

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ МЕТОДА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КОМПОНЕНТОВ

Слободян В. З., Раевич Е. И., Гавалешко Н. П.

В приближении метода кристаллических функций компонентов получены уравнения для электронной структуры, выражающиеся через степень ионности и так называемые энергетические параметры компонентов. Показано, что энергетические параметры компонентов практически одни и те же для одного и того же компонента в различных структурных соединениях. Описана методика и проведены расчеты энергетических параметров компонентов и степени ионности алмазоподобных полупроводников. Полученные результаты могут использоваться при исследовании электронной структуры многокомпонентных тетраэдрических кристаллов.

Практически все неэмпирические методы расчета энергетической структуры кристаллов основаны на адиабатическом приближении и одноэлектронном приближении Хартри—Фока, полученных из условия минимума полной энергии основного многоэлектронного состояния. В отличие от большинства неэмпирических методов расчета электронной структуры неметаллических кристаллов метод кристаллических функций компонентов [1-2] исходит из многоэлектронного гамильтониана \hat{H} однократно возбужденных состояний кристалла в одночастичном приближении, который для алмазоподобных полупроводников с двумя атомами на примитивную ячейку удовлетворяет следующим условиям:

$$\begin{aligned}\hat{H}\varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= E_i^\pm(\mathbf{k})\varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \\ \langle \varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \varphi_j^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle &= \delta_{ij}, \\ \langle \varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \varphi_j^\mp(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle &= 0,\end{aligned}\quad (1)$$

где $\varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $E_i^\pm(\mathbf{k})$ — соответственно волновая функция и энергетическая структура возбужденного электронного состояния зоны проводимости или возбужденного дырочного состояния валентной зоны. Собственные функции $\varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ гамильтониана кристалла выражаются через кристаллические функции $\varphi_i^{a,b}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ компонентов А и В соединения АВ в следующем виде [1-2]:

$$\varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{2}(1 \mp \alpha)} \varphi_i^a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \pm \sqrt{\frac{1}{2}(1 \pm \alpha)} \varphi_i^b(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2)$$

где α — степень ионности соединения АВ (для $\mathbf{k}=0$, $i=s, px, py$ и pz).

Используя (2), найдем диагональные матричные элементы в базисе кристаллических функций компонентов:

$$\begin{aligned}E_i^\pm(\mathbf{k}) &\equiv \langle \varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2}(1 \mp \alpha) \varepsilon_i^a(\mathbf{k}) + \\ &+ \frac{1}{2}(1 \pm \alpha) \varepsilon_i^b(\mathbf{k}) \pm \sqrt{1 - \alpha^2} V_i^{ab}(\mathbf{k}),\end{aligned}\quad (3)$$

где

$$\varepsilon_i^a(\mathbf{k}) \equiv \langle \varphi_i^a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_i^a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle,$$

$$\varepsilon_i^b(\mathbf{k}) \equiv \langle \varphi_i^b(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_i^b(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle,$$

$$V_i^{ab}(\mathbf{k}) \equiv \langle \varphi_i^a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_i^b(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle,$$

$\varepsilon_i^a(\mathbf{k})$ и $\varepsilon_i^b(\mathbf{k})$ — энергетические параметры компонентов А и В, $V_i^{ab}(\mathbf{k})$ — параметры взаимодействия между компонентами.

Недиагональные матричные элементы в базисе кристаллических функций компонентов имеют следующий вид:

$$0 \equiv \langle \varphi_i^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_i^\mp(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \alpha^2} \varepsilon_i^a(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \alpha^2} \varepsilon_i^b(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} (1 + \alpha) V_i^{ab}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} (1 - \alpha) V_i^{ab}(\mathbf{k}). \quad (4)$$

Из выражения (4) можно найти $V_i^{ab}(\mathbf{k})$:

$$V_i^{ab}(\mathbf{k}) = -\frac{\sqrt{1 - \alpha^2}}{2\alpha} [\varepsilon_i^a(\mathbf{k}) - \varepsilon_i^b(\mathbf{k})]. \quad (5)$$

Подставив (5) в (3), найдем, что

$$E_i^\pm(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [\varepsilon_i^a(\mathbf{k}) + \varepsilon_i^b(\mathbf{k})] \mp \frac{1}{2\alpha} [\varepsilon_i^a(\mathbf{k}) - \varepsilon_i^b(\mathbf{k})]. \quad (6)$$

Выражение (6) не содержит в явном виде параметры $V_i^{ab}(\mathbf{k})$, ответственные за взаимодействие между различными компонентами соединения. Параметры $V_i^{ab}(\mathbf{k})$ не удобны для описания химической связи в кристаллах, поскольку они зависят от волнового вектора \mathbf{k} . Степень ионности α не зависит от волнового вектора \mathbf{k} и характеризует доленое участие энергетических состояний компонентов в образовании химической связи.

