

УДК 621.315.592

## О корреляции между температурными зависимостями ширины запрещенной зоны и энтальпии полупроводниковых кристаллов

© А.Ф. Ревинский

Брестский государственный университет,  
224665 Брест, Белоруссия

(Получена 4 августа 1997 г. Принята к печати 2 февраля 1998 г.)

Для изучения характеристик электрон-фононного взаимодействия в кремнии был реализован из первых принципов псевдопотенциальный метод теории функционала плотности. Температурное смещение величины непрямого перехода, фононный спектр и энтальпия были вычислены в рамках теории функционала плотности. Между температурными зависимостями ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g(T)$  и энтальпии  $\Delta H(T)$  существует соотношение  $\Delta H(T) = K|\Delta E_g(T)|$ . Обсуждаются физические причины данной корреляции.

Как было отмечено ранее [1], между экспоненциально определенными температурными зависимостями изменения величины запрещенной зоны  $\Delta E_g(T)$  и приращением энтальпии  $\Delta H(T)$  полупроводниковых кристаллов наблюдается корреляция, которая выражается в виде линейной зависимости

$$\Delta H(T) = K|\Delta E_g(T)|. \quad (1)$$

Исходя из термодинамических предпосылок, что ширина запрещенной зоны равна свободной энергии электронной подсистемы полупроводника в расчете на одну электронно-дырочную пару, в ряде работ, обзор которых представлен в [2], теоретически в самом общем случае была получена линейная зависимость

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p \sim C_v, \quad (2)$$

из которой следует формула (1) для температуры меньше дебаевской, когда теплоемкости  $C_p$  и  $C_v$  различаются незначительно.

Соотношения (1) и (2) имеют важное значение при исследовании механизмов фазовых превращений полупроводник–металл [3]. В связи с этим представляет интерес обоснование существующей корреляции (1) в рамках квантово-механических подходов, так как они дают возможность наиболее полно учесть, в частности, влияние электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) на температурный ход величины запрещенной зоны и термодинамических функций.

Известно [4], что точное решение полной системы самосогласованных уравнений для электронов и фононов при использовании многочастичного гамильтониана Фрѐлиха связано с определенными трудностями. Они в первую очередь обусловлены вычислениями вершинной функции в собственно-энергетической части электронной функции Грина. Вместе с тем при использовании адиабатического приближения, которое сводится к разделению координат электронной и фононной подсистем, фононный спектр металлов и полупроводников можно восстановить с достаточно высокой точностью

$\sim (m/M)^{1/2}$  [5], где  $m$  и  $M$  — соответственно массы электрона и иона. Однако учет ЭФВ приводит к существенной перенормировке электронного энергетического спектра. В работах [6–8] в рамках адиабатического приближения при помощи теории возмущения Релея–Шредингера для смещений энергий  $\varepsilon_{k,n}$  одноэлектронных состояний  $|\mathbf{k}, n\rangle$  ( $\mathbf{k}$  — вектор в зоне Бриллюэна,  $n$  — индекс зоны в электронном спектре) без учета эффектов ангармонизма получена формула

$$\Delta E_{k,n}[\mathbf{u}(\xi, \varkappa)] = \langle \mathbf{k}, n | \hat{H}_{\text{int}} | \mathbf{k}, n \rangle + \sum_{\mathbf{k}, n \neq \mathbf{k}', n'} \frac{|\langle \mathbf{k}', n' | \hat{H}_{\text{int}} | \mathbf{k}, n \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}, n} - \varepsilon_{\mathbf{k}', n'} + i\eta}, \quad (3)$$

