

УДК 621.315.592

МОДЕЛЬ БИНАРНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА НА ОСНОВЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО МЕТОДА НЕПРЕРЫВНЫХ ДРОБЕЙ

Ильян Н. П., Мастеров В. Ф., Васильев А. Э.

Для бинарного полупроводника построен набор модельных функций Грина, определяющих (без использования k -пространства) зонную структуру и плотность состояний в идеальном кристалле. Параметры расчета, эквивалентные матричным элементам гамильтониана Уэйра—Торпа, вычисляются самосогласованно с использованием данных по степени ионности реальных полупроводников. Исследуются основные тенденции в поведении «внутриатомных» параметров при образовании ковалентных связей и влияние этих тенденций на локальную плотность состояний. Получено выражение для порога фотоионизации, определяющего положение зон относительно «вакуума». Предложенный метод является основой для расчета энергетического спектра примесных центров, создающих сильное локальное возмущение в кристалле.

Модельный гамильтониан Уэйра—Торпа (ГУТ) нашел применение, главным образом, в теории аморфных полупроводников [1], хотя лежащая в его основе параметризация матричных элементов между sp^3 -орбиталями (предложенная в свое время Леманом и Фриделем [2]) использовалась для расчета электронной структуры изолированных дефектов в полупроводниках с тетраэдрическими связями [3, 4]. Преимущество ГУТ перед другими подходами заключается, с нашей точки зрения, в простоте анализа получаемых результатов, что позволяет получать качественную модель той или иной системы, не прибегая к громоздким работам на ЭВМ.

В настоящей работе сделана попытка установить связь между зонной структурой, задаваемой ГУТ, и функциями Грина, которые позволяют находить локальные плотности состояний (ЛПС) и легко обобщаются на случай кристалла с примесным центром [5]. В отличие от обычных методов параметризации ГУТ наш подход является самосогласованным (по эффективным зарядам); «свободные» параметры в расчете отсутствуют. В данной работе мы ограничились моделью идеального тетраэдрического полупроводника, но рассмотрели в первую очередь те свойства энергетического спектра [положение центра зон относительно вакуума, вклад в плотность состояний различные неприводимых представлений (НП) точечной группы симметрии тетраэдра и т. д.], которые необходимы для расчета электронной структуры наиболее важного типа дефектов в бинарных полупроводниках — примесей переходных элементов с незаполненной d -оболочкой. Результаты такого расчета будут представлены в последующих статьях.

1. Модель зонной структуры

В методе непрерывных дробей (НД) [6] матрица гамильтониана приводится к тридиагональному виду, что соответствует представлению кристалла в виде полубесконечной цепочки «атомов» с «потенциалами ионизации» a_i и «интегралами перескока» b_i (рис. 1).

Построим две цепочки, выразив a_i и b_i через параметры гамильтониана Уэйра—Торпа и положив: 1) для s -цепочки $a_{2n-1} = \alpha_A - 3\varepsilon_p$, $a_{2n} = \alpha_B - 3\varepsilon_p$; 2) для p -цепочки $a_{2n-1} = \alpha_A + \varepsilon_p$, $a_{2n} = \alpha_B + \varepsilon_p$. Здесь $\alpha_{A, B}$ — энергии sp^3 -орбита-

лей в бинарном кристалле с тетраэдрической координацией атомов, ϵ_p — энергия промотирования с s - на p -орбиталь, средняя для атомов А и В. Для обеих цепочек положим $b_{2n-1} = b_1$, $b_{2n} = b_2$.

Как показано в ряде работ [7, 8], каждой из таких цепочек соответствует пара симметричных зон с центром тяжести $(a_1 + a_2)/2$. Ширина каждой из разрешенных зон равняется $\epsilon_1 - \epsilon_2$, где $\epsilon_{1,2} = \sqrt{\Delta^2 + (b_1 \pm b_2)^2}$, $\Delta = (\alpha_A - \alpha_B)/2$, а энергетический зазор между зонами равен $2\epsilon_2$.

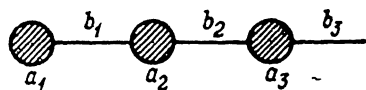


Рис. 1. Цепочка квазиатомов.

