

ций в допороговой области увеличивается с возрастанием плотности тока в импульсе. Однако и при отрицательном потенциале на индентруемой грани, т.е. при увеличенной поверхностной энергии, средний пробег двойникующих дислокаций $\sum L_i/2n$ также возрастает. Причиной может быть снижение роли другого, конкурирующего, фактора, в данном случае действия силы зеркального изображения на краевую компоненту двойникующей дислокации [5]. При увеличении поверхностной энергии сила зеркального изображения, стремящаяся вытолкнуть дислокацию как неравновесный объект на поверхность, в непосредственной близости у поверхности будет частично или полностью компенсироваться силой возросшего поверхностного натяжения.

При достижении порогового для «классического» ЭПЭ значения плотности тока в 50 А/мм^2 рассеяние электронной жидкости на свободной поверхности металла [6] существенно меняет характер ЭПЭ. Висмут химической чистоты (с примесью свинца) при $B \perp c$ (c – тригональная ось ромбоэдрической решетки висмута) имеет отрицательное значение постоянной Холла $R < 0$ [7]. Следовательно, при такой геометрии приложения полей образец будет иметь электронный тип проводимости. Электронная жидкость, диффузно рассеиваясь на свободной поверхности, компенсирует положительный потенциал на одной грани монокристалла висмута и увеличивает отрицательный потенциал на противоположной грани, заряженной в результате холловской поляризации материала. Результатом этого процесса является падение величины эффекта пластификации в области послепороговых значений плотностей тока по причине значительного увеличения поверхностной энергии.

Выводы

Возбуждение поверхностного состояния кристалла при одновременном наложении электрического и магнитного полей приводит к интенсификации дислокационных процессов в приповерхностном слое. При этом плотность электромагнитной энергии в образце на несколько порядков меньше, чем в случае «классического» электропластического эффекта. Однако степень пластификации падает в области послепороговых значений плотностей импульсного тока.

Настоящая работа была поддержана Международной соросовской программой образования в области точных наук.

1. Савенко В.С., Спицын В.И., Троицкий О.А. // ДАН СССР. Т. 283. № 5. С. 1181.
2. Савенко В.С., Пинчук А.И., Злотник В.Б. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.1. 1995. №1. С.12.
3. Савенко В.С. // Вестн. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1985. №2. С.106.
4. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М., 1962.
5. Хирт Д., Лоте И. Теория дислокаций. М., 1972.
6. Roshchupkin A.M., Bataronov I.L., Troitskii O.A., Moiseenko M.M. // Phys. stat. sol. (b). 1989. V.151. P.121.
7. Гицу Д.В. и др. Явления переноса в висмуте и сплавах. Кишинев, 1983.

Поступила в редакцию 27.12.95.

УДК 537.226:539.21.01

А.Ф. РЕВИНСКИЙ

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРНЫМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И ЭНТАЛЬПИИ КРИСТАЛЛА

The temperature dependence of the energy gap calculated with the adiabatic approximation using a first-principle pseudopotential method. The correlation between of the temperature dependence of the energy gap and enthalpy are presented.

Как было отмечено ранее [1], между экспериментально определенным температурным ходом величины запрещенной зоны $\Delta E_g(T)$ и энтальпии $\Delta H(T)$

полупроводниковых кристаллов наблюдается достаточно сильная корреляция, которая выражается в линейной зависимости

$$\Delta H(T) = K \cdot \left| \Delta E_g(T) \right|. \quad (1)$$

Исходя из термодинамических представлений, что ширина запрещенной зоны есть свободная энергия электронной подсистемы кристалла в расчете на одну электронно-дырочную пару, в ряде работ, обзор которых представлен в [2], было в самом общем случае получено соотношение:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p \sim C_V, \quad (2)$$

которое хорошо объясняет экспериментально полученную зависимость (1) для температуры, меньше дебаевской, где теплоемкости кристалла C_p и C_v различаются незначительно.

Полученные соотношения (1) и (2) имеют важное значение для исследования условий фазовых превращений, при которых температурный коэффициент $(\partial E_g / \partial T)_p$ и теплоемкость кристалла изменяются скачкообразно. В связи с этим представляет интерес обоснование формул (1) и (2) при помощи квантово-механических расчетов из первых принципов, так как подобного рода расчеты дают возможность наиболее детально учесть влияние взаимодействия электронной и фононной подсистем на температурный ход величины запрещенной зоны и термодинамических функций.

В данной статье в рамках адиабатического приближения на примере кремния (пространственная группа O_h^7) проведен последовательный микроскопический расчет зависимостей от температуры величины запрещенной зоны и энтропии.

