Ю. Є. Кинаш, С. В. Сиротюк, В. М. Мищишин Національний університет "Львівська політехніка"

# МОДЕЛЮВАННЯ ЧИСЛОВИМИ МЕТОДАМИ ЕФЕКТИВНОЇ МАСИ НОСІЇВ ЗАРЯДУ КРЕМНІЮ

### © Кинаш Ю. Є., Сиротюк С. В., Мищишин В. М., 2018

Енергетичний спектр кремнію розраховано методом змішаного базису. Значення ефективної маси в кремнії отримано з використанням поліномів Лагранжа та сплайнфункцій і одержані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: електронний енергетичний спектр, змішаний базис, сплайн-функції.

The energy band spectrum has been calculated on the mixed basis. The effective mass obtained using Lagrange polynomials and spline functions and shows the good agreement with experiment in case of crystals silicon.

Key words: energy band spectrum, mixed basis, spline functions.

## Вступ

Тензор ефективної маси є важливою диференційною характеристикою закону дисперсії E(k). Для напівпровідників найважливіші значення ефективних мас у найнижчих долинах зони провідності та біля стелі валентної зони. З ефективною масою зв'язані безпосередньо такі важливі параметри напівпровідника, як ширина забороненої зони та сила осцилятора прямих міжзонних переходів [1]. У цій роботі електронний енергетичний спектр кремнію розраховано методом змішаного базису [2, 3]. За методом змішаного базису ефективну масу носіїв заряду розраховують за формулою [4], однак безпосередній розрахунок ефективної маси доволі складний, тому для визначення компонент тензора ефективної маси в деяких долинах для електронів і дірок задамо

закон дисперсії носіїв заряду E(k) аналітичним виразом. Знайшовши другу похідну  $\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}$ ,

отримаємо значення тензора ефективної маси.

## Ефективна маса носіїв заряду

Рух електрона у кристалі описує ефективна маса  $m^*$ , яка характеризує кривизну поверхні енергетичних зон у заданій точці **k** зони Бріллюена. Ефективна маса носіїв заряду описується тензором другого рангу [1]

$$\left(\frac{1}{m_{ij}^*}\right) = \frac{1}{\mathbf{h}^2} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z^2} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z^2} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z^2} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z \partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_z} & \frac{\partial^2 E(k)}{\partial$$

де  $\mathbf{h} = \frac{h}{2p}$ , h – стала Планка.

Якщо у точці  $k = k_0$  закон дисперсії E(k) має мінімум або максимум, то E(k) можна розкласти в околі екстремальної точки  $k_0$  у тривимірний ряд. Оскільки точка  $k_0$  відповідає екстремуму функції E(k), то з урахуванням, що для екстремуму  $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$ , отримаємо [1]:

$$E(k) = E(k_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k_0} \left( k_i - k_{0i} \right) \left( k_j - k_{0j} \right) \right], \tag{2}$$

де і, ј незалежно пробігають значення x, y, z.

Враховуючи, що 
$$\frac{1}{\mathbf{h}^2} \left( \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k_0} = \frac{1}{m_{ij}^*}, \text{ отримаємо:}$$
$$E(k) = E(k_0) + \frac{\mathbf{h}^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{m_{ij}^*} \left( k_i - k_{0i} \right) \left( k_j - k_{0j} \right). \tag{3}$$

Тензор (1) симетричний відносно головної діагоналі, тобто  $\frac{1}{m_{ij}} = \frac{1}{m_{ji}}$ . Вибираючи

відповідну систему координат, можна звести симетричний тензор до діагонального вигляду, коли відмінні від нуля лише члени, розміщені на головній діагоналі:

$$\frac{1}{m^*} = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_{xx}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_{yz}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_{zz}} \end{vmatrix},$$
(4)  
$$\mu e \frac{1}{m_1} = \frac{1}{m_{xx}}, \frac{1}{m_2} = \frac{1}{m_{yy}}, \frac{1}{m_3} = \frac{1}{m_{zz}}.$$

Величини  $m_i$  (i = 1, 2, 3) є компонентами тензора ефективної маси. Враховуючи компоненти тензора ефективної маси (4), енергія електрона в околі екстремальної точки  $k_0$  набуде вигляду

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\mathbf{h}^2 \left(k_x - k_{0x}\right)^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{h}^2 \left(k_y - k_{0y}\right)^2}{2m_2} + \frac{\mathbf{h}^2 \left(k_z - k_{0z}\right)^2}{2m_3}.$$
 (5)