Т а б л и ц а 1

Теоретические и экспериментальные значения параметров зонной структуры (в эВ) для точки Γ зоны Бриллюэна и степень ионности α

AB	α	$E_s^- - E_p^+$	$E_p^- - E_p^+$		$-E_p^+$		$E_p^+ - E_s^+$	
	(22)	[³⁻⁵]	(16-17)	[^{3, 4, 6}]	(16-17)	[⁷]	(16-17)	[⁸]
Si	0	3.8	3.4	3.4	5.17	5.17	12.5	12.5
Ge	0	0.95	3.0	3.0	4.90	4.90	12.7	12.7
Sn	0	-0.2	2.95	2.95	—	—	—	—
AlP	0.136	4.81	6.88	—	7.20	—	13.85	—
AlAs	0.187	2.99	4.09	4.54	5.72	—	16.01	—
AlSb	0.109	2.52	4.66	3.9	5.88	5.47	13.39	—
GaP	0.258	2.90	5.46	4.9	6.25	6.1	12.41	13.2
GaAs	0.319	1.64	3.88	4.6; 4.2	5.38	5.59	13.93	13.8
GaSb	0.246	1.09	3.99	3.4; 4.0	5.30	5.03	11.70	11.6
InP	0.339	1.49	4.95	4.8; 4.4	5.86	5.72	11.37	11.0
InAs	0.402	0.56	3.75	4.5; 3.7	5.18	5.44	12.83	12.3
ZnS	0.531	3.84	8.60	8.5-9.0	7.93	7.84	12.68	13.05
InSb	0.310	0.53	4.04	3.4; 3.7	5.19	5.07	10.95	11.2
ZnSe	0.575	2.96	7.61	6.7-8.0	7.34	7.55	13.93	14.5
ZnTe	0.458	2.62	7.24	5.1-6.7	6.63	6.2	12.00	13.0
CdS	0.684	2.91	7.77	6.2-9.2	7.14	7.35	11.94	—
CdSe	0.741	1.98	6.92	6.6-8.0	6.62	6.88	13.00	—
CdTe	0.618	1.84	6.58	6.1-6.7	5.92	6.01	11.24	10.8
HgS	0.783	0.01	7.34	9.35	6.71	—	11.25	—
HgSe	0.777	0	7.15	8.1; 7.4	6.52	—	12.56	—
HgTe	0.633	0	7.11	6.15; 4.0	5.97	—	10.65	—
CuCl	0.803	3.30	7.31	6.79	7.53	—	14.72	—
CuBr	0.794	3.11	6.96	6.65	7.18	—	15.75	—
CuI	0.658	3.21	6.47	6.40	6.31	—	13.80	—
AgI	0.745	3.08	6.35	6.80	6.01	—	13.27	—

Если для соединения АВ известны зонная структура $E_i^\pm(\mathbf{k})$ и степень ионности α , то, используя систему (6), можно рассчитать энергетические параметры компонентов $\epsilon_i^a(\mathbf{k})$ и $\epsilon_i^b(\mathbf{k})$. Сначала рассчитаем степень ионности α . Для этой цели достаточно рассмотреть частный случай ($\mathbf{k}=0$). В этом случае система (6) имеет следующий вид:

$$\epsilon_i^a + \epsilon_i^b = E_i^+ + E_i^-, \quad (7)$$

$$\epsilon_i^a - \epsilon_i^b = \alpha (E_i^- - E_i^+), \quad (8)$$

где $i=s, p$. Уравнение (7) по внешнему виду напоминает правило Полинга для ковалентных радиусов:

$$r_x^a + r_x^b = d_{ab}, \quad (9)$$

где r_x^a и r_x^b — соответственно ковалентные радиусы компонентов А и В; d_{ab} — кратчайшее межатомное расстояние в кристаллах АВ со структурой сфалерита. Поэтому энергетические параметры компонентов ϵ_i^a и ϵ_i^b можно рассчитать с точностью до постоянной S_i , используя (7) аналогично расчету ковалентных радиусов, считая, что энергетические параметры компонентов одни и те же для одного и того же компонента в различных соединениях со структурой сфалерита. Неизвестные постоянные S_p и S_s найдем из условия минимума среднеквадратичного отклонения $\alpha_p(S_p)$ от $\alpha_s(S_s)$ для целого ряда бинарных соединений. Степень ионности α найдем по формуле, полученной из системы уравнений (7)–(8):

$$\alpha = \frac{2(E_s^- - E_p^+) + (\epsilon_p^a - \epsilon_s^a) + (\epsilon_s^b - \epsilon_p^b)}{(\epsilon_s^a - \epsilon_s^b) + (\epsilon_p^a - \epsilon_p^b)}, \quad (10)$$

