

Расчет зонной структуры твердого раствора $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$

© В.Г. Дейбук, Я.И. Виклюк, И.М. Раренко

Черновицкий государственный университет им. Ю. Федьковича,
274012 Черновцы, Украина

(Получена 10 апреля 1998 г. Принята к печати 15 сентября 1998 г.)

Методом эмпирического псевдопотенциала при учете спин-орбитального взаимодействия рассчитана энергетическая структура твердого раствора замещения $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Это дало возможность исследовать зависимость ширины запрещенной зоны от температуры и состава сплава в приближении виртуального кристалла. Результаты расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Узкощелевые твердые растворы замещения на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ являются перспективными материалами для твердотельной электроники. Среди них в последние годы заметно возрос интерес к многокомпонентным сплавам, потенциально очень важным материалам для создания инфракрасных (ИК) детекторов, низкочастотных фильтров систем связи, а также лазеров с плавной перестройкой длины волны [1,2]. Наиболее доступными полупроводниковыми материалами для изготовления приборов далекой ИК области (длины волн $\lambda > 8 \mu\text{м}$) на сегодня являются сплавы CdHgTe . Однако свойства этих кристаллов в значительной степени зависят от технологического процесса, который не настолько совершенен, как, например, для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Многие непредвиденные факторы сильно влияют на ширину запрещенной зоны, а процессы деградации приводят к нестабильности физических и экологических характеристик [3].

Традиционные сплавы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ не дают возможности расширить волновой диапазон за границу $\lambda = 7.5 \mu\text{м}$ (InAsSb). Поэтому сейчас появились два альтернативных пути решения этой проблемы. Первый состоит в получении новых многокомпонентных материалов на основе $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. В основе второго лежит идея изменения ширины запрещенной зоны за счет напряжений, которые возникают в соответствующих сверхрешетках и гетероструктурах [4]. Как первый, так и второй подходы не лишены сильных и слабых сторон.

Экспериментальное изучение системы InSb-InBi было начато около 30 лет тому назад, начиная с классических работ Жан-Луи [5–7]. Технологические трудности выращивания этого твердого раствора замещения до последнего времени замедляли его широкое практическое внедрение. Однако недавние достижения в данной области [8,9] открывают новые перспективы его получения и применения. Вследствие этого возрастает интерес к фундаментальным свойствам, таким как электронная зонная структура, зависимость ширины запрещенной зоны от состава сплава и температуры, а следовательно, оптическим и фотоэлектрическим характеристикам указанных материалов.

Тот факт, что InBi кристаллизуется в тетрагональную ($B10$) структуру и является полуметаллом, что не характерно для большинства соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, явля-

ющихся кубическими полупроводниками, стимулировал исследования взаимосвязи между аномальной кристаллической структурой и физическими свойствами [10]. Отношение постоянных решетки в InBi $c/a = 0.9545$ [9]. В ряде работ изучались физические свойства твердого раствора $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x < 3\%$) и было показано, что в данном диапазоне изменения состава образуется твердый раствор замещения сфалеритной структуры с прямой запрещенной зоной. Первые оценочные расчеты зонной структуры $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, выполненные тремя методами — методом релятивистских коррекций Германа, методом эмпирического псевдопотенциала (ЭПП) и в полупроводниковой модели Ван-Вехтена [7] — не позволили количественно объяснить концентрационные и температурные зависимости ширины запрещенной зоны, а следовательно, и оптических свойств. Несмотря на то, что электрические и оптические свойства рассматриваемого твердого раствора представляют большой практический интерес, детальные расчеты электронной зонной структуры до настоящего времени не были проведены. В статье рассчитан электронный энергетический спектр $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ методом эмпирического псевдопотенциала с учетом спин-орбитального взаимодействия в приближении виртуального кристалла, теоретически исследованы концентрационные и температурные зависимости ширины запрещенной зоны.

