

# *Ab initio* расчет деформационных потенциалов для междолинных фононов в кремнии

© С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев

Томский государственный педагогический университет,  
Томск, Россия

E-mail: vgt@phys.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2008 г.)

Для кристалла кремния впервые проведен полностью самосогласованный расчет из первых принципов рассеяния электронов на коротковолновых фононах между нижними долинами в зоне проводимости. Расчет постоянной решетки, электронного, колебательного спектра и вероятностей рассеяния проведен с единых позиций в рамках метода функционала электронной плотности. Теория не содержит никаких феноменологических предположений, касающихся относительного положения минимумов в зоне проводимости, эффективных масс носителей, межатомных сил и вероятностей рассеяния. Вычислены константы электрон-фононной связи (деформационные потенциалы) для разрешенных по симметрии *f*- и *g*-переходов. Рассчитанные константы попадают в диапазон значений, измеренных в различных экспериментах с участием междолинных переходов в кремнии.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ № НШ-871.2008.2, РФФИ № 08-02-00640-а и Рособразования № 1.2.007 01695.

PACS: 61.72.uf, 63.20.kd, 72.10.Di

## 1. Введение

Успехи последних десятилетий, достигнутые в теории конденсированного состояния, позволяют с единых позиций рассчитывать из первых принципов электронные, колебательные состояния и их взаимодействие. Для металлов *ab initio* расчеты параметров электрон-фононного взаимодействия с успехом проводятся достаточно давно [1]. Что касается полупроводников, то *ab initio* расчеты ограничены исследованием взаимодействия с длинноволновыми фононами [2]. *Ab initio* расчеты рассеяния на коротковолновых фононах проведены только для некоторых бинарных кристаллов в технике замороженных фононов и поэтому ограничиваются симметричными точками зоны Бриллюэна [3]. Рассеяние электронов на фононах с произвольной длиной волны в полупроводниках до настоящего времени, насколько нам известно, исследовалось только в модели эмпирического псевдопотенциала [4,5].

Существует достаточно обширный круг электронных явлений, в которых определяющую роль играют коротковолновые фононы [6,7]. К ним относятся процессы релаксации энергии и импульса высоковозбужденных электронов в результате воздействия мощных лазерных и электронных пучков, температурное уширение края фундаментального поглощения, фотоэмиссия с временным разрешением и фотолюминесценция горячих электронов [8], релаксация возбужденных примесных состояний в кремнии [9], электронный транспорт горячих электронов, в том числе в кремниевых наноструктурах [10,11], проблема определения времени декогерентизации кубита в твердотельных квантовых

компьютерах на кремнии [12]. Для анализа этих процессов необходимо знание вероятностей междолинного рассеяния.

Кристаллический кремний является непрямозонным материалом, минимумы зоны проводимости находятся на линиях  $\Delta$ ; следовательно, коротковолновые (междолинные) фононы играют в рассеянии носителей принципиально важную роль [6,7]. Разброс значений феноменологических констант электрон-фононной связи, полученных из опыта [7,13] путем экспериментального анализа различных процессов в Si, весьма значителен (табл. 1). *Ab initio* расчеты констант междолинного рассеяния на фононах в кремнии, насколько нам известно, отсутствуют.

В представленной работе проведен полностью самосогласованный расчет деформационных потенциалов междолинных фононов для разрешенных по симметрии переходов в кристаллическом кремнии. Никаких феноменологических предположений, касающихся относительного положения минимумов зоны проводимости, эффективных масс носителей, фононных спектров и вероятностей рассеяния, мы не принимали.

## 2. Метод расчета

Рассеяние электрона из точки  $\mathbf{k}$  в *n*-й зоне проводимости в точку  $\mathbf{k}'$  в *n'*-й зоне с поглощением или испусканием фонона (верхний или нижний знак) должно удовлетворять законам сохранения энергии и квазиимпульса  $\varepsilon_{n'\mathbf{k}'} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \pm \hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}$ ,  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ . Здесь  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ ,  $\varepsilon_{n'\mathbf{k}'}$  — энергии электрона до и после рассеяния,  $\omega_{\lambda\mathbf{q}}$  — частота фонона ветви  $\lambda$  с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Вероятность рассеяния в пренебрежении когерентными процессами