1. Расчет температурной зависимости ширины запрещенной зоны

Известно [3], что при использовании адиабатического приближения, которое сводится к разделению координат электронной и фононной подсистем кристалла, частоты колебаний ионов в решетках металлов и полупроводников описываются с достаточно высокой точностью $\sim (m/M)^{1/2}$, где m и M — соответственно массы электрона и иона. Вместе с тем учет электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) приводит к существенной перенормировке электронного энергетического спектра. При использовании стационарной теории возмущений Релея–Шредингера сдвиг значений одноэлектронных состояний $|\mathbf{k}, n\rangle$ (\mathbf{k} — вектор в зоне Бриллюэна (ЗБ), n — индекс энергетической зоны) при постоянном объеме запишется следующим образом [4]:

$$\Delta E_{\mathbf{k},n}[\mathbf{u}(l,\kappa)] = \langle \mathbf{k}, n | \hat{H}_{int} | \mathbf{k}, n \rangle + \sum_{\mathbf{k},n \neq \mathbf{k}',n'} \frac{|\langle \mathbf{k}', n' | \hat{H}_{int} | \mathbf{k}, n \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k},n} - \varepsilon_{\mathbf{k}',n'} + i\eta}, \quad (3)$$

где $\mathbf{u}(l,\kappa)$ — величина смещения иона из положения равновесия, l — номер элементарной ячейки, κ — номер иона в ячейке, $\varepsilon_{\mathbf{k},n}$ — одноэлектронные энергии стационарной решетки, \hat{H}_{int} — гамильтониан ЭФВ. Каждому слагаемому в (3) соответствует определенная диаграмма Фейнмана [4]. В литературе первое слагаемое в (3) получило название поправки Дебая–Валлера $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{DII}$, так как данную поправку к одноэлектронной энергии $\varepsilon_{\mathbf{k},n}$ можно определить в зонных расчетах, предварительно умножив фурье-компоненты одноэлектронного гамильтониана на фактор Дебая–Валлера $\exp(-u^2 G^2/6)$. Слагаемое в формуле (3), соответствующее второму порядку теории возмущений, является в общем случае комплексной величиной, вещественная часть которой представляет собой собственно энергетическую поправку $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{SE}$, а мнимая компонента определяет время затухания полярона (электрона, сопровождаемого дефор-

мациями решетки). С учетом сказанного, формулу (3) можно записать в следующем виде:

$$\Delta E_{\mathbf{k},n}[\mathbf{u}(l, \kappa)] = \Delta E_{\mathbf{k},n}^{DHW} + \Delta E_{\mathbf{k},n}^{SE} + i\Gamma_{\mathbf{k},n}. \quad (4)$$

Второму слагаемому в (3) соответствует диаграмма с двумя вершинами [4], которая указывает на то, что испускание и поглощение виртуального фонона происходит в разные моменты времени. Следует отметить, что такая диаграмма, являясь диаграммой низшего порядка, согласно [5] достаточно точно определяет величину энергии $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{SE}$. При этом вершинным вкладом можно пренебречь из-за значительной разницы энергий электрона $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ и фонона $\hbar\omega(\mathbf{q}, j)$ (здесь \mathbf{q} — волновой вектор фонона, j — номер фононной ветви).

Зависимость от температуры вещественной части энергии (4) можно получить [6], взяв вариационную производную $\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})/\delta N_{\mathbf{q},j}$ по функции распределения фононов $N_{\mathbf{q},j}$ Бозе—Эйнштейна:

$$\Delta E_{\mathbf{k},n}(T) = \sum_{\mathbf{q},j} \frac{\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})}{\delta N_{\mathbf{q},j}} \left[N_{\mathbf{q},j} + \frac{1}{2} \right]. \quad (5)$$

При этом вариационные производные для вкладов $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{DHW}$ и $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{SE}$ имеют вид [7]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})}{\delta N_{\mathbf{q},j}} \right|^{DHW} &= -\frac{1}{2} \sum_{n', \kappa, \kappa'} \frac{B_{\alpha}^*(\mathbf{k}, n, n', 0, \kappa) B_{\beta}(\mathbf{k}, n, n', 0, \kappa')}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},n'}} \times \\ &\times \left[\frac{1}{M_{\kappa}} e_{\alpha}(-\mathbf{q}|j\kappa) e_{\beta}(\mathbf{q}|j\kappa) + \frac{1}{M_{\kappa'}} e_{\alpha}(-\mathbf{q}|j\kappa') e_{\beta}(\mathbf{q}|j\kappa') \right], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\left. \frac{\delta(\Delta E_{\mathbf{k},n})}{\delta N_{\mathbf{q},j}} \right|^{SE} = \sum_{n', \kappa} \frac{1}{M_{\kappa}} \frac{|B(\mathbf{k}, n, n', \mathbf{q}, \kappa) e(-\mathbf{q}|j\kappa)|^2}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'}}, \quad (7)$$

где $e_{\alpha}(\mathbf{q}|j\kappa)$ — декартовы компоненты вектора поляризации фонона и по повторяющимся индексам α и β в (6) проводится суммирование.

