

©1994 г.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА РОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ CdSb, ZnSb И In₂Se₃ ПРИ ДЕФОРМАЦИЯХ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХРЕШЕТОК

Д.М.Берча, О.Б.Митин, И.М.Паренко, Л.Ю.Харзалис, А.И.Берча

(Получена 8 февраля 1993 г. Принята к печати 13 февраля 1994 г.)

Рассчитана зонная структура кристаллов CdSb, ZnSb и In₄Se₃ при деформациях. Определены потенциалы деформации, барический и температурный коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. В кристалле In₄Se₃ выявлена низкоэнергетическая непараболичность валентной зоны и зоны проводимости, сопровождаемая отрицательной кривизной. На основании кристаллов CdSb и ZnSb проведено моделирование длиннопериодных напряженных сверхрешеток.

В последнее десятилетие значительно расширился круг полупроводниковых кристаллов, для которых рассчитана зонная структура за счет кристаллов с низкой симметрией. Многолетние исследования физических свойств полупроводников типа A^{III}B^V (CdSb, ZnSb), а также расчеты методом псевдопотенциала [1,2] позволили сформулировать основные положения обобщенной модели энергетического спектра, на основе которой удалось объяснить разнообразные физические свойства этих материалов [3]. Главным, согласно этой модели, является наличие двух долин $\Sigma_4(\pi/a, 0, 0)$ и $\Sigma_2(0.9\pi/a, 0, 0)$ у края зоны Бриллюэна в валентной зоне и двух подобных долин $\Lambda_2(\pi/a, 0, 0)$ и $\Lambda_4(0.9\pi/a, 0, 0)$ в зоне проводимости [1]. Запрещенная зона в области не прямых переходов равна 0.5 и 0.6 эВ.

Предсказанная из теоретико-групповых правил отбора, подтвержденных оптическим исследованием [4], и рассчитанная методом псевдопотенциала [5,6] зонная структура кристаллов In₄Se₃ с минимальной прямой запрещенной зоной в точке Γ ($E_g = 0.67$ эВ) оказалась очень сложного строения, особенно в направлении $\Gamma-z$, соответствующем направлению самой сильной связи, вдоль которого наблюдается разупорядочение кристалла. В этом же направлении имеется много точек пересечения и сгибания в пучки кривых $E(k)$, где k — волновой вектор электрона (рис. 1). Кроме того, детальный расчет в окрестности центра зоны Бриллюэна показал, что также имеется сложный ход

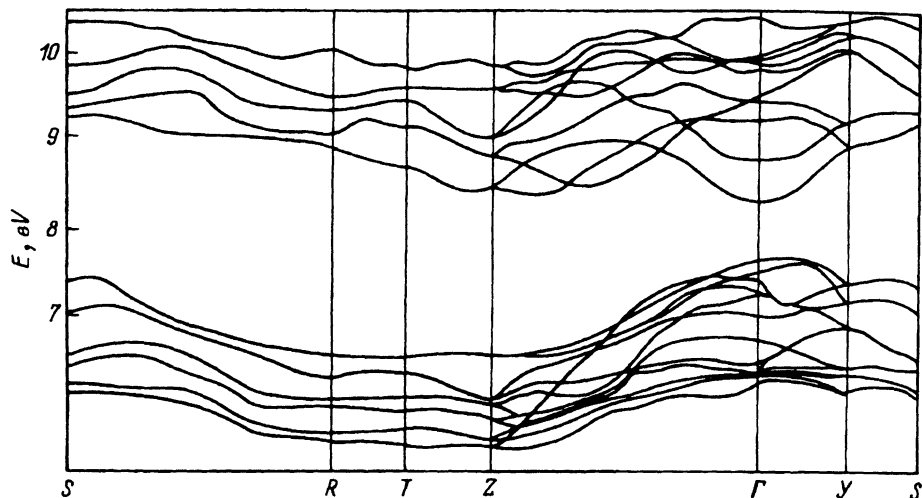


Рис. 1. Зонная структура кристалла In_4Se_3 .