Для расчета электронной зонной структуры необходимо решить волновое уравнение Шредингера, одноэлектронный псевдопотенциальный гамильтониан которого в атомной системе единиц имеет вид

$$H = -\nabla^2 + V_p(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$V_p(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_t (E - E_t) |b_t\rangle \langle b_t| \quad (2)$$

— кристаллический псевдопотенциал, $V(\mathbf{r})$ — истинный кристаллический потенциал, $|b_t\rangle$ — волновая функция основного состояния с энергией E_t . Запишем фурье-преобразование псевдопотенциала $V_p(\mathbf{r})$, прене-

Таблица 1. Псевдопотенциальные параметры, использованные в расчетах

| Параметры модели | InSb | | InBi | |
|------------------|--------------------|-------------|-------------------|-------------|
| | Данные работы [11] | Наши данные | Данные работы [7] | Наши данные |
| $\nu^S(3)$ | -0.2547 | -0.2285 | -0.22 | -0.285 |
| $\nu^S(8)$ | 0.0188 | 0 | -0.03 | -0.0035 |
| $\nu^S(11)$ | 0.0452 | 0.0405 | 0.02 | 0.0145 |
| $\nu^A(3)$ | 0.0302 | 0.06 | 0.08 | 0.049 |
| $\nu^A(4)$ | 0.0012 | 0.05 | 0.05 | 0.035 |
| $\nu^A(11)$ | 0.0329 | 0.01 | 0.02 | 0.005 |
| λ^S | 0.00231 | 0.00230 | — | 0.001693 |
| λ^A | 0.00028 | 0.00028 | — | 0.003443 |

Таблица 2. Энергии межзонных расстояний (в эВ) в некоторых симметричных точках зоны Бриллюэна

| Точка зоны Бриллюэна | InSb | | | InBi | |
|---------------------------|----------|--------------|------------------|----------|--------------|
| | ЭПП [11] | Наши расчеты | Эксперимент [12] | ЭПП [10] | Наши расчеты |
| $\Gamma_{8v}-\Gamma_{6c}$ | 0.26 | 0.247 | 0.2357 | 1.9 | 1.97 |
| $\Gamma_{7v}-\Gamma_{6c}$ | 1.05 | 1.23 | 1.216 | 0 | 0 |
| $\Gamma_{8v}-\Gamma_{7c}$ | 3.65 | 3.6 | — | 2.56 | 3.1 |
| $\Gamma_{8v}-\Gamma_{8c}$ | 3.68 | 4.21 | — | 3.10 | 3.83 |
| $L_{4,5v}-L_{6c}$ | 2.03 | 1.89 | 1.9 | 1.25 | 1.18 |
| $L_{6v}-L_{6c}$ | 2.60 | 2.48 | — | 1.75 | 2.11 |
| $L_{4,5v}-L_{6c}$ | 5.3 | 5.71 | — | 4.12 | 4.87 |
| $X_{7v}-X_{6c}$ | 3.95 | 3.73 | — | 0.75 | 0.77 |
| Δ_{so} | 0.82 | 0.99 | 0.98 | 1.9 | 1.97 |

брегая его нелокальной частью:

$$V_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_L(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})], \quad (3)$$

где

$$V_L(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{G}) \nu_{\alpha}(\mathbf{G}), \quad (4)$$

$$S_{\alpha}(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_j \exp[-i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j^{\alpha})], \quad (5)$$

\mathbf{G} — векторы обратной решетки, $\nu_{\alpha}(G)$ — атомные псевдопотенциальные форм-факторы, N_{α} — число атомов сорта α в элементарной ячейке, \mathbf{R}_j^{α} определяет положение j -го атома сорта α . Для случая соединений $A^N B^{8-N}$ со структурой цинковой обманки, выбирая начало отсчета посредине линии связи между ближайшими атомами А и В, эти уравнения можно привести к виду

$$V_L(\mathbf{G}) = \nu^S(\mathbf{G}) \cos(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}) + i\nu^A(\mathbf{G}) \sin(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \nu^S(G) &= [\nu_A(G) + \nu_B(G)]/2, \\ \nu^A(G) &= [\nu_A(G) - \nu_B(G)]/2, \end{aligned} \quad (7)$$

$\boldsymbol{\tau} = (a/8) \cdot (1, 1, 1)$, a — постоянная решетки.

