

## МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ИЗОВАЛЕНТНЫХ И ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Д. А. Волков, В. И. Фистуль

Российский открытый университет, 115561, Москва, Россия  
(Получена 18.08.1992. Принята к печати 11.09.1992)

Разработан метод расчета энергии связи ряда узельных центров в тетраэдрических полупроводниках. В рамках единой модели определяется как энергия связи примесного центра с кристаллической матрицей, так и энергия поляризации атомов окружения, при этом примесь рассматривается как встроенная в практически бесконечный кристалл.

Определение величин энергии связи и энтальпии растворения примесей в полупроводниках имеет большое практическое значение. Во многих случаях надежные экспериментальные данные отсутствуют, и приходится решать такую задачу, используя различные расчетные методы. Однако значительные вычислительные трудности, встречающиеся на этом пути, способствуют поиску более простых и наглядных схем расчета.

В работе [1] авторы продемонстрировали возможности метода *CNDO* (Complete neglect of differential overlap — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) для вычисления ряда свойств, в том числе энергии связи тетраэдрических полупроводников. Суть метода *CNDO* заключается в пренебрежении интегралами перекрывания между различными атомными орбиталями. В результате значительно сокращается количество вычисляемых интегралов межэлектронного взаимодействия, что позволяет быстро и эффективно решать задачу Хартри—Фока для сложных многоатомных систем. Возникающие погрешности компенсируются введением системы параметров, полученных непосредственно из эксперимента (например, из атомных спектров). В целом подобная процедура достаточно хорошо разработана и широко применяется в различных областях физики и химии твердого тела.

Основная цель настоящей работы заключается в том, чтобы показать применение метода *CNDO* для расчета энергии связи изовалентных и изоэлектронных примесей замещения в кристаллической решетке тетраэдрических полупроводников. Нами рассмотрены только узельные центры, которые связаны со своими ближайшими соседями четырьмя двухэлектронными насыщенными ковалентными связями (например, атомы IV группы или однократно ионизованные атомы III и V групп в полупроводниках  $A^N$ ). Энергия связи атома *A* в кристаллической решетке может быть представлена в общем виде:

$$E_A = \varepsilon_A + \varepsilon_{AC} - \varepsilon_A^0. \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_A$  — собственная энергия атома *A* в узле кристаллической решетки,  $\varepsilon_{AC}$  — энергия взаимодействия атома *A* с кристаллическим окружением,  $\varepsilon_A^0$  — энергия свободного атома [2].

В нашем подходе примесный центр  $A$  встроен в бесконечный кристалл, и нет необходимости ограничивать размер кристалла конечным атомным кластером. При этом, благодаря симметрии рассматриваемых структур, оказывается возможным избежать проблемы выбора граничных условий кластера. Это достигается существенным упрощением матрицы электронной заселенности (плотности)  $P$  в  $CNDO$ -приближении путем перехода к базису  $sp^3$ -гибридных валентных орбиталей. Для собственных полупроводников типа  $A^{IV}$  и  $A^{III}B^V$ , кроме диагональных элементов  $P_{\mu\mu}$  и  $P_{\nu\nu}$ , отличны от нуля лишь такие элементы  $P_{\mu\nu}$ , которые отвечают максимальному перекрытию направленных друг на друга  $sp^3$ -гибридных орбиталей соседних атомов. Этот результат, обобщенный на случай рассматриваемых примесей, позволяет получить простые аналитические выражения для решения поставленной задачи. Необходимо также учесть те матричные элементы операторов Гамильтона  $H$  и Хартри—Фока  $F$ , которые отвечают взаимодействию между атомом  $A$  и атомами, образующими кристалл:

1. Диагональные элементы, отвечающие центру  $A$ :

$$H_{\mu\mu}^A = U_{\mu\mu}^A - \sum_i N_i Z_i^A \gamma_{Ai}, \quad (2)$$

$$F_{\mu\mu}^A = U_{\mu\mu}^A + \left( P_A - \frac{P_A}{8} \right) \gamma_{AA} + \sum_i N_i (P_i^A - Z_i^A) \gamma_{Ai}. \quad (3)$$

Здесь  $U_{\mu\mu}^A$  — матричный элемент орбитали  $\varphi_\mu$  атома  $A$ , соответствующий кинетической и потенциальной энергии валентного электрона в поле остова  $A$ ,  $P_A$  — полный заряд валентных электронов атома  $A$ . Суммирование в (2), (3) ведется по всем координационным сферам, окружающим центр  $A$ .  $P_i^A$  и  $Z_i^A$  — электронный заряд и заряд остова атома  $i$ -сферы соответственно,  $N_i$  — количество атомов  $i$ -сферы,  $\gamma_{AA}$  и  $\gamma_{Ai}$  — интегралы электрон-электронного взаимодействия [2, 3].