**Таблица 1.** Энергия междолинных фононов в кремнии (эквивалентная температура  $T$  в К) и деформационные потенциалы  $D$  ( $10^8$  eV/cm) для разрешенных переходов

	g-процесс		f-процессы			
	$\Delta'_2(\text{LO})$		$\Sigma_1(\text{TO})$		$\Sigma_1(\text{LA})$	
	$T$	$D$	$T$	$D$	$T$	$D$
<i>A</i>	700	3.0	630	4.0	500	3.4
<i>B</i>	—	—	680	6.85	—	—
<i>CI</i>	720	7.5	684	2.0	545	4.3
<i>СIII</i>				6.0		2.0
<i>D</i>		6.7	—	—	—	—
<i>a</i>	720	11	685	2.0	550	2.0
<i>b</i>		7.5		2.0	550	4.3
<i>c</i>		8.0		8.0	—	—
<i>d</i>		6.0		1.5	550	3.5
Наш расчет	721	4.73	669	4.44	554	2.51

Примечание. Экспериментальные данные, полученные подгонкой под различные эксперименты, цитируются по работам [7] (*A–D*) и [13] (*a–d*).

записывается в виде

$$P_{nk,n'k\pm q}^\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n, \mathbf{k} | \Delta W_{\lambda q} | n', \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \rangle|^2 \left( N_{\lambda q} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \times \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{n'k\pm q} \pm \hbar\omega_{\lambda q}).$$

Здесь  $N_{\lambda q}$  — фононная функция распределения. Амплитуда рассеяния дается матричным элементом  $\langle n, \mathbf{k} | \Delta W_{\lambda q} | n', \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \rangle$ , где  $\Delta W_{\lambda q}$  — возмущение кристаллического потенциала, вызванное фононом;  $|n, \mathbf{k}\rangle$  и  $|n', \mathbf{k} \pm \mathbf{q}\rangle$  — электронные состояния; в методе функционала плотности в качестве таковых рассматриваются решения уравнения Кона–Шэма. Характеристикой рассеяния является деформационный потенциал [4–6], связанный с амплитудой рассеяния соотношением

$$D_{nk,n'k\pm q}^\lambda = \sqrt{\frac{2V\rho\omega_{\lambda q}}{\hbar}} |\langle n, \mathbf{k} | \Delta W_{\lambda q} | n', \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \rangle|.$$

Здесь  $\rho$  и  $V$  — соответственно плотность и объем кристалла.

Электрон-фононный матричный элемент хорошо изучен в металлах в связи с исследованием сверхпроводимости [1,14]. В его основе лежит самосогласованный псевдопотенциальный расчет методом функционала плотности в базисе плоских волн возмущения  $\Delta W_{\lambda q}$ , создаваемого фононом с произвольным значением волнового вектора (DFPT) [14].

В наших работах [15–18] этот метод был модифицирован для расчета вероятностей электрон-фононного рассеяния в непроводящих кристаллах. Рассчитанные из

первых принципов методом DFPT на основе модифицированного нами кода *PWScf* [14,19] вероятности рассеяния на фононах позволили, в частности, успешно объяснить температурную зависимость времени электрон-фононной  $\Gamma$ - $X$ -релаксации в GaAs [16] и зависимость от температуры и гидростатического давления времени жизни экситонов в GaP [17,18], а также в GaAs [15], становящемся непрямозонным материалом в условиях высокого давления.

Представленный в настоящей работе расчет деформационных потенциалов для междолинных фононов в Si также проводился методом функционала электронной плотности с локальным обменом и корреляцией. Мы использовали сохраняющий норму псевдопотенциал Si с твердой сердцевиной [20] с последующим преобразованием в сепарабельную форму [21]. Расчет интегралов по зоне Бриллюэна проводился методом специальных точек [22].

### 3. Структурная постоянная, электронный и фононный спектры

Постоянная решетки определялась самосогласованным образом с помощью подгонки расчетной кривой зависимости полной энергии под уравнение Муругана по методике [23]. Сходимость полной энергии в зависимости от верхнего предела обрезания  $E_{\text{cut}}$  плоских волн по энергиям, определяющего их количество в разложении волновых функций, достигается при значении  $E_{\text{cut}} = 25$  Ry. Рассчитанное значение  $a_0 = 5.40$  Å отличается от его экспериментального значения 5.431 Å [24] на 0.5%.