зависимостей $E(k)$ для невырожденных зон с низкоэнергетической непараболическостью, сопровождаемой отрицательной кривизной, как для электронов, так и для дырок (рис. 2). Эти законы дисперсии могут существенно изменяться при деформациях.

Предметом обсуждения в настоящей работе будут потенциалы деформации, полученные путем расчета методом псевдопотенциала энергетического спектра деформируемых и недеформируемых кристаллов, а также использование результатов расчета для моделирования напряженных сверхрешеток.

Решетки ромбических кристаллов CdSb , ZnSb , In_4Se_3 принадлежат к примитивному типу Γ_0 и описываются пространственными группами D_{2h}^{15} (CdSb , ZnSb) и D_{2h}^{12} (In_4Se_3). Постоянные решетки в этих материалах существенно отличаются [7,8] и характеризуются значениями a , b и c в различных направлениях. Сведения об упругих податливостях данных кристаллов [9-11] позволяют легко получить компоненты тензора деформации. При этом учитывается, что в зависимости от рационально выбранного воздействия на кристалл происходит определенным образом изменение как параметра a , так и b , c . Количественные

Таблица 1. Параметры деформационного потенциала для CdSb (схема зон в окрестности экстремумов представлена на рис. 3)

Положение в зоне Бриллюэна	Δ_{ii} (эВ)		
	Δ_{xx}	Δ_{yy}	Δ_{zz}
Σ_4	8.23	7.76	11.06
Σ_2	9.98	9.41	13.41
Λ_2	5.00	4.10	8.47
$\Lambda_4(z_2)$	2.13	1.74	3.60
$\Lambda_2 - \Sigma_4$	-3.23	-3.66	-2.59

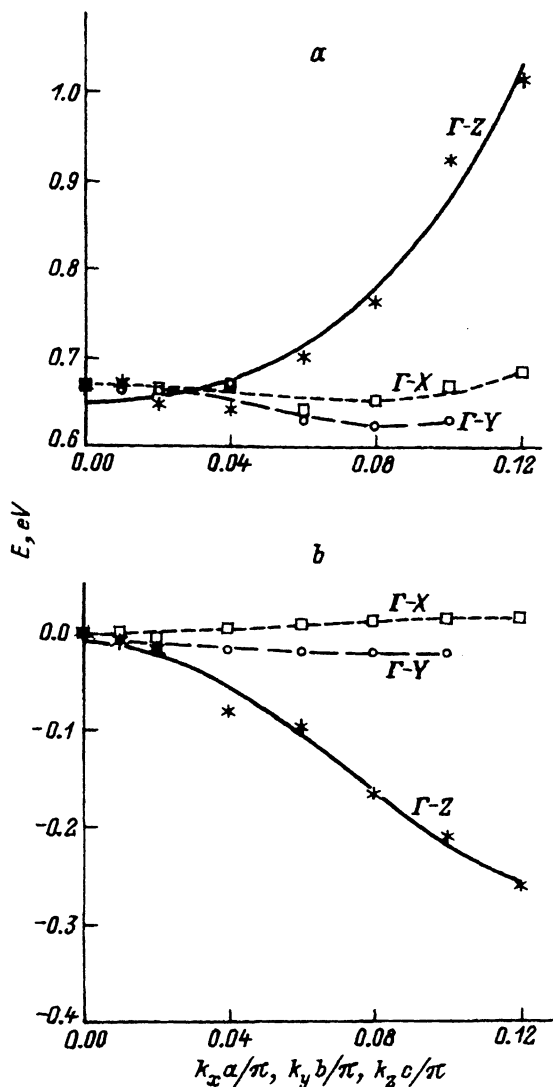


Рис. 2. Энергетические спектры зоны проводимости (а) и валентной зоны (b) в окрестности центра зоны Бриллюэна для кристалла In_4Se_3 .

изменения параметров ячейки позволяют рассчитать методом псевдопотенциала дополнительную потенциальную энергию в деформируемой решетке кристалла, а следовательно, в приближении малых деформаций и потенциал деформации. Для кристаллов CdSb мы получили следующие потенциалы деформации Δ_{ii} (табл. 1). Параметры деформационного потенциала ZnSb близки к параметрам CdSb .