2. Недиагональные элементы, соответствующие максимальному перекрытию  $sp^3$ -гибридных орбиталей атома  $A$  с четырьмя соседними атомами  $B$ :

$$H_{\mu\nu}^{AB} = \beta_{AB}^0 S_{AB}, \quad (4)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = \beta_{AB}^0 S_{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{AB} \gamma_{AB}. \quad (5)$$

Здесь  $\beta_{AB}^0$  — параметр связи атомов  $A$  и  $B$ , обычно рассчитывающийся как среднее арифметическое соответствующих величин составляющих атомов [3].  $S_{AB}$  — максимальный интеграл перекрывания орбиталей атомов  $A$  и  $B$ ,  $\gamma_{AB}$  — интеграл межэлектронного взаимодействия,  $P_{\mu\nu}^{AB}$  — отличный от нуля недиагональный элемент матрицы электронной заселенности  $P$ .

3. Те слагаемые диагональных элементов орбиталей окружающих атомов  $\Delta H_{\mu\mu}^i$  и  $\Delta F_{\mu\mu}^i$ , которые отвечают взаимодействию с центральным атомом  $A$ . Так, для  $\varphi_\mu$ -орбитали атома  $i$ -сферы

$$\Delta H_{\mu\mu}^i = -Z_A \gamma_{iA}, \quad (6)$$

$$\Delta F_{\mu\mu}^i = (P_A - Z_A) \gamma_{iA}. \quad (7)$$

Используя известное выражение для полной энергии системы с замкнутой электронной оболочкой с учетом энергии отталкивания атомных остовов, получаем для  $E_A$ :

$$E_A = \frac{1}{2} \text{Sp } P(H + F) + Z_A \sum_i N_i Z_i^A \gamma_{Ai} - \varepsilon_A^0. \quad (8)$$

Сюда входят только те матричные элементы операторов  $H$  и  $F$ , которые определены в (2)—(7). В результате суммирования по всему кристаллу окончательно получаем для  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_{AC}$ :

$$\varepsilon_A = P_A U_{\mu\mu}^A + \frac{7}{16} P_{AA}^2 \gamma_{AA}, \quad (9)$$

$$\varepsilon_{AC} = 2(P_A P_{BA})^{1/2} \beta_{AB}^0 S_{AB} - \frac{1}{8} P_A P_{BA} \gamma_{AB} + (P_A - Z_A) \sum_i N_i (P_i^A - Z_i^A) \gamma_{Ai}. \quad (10)$$

Здесь  $P_{BA}$  обозначает суммарную электронную заселенность четырех орбиталей соседних атомов  $B$ , направленных к атому  $A$ .

Выражения (9) и (10) могут быть применены в общем случае к любому изовалентному и изоэлектронному центру замещения в тетраэдрических полупроводниках  $A^{IV}$ . Таким центром может быть собственный атом кристаллической решетки. В этом случае можно вычислить энергию связи ковалентных полупроводников по формуле

$$E_c = \varepsilon_A + \frac{1}{2} \varepsilon_{AC} - \varepsilon_A^0. \quad (11)$$

В частности, для элементарных полупроводников  $A^{IV}$  на каждый атом приходится четыре валентных электрона, т. е.  $P_A = P_{BA} = 4$ . В итоге получаем

$$E_c = U_{ss}^A + U_{pp}^A - \gamma_{AA} + \gamma_{AB} - 4\beta_{AB}^0 S_{AB}. \quad (12)$$