Рассчитанный зонный спектр Si является непрямозонным с энергетической щелью между минимумом зоны проводимости на линии  $\Delta$  и вершиной валентной зоны  $\Gamma_{15v}$ . Вычисленное значение запрещенной зоны занижено по сравнению с экспериментом, что является хорошо известным недостатком метода функционала плотности, тем не менее топология зоны проводимости воспроизводится правильно. В частности, энергетический зазор  $\Gamma_{15c}-X_{1c}$  в нашем расчете составляет 1.94 eV, эксперимент дает 2.1 eV [25].

Минимумы зоны проводимости, согласно нашему расчету, находятся на линиях  $\Delta$ , в точках  $\pm 2\pi/a_0(\delta, 0, 0)$ ,  $\pm 2\pi/a_0(0, \delta, 0)$ ,  $\pm 2\pi/a_0(0, 0, \delta)$ , рассчитанное значение  $\delta = 0.845$  согласуется с известным в литературе [7,24] значением  $\delta = 0.850 \pm 0.005$ . Вычисленные продольная и поперечная эффективные массы составляют  $m_L = 0.949m_0$  и  $m_T = 0.199m_0$  и отличаются от экспериментальных значений [7,24]  $m_L = 0.9163m_0$  и  $m_T = 0.191m_0$  на 3.5 и 4.2% соответственно. Эти результаты дают основания считать, что предпринятый нами ниже расчет процессов рассеяния внутри зоны проводимости является достаточно реалистичным.

**Таблица 2.** Частоты фононов в точках высокой симметрии Si (THz)

	LO, TO $\Gamma'_{25}$	TA $X_3$	LA, LO $X_1$	TO $X_4$	TA $L_3$	LA $L'_2$	LO $L_1$	TO $L'_2$
Эксперимент [24]	15.33	4.49	12.32	13.90	3.43	11.35	12.60	14.68
Расчет	14.23	4.21	12.17	13.65	3.20	11.16	12.22	14.52

Фононный спектр Si, рассчитанный из первых принципов по теории возмущений функционала плотности в базе плоских волн DFPT, развитой в работе [14], хорошо согласуется при указанном выше значении постоянной решетки как с теоретическими результатами [14,26], так и с экспериментом [24]. О качестве расчета можно судить по сопоставлению рассчитанных и измеренных частот фононов в симметричных точках зоны Бриллюэна, приведенному в табл. 2.

#### 4. Междолинные фононы и деформационные потенциалы

Электрон-фононное рассеяние между минимумами, расположенными вдоль одной и той же линии  $\Delta$ , принято называть  $g$ -процессами [6]. Это рассеяние связано с процессом переброса, в нем участвуют  $\Delta$ -фононы. Согласно правилам отбора [6,7,27], в  $g$ -процессах в кремнии участвует LO-фонон с симметрией  $\Delta'_2$ . Рассеяние между  $\Delta$ -минимумами, расположенными на неэквивалентных направлениях, называется  $f$ -процессом. Это также процессы переброса, в них участвуют фононы с линии  $\Sigma$ ; согласно правилам отбора, разрешены TO- и LO-фононы с симметрией  $\Sigma_1$ .

Рассчитанные нами методом DFPT значения параметров рассеяния оказались следующими: для  $f$ -процесса с частотой  $\omega_{\Sigma_1}(LA) = 11.54$  THz деформационный потенциал равен  $D = 2.51 \cdot 10^8$  eV/cm;  $f$ -процессу с частотой  $\omega_{\Sigma_1}(TO) = 13.95$  THz соответствует деформационный потенциал  $D = 4.44 \cdot 10^8$  eV/cm; для  $g$ -процесса с частотой  $\omega_{\Delta'_2}(LO) = 15.03$  THz значение деформационного потенциала составляет  $D = 4.73 \cdot 10^8$  eV/cm. Как можно видеть из табл. 1, рассчитанные нами частоты близки к экспериментальным. Константы рассеяния в кремнии, получаемые при обработке различных экспериментов, обладают значительным разбросом (табл. 1), для  $g$ -процессов значения деформационных потенциалов колеблются в пределах  $3 \cdot 10^8 - 11 \cdot 10^8$  eV/cm, для  $f$ -процессов лежат в диапазоне от  $3.4 \cdot 10^8 - 6.85 \cdot 10^8$  eV/cm. Наши расчетные значения  $D$  попадают в этот диапазон.