где гамильтониан ЭФВ  $\hat{H}_{\text{int}}$  использовался в виде разложения потенциала электрон-ионного взаимодействия  $V_{\varkappa}[\mathbf{r} - \mathbf{R}(\xi, \varkappa) - \mathbf{u}(\xi, \varkappa)]$  в ряд по степеням смещений  $u_{\alpha}(\xi, \varkappa)$  иона из положения равновесия. Здесь  $\mathbf{R}(\xi, \varkappa)$  — вектор, определяющий положение иона в решетке,  $\xi$  — номер ячейки,  $\varkappa$  — номер иона в ячейке,  $\alpha$  — декартова координата. Зависимость от температуры вещественной части энергии (3) можно получить [7], взяв вариационную производную  $\delta(\Delta E_{k,n})/\delta N_{\mathbf{q},j}$  по функции распределения фононов  $N_{\mathbf{q},j}$  Бозе–Эйнштейна:

$$\Delta E_{k,n}(T) = \sum_{\mathbf{q},j} \frac{\delta(\Delta E_{k,n})}{\delta N_{\mathbf{q},j}} \left[ N_{\mathbf{q},j} + \frac{1}{2} \right], \quad (4)$$

где  $\mathbf{q}$  — волновой вектор фонона,  $j$  — номер фононной ветви. К настоящему времени в рамках предложенной модели проведены квантово-механические расчеты [7–9] температурной зависимости параметров зонной структуры полупроводников  $A^{\text{IV}}$  и  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ . Отличительной особенностью данных работ является то, что фононный спектр не вычислялся из первых принципов. При этом зонная структура рассчитывалась [7,8] при помощи локальных ионных псевдопотенциалов. Такой подход мотивируется тем, что смещения одноэлектронных энергий (4) существенно меньше величин энергетических зазоров в зонной структуре. По этой причине согласно [7,8] не существует настоятельной необходимости

проводить трудоемкие самосогласованные зонные расчеты из первых принципов с использованием нелокальных ионных псевдопотенциалов. Однако, как было показано ранее [10], учет нелокальной составляющей сохраняющих норму псевдопотенциалов ионов при вычислении параметров ЭФВ является весьма существенным и дает вклад  $\sim 20\%$ . При этом для понимания физических причин существующей взаимосвязи между электронным строением кристалла и его термодинамическими функциями необходимо проводить расчеты зонной структуры, энергии связи, фононных спектров и термодинамических характеристик исследуемых веществ в рамках единого подхода. В связи с этим в данной работе с целью выявления физических механизмов существующей корреляции (1) при помощи функционала плотности на примере кремния со структурой алмаза проведен последовательный расчет фононного вклада в зависимости  $\Delta E_g(T)$  и  $\Delta H(T)$  на основании использования ранее полученных из первых принципов электронного и фононного спектров [11,12].

Для понимания алгоритма вычислений величин (4) необходимо привести промежуточные формулы. Одноэлектронные энергии рассчитывались при самосогласованном решении уравнения Кона–Шема

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_{\mathbf{k},n} \right] C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0, \quad (5)$$

где  $V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$  — фурье-компоненты эффективного одноэлектронного псевдопотенциала,  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки,  $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  — коэффициенты в разложении псевдодолговой функции по плоским волнам

$$|\mathbf{k}, n\rangle = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]. \quad (6)$$

Экранированный эффективный псевдопотенциал  $V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$  представляет собой сумму ионного, кулоновского и обменно-корреляционного потенциалов:

$$V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{\text{ion}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{XC}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (7)$$

где ионный потенциал  $V_{\text{ion}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$  строился в виде суперпозиции сохраняющих форму нелокальных псевдопотенциалов ионов [13].

В формуле (3) первое слагаемое (вклад Дебая–Валлера) обусловлено сглаживанием кристаллического потенциала вследствие колебаний ионов. Второе слагаемое (собственно-энергетический вклад) представляет собой увеличение электрон–фононной связи во 2-м порядке теории возмущений. При этом мнимая компонента данного слагаемого определяет время жизни полярона (электрона, сопровождаемого деформациями решетки). Вариационные производные  $\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})/\delta N_{\mathbf{q},j}$  соответственно для вклада Дебая–Валлера (с индексом DW) и