У випадку, коли всі три компоненти тензора ефективної маси рівні, тобто  $m_1 = m_2 = m_3 = m^*$ , тензор ефективної маси вироджується у скаляр й ізоенергетичні поверхні є сферами

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m^*} = const.$$
 (6)

Якщо два елементи тензора однакові, наприклад  $m_1 = m_2 \neq m_3$ , то

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\mathbf{h}^2 \left(k_x - k_{0x}\right)^2 + \mathbf{h}^2 \left(k_y - k_{0y}\right)^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{h}^2 \left(k_z - k_{0z}\right)^2}{2m_3} = const.$$
(7)

Ізоенергетичні поверхні (7) є еліпсоїдом обертання навколо осі  $k_{z}$ .

## Отримання аналітичного виразу закону дисперсії

Для отримання аналітичного виразу закону дисперсії  $E(\mathbf{k})$  можна використати методи Лагранжа, Ньютона, поліноми Чебишева, сплайн-функції тощо [5]. Розглянемо для прикладу методи сплайн-функцій та Лагранжа.

### Інтерполяція сплайнами

Для отримання аналітичного виразу закону дисперсії E(k) використаємо кубічні сплайни [5]. Наближення функції сплайнами здійснюють так. Відрізок  $\begin{bmatrix} x_0, x_N \end{bmatrix}$  ділять на частини  $\begin{bmatrix} x_0, x_1 \end{bmatrix}, ..., \begin{bmatrix} x_{N-1}, x_N \end{bmatrix}$ . Сплайном  $S^m(f, x)$  порядку m називають функцію, яка є многочленом степеня m на кожному з відрізків  $\begin{bmatrix} x_{N-1}, x_N \end{bmatrix}$ , тобто

$$S^{m}(f,x) = P_{nm}(x) = a_{no} + \dots + a_{nm}x^{m} \text{ при } x_{n-1} \le x \le x_{n}.$$
(8)

Функція  $S^m(f, x)$  задовольняє умови неперервності похідних до порядку m-1 у точках  $x_1, ..., x_{N-1}$ :

$$P_{nm}^{(k)}\left(x_{N}\right) = P_{n+1}^{(k)}\left(x_{N}\right) \text{ при } k = 0,...,m-1, \quad n = 1,...,N-1.$$
(9)

Перевагою сплайнів є те, що вони є найгладшими функціями серед функцій, які набувають значення у заданих точках. Сплайни степеня, вищого від першого, у випадку гладкої функції добре наближають не лише саму функцію, але й також її похідні. Кубічні сплайни задовольняють такі умови [5]:

$$P_{n3}(x_n) = P_{n+1,3}(x_n) = f(x_n), \ n = 1,..., \ N-1,$$

$$P_{13}(x_0) = f(x_0), \ P_{13}(x_0) = f(x_0),$$

$$P_{n3}'(x_n) = P_{n+1,3}'(x_n), \ n = 1,..., \ N-1,$$

$$P_{n3}''(x_n) = P_{n+1,3}''(x_n), \ n = 1,..., \ N-1,$$
(10)

$$P_{13}^{"}(x_0) = P_{N3}^{"}(x_N) = 0.$$

Отже, використання кубічних сплайнів забезпечує неперервність першої та другої похідних у вузлах  $x_1, ..., x_{N-1}$ . Для визначення тензора ефективної маси нам саме й необхідно розраховувати другу похідну функції E(k), яка у долинах є гладкою.

#### Інтерполяція з рівновіддаленими вузлами методом Лагранжа

Розглянемо особливі побудови інтерполяційного многочлена Лагранжа у випадку рівномірного розподілу вузлів [5].

Нехай  $x_i = x_0 + ih, i = \overline{0, n}$  – вузли інтерполяції,  $h \mathbf{f} 0$  – крок,  $f_i = f(x_i)$  – задані значення функції  $f \in C_{n+1}[a,b]$ , причому  $\begin{bmatrix} x_0, x_n \end{bmatrix} \subset [a,b]$ .

Введемо безрозмірну незалежну змінну

$$q = \frac{x - x_0}{h} (x = x_0 + qh).$$

Тоді вузлу х. відповідає

$$q_i = \frac{x_i - x_0}{h} = \frac{x_0 + ih - x_0}{h} = i.,$$

і, окрім того, виконуються співвідношення

$$x - x_{j} = h(q - j), x_{i} - x_{j} = h(i - j).$$

Тоді інтерполяційний многочлен Лагранжа, що відповідає випадку n = 1, записується у вигляді  $L_1(x) = L_1(x_0 + qh) = (1 - q) f_0 + qf_1$ .