Деформационные потенциалы для рассеяния на всех других  $f$ - и  $g$ -фононах равны нулю, как и должно быть в соответствии с правилами отбора.

Авторы выражают благодарность д-р N. Vast и д-р J. Sjakste за плодотворное обсуждение.

#### 5. Заключение

Одним из источников неоднозначности в интерпретации эксперимента и значений констант электрон-фононной связи может быть наличие вкладов следующих порядков от запрещенных по симметрии каналов рассеяния [27]. В данной работе теоретические значения констант электрон-фононной связи в кремнии получены нами только для разрешенных по симметрии процессов.

При исследовании вклада от запрещенных по симметрии переходов необходимо учитывать, что в действительности рассеяние происходит в некоторой окрестности минимумов зоны. Поскольку электрон-фононный матричный элемент зависит не только от волнового вектора фонона, но и от начального и конечного электронных состояний, в этом случае необходимо исследовать дисперсию деформационного потенциала [4,15]. Самосогласованный расчет соответствующих зависимостей представляет более сложную задачу и находится в стадии разработки.

#### Список литературы

- [1] M. Calandra, N. Vast, F. Mauri. Phys. Rev. B **69**, 224 505 (2004).
- [2] O.H. Nielsen, R.M. Martin. Phys. Rev. B **32**, 3792 (1985).
- [3] J.Q. Wang, Z.Q. Gu, M.F. Li, W.Y. Lai. Phys. Rev. B **46**, 12 358 (1992).
- [4] S. Zollner, S. Gopalan, M. Cardona. J. Appl. Phys. **68**, 1682 (1990); S. Zollner, J. Kircher, M. Cardona, S. Gopalan. Solid-State Electron. **32**, 1585 (1989).
- [5] С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев, В.Г. Тютереv. ФТП **23**, 1458 (1989).
- [6] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. Наука, М. (1984). 352 с.
- [7] M. Ashe, O.G. Sarbei. Phys. Status Solidi **103**, 11 (1981).
- [8] M. Prunnila, P. Kivinen, A. Savin, P. Torma, J. Ahopelto. Phys. Rev. Lett. **95**, 206 602 (2005).
- [9] S.G. Pavlov, H.-W. Hubers, J.N. Hovenier, T.O. Klaassen, D.A. Carder, P.J. Phillips, B. Redlich, H. Riemann, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin. Phys. Rev. Lett. **96**, 037 404 (2006).
- [10] D. Ahn. J. Appl. Phys. **98**, 033 709 (2005).
- [11] S. Sinha, P.K. Schelling, S.R. Phillpot, K.E. Goodson. J. Appl. Phys. **97**, 023 702 (2005).
- [12] V.N. Smelyansky, A.G. Petukhov, V.V. Osipov. Phys. Rev. B **72**, 081 304[R] (2005).
- [13] E. Pop, R. Dutton, K.E. Goodson. J. Appl. Phys. **96**, 4998 (2004).
- [14] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [15] J. Sjakste, N. Vast, V.G. Tyuterev. Phys. Rev. B **74**, 235 216 (2006).
- [16] J. Sjakste, V. Tyuterev, N. Vast. Appl. Phys. A **86**, 301 (2007).
- [17] J. Sjakste, N. Vast, V.G. Tyuterev. Phys. Rev. Lett. **99**, 236 405 (2007).

- [18] J. Sjakste, N. Vast, V.G. Tyuterev. *J. Lumin.* **128**, 1004 (2008).
- [19] <http://www.pwscf.org>.
- [20] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [21] L. Kleinman, D.M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [23] V.G. Tyuterev, N. Vast. *Comp. Mat. Sci.* **38**, 350 (2006).
- [24] Landolt-Bornstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series.* Springer-Verlag (1987). V. 22a. 451 p.
- [25] M.H. Tsai, J. Dow, R.V. Kasovsky. *Phys. Rev. B* **38**, 2176 (1988).
- [26] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [27] D.K. Ferry. *Phys. Rev. B* **14**, 1605 (1976).