Используя гамильтониан ЭФВ \hat{H}_{int} в виде разложения потенциала электрон-ионного взаимодействия в степенной ряд по величине $u_{\alpha}(l, \kappa)$, параметр $B(\mathbf{k}, n, n', \mathbf{q}, \kappa)$ можно представить как матричный элемент градиента ионного потенциала V_{κ} :

$$\mathbf{B} = \left[\frac{\hbar}{\omega(\mathbf{q}, j)} \right]^{1/2} \langle \mathbf{k}', n' | \nabla V_{\kappa} | \mathbf{k}, n \rangle. \quad (8)$$

В настоящей работе для получения температурной зависимости величины непрямого перехода ($\Gamma'_{25J} - \Delta_{1c}^{min}$) кремния были проведены расчеты изменения энергии (5) для одноэлектронных состояний Γ'_{25J} и Δ_{1c}^{min} , которые соответствуют верху валентной зоны и дну зоны проводимости. При этом были использованы результаты ранее проведенных расчетов зонной структуры [8] и фононного спектра [9] кремния и в качестве потенциалов V_{κ} использовались сохраняющие норму нелокальные ионные псевдопотенциалы, экранированные кулоновским и обменно-корреляционным потенциалами [8].

Трудности при расчете величины $\Delta E_{\mathbf{k},n}(T)$ связаны с тем, что при проведении суммирования в формуле (5) по достаточно большому числу векторов \mathbf{q} ЗБ для получения $\Delta E_{\mathbf{k},n}^{SE}(T)$ приходится проводить дополнительные вычисления энергий $\mu\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n}$ и волновых функций $|\mathbf{k}+\mathbf{q},n\rangle$. В конечном счете это ведет к неоправ-

данно большим затратам машинного времени. В связи с этим вначале производные (7) вычислялись в специально выбранных симметричных точках ЗБ, после чего точки в 1/48 части ЗБ выбирались согласно методике, изложенной в работе [9], а значения (7) определялись при помощи интерполяционной процедуры [10]. Векторы поляризации фононов $\epsilon(\mathbf{q}|\mathbf{j}\mathbf{k})$ вычислялись как собственные векторы динамической матрицы [9]. Следует отметить, что декартовы компоненты данных векторов в общем случае являются комплексными величинами. Получить вариационные производные (6) и (7) вещественными можно, если учесть, что волновые функции $|k_n\rangle$ и $|k'_n\rangle$ определяются с точностью до фазовых множителей $\exp(i\varphi_{k,n})$, а именно: посредством соответствующего подбора начальных фаз $\varphi_{k,n}$ выражения (6) и (7) можно свести к вещественному виду.

Для вычисления изменения ширины запрещенной зоны, обусловленного тепловым расширением кристалла, можно воспользоваться формулой [11]:

$$\Delta E_g^{TE}(T) = -3B_0 \cdot \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_{T=0} \int_0^T \alpha_0(T') dT', \quad (9)$$

где B_0 — модуль всестороннего сжатия, рассчитанный ранее в [12], $\alpha_0(T)$ — температурная зависимость линейного коэффициента расширения кремния [13]. Барический коэффициент $(\partial E_g / \partial P)_T$, определяющий зависимость запрещенной зоны от давления, рассчитывался для $T = 0$.