На основании полученных данных был рассчитан барический коэффициент изменения ширины непрямой запрещенной зоны при всестороннем сжатии для кристаллов CdSb . Для гидростатического давления ($P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$), зная модули упругих податливостей [9,10], получаем

$$\varepsilon_{xx} = 8.02 \cdot 10^{-4} P, \quad \varepsilon_{yy} = 5.53 \cdot 10^{-4} P, \quad \varepsilon_{zz} = 7.18 \cdot 10^{-4} P,$$

откуда с учетом выражения

$$E_g(\varepsilon) = E_g(0) + \sum_{ii} \Delta^{c,v} \varepsilon_{ii}$$

определяем

$$K_p = \frac{\Delta E_g}{\Delta P} \approx -63 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/кбар},$$

где Δ^c , Δ^v — потенциалы деформации валентной зоны и зоны проводимости.

В рамках линейной теории упругости установлено, что при давлениях выше 80 кбар $E_g \rightarrow 0$, а при давлениях 10–15 кбар максимум Σ_4 и минимум Λ_2 смещаются к границам зоны Бриллюэна в точки X_2 , Z_2 , соответственно.

Используя экспериментальные значения коэффициентов теплового расширения [11] и считая связь между давлением и температурой линейной, получаем косвенным путем температурный коэффициент изменения E_g

$$K_T = -1.1 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1},$$

который хорошо согласуется с экспериментальными значениями в области температур 90–130 К ($K_T = -10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$) и хуже для температур 130–295 К ($K_T = -3.5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$) [12].

На рис. 3 представлен фрагмент энергетического спектра CdSb, а на рис. 4 — рассчитанная зависимость E_g от температуры T и давления P для этого материала. Видно, что рост T и P уменьшает ширину запрещенной зоны.

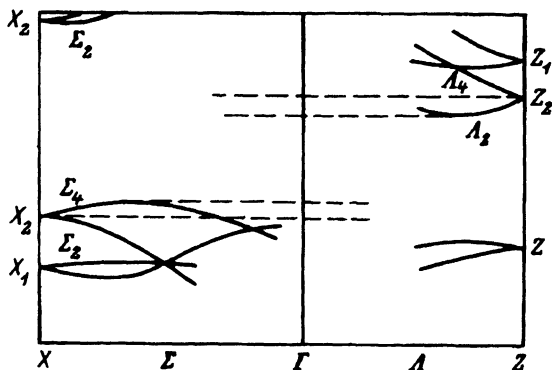


Рис. 3. Фрагмент энергетического спектра CdSb (ZnSb).

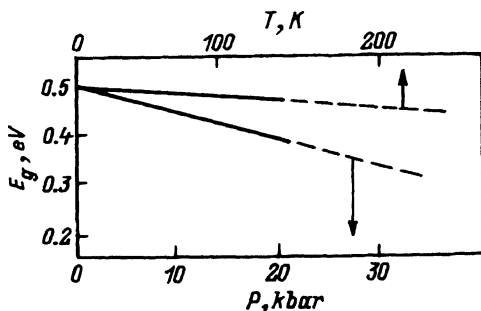


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g для CdSb от температуры T и давления P .

Расчет энергии образования дефектов и примесей в кристалле в рамках модели центральных сил межатомного взаимодействия показал, что локальные искажения и перестройка атомов в окрестности примеси значительны и распространяются на весьма большие области. Поэтому можно считать, что легирование в смысле создаваемой деформации эквивалентно давлению или нагреву. Так, легирование CdSb примесью Te ($n = 9.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) уменьшает E_g на 0.004 эВ (при $T = 90 \text{ K}$) [13], что согласно нашим расчетам эквивалентно давлению 0.6 кбар или нагреву на 35 K. Поэтому моделирование деформационных изменений энергетической структуры позволяет прогнозировать динамику долин в зависимости от величины концентрации легирующих примесей.