У загальному випадку інтерполяційний многочлен Лагранжа

$$L_{n}(x) = \sum_{i=0}^{n} f_{i} \prod_{j \neq i} \frac{(x-x_{j})}{(x_{i}-x_{j})}$$
(11)

набуде такого вигляду:

$$L_{n}(x) = L_{n}(x_{0} + qh) = \sum_{i=0}^{n} \prod_{j \neq i} \frac{q-j}{i-j} f_{i} = \sum_{i=0}^{n} \overline{p}_{ni}(q) f_{i},$$
(12)

де

$$\bar{p}_{ni}(q) = \prod_{j \neq i} \frac{q-j}{i-j} = (-1)^{n-i} \frac{q(q-1)\mathbf{K}(q-i+1)(q-i-1)\mathbf{K}(q-n)}{i!(n-i)!}$$

Оскільки

$$W_n(x) = (x - x_0)(x - x_1)\mathbf{K}(x - x_n) = h^{n+1}\overline{W}_n(q),$$

де

 $\overline{w}_n(q) = q(q-1)\mathbf{K}(q-n),$ 

залишковий член інтерполяційного многочлена можна подати у вигляді

$$R_n(x) = R_n(x_0 + qh) = h^{n+1} \overline{w}_n(q) \frac{f^{(n+1)}(x)}{(n+1)!}.$$
(13)

Зауважимо, що з означення q випливає, що зміні змінної x на відрізку  $\begin{bmatrix} x_0, x_n \end{bmatrix}$  відповідає зміна змінної q на відрізку [0, n].

Тому оцінку максимальної похибки інтерполяції на відрізку  $\begin{bmatrix} x_0, x_n \end{bmatrix}$  можна записати у такому вигляді:

$$\max_{[x_0, x_n]} \left( f(x) - L_n(x) \right) \le h^{n+1} \frac{M_{n+1}^h}{(n+1)!} \Omega_n,$$
(14)

де  $\Omega_n = \max_{[0,n]} (\overline{w}_n(q)), M_{n+1}^h = \max_{[x_0, x_n]} (f^{n+1}(x)).$ 

Значення  $\Omega_n$  не залежить від h, його можна заздалегідь обчислити чи оцінити. Зокрема,  $\Omega_1 = \frac{1}{4}; \Omega_2 = \frac{2}{(3\sqrt{3})}; \Omega_3 = 1; \Omega_4 < 3, 7; \Omega_5 < 17.$ 

Враховуючи, що  $M_{n+1}^h \leq M_{n+1}$ , можна зробити висновок, що максимальна похибка інтерполяції на відрізку  $\begin{bmatrix} x_0, x_n \end{bmatrix}$ , тобто  $\max_{\substack{[x_0, x_n]}} (f(x) - L_n(x)), \in J(h^{n+1}).$ 

Зауважимо, що, враховуючи  $M_{n+1}^{h/2} \le M_{n+1}^{h}$ , у разі зменшення кроку h вдвічі права частина оцінки зменшиться мінімум у  $2^{n+1}$  разів.

На підставі підсиленої оцінки, одержаної з нерівності (14), у яку замість  $M_{n+1}^h$  підставлене  $M_{n+1}$ , вибирають крок h таблиці значень функції f на відрізку [a,b], щоб забезпечити задану точність інтерполяції. Є ще можливість змінювати у деяких границях ступінь n інтерполяційного многочлена. Якщо функція f достатньо гладка, то підвищення n спочатку, як правило, веде до підвищення припустимого h, але, з іншого боку, ускладнює інтерполяцію і підсилює вплив неусувних похибок табличних значень.

Якщо задано x, вузли інтерполяції  $x_0, x_1, \mathbf{L}, x_n$ , розташовані з кроком h, доцільно вибирати із сукупності усіх вузлів заданої таблиці функції так, щоб точка x опинилась якомога ближче до середини відрізка  $\begin{bmatrix} x_0 x_n \end{bmatrix}$ . Це пов'язано з тим, що коливання функцій  $W_n(x)$  та  $\overline{W}_n(q)$  поблизу середини згаданого відрізка менше, ніж біля його кінців (рис. 1).

