

ХЕРСОНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 537.311.33

КАРДАШЕВ ДМИТРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И УРОВНИ
ЗАКАНСИИ В АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

СИ.04.07 - Физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Херсон - 1992



Робота виконана на
Одеській державній морській академії.

Научний керівник доктор фізико-математических наук, професор Гаженов В.К.

Офіційні опоненти доктор фізико-математических наук, професор Кив А.Е.
доктор техніческих наук, професор Миронченко Ю.А.

Ведущая организация- Институт Сверхтвёрдых материалов АН Украины им. В.М. Бакуля / г. Киев /

Защита состоится 27 ноября 1992 г. в 13.00 час. на заседании Специализированного совета К 068.48.02. в Херсонском индустриальном институте (325008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Херсонского индустриального института.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1992 г.

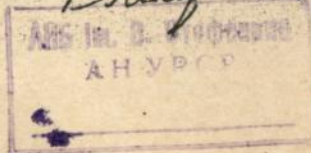
Ученый секретарь

Специализированного совета
кандидат физико-математических наук, доцент



Б.В. Лисовой

Б.В. Лисовой



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Дефекты кристаллической структуры определяют наиболее важные характеристики твердых тел и созданных на их основе электронных устройств. Широкое применение аморфных материалов в современной твердотельной микроэлектронике (элементы солнечных батарей, электронные переключающие устройства, фоточувствительные датчики в оптических системах, плоские дисплеи на основе тонкопленочных транзисторов и т.д.) делает актуальной задачу исследования электрофизических свойств реальных твердых тел. Для интерпретации многочисленных экспериментальных данных, часто носящих косвенный характер, необходима теория, позволяющая с единой точки зрения не только корректно рассчитывать основные характеристики полупроводников, но и устанавливать взаимосвязь результатов исследований. Зонная схема расчетов не может служить основой построения такой теории из-за отсутствия дальнего порядка в реальных твердых телах. Плотность электронных состояний определяет основные свойства полупроводниковых материалов произвольной структуры. Знание энергетического спектра электронной подсистемы твердых тел необходимо для расчета кинетических характеристик носителей заряда, интерпретации экспериментальных данных рентгеновской фотоэмиссионной и оптической спектроскопии. По изменениям в плотности электронных состояний можно судить об энергетической структуре дефектов, степени топологического и композиционного беспорядка в реальных кристаллах.

Цель диссертационной работы является разработка единого метода расчета плотности электронных состояний и уровней дефектов в кристаллических и аморфных твердых телах.

Научная новизна.

1. Для расчета плотности электронных состояний и энергетической структуры вакансий введены новые локализованные орбитали, в базисе которых одноэлектронный гамильтониан сильной связи является неэрмитовской матрицей.

2. Разработана новая схема расчета энергетического спектра нейтральных вакансий в твердых телах на основе метода удаленных орбиталей.

3. Разработана новая схема вычисления плотности электронных состояний в полупроводниках произвольной структуры в модели кластера с решеткой Бете.

4. Впервые получено аналитическое выражение, в котором учтены все взаимодействия между ближайшими соседями, для расчета локальной плотности электронных состояний в модели кластера с решеткой Бете.

5. Впервые установлена связь вида плотности состояний с параметрами межатомного взаимодействия и топологическим беспорядком в твердых телах.

6. Предложен новый корректный метод вычисления локальной плотности электронных состояний в гетерополярных полупроводниках в модели кластера с решеткой Бете.

Защищаемые положения и результаты.

1. Метод функций Грина с неэрмитовской матрицей одноэлектронного гамильтониана сильной связи для вычисления плотности электронных состояний в твердых телах. Результаты расчета локальной плотности электронных состояний в элементарных полупроводниках и полупроводниковых соединениях.

2. Метод удаленных орбиталей для определения энергетической структуры нейтральных вакансий в твердых телах. Результаты использования метода удаленных орбиталей при вычислении уровней нейтральных вакансий в элементарных полупроводниках и полупроводниковых соединениях.

3. Схема расчета плотности электронных состояний в модели кластера с решеткой Бете в атомных и кристаллических твердых телах. Результаты использования модели кластера с решеткой Бете для вычисления плотности электронных состояний в полупроводниках.

4. Аналитическое выражение, в котором учтены все взаимодействия между ближайшими соседями, для плотности электронных состояний, полученное в приближении кластера с решеткой Бете.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработан универсальный метод функций Грина, в котором используется неэрмитовская матрица одноэлектронного гамильтониана сильной связи, для вычисления локальной плотности электронных состояний и определения энергетической структуры нейтральных вакансий в твердых телах минуя сложные зонные расчеты.

Результаты вычислений плотности состояний и уровней нейтральных вакансий проведенных для большого числа полупроводников могут служить основой для интерпретации данных рентгеновской фотоэмиссионной и оптической спектроскопии, а также для идентификации дефектов в полупроводниковых материалах.