В отличие от анизотропных, но нормальных объемных кристаллов CdSb и ZnSb, ромбический кристалл In_4Se_3 является слоисто-цепочечным, причем самый длинный вектор ячейки \mathbf{a} перпендикулярен к слоям, а самый короткий вектор ячейки \mathbf{c} направлен вдоль самой сильной связи (вдоль цепочки). Как показали рентгеновские исследования [14], цепочка частично разупорядочена за счет смещения атомов из строгих положений периодичности вдоль направления \mathbf{a} . Хотя уже при низких напряжениях имеется отклонение от закона Гука, при $P \sim 0.02$ кбар [15] начинается строгая линейная зависимость деформации от P . Как уже упоминалось выше, электронный спектр этих кристаллов обладает наибольшей сложностью как раз вдоль направления $\Gamma-Z$, эквивалентного в прямом пространстве направлению \mathbf{c} . Естественно, что расчет спектра проводился в условиях идеальной кристаллической ячейки.

Попытаемся оценить барический и температурный коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны для кристалла In_4Se_3 . Проведя рассмотрение, аналогичное выполненному для CdSb, используя модули упругой жесткости и модули податливости [16], мы получили следующие параметры деформационных потенциалов для крайних зон, формирующих запрещенную зону (табл. 2).

Моделируя всестороннее давление, получаем расчетное значение барического коэффициента

$$K_p = -0.8 \cdot 10^{-2} \text{ эВ/кбар},$$

которое по порядку величины и по знаку совпадает с экспериментальным ($K_p = -2.4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ/кбар}$) [17], однако говорить о хорошем согласии не приходится. Используя коэффициенты линейного расширения

Таблица 2. Параметры деформационного потенциала для кристалла In_4Se_3

Положение в зоне Бриллюэна	Δ_{ii} (эВ)		
	Δ_{xx}	Δ_{yy}	Δ_{zz}
Γ_4	9.17	7.78	5.85
Γ_1	11.65	10.54	5.81
Γ_7	15.05	6.33	2.85
$\Gamma_4 - \Gamma_1$	-2.48	-2.76	$4.87 \cdot 10^{-2}$

$\alpha_{\perp} = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{\parallel} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [15], где индексы \perp и \parallel указывают на направление, перпендикулярное и параллельное слоям, можно провести лишь оценку температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны. Эта оценка основывается на предположении, что $\alpha_{\text{b}} \sim \alpha_{\text{c}} \sim \alpha_{\perp}$, что очень сомнительно, однако других данных нет. В результате мы получили

$$K_T = -0.57 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Экспериментальное значение $K_T = -4.2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [4] оказалось того же порядка и нет недоразумений со знаком. Правда, можно было бы предположить, что имеющиеся различия связаны со значительным вкладом в данный параметр электрон-фононного взаимодействия [18,19].

Все это, а также высокие порядки секулярных матриц (~ 430), хорошая сходимость, высокая точность совпадения кратных корней, совпадение экспериментальной и расчетной величин минимальных запрещенных зон, их прямоzonности и локализации в точке $k = 0$ вселяет надежду, что рассчитанные интересные особенности законов дисперсии, представленные на рис. 2, действительно имеют место и могут быть причиной нелинейностей вольт-амперных характеристик In_2Se_3 [20], особенностей фотопроводимости и других свойств этих кристаллов [21,22].

Результаты исследований, проведенных на кристаллах CdSb и ZnSb , могут быть использованы в роли исходных для моделирования напряженных сверхрешеток. Эти кристаллы изовалентны, поэтому здесь может не возникать проблема пограничного заряда или проблема пограничного электростатического дипольного момента. Интересным является почти полное совпадение (различие $\sim 0.07 \text{ эВ}$) работ выхода электронов для обоих кристаллов, полученных из экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии в ультрафиолетовой области [23,24], а также совпадение локализации в зоне Бриллюэна экстремумов как валентных зон, так и зон проводимости.

Однако параметры решеток этих материалов резко отличаются (до 5%). Для того чтобы обеспечить согласование решеток исключительно за счет напряжений в слоях без образования дефектов несоответствия, слои в создаваемой гетероструктуре должны быть достаточно тонкими ($\sim 10 \text{ нм}$).

Совпадение в зоне Бриллюэна точек локализации экстремумов как зоны проводимости, так и валентной зоны позволяет утверждать [25], что если на основе кристаллов CdSb и ZnSb создать длиннопериодную сверхрешетку с напряженными слоями, то энергетические состояния в такой системе могут быть рассчитаны методом огибающей функции [26]. Для этого необходимо, исходя из деформационных изменений спектров исходных материалов, построить зонную диаграмму сверхрешетки в прямом пространстве.

