

РАСЧЕТ ФОНОННОГО СПЕКТРА И ТЕПЛОЕМКОСТИ КРЕМНИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

The density functional approach to lattice dynamical calculations is presented. The expression for the phonon frequencies is calculated for silicon using self-consistent pseudo-potential electron energies and wave functions. Results for heat capacity are in good agreement with experiment.

В настоящее время при расчете из первых принципов частот нормальных колебаний (НК) атомов в кристаллической решетке используются два основных метода [1]: «вмороженных» фононов (ВФ) и основанный на применении электронной микроскопической восприимчивости. В случае их применения при вычислении одноэлектронных волновых функций, как правило, реализуется приближение функционала локальной плотности (ФЛП) [2], использующее в своей основе так называемые сохраняющие норму псевдопотенциалы (СНП) [3]. Однако в силу нелокальности СНП при использовании второго метода затруднены расчеты энергии электрон-ионного взаимодействия, что влечет за собой замену нелокальных СНП модельными потенциалами. В отличие от предыдущего, метод ВФ последовательно использует СНП и дает достаточно точные (~3 %) [4] значения частот НК. Существенным его недостатком является то, что метод применим только для расчета частот НК с волновым вектором, соизмеримым с каким-либо вектором обратной решетки, ибо в этом случае искаженная решетка является периодической и возможно проведение самосогласованных зонных расчетов.

В предлагаемой работе на примере кремния со структурой алмаза реализован метод ВФ и рассчитаны частоты НК для двух векторов зоны Бриллюэна в гармоническом приближении; при вычислении гистограммы плотности фононных состояний использовался метод «жестких» ионов Борна — Кармана [5].

1. Расчет энергии связи и постоянной решетки кремния. В [6, 7] выполнен самосогласованный расчет зонной структуры путем решения уравнения Кона — Шема при использовании СНП, а также определены поправки к ширине запрещенной зоны через решения уравнения Дайсона для одноэлектронных возбудений.

Одноэлектронное уравнение Кона — Шема в рамках ФЛП имеет вид:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \epsilon_n(\mathbf{k}) \right] C_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') C_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0, \quad (1)$$

где $V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ — фурье-компоненты экранированного эффективного псевдопотенциала, которые равны сумме ионного, кулоновского и обменно-корреляционного потенциалов

$$V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{\text{ion}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2)$$

$C_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{G})$ — коэффициенты в разложении псевдоволновой функции по плоским волнам:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]. \quad (3)$$

Ионный потенциал в (2) строился в виде суперпозиции СНП ионов Si^{4+} [3]. Экранирующий кулоновский потенциал вычислялся при помощи псевдозарядовой плотности валентных электронов $\rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$:

$$V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2} \rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}').$$

Обменно-корреляционный потенциал в приближении ФЛП рассчитывался по формуле Слэтера

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = -\frac{3e^2}{2} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3}.$$

Уравнение (1) решалось посредством самосогласованной процедуры [7, 8]. При этом фурье-компоненты псевдозарядовой плотности валент-

ных электронов вычислялись методом специальных точек в зоне Бриллюэна:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_T} \sum_{\mathbf{k}_s} \omega_{\mathbf{k}_s} \sum_{j \in T} \exp[ij\mathbf{G}\tau(j)] \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{G}'} C_{\mathbf{n}, \mathbf{k}_s}(\mathbf{G}' + j\mathbf{G}) C_{\mathbf{n}, \mathbf{k}_s}^*(\mathbf{G}'),$$

где $\mathbf{k}_s$ — векторы в зоне Бриллюэна; $\omega_{\mathbf{k}_s}$ — весовые множители этих векторов; j — операции вращений точечной группы кристалла; N_T — порядок данной группы; $\tau(j)$ — неэлементарные трансляции.