На основании аналитического выражения полученного в приближении кластера с решеткой Бете возможно изучение влияния топологического и композиционного беспорядка на поведение плотности

электронных состояний в твердых телах.

Простота вычисления плотности состояний в модели кластера с решеткой Бете позволяет рассчитывать кинетические характеристики носителей заряда, а также определять вероятность оптических переходов в полупроводниках.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на II Всесоюзной конференции по квантовой химии твердого тела, Рига, 8-11 октября 1985 г.; XI конференции молодых ученых "Получение и применение сверхтвердых материалов", Киев, ИСМ АН УССР, 23-25 апреля 1986 г.; XXIV Всесоюзном семинаре "Машинное моделирование радиационных дефектов в твердых телах", Одесса, 1-4 октября 1986 г.; XI Международной конференции МАРВИД "Высокие давления в науке и технике", Киев, 12-17 июля 1987 г.; XIV Пекаровском совещании по теории полупроводников, Донецк, 5-7 октября 1989 г.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 9 научных работах опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации 110 страниц, в том числе 18 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, основные защищаемые положения, рассматривается научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе разработан подход для расчета плотности электронных состояний и энергетической структуры нейтральных вакансий в твердых телах на основе метода матричных функций Грина.

В первом параграфе определена локальная плотность электронных состояний через матричные элементы функции Грина. Выражение для плотности состояний обобщено на случай использования неортонормального базиса локализованных орбиталей. Рассмотрено изменение электронной структуры твердого тела при наличии дефекта с короткодействующим потенциалом.

Во втором параграфе разработана схема расчета энергетической структуры нейтральных вакансий в полупроводниках. Наш подход прямо следует из общего метода матричных функций Грина. При этом в потенциале глубокого центра учтены только двухцентровые возмущения идеального кристалла, а одноэлектронный гамильтониан сильной связи задан в базисе собственных функций. Тогда для матричных элементов функции Грина твердого тела с вакансией получено выражение

$$G_{m m'}^{k k'} = g_{m m'}^{k k'} + \delta_{m m'} \frac{\delta_{k_0} \delta_{0 k'}}{\epsilon - \epsilon_m^0} - \sum_{m''} \frac{g_{m m''}^{k_0} \cdot g_{m'' m'}^{0 k'}}{g_{m''}^0},$$

где через $g_{m m'}^{k k'}(\epsilon)$ обозначены матричные элементы функции Грина идеального полупроводника, k - номерует атомы, m - указывает

тип симметрии локализованных орбиталей, индекс $K=0$ обозначает удаленный атом, а e_m^0 - принадлежание ему уровни. Видно, что спектр связанных и резонансных состояний нейтральной вакансии определяется нулями локальной функции Грина $g_m^0(\epsilon)$ удаленного атома.

В третьем параграфе вычислены плотности электронных состояний и уровни вакансий в кристаллических полупроводниках IV группы. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными фотоэмиссионной спектроскопии и вычислениями других теоретических работ. Экспериментально наблюдаемый GR1-центр, связанный с вакансией в алмазе, дает пик в спектре оптического поглощения, максимум которого находится около 2 эВ. Наши вычисления показывают, что нейтральная вакансия имеет связанное состояние с энергией 2.4 эВ. Небольшое различие объясняется тем, что нами не были учтены локальные искажения решетки вблизи вакансии.

В четвертом параграфе изучена применимость различных базисов локализованных орбиталей при вычислении электронной энергетической структуры твердых тел. Показано, что для тел с ограниченной областью межатомных взаимодействий наилучшее описание электронного спектра достигается применением неортогонального базиса локализованных орбиталей. Одноэлектронный гамильтониан сильной связи в этом базисе является неэрмитовской матрицей. Нами предложен новый гамильтониан преимущество которого заключается в том, что матричные элементы выражены только через двухцентровые взаимодействия. Эффекты трехцентровых взаимодействий поглощены в матрице интегралов перекрывания путем специфического выбора локализованных орбиталей. Мы вычислили плотности состояний и энергетическую структуру нейтральных вакансий в полупро-

водниковых соединениях $A^{II}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ с использованием нашего гамильтониана сильной связи. Сравнение с данными других работ показывает, что учет неортогональности локализованных орбиталей значительно улучшает описание электронных состояний, отвечающих дну зоны проводимости.

Во второй главе в модели кластера с решеткой Бете разработан метод непосредственного расчета плотности электронных состояний в аморфных и кристаллических гомеополярных полупроводниках без определения их зонной структуры.

В первом параграфе сравниваются различные модельные подходы к вычислению плотности электронных состояний в аморфных полупроводниках. Большинство из них основано на использовании простых гамильтонианов сильной связи в рамках модели кластера с решеткой Бете. Результаты легко получаются в аналитическом виде. Однако, плотность электронных состояний плохо согласуется с экспериментом, так как учтено небольшое число наиболее важных межатомных взаимодействий.