Мы исходим из модели сверхрешетки, в рамках которой ZnSb считается идеальным кристаллом, а все напряжения, возникающие в сверхрешетке, учитываются как возмущения зонной структуры CdSb . Кроме того, мы считаем целесообразным рассматривать также два случая возмущения решетки CdSb : возмущение охватывает весь слой CdSb и

весь слой ZnSb; имеется переходной слой с затухающим напряжением по направлению к обоим слоям и напряженные в меньшей степени слои CdSb и ZnSb. Переходной слой смягчает режим рассогласования периодов решеток, составляющих сверхрешетку материалов. Наличие переходного напряженного слоя на гетерогранице приводит к необходимости модифицирования модели Кронинга-Пени, используемой в методе огибающей функций путем введения потенциальных барьеров и ям в области контакта в отличие от ненапряженных сверхрешеток, для которых на гетерогранице возможна «ступенька». В сообщении [27] приведено уравнение, позволяющее определить энергетические состояния для различных моделей переходного слоя.

Для того чтобы получить зонную диаграмму сверхрешетки в прямом пространстве и определить параметры барьеров, ям, «ступенек», необходимо решить вопрос о величине разрыва в валентной зоне (в зоне проводимости разрыв определяется в итоге по ширинам запрещенных зон кристаллов CdSb ($E_g \sim 0.5$ эВ) и ZnSb ($E_g \sim 0.6$)). Мы считаем возможным оценивать разрыв в валентной зоне модели сверхрешетки CdSb/ZnSb по разнице в работах выхода кристаллов CdSb и ZnSb, что согласуется с правилом одинаковых анионов, которое объясняется тем, что волновые функции, формирующие валентную зону, происходят в основном из атомных волновых функций анионов [28], а также учитывать в этих оценках деформационные изменения краев зон за счет напряжений.

Для расчета пространственного хода краев разрешенных зон сверхрешетка ориентировалась вдоль оси c . При этом мы использовали теорию зонных состояний варизонного кристалла [29,30]. При плавном изменении поля механических напряжений и состава кристалла в области переходного слоя характер зависимости энергии от квазиимпульса вблизи абсолютных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости остается неизменным, однако изменяется по координате z , что позволяет использовать понятие координатно-зависящей эффективной массы для расчетов энергетических состояний носителей в сверхрешетке.

Принимая во внимание отсутствие напряжений вдоль оси сверхрешетки, используя данные об упругих модулях, а также о потенциалах деформации, получаем сведения о смещениях зон рассматриваемых моделях сверхрешеток CdSb/ZnSb. Учитывая величины работ выхода, в модели идеальный слой ZnSb — напряженный слой CdSb ($d_1 = d_2$, где d_1, d_2 — толщина слоев) получаем в области локализации слоев CdSb для пространственного хода как валентной зоны, так и зоны проводимости квантовые ямы для электронов глубиной ~ 0.2 эВ. Учет переходного слоя не приводит к существенным изменениям глубин этих ям.

Здесь следует отметить, что при моделировании сверхрешеток считалось, что исходные кристаллы бездефектны, и ситуация может резко отличаться в реальном случае. Тем не менее интересен сам факт возможности создания непрямозонной в прямом и обратном пространстве сверхрешетки, или сверхрешетки II типа, на основе CdSb и ZnSb. А как известно, в таких сверхрешетках замедляются рекомбинационные процессы, увеличиваются времена жизни неравновесных носителей и для реализации оптических нелинейных явлений требуются существенно меньшие плотности накачки. Кроме того, на таких сверхрешетках можно создать динамическое запоминающее устройство.