Используя рассчитанные собственные значения энергии $\epsilon_n(\mathbf{k}_s)$, а также фурье-компоненты $\rho(\mathbf{G})$ и $V_{xc}(\mathbf{G})$, энергию связи в расчете на один атом можно вычислить следующим образом [8]:

$$E = \frac{1}{N_{\mathbf{k}_s}} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{k}_s} \omega_{\mathbf{k}_s} \epsilon_n(\mathbf{k}_s) - \Omega_0 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [V_N(\mathbf{G}) + V_{xc}(\mathbf{G})] \rho(\mathbf{G}) + \\ + \frac{\Omega_0}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_N(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \Omega_0 \sum_{\mathbf{G}} \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \gamma_{E_v} + E' - E_0,$$

где Ω — объем, приходящийся на один атом; γ_{E_v} — энергия Маделунга точечного иона Si^{4+} , которая рассчитывалась по методу Эвальда; E' — энергетическая поправка, обусловленная наличием в локальной части псевдопотенциала иона Si^{4+} с зарядом Z так называемой «отталкивающей» компоненты:

$$E' = \frac{Z}{\Omega_0} \int \left[V_{\text{ion}}^{\text{loc}}(r) + \frac{Z e^2}{r} \right] d^3 r,$$

$\epsilon_{xc}(\mathbf{G})$ — плотность обменно-корреляционной энергии, E_0 — энергия ионизации четырех внешних электронов свободного атома кремния [9]. Равновесное значение постоянной решетки a_0 рассчитывалось в точке минимума функции $E(a)$.

2. Расчет частот НК атомов кремния в точках Γ и X зоны Бриллюэна методом ВФ. Энергия связи по методу ВФ [4] рассчитывается для искаженной кристаллической структуры, которая обусловлена смещением атомов из положения равновесия при их колебательных движениях.

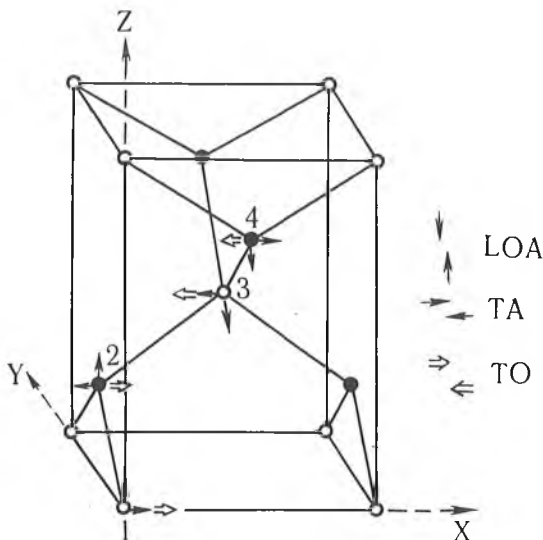


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка кремния

Частоты НК в центре зоны Бриллюэна вычислялись через энергию связи, которая является функцией относительного смещения двух гранцентрированных кубических подрешеток вдоль направления $[111]$. При этом элементарная ячейка искаженной структуры представляет ромбоэдр объемом $\Omega = a_0^3 / 4$, на который приходится два атома (точечная группа D_{3d}).

При расчете частоты НК в точке X зоны Бриллюэна использовалась расширенная элементарная ячейка [10] (рис. 1), которая имеет форму прямоугольного параллелепипеда объемом $\Omega = a_0^3/2$, содержащего четыре атома (точечная группа D_{2h}).

В гармоническом приближении изменение энергии связи при смещении атомов кристалла из положения равновесия можно записать [4]: $\Delta E = k_0 u^2 / 2$, где u — амплитуда НК. Тогда частота нормальных колебаний равна:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{m_0}}.$$

Здесь $k_0 = [d^2(\Delta E)/du^2]_{u=0}$, m_0 — масса атома кремния.

Следует отметить, что при проведении самосогласованных расчетов для получения удовлетворительных результатов необходима достаточно высокая точность вычисления энергии связи E (10^{-24} Дж/атом) и равновесного значения постоянной решетки a_0 (10^{-5} нм). Для этого в разложении (3) использовалось 200 плоских волн.