Во втором параграфе в модели кластера с решеткой Бете разработан универсальный метод вычисления плотности электронных состояний как в аморфных так и в кристаллических твердых телах. Впервые получено аналитическое выражение для локальной функции Грина с учетом всех взаимодействий между ближайшими соседями. Решетка Бете, которая представляет собой бесконечную сетку связанных узлов с одинаковым координационным числом для каждого атома, не содержит каких-либо колец из связей. В кристаллических твердых телах такие кольца присутствуют. Поэтому мы выделили минимальный кластер из 29 атомов, содержащий кольца из связей шестого порядка, а к его оборванным связям подключили решетку Бете.

Для этого мы ввели поля действия, которые являются комплексными функциями энергии и зависят только от свойств решетки Бете. На рисунке I сравниваются плотности электронных состояний для аморфного Si, рассчитанные нашим методом (сплошная линия) и по данным рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (пунктирная линия). Видно, что наша кривая хорошо воспроизводит основные детали экс-

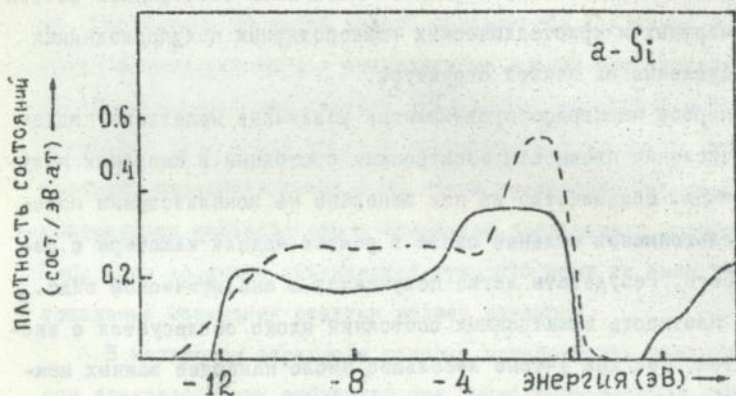


Рисунок I.

периментальной плотности состояний. Характерное плато плотности электронных состояний в области энергий от -12 до -4 эВ мы связываем с отсутствием в аморфных полупроводниках кристаллических колец из связей. Отсутствие трансляционной симметрии ведет к ослаблению sp^3 - взаимодействия.

В третьем параграфе мы использовали метод удаленных орбиталей для оценки энергетического спектра нейтральных вакансий в аморфных твердых телах. Мы показали, что вакансия дает уровни связанных состояний в аморфных C, Si и Ge, что согласует-

ся с предположением Мотта о наличии большого числа оборванных связей в неупорядоченных структурах.

В третьей главе для вычисления плотности электронных состояний в гетерополярных полупроводниках и твердых растворах мы обобщили, разработанный в предыдущей главе, метод.

В первом параграфе рассмотрены различные схемы расчета плотности состояний в гетерополярных твердых телах. Основная трудность таких подходов связана с тем, что в узлах решетки содержатся атомы разного химического состава. Использование гамильтонианов сильной связи, учитывающих малое число межатомных взаимодействий, позволяет представить результаты в аналитическом виде. Однако, вычисления, проведенные с применением простых гамильтонианов, не дадут удовлетворительного описания плотности состояний в бинарных и тройных соединениях.

Во втором параграфе разработан общий подход к расчету плотности электронных состояний в гомеополярных и гетерополярных неупорядоченных твердых телах на основе модели кластера с решеткой Бете. Корректно учтенное различие химического состава атомов в узлах решетки позволило использовать, развитый в предыдущей главе, метод без увеличения размерности матриц взаимодействия. На рисунке 2 приведена вычисленная нами плотность состояний не-

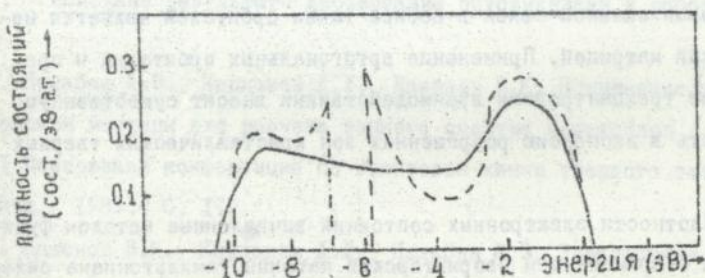


Рисунок 2.

упорядоченного (сплошная линия) и упорядоченного (пунктирная линия) твердого раствора Si и Ge . При одинаковой концентрации Si и Ge в упорядоченном растворе s и p -состояния валентной зоны разделены щелью, связанной с вкладом ионной компоненты в образование химической связи. В неупорядоченном растворе такая щель отсутствует из-за композиционного и топологического беспорядка.