вещественной части собственно-энергетического вклада (с индексом SE) рассчитывались по формулам [8]

$$\left| \frac{\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})}{\delta N_{\mathbf{q},j}} \right|^{\text{DW}} = -\frac{1}{2} \sum_{n', \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\kappa}'} \frac{B_{\alpha}^*(\mathbf{k}, n, n', 0, \boldsymbol{\kappa}) B_{\beta}(\mathbf{k}, n, n', 0, \boldsymbol{\kappa}')}{\varepsilon_{\mathbf{k},n} - \varepsilon_{\mathbf{k},n'}} \times \left[ \frac{1}{M_{\boldsymbol{\kappa}}} \mathcal{E}_{\alpha}(-\mathbf{q}|j\boldsymbol{\kappa}) \mathcal{E}_{\beta}(\mathbf{q}|j\boldsymbol{\kappa}') + \frac{1}{M_{\boldsymbol{\kappa}'}} \mathcal{E}_{\alpha}(-\mathbf{q}|j\boldsymbol{\kappa}') \mathcal{E}_{\beta}(\mathbf{q}|j\boldsymbol{\kappa}) \right], \quad (8)$$

$$\left| \frac{\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})}{\delta N_{\mathbf{q},j}} \right|^{\text{SE}} = \sum_{n', \boldsymbol{\kappa}} \frac{1}{M_{\boldsymbol{\kappa}'}} \frac{|\mathbf{B}(\mathbf{k}, n, n', \mathbf{q}, \boldsymbol{\kappa}) \mathcal{E}(\mathbf{q}|j\boldsymbol{\kappa})|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k},n} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'}}, \quad (9)$$

где  $\mathcal{E}_{\alpha}(\mathbf{q}|j\boldsymbol{\kappa})$  — декартовы компоненты векторов поляризации фононов.

Матричный элемент электрон-ионного взаимодействия  $B_{\alpha}$  вычислялся в приближении жесткого ячеечного потенциала, которое допускает, что смещение иона  $\boldsymbol{\kappa}$  из положения равновесия на величину  $\mathbf{u}(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\kappa})$  осуществляется без деформации потенциала  $V_{\boldsymbol{\kappa}}$ . Математически это сводится к тому, что величина  $B$  в (9) определяется только градиентом ионного псевдопотенциала в (7) без учета кулоновского и обменно-корреляционного потенциалов. Тогда элемент  $B_{\alpha}$  равен

$$B_{\alpha}(\mathbf{k}, n, n', \mathbf{q}, \boldsymbol{\kappa}) = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \left[ \frac{\hbar}{\omega(\mathbf{q}, j)} \right]^{1/2} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n}(\mathbf{G}) C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}') \times \exp[-i(\mathbf{k}' + \mathbf{G}' - \mathbf{k} - \mathbf{G})\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{\kappa}}] \times (\mathbf{k}' + \mathbf{G}' - \mathbf{k} - \mathbf{G})_{\alpha} \times V_{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (10)$$

где  $\omega(\mathbf{q}, j)$  — частота нормальных колебаний,  $\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{\kappa}}$  — базисный вектор,  $V_{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G})$  — форм-фактор экранированного нелокального псевдопотенциала иона  $\text{Si}^{4+}$ .

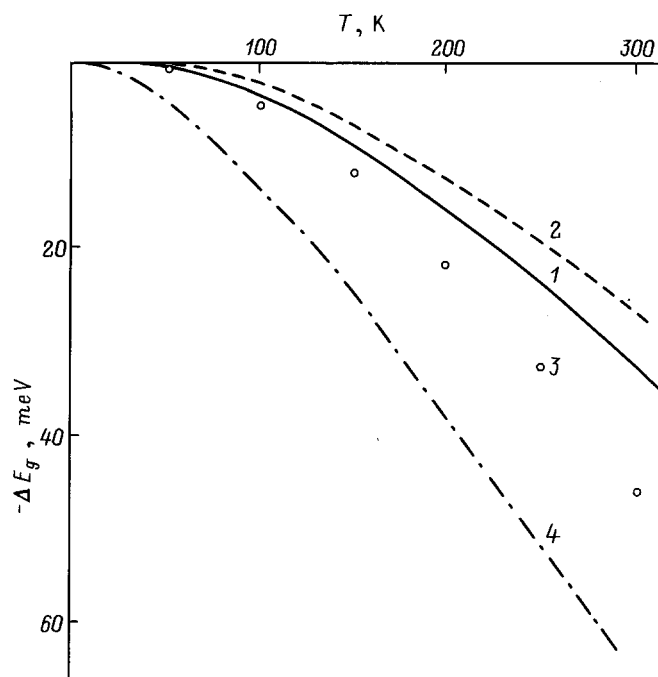
В кремнии, как известно, ширина запрещенной зоны определяется непрямой переходом ( $\Gamma'_{25,v} - \Delta_{1,c}^{\min}$ ). Согласно проведенным расчетам [11]  $E_g = 1.05$  эВ, при экспериментальном значении  $E_g^{\text{exp}} = 1.17$  эВ [14]. Полученное расхождение обусловлено тем, что метод функционала плотности предназначен для описания свойств многочастичных систем в основном состоянии. По этой причине энергии возбужденных состояний в зоне проводимости в рамках данного подхода точно не восстанавливаются. Вместе с тем это не отражается на рассчитанном значении величины фононного вклада в температурную зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g(T)$ , так как он равен только сумме температурных смещений  $\Delta E_{\mathbf{k},n}(T)$  отдельных одноэлектронных состояний, т.е. в нашем случае

