

РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИКТИВНЫХ СФЕР

Алексеев Е. С., Литинский Л. Б., Лихтер А. И.

Расчитана зонная структура германия при нормальном и высоком давлениях. Хорошее согласие с экспериментом достигнуто за счет использования фиктивных сфер — дополнительных МТ сфер, помещенных в пустые области элементарной ячейки.

Германий — один из наиболее хорошо изученных элементов периодической системы [1, 2]. При атмосферном давлении он является полупроводником и обладает структурой алмаза. В рамках стандартного маффин-тин (МТ) подхода к расчету его энергетических зон строят германиевые МТ сферы, радиус которых определяется из кратчайшего расстояния между атомами; большая часть объема элементарной ячейки (66 %) остается при этом пустой. Поскольку кристаллический потенциал в этой части аппроксимируется константой, ясно, что связанные с таким приближением ошибки могут быть немалыми. Действительно, первоначальные расчеты полупроводников этого класса были малоуспешными, зачастую невозможно было добиться правильного чередования собственных энергий [3].

В связи с этим было предложено заполнить пустоты в элементарной ячейке дополнительными МТ сферами, внутри которых эффективно учесть плотность зарядов атомов [4]. Эти дополнительные сферы фиктивны в том смысле, что не содержат точечных источников заряда, но позволяют лучше представить форму междоузельного потенциала. Для структуры алмаза радиус атомных МТ сфер r_{MT} равен $1/8$ пространственной диагонали, а центры фиктивных сфер (ФС) попадают в центр куба, на свободные участки пространственных диагоналей на расстоянии $1/4$ от вершин, и в середину ребер. Симметрия решетки при этом не меняется. Естественно выбрать радиусы ФС максимальными, т. е. равными r_{MT} . Тогда на ФС придется тот же объем, что и на атомные МТ сферы, а доля междоузельного объема уменьшится до 32 %.

Использование этого приема позволило добиться сначала качественного согласия с экспериментом [4], а затем и количественного [5].

В настоящей работе методом линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с использованием ФС рассчитана зонная структура германия как при нормальном, так и при высоком давлениях. Потенциал строился по методу Маттейса, но с тем отличием от обычного выполнения этой процедуры, что в точке касания МТ сферы германия и ФС возникает неустраняемый скачок потенциала: $V_{MT}^{(FC)} - V_{MT}^{(Ge)} = 0.595 \text{ Ry}$.

Не существует однозначного способа выбора постоянного значения V_0 потенциала в междоузлии. Мы его выбирали из условия

$$\int_{Ge} V(r) dr - \int_{FC} V(r) dr + V_0(\Omega - \Omega_{MT}) = 0, \quad (1)$$

где Ω , Ω_{MT} — объем элементарной ячейки и общий объем, приходящийся на МТ сферы соответственно. Определенное таким образом V_0 равно -1.816 Ry .

Была изучена зависимость разностей собственных энергий $\varepsilon_i - \varepsilon_{\Gamma_{25'}}$ от смещения δ относительно вычисленного значения V_0 (рис. 1).

На рис. 1 V_0 совмещено с нулем на оси абсцисс, а в качестве ε_i выступают нижние энергии в точках Γ , X и L ; квадратиками на оси ординат отмечены экспериментально известные значения этих разностей. Из рисунка видно, что для $\delta=0$ согласие рассчитанных величин с экспериментом наилучшее, т. е. вычисленное по формуле (1) значение V_0 является оптимальным.

Все расчеты велись на 64 ЛППВ; отметим, что для германия без ФС не удается получить ничего похожего на рис. 1 даже на 150 базисных функций.

Свободные параметры метода ЛППВ — энергии E_i определялись, как обычно, варьированием их в широком интервале энергий (от 0 до 2 Ry) и определением области, в которой собственные энергии ε_i сохраняют постоянные значения. Было обнаружено существование широкой области, в которой ε_i практически не

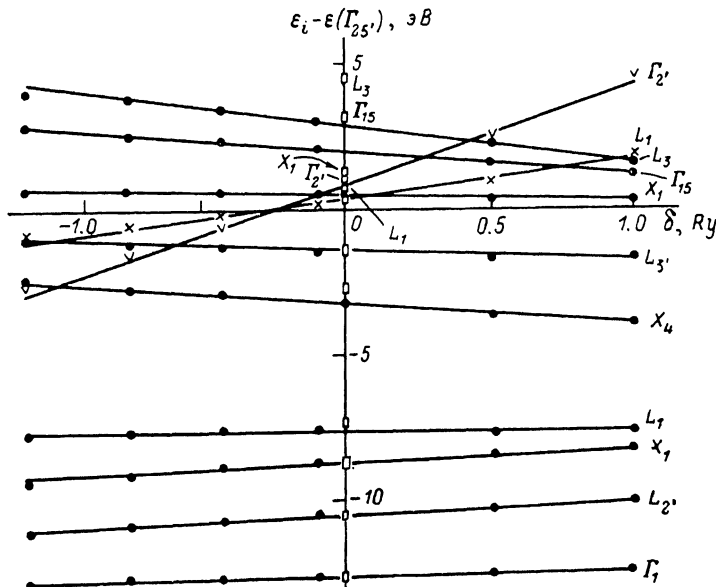


Рис. 1. Зависимость разностей собственных энергий $\varepsilon_i - \varepsilon(\Gamma_{25'})$ от смещения δ относительно постоянного значения V_0 потенциала в междоузлии, вычисленного по формуле (1).