#### Результати числових розрахунків

Для наближення функції E(k) поліномами Лагранжа та кубічними сплайнами розраховуємо значення E(k) в околі екстремальних точок  $k_0$  за семиточковою схемою вздовж кожної з осей x, y, z з кроком  $\frac{2p}{a} \times 0.02$ , де a – параметр гратки кремнію. У кремнії абсолютний мінімум зони провідності міститься у точці (0.84,0,0) на напрямі Г-Х. Ізоенергетичні поверхні є еліпсоїдами обертання відносно великої півосі, що збігається з напрямом  $\{1,0,0\}$ . Для валентної зони кремнію максимум енергії розміщений у центрі зони Бріллюена  $\mathbf{k} = 0$ , а ізоенергетичні поверхні мають сферичну форму.



Рис. 1. Вигляд функції  $W_n(x)$ 

Компоненти тензора ефективної маси розраховуємо за формулою:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\mathbf{h}^2 m_0} \times \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2},\tag{15}$$

де *m*<sub>0</sub> – вільноелектронна маса.

У зоні провідності для кремнію експериментально виявлено легкі електрони  $m_{e.n.,n.}$  та важкі електрони  $m_{e.n.,g.}$ . У валентній зоні виявлено легкі дірки  $m_{\partial.,n.}$  та важкі дірки  $m_{\partial.,g.}$ .

Результати розрахунку ефективних мас кремнію методом Лагранжа  $m_L$  та за допомогою сплайн-функцій  $m_{Sp}$  порівняно з експериментальними даними наведено в таблиці.

Значення ефективних мас кремнію  $m_L$  та  $m_{Sp}$ ,

розраховані за формулою (15) і експериментальні дані

В одиницях 1/m <sub>0</sub>	<sup>m</sup> L	m <sub>Sp</sub>	Експ. [6]	Експ. [7]
т ел.,в.	0,997	0,962	0,961	0,92
т ел., л	0,203	0,197	0,190	0,19
т <sub>д., в.</sub>	0,387	0,438	0,537	0,46
т <sub>д., л.</sub>	0,161	0,145	0,153	0,16

З таблиці бачимо, що результати розрахунку ефективних мас кремнію добре узгоджуються з експериментальними даними. Це підтверджує достовірність розрахунку електронного

енергетичного спектра для кремнію методом змішаного базису, оскільки ефективна маса m характеризує кривизну поверхні енергетичних зон у заданій точці **k** зони Бріллюена.

На рис. 2 зображено вигляд кривих енергетичних зон під час моделювання ефективних мас кремнію для легких дірок  $m_{\partial.,n.}$  та важких електронів  $m_{en.,6.}$  відповідно.





Загальний вигляд кривих на рис. 2 повністю збігається з літературними джерелами [6, 7], що підтверджує достовірність отриманих результатів.

#### Висновок

Розраховані методом змішаного базису значення електронного енергетичного спектра кремнію використано для моделювання ефективної маси носіїв заряду. Аналіз результатів таблиці показує, що розраховані значення тензора ефективної маси носіїв заряду у кремнії добре узгоджуються з експериментальними даними. Це підтверджує достовірність розрахунку електронного енергетичного спектра для кремнію методом змішаного базису, оскільки свідчить про добре відтворення кривизни поверхні енергетичних зон у заданій точці **k** зони Бріллюена. Також отримані результати підтверджують ефективність запропонованого підходу для розрахунку ефективної маси носіїв заряду в напівпровідниках.

1. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1986. – 304 с. 2. Сиротюк С. В., Краєвський С. Н., Кинаш Ю.Є. Про критерій побудови локального модельного потенціалу кремнію // Укр. фіз. журн. – 2006. – Т. 51. № 7. – С. 674–678. 3. Сиротюк С. В., Краєвський С. Н., Кинаш Ю. Є. Електронна енергетична структура кристалів AlN, GaN та InN розрахована в змішаному базисі одночастинкових станів // Укр. фіз. журн. – 2008. – Т. 53. № 6. – С. 547–551. 4. Syrotyuk S. V., Kynash Yu. E., and Kraevskyi S. N. The new implementation of the mixed basis approach to the ab initio electronic structure theory // 6<sup>th</sup> international workshop on expert evaluation and control of compound semiconductor materials and technologies-Budapest (Hungary). – 2002. – Р. 200. 5. Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельников Г. М. Численные методы. – М.: Наука, 1987. – 600 с. 6. Fiorentini Vincenzo. Semiconductor band structures at zero pressure // Phys. Rev., B. – 1992. – Vol. 46, № 4. – Р. 2086–2091. 7. Gryko J., Sankey O. F. Energy band gaps of silicon-carbon alloys // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, № 11. – P.7295–7298.