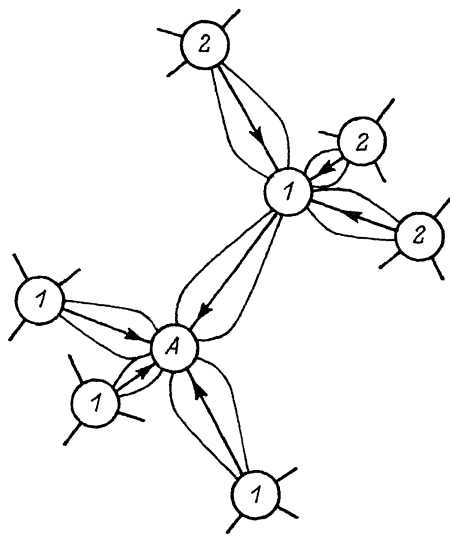
Это выражение аналогично формуле (24) из работы [1]. Им можно воспользоваться для уточненной оценки параметров связи  $\beta^0$  (IV) атомов IV группы в тетраэдрических ковалентных кристаллах с помощью соответствующих экспериментальных данных по теплотам атомизации [4]. Рассчитанные нами значения  $\beta^0$  (IV) приведены в таблице и находятся в хорошем согласии с соответствующими оценками из [3]. Символы М и О указывают на применение полуэмпирических формул Матага и Оно [3] для расчета интегралов межэлектронного взаимодействия  $\gamma_{AB}$ .

Для того, чтобы найти изменение общего энергетического состояния кристалла при помещении примесного атома  $A$  в позицию замещения, необходимо учесть дополнительно энергию поляризации кристаллической решетки, т. е. ту энергию, которая выделяется в результате смещения электронной плотности окружающих атомов кристалла-матрицы под воздействием примесного центра. Эта задача в принципе может быть решена традиционными методами квантовой химии в рамках кластерного приближения [5]. Однако сопряженные с расчетом трудности вынуждают ограничиваться лишь несколькими координационными сферами вок-

Значения параметров  $-\beta^0$  (IV) элементов IV группы (эВ)

Элемент	Наши расчеты		Данные [3]			
	М	О	M1	M2	O1	O2
Углерод (алмаз)	8.41	7.63	8.7	8.2	7.8	7.3
Кремний	5.03	4.56	5.0	5.2	4.6	4.7
Германий	4.38	3.95	4.3	4.4	3.8	4.0

Схематическое изображение тетраэдрической решетки атомом  $A$  с большей электроотрицательностью в пределах двух координационных сфер (вторая сфера показана частично). 1, 2 — атомные остовы первой и второй координационных сфер соответственно; стрелками показано направление смещения электронной плотности ковалентной связи.



руг примесного центра, что с неизбежностью влечет за собой искажение реальной картины поляризации. Наш подход, основанный на методике *CNDO*, позволяет избежать погрешностей такого рода и получить расчетные выражения для вычисления энергии поляризации. Описание поляризации можно свести к следующему.

Если центр  $A$  отличен от собственного атома  $B$ , то он вызывает то или иное

смещение электронной плотности, которое передается по электронным «мостикам» ковалентных связей и в результате приводит к взаимосогласованному перераспределению электронной плотности всего кристалла. На рисунке схематически показан процесс поляризации решетки в пределах двух координационных сфер атомом большей электроотрицательности. Для рассматриваемых систем с жесткой двухэлектронной ковалентной связью такой процесс естественно свести к перемещению «центров тяжести» электронных «мостиков» ковалентных связей в направлении поляризации.

При отсутствии поляризации, в частности, если исследуемый центр является собственным атомом решетки, все эффективные заряды на атомах  $Z_i - P_i$  равны нулю. С учетом формул (9), (10) энергия связи атома  $A$  в полупроводнике  $A^{IV}$  в этом случае может быть записана в виде

$$E_A = 4U_{\mu\mu}^A + 7\gamma_{AA} - 2\gamma_{AB} + 8\beta_{AB}^0 S_{AB} - \epsilon_A^0. \quad (13)$$

В дальнейшем под энергией поляризации мы будем подразумевать ту энергию, которая выделяется в результате перераспределения электронной плотности при образовании системы «атом  $A$  — кристалл  $B$ » дополнительно к энергии связи неполяризованного состояния, определяемой формулой (13). Очевидно, что эффекты поляризации четырех связей атома  $A$  с ближайшими соседями  $B$  при наличии эффективного заряда на атоме  $A$  ( $Z_A - P_A \neq 0$ ), а также взаимодействие этого заряда с наведенными эффективными зарядами атомов окружения, уже частично учтены формулами (9), (10).

Для расчета энергии поляризации прежде всего зададимся постоянством двухэлектронного характера химической связи, т. е. для связи  $ij$  между атомами  $i$  и  $j$   $P_{\mu\mu}^{ij} + P_{\nu\nu}^{ij} = 2$ .  $P_{\mu\mu}^{ij}$  и  $P_{\nu\nu}^{ij}$  обозначают электронные заселенности  $sp^3$ -гибридных орбиталей  $\varphi_{\mu}^i$  и  $\varphi_{\nu}^j$ , направленных друг на друга вдоль одной ковалентной связи. Величину поляризации (смещения электронной плотности) связи  $ij$  будем записывать как отклонение электронной заселенности орбитали  $\varphi_{\mu}^i$  от единицы, соответствующей неполяризованному случаю:  $X_{ij} = P_{\mu\mu}^{ij} - 1$ .