При наложении спектров s - и p -цепочек возникает картина из четырех зон, положение краев которых совпадает с положением краев зон, задаваемых ГУТ [9], если принять $\beta = b_1 - b_2$ ($b_1 > b_2$). Однако при физически разумном выборе параметров α_A , α_B , ϵ_p и β (см. далее) следует ожидать перекрывания нижних (верхних) s -зон с нижними (верхними) p -зонами. В результате возникают две зоны («валентная зона» и «зона проводимости») с правильной симметрией краев (рис. 2). Ширина зон одинакова (как и в модели ГУТ) и равна $\epsilon_1 - \epsilon_2 + 4\epsilon_p$. Ширина запрещенной зоны равна

$$E_g = 2\epsilon_2 - 4\epsilon_p = \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - 4\epsilon_p \quad (1)$$

что также совпадает с формулой, получаемой методом ГУТ.

Конечно, данная модель носит достаточно условный характер прежде всего потому, что мы «разделяем» движение электрона на движение по s - и p -цепочкам.

С другой стороны, вклад каждой из цепочек в степень ионности и степень ковалентности кристалла [сравним формулы (1) и далее формулу (12)] одинаков; разделение на цепочки учитывает, собственно, только наличие двух НП a_1

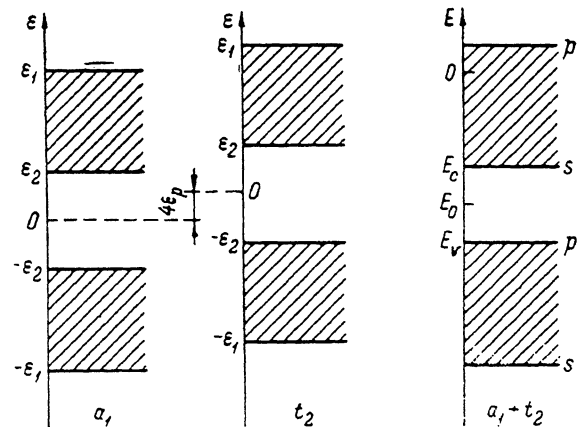


Рис. 2. Модель зонной структуры бинарного полупроводника.

Подзоны, соответствующие s - и p -цепочкам (НП a_1 и t_2), приведены на относительной шкале энергий, суммарные зоны — на абсолютной шкале, $E_0 = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} - \epsilon_p$, $E_g = -\epsilon_2 + \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \epsilon_p$, $E_c = \epsilon_2 + \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} - 3\epsilon_p$.

и t_2 в группе T_d и сдвиг в положение центра тяжести s - и p -«подзон», равный $4\epsilon_p$. Заметим, что число различных b_i в одномерной цепочке определяет лишь число задаваемых ею зон [10]; физический смысл имеет лишь разность параметров $b_1 - b_2$, пропорциональная ковалентному вкладу в ширину запрещенной зоны. В целом эта модель должна отразить усредненные черты зонной структуры, влияющие на состояние изолированного примесного центра.

Основное преимущество нашей модели (при всей эвристичности ее построения) по сравнению с методом прямого решения ГУТ заключается в возможности рассчитать все возможные ЛПС, относящиеся к атомам А и В.

2. Расчет ЛПС и амплитуд вероятности

Для каждой из цепочек квазиатомов можно записать выражение, определяющее диагональные матричные элементы функции Грина между s - или p -орбиталями атома А (или В), с которого «стартует» электрон [7, 8]:

$$G(E) = \frac{1}{E - a_1 - \frac{B_1^2}{E - a_2 - \frac{B_2^2}{G(E)}}} \quad (2)$$

Тогда, выражая ЛПС через мнимую часть $G(E)$, получаем

$$n_A(\varepsilon) = \pm \frac{1}{\pi 2b_2^2(\varepsilon - \Delta)} \sqrt{(\varepsilon_1^2 - \varepsilon^2)(\varepsilon^2 - \varepsilon_2^2)}. \quad (3)$$

Знак «плюс» берется для зоны проводимости, знак «минус» — для валентной зоны. Относительная энергия $\varepsilon = E - E_\alpha$, где E_α — положение центра тяжести спектра, равное $E_s = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} - 3\varepsilon_p$ для s -цепочки (НП a_1) и $E_p = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \varepsilon_p$ для p -цепочки (НП t_2). Чтобы получить ЛПС для атома В, надо просто заменить Δ на $(-\Delta)$. Таким образом, формула (3) позволяет рассчитать четыре ЛПС $n_i^{\pm}(E)$, где $i = A, B$; $\alpha = a_1, t_2$ для каждой из разрешенных зон. Заметим, что в отличие от метода ГУТ вычисленные по (3) ЛПС обращаются в нуль на краях зон ($\varepsilon = \varepsilon_{1,2}$).