В методе эмпирического псевдопотенциала мы рассматриваем только первые четыре, что можно обосновать эффектом обрезания сильного остоного потенциала.

Зонная структура $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ может быть найдена из решения секулярного уравнения

$$\det \left\{ K^2 - E_n(\mathbf{k}) \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \delta_{ss'} + V_L(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \delta_{ss'} + V_{so}^{ss'}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') \Big| = 0. \quad (8)$$

Спин-орбитальный член —

$$\begin{aligned} V_{so}^{ss'}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') &= (\mathbf{K} \times \mathbf{K}') \sigma_{ss'} \left\{ -i\lambda^S \cos(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \boldsymbol{\tau} \right. \\ &\quad \left. + \lambda^A \sin(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \boldsymbol{\tau} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь s и s' — спиновые состояния, σ — матрицы Паули, $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, λ^A и λ^S рассматриваются как подгоночные параметры спин-орбитального расщепления верхней валентной зоны. Для твердого раствора замещения в соответствии с приближением виртуального кристалла (VCA) и законом Вегарда постоянные решетки и псевдопотенциальные форм-факторы $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ можно сконструировать в виде линейных комбинаций

$$\begin{aligned} a_{ss} &= a_{\text{InBi}x} + a_{\text{InSb}}(1-x), \\ V_{ss} &= V_{\text{InBi}x} + V_{\text{InSb}}(1-x), \end{aligned} \quad (10)$$

где a_{ss} , V_{ss} — постоянная решетки и форм-фактор твердого раствора замещения.

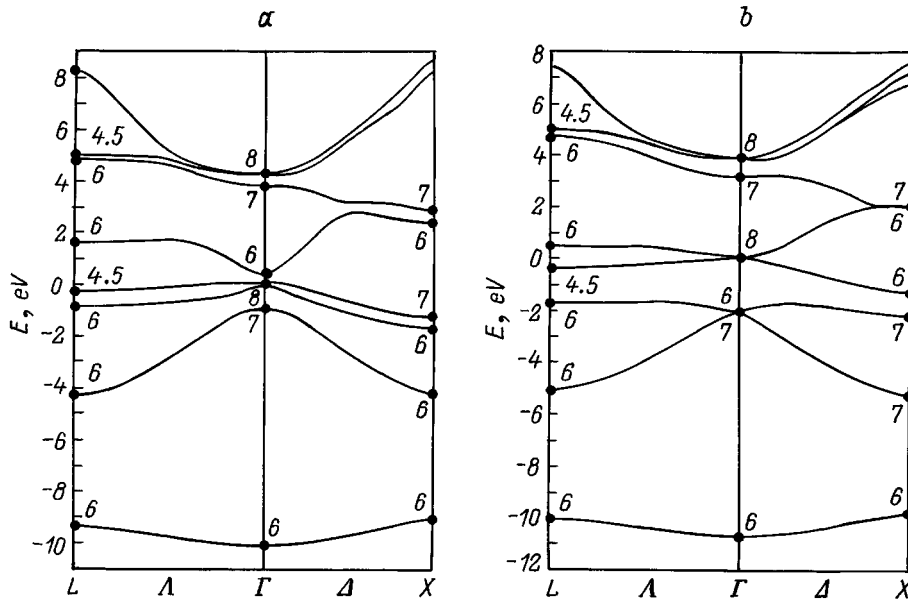


Рис. 1. Зонная структура InSb (а) и InBi (б).