3. Вычисление дисперсионных кривых частот НК, фононного спектра и температурной зависимости теплоемкости кремния. Для расчета фононного спектра и термодинамических функций кристалла необходимо знать частоты НК для достаточно большого числа точек зоны Бриллюэна. Из первых принципов решить данную задачу невозможно, поскольку необходимы большие затраты машинного времени. Нами предлагается метод расчета фононного спектра, суть которого заключается в следующем. На основании использования модели «жестких ионов» Борна — Кармана [5] определяются значения силовых постоянных посредством привязки к ранее вычисленным методом ВФ частотам НК. Такого рода аппроксимация оправдана, ибо полученная динамическая матрица имеет размерность 6×6 и это существенно упрощает математическую задачу расчета собственных значений эрмитовых матриц. Зная частоты НК в точках Γ и X зоны Бриллюэна, можно определить силовые постоянные только для двух ближайших координационных сфер.

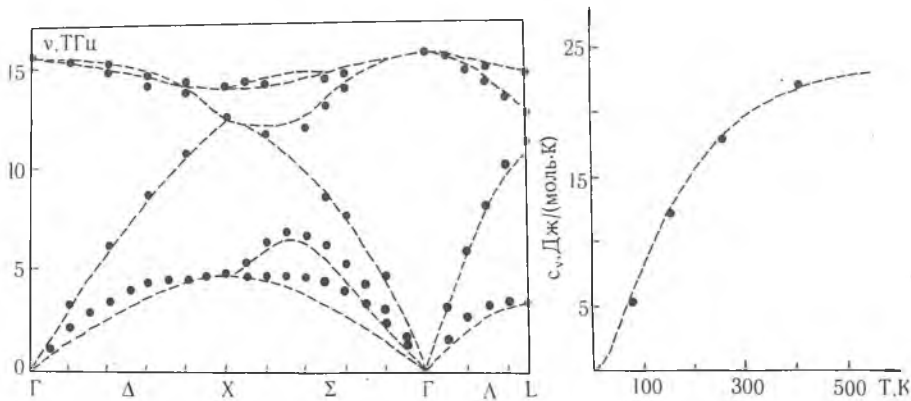


Рис. 2. Дисперсионные кривые частот НК кремния:
---- — расчет, . — эксперимент [11, 12]

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кремния. Обозначения те же, что и на рис. 2

Дисперсионные кривые частот НК, рассчитанные по предлагаемому методу, представлены на рис. 2. Гистограмма плотности фононных состояний вычислялась посредством выбора точек в $1/48$ части зоны Бриллюэна по методу Монте-Карло. Полученная с ее помощью температурная зависимость решеточной теплоемкости кремния изображена на рис. 3.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о возмож-

ности использования предложенной схемы для проведения первопринципных расчетов термодинамических функций неполярных полупроводниковых кристаллов.

1. К в я т к о в с к и й О. Е., М а к с и м о в Е. Г. // УФН. 1988. Т. 154. Вып. 1. С. 3.
2. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. М., 1987.
3. B a c h e l e t G. B., H a m a n n D. R., S c h l u t e r M. // Phys. Rev. B. 1992. V.26. № 8. P.4199.
4. Y i n M. T., S o h e n M. L. // Ibid. B. 1982. V.26. N6. P.3259.
5. Б о р н М., Х у а н ь К у н ь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958.
6. Р е в и н с к и й А. Ф. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35. № 12. С. 1081.
7. Р е в и н с к и й А. Ф. // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-мат.наук. 1992. № 2. С. 47.
8. C h e l i k o w s k i J. R., L o u i e S. G. // Phys. Rev. B. 1984. V.29. N 6. P. 3470.
9. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976.
10. V a n d e r b i l t D., T a o l e S. H. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 8. P. 5657.
11. N i l s s o n G., N e l i n G. // Ibid. B. 1972. V. 6. N 10. P. 3777.
12. D o l l i n g G. // Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. IAEA. Vienna, 1963. V. 2. P. 37.
13. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справ. М., 1978.

Поступила в редакцию 06.10.93.