$$\Delta E_g(T) = \Delta E(\Gamma'_{25,v}|T) + \Delta E(\Delta_{1,c}^{\min}|T). \quad (11)$$

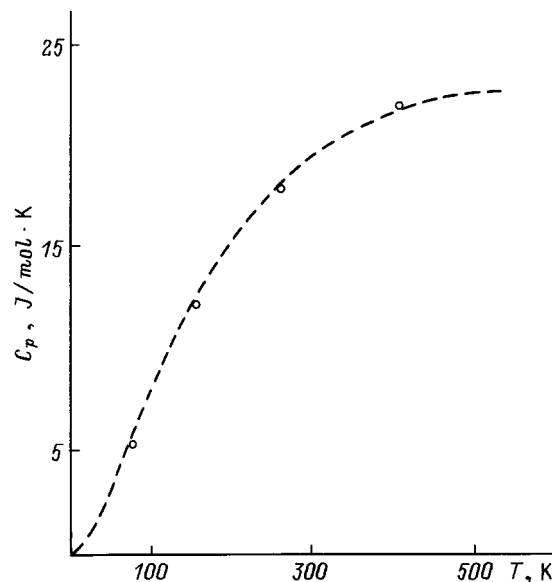
При расчете зависимости  $\Delta E_{\mathbf{k},n}(T)$  по формуле (4) возникают трудности вычислительного характера при интегрировании по зоне Бриллюэна. А именно, для получения численных значений  $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{\text{SE}}(T)$  для каждого

вектора  $\mathbf{q}$  зоны Бриллюэна проводить дополнительные согласованные решения уравнения Кона–Шема с целью вычисления энергий  $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n}$  и волновых функций  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}, n\rangle$ . Чтобы не прибегать к неоправданно большим затратам машинного времени, в данной работе производные (9) вначале вычислялись для специально выбранных симметричных точек зоны Бриллюэна (пятиточечная схема Чэди–Козна [15]), после чего точки в 1/48 части зоны Бриллюэна выбирались методом Монте-Карло и производные (9) вычислялись при помощи интерполяционной процедуры [16]. Векторы поляризации фононов  $\mathcal{E}(\mathbf{q}|jz)$  рассчитывались как собственные векторы динамической матрицы кремния, полученной ранее в работе [12].

Фононный вклад в уменьшение ширины запрещенной зоны кремния  $\Delta E_g(T)$  представлен на рис. 1 в сравнении в существующими в литературе экспериментальными и теоретическими данными. Учет нелокальности псевдопотенциала иона  $\text{Si}^{4+}$  дает несколько лучшее согласие с опытом по сравнению с данными расчетов [8], выполненных при помощи локальных псевдопотенциалов. Достаточно большой разброс теоретических результатов относительно экспериментальных данных требует анализа точности представленной зависимости  $\Delta E_g(T)$ . Для вычисления величины  $\Delta E_g(T)$  в данной работе использовались две фундаментальные характеристики кремния: зонная структура, рассчитанная с точностью 0.01 эВ [11] (200 плоских волн в разложении (6)), и частоты нормальных колебаний ионов, полученные с точностью 0.2 ТГц [12]. Варьирование одноэлектронных энергий  $\varepsilon_{k,n}$  и частот  $\omega(\mathbf{q}, j)$  в указанных пределах дает абсолютную



**Рис. 1.** Температурная зависимость ширины запрещенной зоны кремния. 1 — данная работа, 2 — расчет [8], 3 — эксперимент [17], 4 — расчет [9].