- [1] Д.М. Берча, О.Б. Митин, И.М. Раренко, Б.Н. Грицюк. УФЖ, **28**, (1983).
- [2] Y. Yamada. J. Phys. Soc. Japan., **35**, 1600 (1973); Y. Yamada. Phys. St. Sol. B, **85**, 723 (1978).
- [3] И.М. Раренко. Автореф. докт. дис. (Киев, 1986).
- [4] D.M. Bercha, A.N. Borets, I.M. Stakhyra, K.D. Tovstjuk. Phys. St. Sol., **21**, 769 (1967).
- [5] Д.М. Берча, О.Б. Митин, А.В. Ришко. В сб.: *Материалы оптоэлектроники* (1992) вып. 1, с. 90.
- [6] Д.М. Берча, О.Б. Митин. *Тез. докл. II Всес. шк. по физике и химии рыльц и слоистых кристаллических структур* (Харьков, 1988) с. 16.
- [7] K.E. Almin Acta Chem. Scan., **2**, 200 (1948).
- [8] J.H.C. Hogg, H.N. Sutherland, D.S. Williams. Acta Cryst., **29**, 1590 (1973).
- [9] Л.И. Анатычук, В.Д. Искра, И.М. Раренко, Б.М. Шарлай. ФТТ, **10**, 3419 (1968).
- [10] В.Н. Балазюк, Г.И. Пересада, И.М. Раренко. ФТТ, **20**, 2224 (1978).
- [11] Е.М. Гешко, В.П. Михальченко, Б.М. Шарлай. ФТТ, **13**, 2401 (1971).
- [12] Д.М. Берча, А.Н. Борец, Т.С. Гертович. ФТТ, **12**, 2397 (1970).
- [13] Т.С. Гертович, С.И. Гринева, К.Д. Товстюк, И.М. Раренко. *Физическая электроника*, вып. 11, 54 (1975).
- [14] О.И. Бодак, Ю.М. Оришин, В.П. Савчин, И.М. Стахира. *Кристаллография*, **25**, 628 (1980).
- [15] А.А. Логвиненко, И.М. Спитковский, И.М. Стахира. ФТТ, **16**, 2743 (1974).
- [16] В.Я. Курячий, Г.Ю. Богачев, В.П. Михальченко, И.М. Стахира. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **22**, 855 (1986).
- [17] Ю.М. Оришин, И.М. Стахира. ФТП, **10**, 2111 (1976).
- [18] И.М. Цидильковский. *Электроны и дырки в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [19] И.М. Стахира, П.Г. Ксьондзик. УФЖ, **26**, 762 (1981).
- [20] А.Д. Огородник, И.М. Стахира, К.Д. Товстюк. ФТП, **3**, 847 (1969).
- [21] Ю.М. Оришин. *Физическая электроника*, вып. 12, 74 (1976).
- [22] В.П. Савчин. ФТП, **15**, 1430 (1981).
- [23] В.М. Волков, Ю.И. Малов. ЖФХ, **51**, 2669 (1977).
- [24] Ю.И. Малов, А.А. Марков, В.А. Корольков. ЖФХ, **51**, 1510 (1977).
- [25] Д.М. Берча, И.В. Берча, Р.Э. Богдан, И.М. Раренко. *Тез. докл. XV Пекарского совещ. по теории полупроводников* (Донецк, 1992) с. 13.
- [26] G. Bastard. Phys. Rev. B, **25**, 7584 (1982). [Рус. пер. в кн.: *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, под ред. Л. Ченга, К. Плога (1989)].
- [27] Д.М. Берча, Р.Э. Богдан, И.М. Раренко. *Тез. докл. сем. «Энергетическая структура неметаллических кристаллов с разным типом химической связи»* (Ужгород, 1991) с. 22.
- [28] J.O. Mc Caldin, T.C. Mc Gill, C.A. Mead. Phys. Rev. Lett., **36**, 56 (1976).
- [29] A.H. Marshak, K.M. van Vliet. Proc. IEE, **72**, 148 (1984).
- [30] Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, А.Н. Смоляр. *Варизонные полупроводники* (Киев, 1989) с. 252.

Редактор Т.А. Полянская

Band Structure of CdSb, ZnSb and In₄Se₃ Rhombic Crystals under Deformations and Simulating Superlattices

D.M. Bercha, O.B. Mitin, I.M. Rarenko, L. Yu. Kharkhalis and A.I. Bercha

University of Uzhgorod, 294014, Uzhgorod, Ukraine