меняются. Для E_i приняты следующие значения: у германия — $E_0=0.0$, $E_1=E_2=1.0$ Ry; у фиктивных сфер — $E_0=E_1=E_2=0.5$; все остальные — $E_i=2.0$ Ry. Расчет проводился в 20 точках неприводимой части зоны Бриллюэна с использованием симметризованной методики счета; интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдронов. Получившаяся зонная структура приведена на рис. 2.

Обращает на себя внимание хорошее согласие рассчитанной валентной зоны с результатами спектроскопических экспериментов [6-8].

В германии были проведены измерения энергетических щелей и положения уровней в зоне проводимости методом изохроматической спектроскопии тормозного рентгеновского излучения и сравнение со скалярно-релятивистскими расчетами на основе локального приближения теории функционала плотности [9]. При этом оказалось, что щель у германия меньше экспериментального значения на 0.6 эВ, а более высокие уровни в зоне проводимости опустились еще ниже, примерно на 1.2 эВ. Аналогичный результат можно видеть и у нас. Вообще проблеме систематического занижения возбужденных состояний в зонном расчете полупроводников посвящен ряд теоретических работ [10, 11], в которых анализируются причины этого занижения и предлагаются те или иные поправки к расчету. Для германия, однако, эти поправки не дают существенного улучшения, поэтому мы их не приводим.

Сравнение вычисленной плотности состояний с результатами фотоэмиссионных измерений [12] демонстрирует хорошее совпадение положений пиков по энергиям, но в эксперименте не проявляется тонкая структура пиков вследствие

конечного времени жизни электронов фотоэмиссии. При вычислении плотности состояний определено и распределение 8 валентных электронов. В таблице приведены вклады s -, p - и d -электронов в атомные и фиктивные МТ сферы и в междоузельное пространство.

Известно, что объем германия при $P=100$ кбар равен 0.9 объема при атмосферном давлении [13]. На основе этого была определена новая постоянная ре-

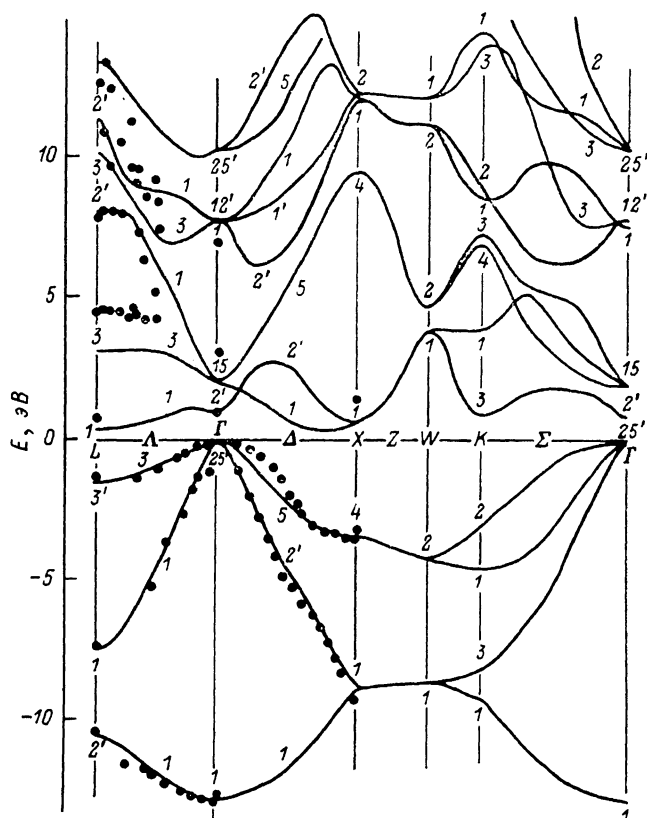


Рис. 2. Энергетические зоны германия ($a=10.69$ ат. ед.). Точки — данные спектроскопических экспериментов.

шетки $a=10.32$ ат. ед. и для нее проведен аналогичный расчет. На рис. 3 изображена получившаяся зонная структура.

Существенные изменения проявились в поведении энергетической щели. Уровень $\Gamma_{2'}$ поднялся выше уровня Γ_{15} , так что прямая щель в данном случае образуется уровнями Γ_{15} , $\Gamma_{25'}$ и равна 2 эВ. Из сравнения с прямой щелью при $P=1$ атм получается среднее значение $dE_g/dP=12$ мэВ/кбар, что приблизительно соответствует эксперименту [14]. Величина щели $L-\Gamma_{25'}$ возрастает от 0.3 эВ при нормальном давлении до 1.2 эВ при $P=100$ кбар, а наименьшая щель, равная 0.7 эВ, возникает на направлении Δ на расстоянии приблизительно 0.8 от точки Γ , что также соответствует эксперименту [15].