Вероятность найти электрон на «стартовой» орбитали атома А равна

$$C_A^2 = \int_{-\varepsilon_1}^{-\varepsilon_2} n_A(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

что дает после интегрирования

$$C_A^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{\pi b_2^2} \frac{\Delta}{\varepsilon_1} [4b_1 b_2 D(q) + (b_1 - b_2)^2 (K(q) - \pi(\lambda, q))] \right\}. \quad (5)$$

Здесь $D(q) = \frac{K(q) - E(q)}{q^2}$; $K(q)$, $E(q)$, $\pi(\lambda, q)$ — полные эллиптические интегралы 1-го, 2-го и 3-го рода [11]; $q = \sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2} / \varepsilon_1$, $\lambda = \frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 - \Delta^2}$. Очевидные неравенства $q < 1$ и $\lambda < 1$ обеспечивают сходимость интегралов.

Анализ конкретных значений параметров, входящих в формулу (5), позволяет в первом приближении отбросить второе слагаемое в квадратных скобках и положить $D(q) = 2$. Тогда

$$C_A^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{8}{\pi} \frac{b_1}{b_2} \frac{\Delta}{\varepsilon_1} \right). \quad (6)$$

Для расчета C_B^2 достаточно заменить Δ на $(-\Delta)$. Таким образом, $C_A^2 + C_B^2 = 1$.

3. Метод самосогласования

Используя схему параметризации внутриатомных взаимодействий, изложенную в [12], пренебрегаем для идеального кристалла обменными эффектами и положим для кулоновских взаимодействий в пределах одного атома $U_{..} = U_{pp} = U_{sp} = U_{A(B)}$. Тогда зависимость потенциалов $a_{1,2} = a_A, B$ от эффективного числа электронов на атоме можно записать в виде

$$a_A = a_A^0 + U_A(N_A - N_A^0), \quad (7)$$

где индексом «0» отмечены значения для свободного атома А (или В).

Эффективные числа $N_{A(B)}$ определяются соотношением

$$N_{A(B)} = 8C_{A(B)}^2. \quad (8)$$

Очевидно, что $N_A + N_B = N_A^0 + N_B^0 = 8$ в соответствии с принципом насыщения связей при образовании кристалла.

Нетрудно видеть, что

$$\Delta = \frac{1}{2}(a_A - a_B) = \Delta_0 + U(N_A - N_A^0), \quad (9)$$

где $\Delta_0 = \frac{1}{2}(a_A^0 - a_B^0)$ и $U = \frac{1}{2}(U_A + U_B)$.

Используя при расчете $N_{A(B)}$ соотношения (6), (8), получаем окончательное условие самосогласования

$$\Delta = (\Delta_0 + U) \frac{x}{1+x}, \quad (10)$$

где $x = \frac{\pi}{32} \frac{\epsilon_1}{U} \gamma$; $\{\gamma = \frac{b_2}{b_1}$.

Из соотношений, характеризующих зонную структуру (рис. 2), имеем $\epsilon_1 = \Delta E_g + E_g/2 - 2\epsilon_p$ и $\epsilon_2 = E_g/2 + 2\epsilon_p$. Используя выражение для $\epsilon_1, 2$ (раздел 2), получаем второе уравнение для определения параметров модели

$$\Delta^2 = \epsilon_1^2 - k(\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2), \quad (11)$$

где $k = (\gamma + 1)^2/4\gamma$. В уравнениях (10), (11) параметры $\Delta E_g, E_g$ задаются зонной структурой кристалла. Внутриатомные параметры Δ_0 и U могут быть получены из данных по потенциалам ионизации свободных атомов и ионов [13], как это делалось в работах [12, 14]. Остаются неизвестными три параметра: Δ, γ и ϵ_p . Параметр ϵ_p («энергия промотирования») можно, на первый взгляд, считать внутриатомным, но усредненный по атомам А и В, он определяет положение центра тяжести энергетического спектра (а также сдвиг s - и p -подзон) и имеет фактически кристаллический характер. Поэтому необходимо дополнить уравнения (10), (11) третьим соотношением, в качестве которого мы берем выражение, определяющее степень ионности полупроводника [15]:

$$f_i = \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \beta^2} = \frac{\Delta^2}{\epsilon_2^2}. \quad (12)$$