**Рис. 2.** Температурная зависимость решеточной теплоемкости кремния. Точки — данная работа, штриховая линия — эксперимент [21].

погрешность для  $\Delta E_g(T)$ , равную 2.5 мэВ. Точность экспериментальных данных [17] составляет 1 мэВ.

Проведенный в [18] расчет вклада  $\Delta E_g^{\text{TE}}(T)$ , обусловленного тепловым расширением кристалла кремния, показал, что эффекты ангармонизма в используемом на рис. 1 интервале температур весьма незначительны. А именно, для  $T \leq 300$  К  $\Delta E_g^{\text{TE}}(T)$  меньше 2 мэВ.

Теплоемкости  $C_p$  и  $C_v$  кристалла связаны известным термодинамическим соотношением

$$C_p(T) = C_v(T) + 9T\alpha^2(T)B_0\Omega, \quad (12)$$

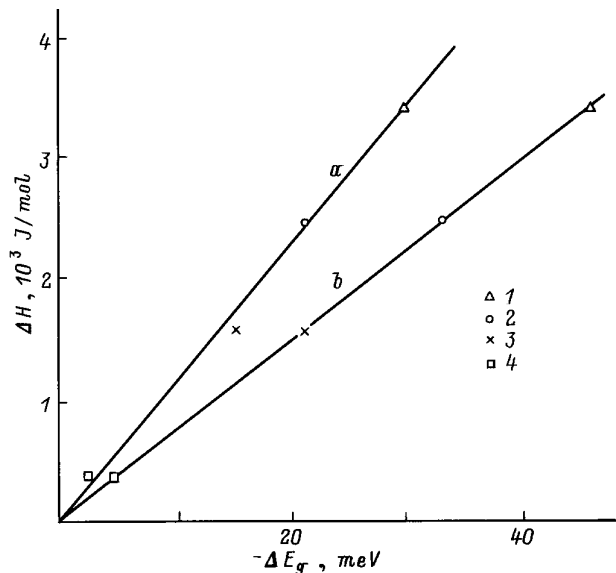
где  $\Omega$  — объем кристалла,  $\alpha(T)$  — температурный коэффициент линейного расширения кремния [19],  $B_0$  — модуль всестороннего сжатия, рассчитанный в минимуме полной энергии кристалла кремния для  $T = 0$  [20]. Решеточная теплоемкость  $C_v(T)$  была вычислена при помощи фононного спектра кремния [12]. Полученная по формуле (12) теоретическая зависимость  $C_p(T)$  приведена на рис. 2. Фононный вклад в температурный ход энтальпии равен

$$\Delta H_{\text{ph}}(T) = \int_0^T C_p(T')dT'. \quad (13)$$

Изменение энтальпии, обусловленное образованием электронно-дырочных пар, можно вычислить по формуле [22]

$$\Delta H_{e-h}(T) = n_{e-h}E_g(T) + T\Delta S_{e-h}(T), \quad (14)$$

где  $n_{e-h}$  — концентрация электронно-дырочных пар,  $\Delta S_{e-h}(T)$  — изменение энтропии. Расчеты показали, что вклад  $\Delta H_{e-h}(T)$  составляет пренебрежительно малую величину по сравнению с фононным вкладом  $\Delta H_{\text{ph}}(T)$ .



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta H(T) = K|\Delta E_g(T)|$  для кремния. *a* — данная работа, *b* — эксперимент [17,21].  $T, K$ : 1 — 300, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 100.