Таким образом, зонная структура германия под давлением становится похожа на зонную структуру алмаза и кремния при нормальном давлении [1].

Распределение электронов в валентной зоне

	s	p	d	Итого
Ge	2.092	2.418	0.131	4.641
ФС	0.328	0.366	0.133	0.827
Междоузлие				2.532

В остальном же зоны несколько расширились, но общий характер зонной структуры не изменился. Не изменились также вид плотности состояний и распределение электронов. Ничто не предвещает близкого перехода в металлическое со-

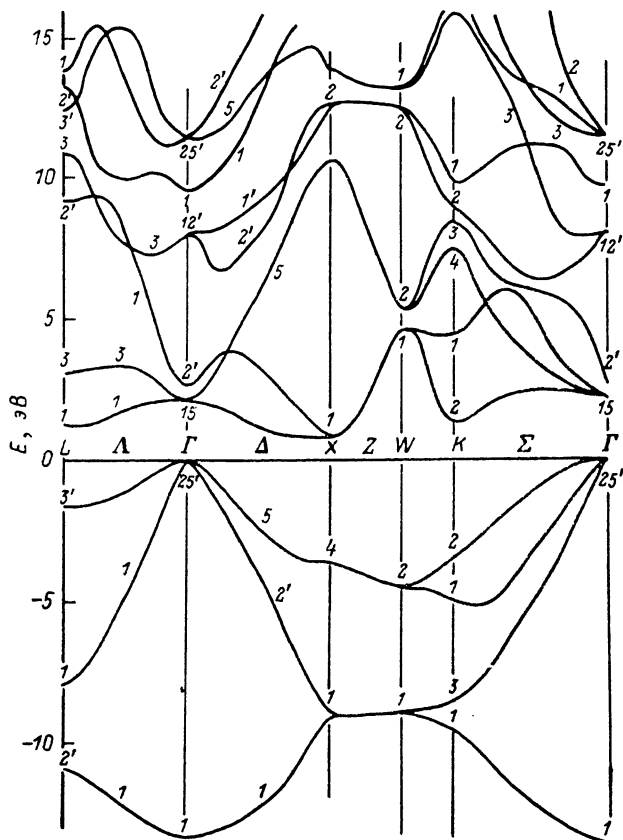


Рис. 3. Энергетические зоны германия под давлением ($a=10.32$ ат. ед.).

стояние. В заключение подчеркнем особенную целесообразность использования ФС при расчетах в рамках ППВ подхода, так как усложнение вычислительной процедуры при этом незначительно. По контрасту с этим использование ФС в ЛМТО методе ведет к увеличению размерности матриц, что не всегда проходит безболезненно.

Л и т е р а т у р а

- [1] Цидильковский И. М. Электроны и дырки в полупроводниках. М., 1972. 342 с.
- [2] Photoemission in Solids / Ed. by M. Cardona, L. Ley. N. Y., 1979.
- [3] Keown R. — Phys. Rev., 1966, v. 450, N 2, p. 568—579.
- [4] Keller J. — J. Phys. C: Sol. St., 1971, v. 4, N 5, p. L85—L87.
- [5] Glötzel D., Segall B., Andersen O. K. — Sol. St. Commun., 1980, v. 36, N 5, p. 403—406.
- [6] Wachs A. L., Miller T., Hsieh T. C., Shapiro A. P., Chiang T.-C. — Phys. Rev. B, 1985, v. 32, N 4, p. 2326—2333.
- [7] Nicholls J. H., Hansson G. V., Karlsson V. O., Persson P. E. S., Vhuzberg R. I. G. — Phys. Rev. B, 1985, v. 32, N 10, p. 6663—6674.
- [8] Straub D., Ley L., Himpfel F. — Phys. Rev. B, 1985, v. 33, N 4, p. 2607—2614.
- [9] Jackson W. B., Northrup J. E., Allen J. W., Kohnson R. I. — Phys. Rev. Lett., 1986, v. 56, N 11, p. 1187—1190.
- [10] Lanoo M., Schlütter M., Sham L. J. — Phys. Rev. B, 1985, v. 32, N 6, p. 3890—3899.
- [11] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. — ФТТ, 1987, т. 29, в. 9, с. 2629—2637.
- [12] Eastman D. E., Grobman W. D., Freeouf J. L., Erbudak M. — Phys. Rev. B, 1974, v. 9, N 8, p. 3473—3488.
- [13] Menoni C. S., Jing Zhu Hu, Spain I. L. — Phys. Rev. B, 1981, v. 34, N 1, p. 362—368.
- [14] Weller B., Cardona M. — Phys. Rev. B, 1977, v. 15, N 2, p. 875—879.
- [15] Ahmad C. N., Adams A. R. — Phys. Rev. B, 1986, v. 33, N 4, p. 2319—2328.