Использование формулы (12) требует, конечно, определенной осторожности, ввиду того что разные методы дают, вообще говоря, разные значения f_i [15]. Найдя из (12) связь абсолютной погрешности значения f_i с абсолютной погрешностью значения отношения $x = \Delta/\beta$ (или $y = \beta/\Delta$), нетрудно убедиться в том, что условие $dx \rightarrow 0$ ($dy \rightarrow 0$) при $df_i \rightarrow 0$ нарушается для «почти ионных» ($f_i \rightarrow 1$) и «почти ковалентных» ($f_i \rightarrow 0$) бинарных полупроводников. Однако для полупроводников группы $A^{III}B^V$ ($f_i \sim 0.3-0.5$), интересующих нас в первую очередь, предлагаемый подход является достаточно надежным.

В итоге мы имеем три уравнения (10)–(12) для определения трех параметров, характеризующих структуру зон в предложенной модели.

4. Результаты расчета для арсенида галлия

Параметризация свободных атомов Ga и As, проведенная по схеме, изложенной в работе [12], дает следующие значения внутриатомных параметров. Для A=Ga энергия sp^3 -орбитали $\alpha_A^0 = -4.24$ эВ; среднее значение кулоновского интеграла $U_A = 7.75$ эВ. Для B=As $\alpha_B^0 = -6.88$ эВ, $U_B = 10.13$ эВ. Таким образом, $\Delta_0 = 1.32$ эВ и $U = 8.92$ эВ.

Параметры зонной структуры выбраны равными $E_g = 1.54$ эВ и $\Delta E_g = 6.60$ эВ; степень ионности $f_i = 0.31$ [15], и, как показано в той же работе, для GaAs это значение устойчиво к выбору различных методов расчета ионного и ковалентного вкладов.

Система уравнений (10)–(12) имеет единственное решение, соответствующее значениям $\Delta = 0.59$ эВ, $\epsilon_p = 0.14$ эВ и $\gamma = 0.78$, что дает $\beta = 0.87$ эВ ($b_1 = 3.97$, $b_2 = 3.10$ эВ). Полученные значения параметров ГУТ оказываются заметно меньше значений, выбираемых без самосогласования [1]. Особенно сильно редуцировано значение энергии промотирования, что указывает, очевидно, на сближение эффективных энергий s - и p -орбиталей в кристалле.

Для параметров q и λ , входящих в точную формулу (5) нашей модели, получаем значения, близкие к единице ($q^2 = 0.98$, $\lambda = 0.98$). В сочетании с тем, что $\beta^2 = (b_1 - b_2)^2 \ll 4b_1b_2$, это оправдывает приближение (6) для $C_{A(B)}^2$.

Оценим значения эффективных зарядов атомов (ионов) галлия и мышьяка в кристалле. Из (9) следует

$$Q_A = -Q_B = N_A^0 - N_A = \frac{\Delta_0 - \Delta}{U} = 0.08. \quad (13)$$

Можно заметить, что при самосогласованном расчете выявляются две тенденции в поведении квазиатомных параметров модели. Это — тенденция к «выравниванию» энергий sp^3 -орбиталей катиона и аниона ($\Delta \rightarrow 0$). Противоположная тенденция связана с принципом «саморегулирующей электронной нейтральности» [16], т. е. минимального отклонения величины эффективного заряда от нулевого значения. В результате получаем оценочную формулу

$$Q_A \approx \frac{\Delta}{2U}.$$

Для положения центра тяжести двухзонной модели находим из (7) и рис. 2

$$E_0 = \frac{\alpha_A^0 + \alpha_B^0}{2} - \varepsilon_p + \frac{U_B - U_A}{2} Q_A, \quad (14)$$

что дает $E_0 = -5.48$ эВ, т. е. значение, которое удовлетворительно согласуется с порогом фотоионизации для CaAs [17]. В формуле (14)

Рис. 3. Суммарная плотность состояний $n(E)$ при самосогласованных значениях параметров модели.

Положение зон указано относительно верха валентной зоны.

также наблюдается компенсация [эффектов промотирования и отклонения от электронной нейтральности; в итоге центр тяжести зон в нашей модели близок к средней энергии sp^3 -орбиталей для свободных атомов.