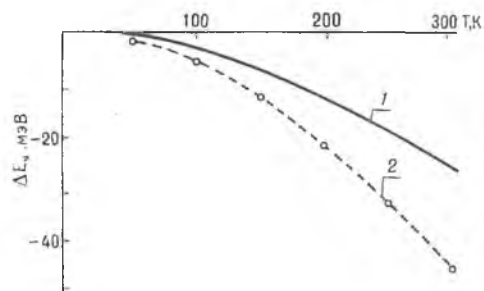


Рис. 1. Зависимость от температуры изменения ширины запрещенной зоны кремния $\Delta E_g(T)$ (мэВ): 1 — данная работа, 2 — эксперимент [14]

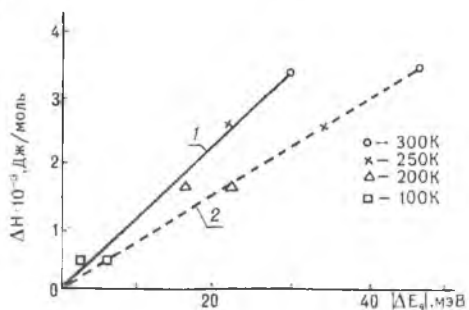


Рис. 2. Взаимосвязь изменения энтальпии $\Delta H(T)$ (Дж/моль) и изменения ширины запрещенной зоны $|\Delta E_g(T)|$ (мэВ): 1 — данная работа, 2 — эксперимент [14, 16]

Вычисленная зависимость $\Delta E_g(T)$ с учетом (9) представлена на рис.1 в сравнении с экспериментальными данными [14]. Расхождение полученных результатов с экспериментом объясняется тем, что вычисленная зависимость $\Delta E_g(T)$ согласно предложенной схеме определяется только вкладом фононов и эффектами ангармонизма. По всей видимости для реального кристалла это недостаточно и необходим учет взаимодействия электронов с другими элементарными возбуждениями, а также следует принять во внимание несовершенство реального кристалла.

2. Расчет температурной зависимости энтальпии

Используя ранее полученную из первых принципов зависимость $C_v(T)$ [9], можно определить решеточный вклад в температурный ход энтальпии кристалла

$$\Delta H_{ph}(T) = \int_0^T C_p(T') dT'. \quad (10)$$

Теплоемкости C_p и C_v кристалла связаны известным термодинамическим соотношением:

$$C_p(T) = C_v(T) + 9T\Omega_0 \alpha_0^2(T) B_{th} \quad (11)$$

где Ω_0 — объем кристалла.

Изменение энтальпии, обусловленное образованием электронно-дырочных пар, равно [15]:

$$\Delta H_{e-h}(T) = n_{e-h} E_g(T) + T \Delta S_{e-h}(T). \quad (12)$$

Расчеты показывают, что $\Delta H_{e-h}(T)$ составляет пренебрежительно малую величину по сравнению с $\Delta H_{ph}(T)$.

На рис. 2 представлены экспериментальная и рассчитанная зависимости $\Delta H_{ph}(T) = K |\Delta E_g(T)|$. Различие обусловлено несовпадением с экспериментом данных о ширине запрещенной зоны, так как вычисленная теплоемкость $C_p(T)$ [9], а следовательно, и $\Delta H_{ph}(T)$ хорошо согласуются с опытными результатами [16]. Как положительный можно констатировать тот факт, что из первых принципов получена линейная зависимость $\Delta H_{ph}(T) = K |\Delta E_g(T)|$. Это обстоятельство целесообразно использовать для расчетов диаграмм фазовых равновесий и условий фазовых переходов, при которых температурный коэффициент $(\partial E_g / \partial T)_p$ и теплоемкости испытывают разрыв.

1. Sirota N. N. // Semiconductors and semimetals / Ed. by P.K.Willardson, A.C.Beer. New York, 1968. V.4. P.35.
2. Фридкин В. М. Селенотэлектрики-полупроводники. М., 1976.
3. Барьяхтар В. Г., Зароченцев Е. В., Троицкая Е. П. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Киев, 1990.
4. Zollner S., Cardona M., Gopalan S. // Phys. Rev. B. 1992. V.45. №7. P.3376.
5. Мигдал А. Б. // ЖЭТФ. 1958. Т.34. №6. С.1438.
6. Абрикосов А. А., Горьков А. А., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М., 1962.
7. Gopalan S., Lautenschlager P., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1987. V.35. №11. P.5577.
8. Ревинский А. Ф. // Весці АНБ. Сер. фіз.-мат. навук. 1992. № 2. С.47.
9. Он же // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1994. №2. С.33.
10. Золотарев М. А., Поплавной А. С. // Изв. вузов. Физика. 1983. №2. С.78.
11. Lautenschlager P., Allen P. B., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1985. V.31. №4. P.2163.
12. Ревинский А. Ф. // Изв. вузов. Физика. 1994. №1. С.123.
13. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974.
14. Bludau W., Onton A. // J. Appl. Phys. 1974. V.45. №4. P.1846.
15. O'Donnell K. P., Chen X. // Appl. Phys. Lett. 1991. V.58. №25. P.2924.
16. Свойства элементов. Ч.1. Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976.