поскольку энергетические зазоры $E_s^- - E_p^+ = E_g + \Delta/3$ для прямозонных полупроводниковых кристаллов известны с наибольшей точностью. Результаты расчета степени ионности для ряда бинарных соединений со структурой сфалерита приведены в табл. 1. Результаты расчетов энергетических параметров компонентов $\epsilon_i^a(\mathbf{k}=0)$ приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведены значения энергий соответствующих электронных состояний в свободных атомах.

Таблица 2

Энергетические параметры компонентов $\epsilon_i(\mathbf{k}=0)$ и соответствующие энергии ϵ_i электронных состояний в свободных атомах (в эВ)

A	$-\epsilon_s$	$-\epsilon_s^0, [^\circ]$	$-\epsilon_p$	$-\epsilon_p^0, [^\circ]$
Cu	6.011	6.92	0.943	1.83
Ag	5.018	6.41	0.470	2.05
Zn	7.968	8.40	1.351	3.38
Cd	6.583	7.70	0.600	3.38
Hg	7.924	7.68	0.167	3.48
Al	10.448	10.11	3.291	4.86
Ga	9.035	11.37	2.817	4.90
In	8.623	10.12	2.547	4.69
Si	9.495	13.55	3.470	6.52
Ge	10.804	14.38	3.300	6.36
Sn	9.758	12.50	3.050	5.94
P	12.985	17.10	4.226	8.33
As	14.002	17.33	4.055	7.91
Sb	12.182	14.00	3.799	7.24
S	16.740	20.80	5.915	10.27
Se	17.681	20.32	5.725	9.53
Te	14.664	17.11	4.665	8.59
Cl	20.479	24.63	6.812	12.31
Br	20.992	23.35	6.465	11.20
I	17.197	19.42	5.202	9.97

Используя рассчитанные значения степени ионности, энергетические параметры компонентов и систему уравнений (7)—(8), можно в обратном порядке рассчитать энергетические зазоры $E_s^- - E_p^+$, $E_p^- - E_p^+$, $E_p^+ - E_s^+$ и энергию состояния E_p^+ . Результаты расчета приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены соответствующие литературные данные, используемые в данной работе.

Используя рассчитанные значения α из табл. 1 и литературные данные о зонной структуре бинарных полупроводников со структурой сфалерита, можно по формулам (6) рассчитать энергетические параметры компонентов $\varepsilon_s^a(\mathbf{q})$ или $\varepsilon_p^b(\mathbf{q})$ для одного и того же элемента Периодической таблицы Д. И. Менделеева в различных изокатионных или изоанионных соединениях, где \mathbf{q} — безразмерный вектор в приведенной единичной зоне Бриллюэна. Результаты расчетов подтверждают, что энергетические параметры компонентов практически одни и те же для одного и того же элемента в различных бинарных соединениях со структурой сфалерита. Поэтому результаты работы можно использовать при исследовании электронной структуры в слабоизученных алмазоподобных кристаллах, а также для уточнения величины тех энергетических зазоров в хорошо изученных соединениях, которые не совсем удобны для экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Слободян В. З., Гавалешко Н. П. // УФЖ. 1984. Т. 29. В. 10. С. 1550—1553.
- [2] Слободян В. З., Гавалешко Н. П. // УФЖ. 1985. Т. 30. В. 2. С. 270—275.
- [3] Цидильковский И. М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. М., 1972. 640 с.
- [4] Тягай В. А., Снитко О. В. Электроотражение света в полупроводниках. Киев, 1980. 304 с.
- [5] Goldman A. // Phys. St. Sol. B. 1977. V. 81. N 1. P. 9—47.
- [6] Cardona M. // Phys. Rev. 1963. V. 129. N 1. P. 69—78.
- [7] Phillips J. C., Van Vechten J. A. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 14. P. 705—708.
- [8] Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев, 1976. 335 с.
- [9] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М., 1983. Т. 1. 381 с.

Черновицкий государственный университет

Получена 29.10.1990
Принята к печати 28.01.1991