В рассматриваемых кристаллических решетках можно выделить три эффекта, которые изменяют энергетические характеристики системы однородных атомов кристаллической матрицы в результате общего перераспределения электронной плотности.

1. Изменение энергии электрон-электронного отталкивания на одном центре (атоме). Этот эффект имеет место только для атомов, непосредственно связанных между собой (например, атомы 1 и 2 координационных сфер на рис. 1). Тогда суммарная энергия межэлектронного взаимодействия на атомах  $i$  и  $j$  сфер, непосредственно связанных между собой, может быть записана как

$$E_1^{ij} = \frac{1}{2} \sum_k N_{ik} P_{\mu\mu}^{ik} f_{\mu\mu}^{ik} + \frac{1}{2} \sum_l N_{jl} P_{\nu\nu}^{jl} f_{\nu\nu}^{jl}. \quad (14)$$

Здесь  $N_{ik}$  — общее количество ковалентных связей между атомами  $i$ -сферы и связанными с ними атомами  $k$ -сфер, включая случай  $k=j$ .  $P_{\mu\mu}^{ik}$  — электронная заселенность  $sp^3$  — гибридной орбитали  $\varphi_{\mu}^i$  атома  $i$ -сферы, направленной по связи к атому  $k$  — сферы.  $f_{\mu\mu}^{ik}$  — часть матричного элемента оператора Хартри—Фока, отвечающая за энергию межэлектронного отталкивания на атоме  $B$ :

$$f_{\mu\mu}^{ik} = (P_i^B - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}^{ik}) \gamma_{BB}, \quad (15)$$

где  $P_i^B$  — электронная плотность атома  $i$ -сферы;  $\gamma_{BB}$  — интеграл межэлектронного отталкивания на атоме  $B$ ;  $N_{jl}$ ,  $P_{\nu\nu}^{jl}$ ,  $f_{\nu\nu}^{jl}$  — соответствующие величины, относящиеся к  $j$ -сфере.

Для того, чтобы получить энергию поляризации  $\Delta E_1^{ij}$  в этом случае, надо из (15) вычесть аналогичное выражение, записанное в отсутствие поляризации ( $P_{\mu\mu}^{ik} = P_{\nu\nu}^{jl} = 1$ ).

2. Изменение энергии взаимодействия электронов непосредственно двухэлектронной ковалентной связи в результате смещения «центра тяжести» электронного «мостика»:

$$\Delta E_2^{ij} = \frac{1}{2} N_{ij} (\gamma'_{BB} - 2\beta_B^0 S_{BB}) X_{ij}^2, \quad (16)$$

где  $N_{ij}$  — общее количество связей между атомами  $i$ - и  $j$ -сфер;  $\gamma'_{BB}$  — интеграл межэлектронного взаимодействия непосредственно связанных между собой атомов  $B$ ;  $\beta_B^0$  и  $S_{BB}$  — соответственно параметр взаимодействия и интеграл перекрытия.

3. Взаимодействие наведенных эффективных зарядов, которое дает энергетический вклад

$$\Delta E_3^{ik} = (P_i - Z_i) (P_k - Z_k) N_i N_k \Gamma_{ik}, \quad (17)$$

где  $P_i$ ,  $P_k$  — общая электронная заселенность валентных орбиталей атомов  $i$ - и  $k$ -сфер;  $Z_i$ ,  $Z_k$  — соответствующие заряды атомных остовов;  $N_i$ ,  $N_k$  — общее количество атомов соответствующих сфер;  $\Gamma_{ik}$  — взаимодействие единичного электронного заряда на  $i$ -сфере с усредненным единичным зарядом на атомах  $k$ -сферы, т. е.

$$\Gamma_{ik} = \frac{1}{N_k} \sum_k \gamma_{ik}. \quad (18)$$

Величины  $\Gamma_{ik}$  можно найти, рассчитав интегралы электрон-электронного взаимодействия по формулам типа Матага или Оно [3] с использованием геометрических характеристик кристаллической решетки. Это достаточно трудоемкий процесс. Однако с достаточной степенью точности  $\Gamma_{ik}$  можно приближенно рассматривать

как кулоновское взаимодействие единичного заряда на поверхности  $i$ -сферы с равномерно распределенным единичным зарядом по поверхности  $k$ -сферы.