Определим ЛПС для атома А (В) соотношением

$$n_A(E) = 2n_A(E - E_s) + 6n_A(E - E_p), \quad (15)$$

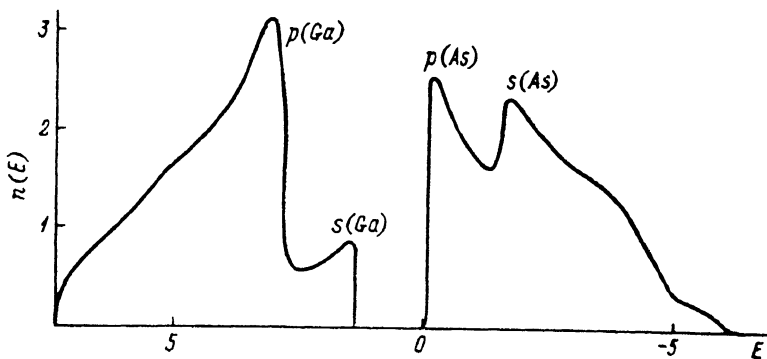


Рис. 4. Суммарная плотность состояний $n(E)$ при несамосогласованных значениях параметров модели.

где учтено вырождение уровней для НП a_1 и t_2 . Суммарная плотность состояний $n(E) = n_A(E) + n_B(E)$, соответствующая самосогласованным значениям параметров модели, приведена на рис. 3. Характер $n(E)$ в валентной зоне качественно согласуется с данными по рентгеновскому поглощению [18] в той же области энергий. В целом картина распределения плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости оказывается приблизительно симметричной, но это связано не с характером нашей модели в отличие от метода ГУТ, где плотность состояний строго симметрична при любых значениях параметров гамиль-

тониана [1, 9]. Для сравнения приведен вид величины $n(E)$, получаемой нами с использованием несамосогласованных значений параметров ($\Delta = \Delta_0 = 1.32$ эВ, $\epsilon_p^0 = 0.38$ эВ), соответствующих кристаллу, составленному из свободных атомов (рис. 4). В этом случае отчетливо проявляются несимметричные черты зонной структуры, в частности анионный p -характер потолка валентной зоны и катионный s -характер дна зоны проводимости.

Таким образом, наблюдаемое усреднение плотности состояний является следствием самосогласования, выравнивающего, во-первых, эффективные энергии гибридных орбиталей катиона и аниона ($\Delta < \Delta_0$) и, во-вторых, эффективные энергии s - и p -электронов ($\epsilon_p < \epsilon_p^0$). Ясно, что подобное усреднение проявляется тем сильнее, чем больше степень ковалентности химических связей в кристалле.

В заключение отметим, что предлагаемый подход к анализу энергетического спектра кристалла, сохраняя простоту анализа, характерную для метода Уэйра—Торпа, более адекватен реальной структуре полупроводника. При этом появляется возможность достаточно просто включить в схему расчета примесный атом и определить его энергетический спектр в кристалле.

Список литературы

- [1] Уэйр Д., Торп М. Вычислительные методы в теории твердого тела. М., 1975. 400 с.
- [2] Leman G., Fridel J. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33 (Suppl.). P. 281—290.
- [3] Lannoo M., Lenglar P. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. N 10. P. 2409—2418.
- [4] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 5. С. 836—840.
- [5] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. Спектроскопия кристаллов. Л., 1985. 256 с.
- [6] Haydock R. // Sol. St. Phys. 1980. V. 35. P. 215—294.
- [7] Gaspard J. P., Cyrot-Lackmann F. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1973. V. 6. N 21. C. 3077—3096.
- [8] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 8. С. 1470—1477.
- [9] Straley J. P. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 10. P. 4086—4088.
- [10] Turchi P., Ducastelle F., Treglin C. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1982. V. 15. N 7. P. 2891—2924.
- [11] Бейтмен Г., Эрдейн А. Высшие трансцендентные функции. М., 1967. 299 с.
- [12] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1253—1257.
- [13] Радциг А. А., Смирнов В. М. Параметры атомов и атомных ионов. М., 1986. 344 с.
- [14] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 5. С. 804—808.
- [15] Christiansen N. E., Satpathy S., Rawlowska Z. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 2. P. 1032—1050.
- [16] Schulz N.-J. // Mat. Chem. Phys. 1987. V. 15. N 5-6. P. 373—384.
- [17] Zunger A. // Sol. St. Phys. 1986. V. 39. P. 275—464.
- [18] Landholt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Ed. by O. Madelung. 1982. V. 17a. 610 p.

Ленинградский государственный
технический университет

Получена 4.05.1990
Принята к печати 6.07.1990