Численные расчеты были выполнены вдоль основных симметричных направлений зоны Бриллюэна в базисе 137 плоских волн (секулярный детерминант с учетом спиновых состояний имел размерность 274×274). На рис. 1 представлены зонные структуры InSb и InBi соответственно, рассчитанные с использованием теоретических параметров, приведенных в табл. 1, в сравнении с параметрами других работ [7,11]. В граничных случаях $x = 0$ (InSb) и $x = 1$ (InBi) рассчитанные энергетические расстояния между электронными уровнями в высоко симметричных точках удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными данными и результатами псевдопотенциальных расчетов других авторов (табл. 2). В отличие от InSb , в InBi s -зона In опускается ниже p -зоны Bi в точке Γ почти на 2 эВ, на что указывалось в работах [7,10].

Влияние температуры на зонную структуру рассматриваемых твердых растворов можно учесть с помощью теории Брукса–Ю [13]. Если при нулевой температуре электронные энергии рассчитываются как функции атомных псевдопотенциальных форм-факторов

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}, \{V_j(\mathbf{G})\}), \quad (11)$$

то при конечной температуре каждая фурье-компонента j -го атомного псевдопотенциала корректируется при помощи фактора Дебая–Уоллера $M_j(\mathbf{G}, T)$

$$E(\mathbf{k}, T) = E(\mathbf{k}, \{V_j(\mathbf{G}) \exp[-M_j(\mathbf{G}, T)]\}). \quad (12)$$

Для кубических кристаллов фактор Дебая–Уоллера равен

$$M_j(\mathbf{G}, T) = \frac{|\mathbf{G}|^2}{6} \langle U_j^2(T) \rangle, \quad (13)$$

где среднее квадратичное смещение j -го атома $\langle U_j^2 \rangle$ описывается уравнением Дебая:

$$\langle U_j^2(T) \rangle = \frac{3\hbar^2}{m_j k_B} \frac{T}{\Theta_j^2} \left[\Phi\left(\frac{\Theta_j}{T}\right) + \frac{1}{4} \frac{\Theta_j}{T} \right], \quad (14)$$

m_j — ионные массы, Θ_j — температура Дебая каждого сорта атомов, Φ_j — интеграл Дебая первого рода. В наших расчетах температуры Дебая для In , Bi , Sb были приняты: $\Theta_{\text{In}} = 112$ К, $\Theta_{\text{Bi}} = 120$ К, $\Theta_{\text{Sb}} = 220$ К [14]. Влияние теплового расширения решетки было учтено в соответствующих зависимостях постоянных решетки от температуры. На рис. 2 представлены результаты

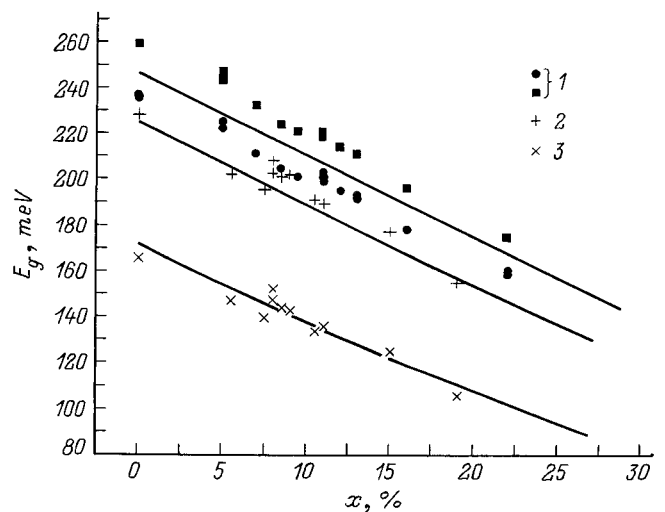


Рис. 2. Изменение ширины запрещенной зоны E_g с изменением состава для $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент [6]. T , К: 1 — 0, 2 — 77, 3 — 300.