В третьем параграфе мы применили наш метод для вычисления плотности электронных состояний в SiO_2 и Si_3N_4 . Исследование зависимости ширины запрещенной зоны в Si_3N_4 от изменения угла связи $N-Si-N$ показало, что при величине угла равной 115° ширина запрещенной зоны составляет 5.6 эВ. Это значение близко к экспериментальному. При уменьшении угла до 90° ширина запрещенной зоны возрастает до 10 эВ. Положение максимумов плотности электронных состояний валентной зоны согласуется с данными фотоэмиссионных измерений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Удовлетворительное описание электронной структуры твердых тел, при ограничении числа межатомных взаимодействий, возможно, если использовать неортогональные локализованные орбитали. Гамильтониан сильной связи в базисе таких орбиталей является неэрмитовской матрицей. Применение ортогональных орбиталей и пренебрежение трехцентровыми взаимодействиями вносит существенную погрешность в дисперсию разрешенных зон кристаллических твердых тел.

2. Плотности электронных состояний вычисленные методом функций Грина с применением неэрмитовской матрицы гамильтониана сильной связи хорошо согласуются с данными фотоэмиссионных измерений.

3. В рамках общего метода функций Грина установлено, что спектр связанных и резонансных состояний нейтральной вакансии определяется нулями локальной функции Грина удаленного атома, если в потенциале вакансии учтены только двухцентровые возмущения твердого тела, а матрица гамильтониана сильной связи задана в базисе собственных функций.

4. Методом удаленных орбиталей рассчитаны уровни нейтральных вакансий в кристаллических и аморфных полупроводниках. Показано, что нейтральная вакансия в алмазе дает связанное состояние, подтвержденное экспериментально.

5. Применение неэрмитовской матрицы гамильтониана в модели кластера с решеткой Бете повышает точность вычислений локальных плотностей электронных состояний в ковалентных твердых телах.

6. Получена возможность аналитического исследования локальной плотности состояний в неупорядоченных полупроводниках при учете всех взаимодействий между ближайшими соседями.

7. Разработана схема расчета локальной плотности электронных состояний в гетерополярных структурах на основе метода функций Грина в модели кластера с решеткой Бете.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах.

1. Нахабин А.В., Кардашев Д.Л., Баженов В.К. Применение неэрмитовской матрицы для расчета зонного спектра кристаллов, // Тезисы II Всесоюзной конференции по квантовой химии твердого тела. - Рига. - 1985. - С. 199.

2. Баженов В.К., Кардашев Д.Л., Нахабин А.В. Электронные уровни нейтральных вакансий в A_3B_5 полупроводниках // ФТП. - 1986. - Т.20. - №1. - С. 113-117.

3. Баженов В.К., Горбачев В.Э., Кардашев Д.Л., Нахабин А.В. Потенциал вакансии в методе удаленных орбиталей // Тематич. сб. " Моделирование на ЭВМ структурно-чувствительных свойств кристаллических материалов": Ленинград.- 1986.-С. 49-51.
4. Кардашев Д.Л., Нахабин А.В. Зонная структура и уровни вакансии в алмазе. // В сб. " Получение и применение сверхтвердых материалов" : Киев.-1986.-С. 53-57.
5. Bashenov V.K., Kardashev D.L., Murvakov D.I. Orbital removal method for the neutral vacancy in semiconductors // Trieste, Italy: Intern. Centre Theor. Phys. -1986.-P.2-6.
6. Bashenov V.K., Kardashev D.L., Murvakov D.I. Orbital removal method for the neutral vacancy in semiconductors // Phys. stat. Sol. (b).-1987.-V.139.-N 1.-P. K31-K34
7. Баженов В.К., Кардашев Д.Л., Нахабин А.В. Электронные уровни одиночных вакансий в $ZnSe$ и $CdTe$ // ФТП.-1988.-Т.22.-№1.-С. 179-181.
8. Bashenov V.K., Gontar A.G., Kardashev D.L., Gorbachev V.E. Electronic states impurities and defects in synthetic diamonds // In : XI AIRAPT Int. Conf., Kiev, July 12-17 .-1987.- P.289-290.
9. Баженов В.К., Горбачев В.Э., Кардашев Д.Л. Плотность электронных состояний в ковалентных полупроводниках.// Тезисы XIV Всесоюзного совещания по теории полупроводников: Донецк.-1989.-С.135.

ЛИБ Им. В. Гумилева
АН УССР

Полная печать 6.10.82г. Формат 60x84 1/16.
Объем 0,5уч. изд. л. 0,15л. л. Заказ № 4255 Тираж 100 экз.
Горизонтальная Одесского облитграфиздата, цех №3.
Ленина 49.

467739

AB 25.719

ED