На рис. 3 представлена рассчитанная в данной работе зависимость  $\Delta H_{ph}(T) = K'|\Delta E_g(T)|$  в сравнении с экспериментально полученной (1). Видно, что в рамках предложенной схемы расчета наблюдается линейная связь между  $\Delta H_{ph}(T)$  и  $\Delta E_g(T)$ . В появлении такой корреляции, по всей видимости, ЭФВ играет определяющую роль. Вместе с тем, теоретический коэффициент  $K'$  существенно больше соответствующего экспериментального значения. Данное различие обусловлено несопадением рассчитанной зависимости  $\Delta E_g(T)$  с экспериментальной (рис. 1), так как вычисленная решеточная теплоемкость  $C_p(T)$  (рис. 2), а следовательно, и  $\Delta H_{ph}(T)$  хорошо согласуются с результатами измерений [14,21].

Основная причина того, что рассчитанный фоновый вклад в уменьшение ширины запрещенной зоны кремния с ростом температуры не восстанавливает экспериментальную зависимость  $\Delta E_g(T)$ , видится в том, что фоновый вклад не является единственным. Необходимо последовательный учет других элементарных возбуждений и взаимодействий, в частности, экситон-фононного взаимодействия. Определенную погрешность вносит также используемое при получении формулы (10) приближение жесткого потенциала. Однако учет дополнительных слагаемых в изменении одноэлектронного эффективного потенциала (7), обусловленных кулоновским и обменно-корреляционным взаимодействием электронов, существенно усложняет и без того трудоемкую вычислительную процедуру. В связи с вышесказанным предложенную расчетную схему все-таки следует рассматривать как начальное приближение в направлении изучения и понимания физических причин существующей взаимосвязи между структурой электронного энергетического спектра и термодинамическими функциями полупроводниковых кристаллов.

## Список литературы

- [1] N.N. Sirota. *Semiconductors and Semimetals*, ed. by P.K. Willardson, A.C. Beer (N.Y., Acad. Press, 1968) v. 4, p. 35.
- [2] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики — полупроводники* (М., Наука, 1976) с. 31.
- [3] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл-изолятор* (М., Наука, 1979) с. 35.
- [4] Е.Г. Максимов, Д.Ю. Саврасов, С.Ю. Саврасов. УФН, **167**, 353 (1997).
- [5] Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган. УФН, **112**, 369 (1974).
- [6] P.B. Allen, V. Heine. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **9**, 2305 (1976).
- [7] S. Zollner, M. Cardona, S. Gopalan. *Phys. Rev. B*, **45**, 3376 (1992).
- [8] P. Lautenschlager, P.B. Allen, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **31**, 2163 (1985).
- [9] M. Klenner, C. Falter, W. Ludwig. *Ann. Phys.*, **1**, 34 (1992).
- [10] А.Ф. Ревинский. ФТТ, **37**, 2841 (1995).
- [11] А.Ф. Ревинский. Весті АНБ. Сер. фіз.-мет. наук, **2**, 47 (1992).
- [12] А.Ф. Ревинский. Вестн. БГУ. Сер. 1, 2, 33 (1994).
- [13] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **26**, 4199 (1982).
- [14] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1978) с. 14.
- [15] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **8**, 5747 (1973).
- [16] М.А. Золотарев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **5**, 78 (1983).
- [17] W. Bludau, A. Onton. *J. Appl. Phys.* **45**, 1846 (1974).
- [18] А.Ф. Ревинский. Изв. вузов. Физика, **8**, 3 (1996).
- [19] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974) с. 290.
- [20] А.Ф. Ревинский. Изв. вузов. Физика, **1**, 123 (1994).
- [21] *Свойства элементов*, ч. 1: *Физические свойства*, под ред. Г.В. Самсонова (М., Металлургия, 1976) с. 150.
- [22] K.P. O'Donnell, X. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2924 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

## On the correlation between the temperature dependence of the energy gap and enthalpy of semiconductor crystals

A.F. Revinsky

State University of Brest,  
224665 Brest, Belarus

**Abstract** The first-principles pseudopotential method within the density-functional theory is used for the study of electron-phonon interactions in silicon. The temperature shift of the indirect band gap, the phonon spectrum and enthalpy are calculated consistently within the density-functional theory. The relationship between temperature dependences of energy gap  $\Delta E_g(T)$  and enthalpy  $\Delta H(T)$  is  $\Delta H(T) = K|\Delta E_g(T)|$ . The physical origin of this correlation is discussed.

Fax: (162)230996

E-mail: Rev@univer.belpak.brest.by