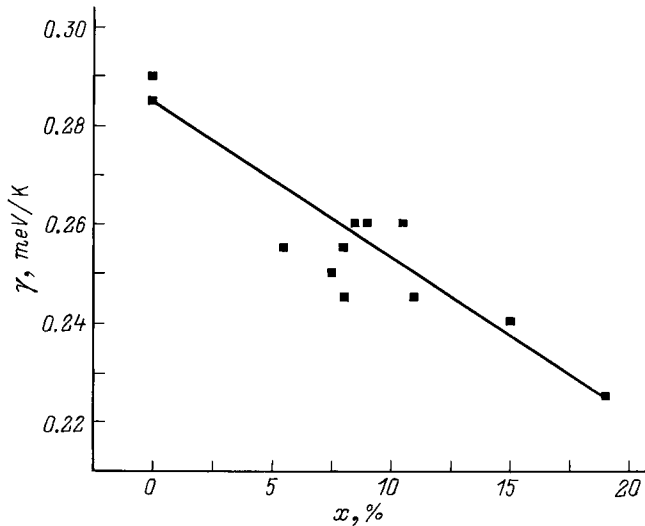


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны $\gamma = -\Delta E_g / \Delta T$ от содержания Bi. Точки — экспериментальные данные [6].

расчетов температурных и концентрационных зависимостей ширины запрещенной зоны полупроводниковых твердых растворов $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ E_g в сравнении с экспериментально измеренными значениями в опытах по оптическому поглощению [6]. Изменение коэффициента $\gamma = -\Delta E_g / \Delta T$ с изменением x , рассчитанное на основе полученной зонной структуры, представлено на рис. 3.

Удовлетворительное согласие экспериментальных зависимостей с полученными теоретически дает основание надеяться, что избранная модель корректно описывает энергетическую зонную структуру рассматриваемых тройных полупроводниковых твердых растворов. Она может быть основой для дальнейшего анализа и прогноза их оптических свойств и правильного подхода к решению технологических задач получения наиболее совершенного материала с нужной шириной запрещенной зоны.

Список литературы

- [1] A. Rogalski. *New ternary alloy systems for infrared detectors* (Bellingham, Washington, SPIE Press, 1994).
- [2] Т.И. Воронина, Б.Е. Джурганов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ФТП, **32**, 278 (1998).
- [3] J. Furdyna. *J. Appl. Phys.*, **64**, 29 (1988).
- [4] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 3 (1998).
- [5] А.М. Jean-Louis, С. Hamon. *Phys. St. Sol.*, **34**, 329 (1969).
- [6] А.М. Jean-Louis, В. Ayrault, J. Vargas. *Phys. St. Sol.*, **34**, 341 (1969).
- [7] А.М. Jean-Louis, G. Duraffourg. *Phys. St. Sol. (b)*, **59**, 495 (1973).
- [8] Р.Х. Акчурич, Т.В. Сахарова. Письма ЖТФ, **18**, 16 (1992).
- [9] Р.Х. Акчурич, В.Г. Зиновьев, Т.М. Кузьмичева, В.Б. Уфимцев. Кристаллография, **27**, 561 (1982).
- [10] J.E. Schierber, J.P. Van Dyke. *Phys. Rev. B*, **15**, 890 (1977).

- [11] C.V. Alvarez, J.P. Walter, R.W. Boyd, M.L. Cohen. *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**, 337 (1973).
- [12] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [13] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky. *Electronic structure and optical properties of semiconductors* (Berlin, Springer Verlag, 1988).
- [14] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Михайлова (М., Энергоатомиздат, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

The calculation of the band structure of $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ solid solution

V.G. Deibuk, J.I. Vikiuk, I.M. Rarenko

Yu. Fedkovich Chernovtsy State University,
274012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The band structure of $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ substitution solid solution is calculated by the empirical pseudopotential method. Spin-orbital interactions are also included in local calculations. Using the virtual-crystal approximation the composition and temperature dependences of the energy gap are studied. The results are in good agreement with available experimental data.

E-mail: vdei@chsu.cv.ua