближайших шести атомов кристалла, не лежащих в одной плоскости (111)), значок *U* обозначает сильную электронную корреляцию на оборванных связях.

Это подтверждает и метод функционала плотности [14]. Предварительный расчет собственного междоузлия кремния в гексагональном положении по методу самосогласованного локального приближения для эффективной электронной корреляции [4] показал, что энергия образования изменяется от -0.3 до -3.4 eV.

Список литературы

- [1] Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л. (1982).
- [2] Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill (1970).
- [3] McWeeny R., Sutcliffe B.T. Methods of Molecular Quantum Mechanics. Academic Press (1969) (Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М. (1972).)

- [4] Moliver S.S. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 49, 9971 (1992); Моливер С.С. ФТТ **33**, 3, 929 (1991).
- [5] Shluger A. Theoret. Chim. Acta (Berl.) **66**, 355 (1985).
- [6] Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. J. Amer. Chem. Soc. **97**, 6, 1285 (1975).
- [7] Harker A.H., Larkins F.P. J. Phys. C **12**, 13, 2487, 2497 (1979).
- [8] Harrison W.A. Electronic Structure and Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond. W.H. Freeman and Company (1980) (Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М. (1983). Т. 1, 2); Roling M., Krüger P., Pollmann J. Phys. Rev. **B 48**, 24, 17791 (1993).
- [9] Ridley B.K., Quantum processes in semiconductors. Clarendon Press. Oxford (1982) (Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М. (1986).)
- [10] Dannefaer S., Mascher P., Kerr D. Phys. Rev. Lett. **56**, 20, 2195 (1986).
- [11] Тележкин В.А., Толпыго К.Б. ФТП **16**, 8, 1337 (1982).
- [12] Stoneham A.M. Mater. Sci. Eng. **B 11**, 1-4, 211 (1992).
- [13] Huang Hanchen, Ghoniem Nasr. J. Nucl. Mater. **212-215**, Pt. A, 148 (1991).
- [14] Watkins G.D. Semicond. Sci. Technol. **6**, 10, B111 (1991).
- [15] Orlando R., Dovesi R., Azavant P., Harrison N.M., Saunders V.R. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 41, 8573 (1994).
- [16] Lannoo M., Bourgoin J. Point Defects in Semiconductors. I. Theoretical Aspects. Springer-Verlag (1981) (Ланно М., Бургуэн Э. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М. (1984)); Bourgoin J., Lannoo M. Point Defects in Semiconductors. II. Experimental Aspects. Springer-Verlag (1983) (Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М. (1985).)