Суммируя выражения (14), (16), (17) по всем координационным сферам, окружающим центральный атом  $A$ , можно получить общую энергию поляризации кристалла в виде суммы слагаемых, отвечающих отдельным связям:

$$E_p = \sum_{ij} E_p^{ij}. \quad (19)$$

Энергетический вклад от каждого набора таких связей  $ij$  дается общей формулой

$$E_p^{ij} = \frac{1}{2} C_{ijij} X_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_{kl \neq ij} C_{ijkl} X_{ij} X_{kl} - B_{ij} X_{ij}. \quad (20)$$

Здесь  $X_{ij}$  и  $X_{kl}$  — величины смещения электронных плотностей связей  $ij$  и  $kl$  соответственно, а коэффициенты  $C_{ijkl}$  и  $B_{ij}$  рассчитываются следующим образом:

$$C_{ijkl} = N_{ij} N_{kl} \left( \frac{1}{N_{ij}} (\gamma'_{BB} - \gamma_{BB} - 2\beta_B^0 S_{BB}) \delta_{ik} \delta_{jl} + \Gamma_{ik} - \Gamma_{jk} + \Gamma_{jl} - \Gamma_{il} \right), \quad (21)$$

$$B_{ij} = N_{ij} (Z_A - 4) (\gamma_{Ai} - \gamma_{Aj}). \quad (22)$$

До сих пор мы рассматривали поляризацию системы однородных атомов кристаллической решетки. Однако в общем случае центральный атом  $A$  отличен от атомов  $B$  кристалла-матрицы. Поэтому выражения для соответствующих коэффициентов  $C_{0101}$  и  $B_{01}$ , отвечающих взаимодействию атома  $A$  с ближайшими соседями, отличаются от (21), (22):

$$C_{0101} = 2 (7\gamma_{AA} - \gamma_{BB} - 14\gamma_{AB} - 4\beta_{AB}^0 S_{AB} + 8\Gamma_{11}), \quad (23)$$

$$B_{01} = -4 \left( U_{\mu\mu}^A - U_{\mu\mu}^B + \frac{7}{2} (\gamma_{AA} - \gamma_{BB}) + (Z_A - 4) \gamma_{AB} \right). \quad (24)$$

Чтобы самосогласованно найти величины поляризаций  $X_{ij}$ , необходимо минимизировать (19) по всем  $X_{ij}$ . Это даст распределение электронной плотности, отвечающей минимуму полной энергии системы. Таким образом, приходим к системе линейных уравнений, которую можно записать в матричной форме:

$$\tilde{C} \cdot \tilde{X} = \tilde{B}, \quad (25)$$

где  $\tilde{C}$  — матрица коэффициентов  $C_{ijkl}$ ;  $\tilde{X}$  — вектор, состоящий из  $X_{ij}$ ;  $\tilde{B}$  — матрица коэффициентов  $B_{ij}$ .

Решая систему (25) относительно  $X_{ij}$ , находим соответствующие величины смещений электронной плотности по отдельным связям и отвечающие им энергии поляризации:

$$E_p^{ij} = -\frac{1}{2} B_{ij} X_{ij}. \quad (26)$$

Задаваясь достаточно большой областью кристалла (порядка нескольких десятков координационных сфер и нескольких сотен атомов), можно самосогласованно рассчитать распределение электронной плотности и соответствующую энергию поляризации в кристаллической решетке исследуемых структур. Таким образом, в рамках единой модели определяется как энергия связи примесного центра с кристаллической матрицей, так и энергия поляризации атомов окру-

жения. Это позволяет найти изменение общего энергетического состояния полупроводникового кристалла алмазного типа при растворении в нем изовалентной или изоэлектронной примеси замещения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. N. Dyachkov, A. A. Levin. Phys. St. Sol. (b), 80, 681 (1977).
- [2] J. M. Sichel, M. A. Whitehead. Theor. Chim. Acta, 7, 32 (1967).
- [3] J. M. Sichel, M. A. Whitehead. Theor. Chim. Acta, 11, 220 (1968).
- [4] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела, 792. М. (1978).
- [5] В. А. Губанов, Э. З. Курмаев, А. А. Ивановский. Квантовая химия твердого тела, 304. М. (1984).

Редактор В. В. Чалдышев

---