ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 474-477

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 474-477

УДК 539.21:537.1

ISSN 1729-4428

О.Б. Кондрат

Електронні стани на межі поділу аморфно-кристалічного гетеропереходу $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – p-Si

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна
тел. (03122)33020; E-mail: kon_alex@gala.net

Методом, що базується на методі лінійної комбінації атомних орбіталей і псевдопотенціалу, здійснено розрахунок енергетичної діаграми гетероструктури аморфна плівка Ge33As12Se55 – кристалічний p-Si. Показана можливість використання даного теоретичного підходу для врахування станів на межі поділу та оксидних шарів. Проведено співставлення результатів розрахунку з експериментальними даними.

Ключові слова: гетероструктура, енергетична діаграма, межа поділу, поверхневі стани, оксидні шари.

Стаття поступила до редакції 04.10.2005; прийнята до друку 15.05.2006.

Вступ

У розвитку науки і техніки напівпровідникових гетероструктур, утворених на основі кристалічних матеріалів, досягнуті значні успіхи та прогнозуються майбутні тенденції розвитку цього напрямку [1]. При цьому значна увага приділена питанню створення впорядкованих масивів в результаті явища самоорганізації на кристалічних поверхнях. В той же час паралельно розвивається наука про некристалічні напівпровідники, одержані на основі халькогенідних матеріалів, і розглядається перспективність їх використання в оптоелектроніці [2]. Одними з напрямків прикладного використання некристалічних і кристалічних матеріалів є створення гетеропереходів на їх основі. При цьому важливу роль відіграють теоретичні підходи, які дозволяють розраховувати енергетичні діаграми гетероструктур. В даній роботі використаний теоретичний підхід, розвинутий в роботах У.Харрісона [3] для розрахунку електронної структури і побудови діаграми енергетичних зон гетеропереходу аморфна плівка $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – кристалічний p-Si, електричні властивості якого досліджувалися раніше [4,5].

I. Методика розрахунку

Моделювання діаграми енергетичних зон гетеропереходу $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – p-Si виконано методом, що базується на методі лінійної комбінації атомних орбіталей і псевдопотенціалу [3]. Розрахунок здійснено по наступним етапам. На першому етапі було розраховано енергетичне положення дна зони провідності E_c і верху валентної зони E_v для сполук $GeSe_2$, As_2Se_3 та кремнію. При розрахунках використані універсальні параметри сильного зв'язку, які містять величини термів Хартрі-Фока ε_s, ε_p, ε_h, V_1 [3,6], енергію внутрішньоатомного кулонівського відштовхування U, яка для сполук взята як зважене значення двох компонент [7], енергію полярного зв'язку:

$$V_3^{ph} = \left(\varepsilon_{h+} - \varepsilon_{p-}\right)/2 , \qquad (1)$$

де знак "+" відноситься до катіона, а знак "–" відноситься до аніона, а також енергію ковалентного звя'зку:

$$V_2 = V_{ll'm} = \eta_{ll'm}\hbar^2/md^2 , \qquad (2)$$

де $\eta_{ss\sigma}$ = -1,32, $\eta_{sp\sigma}$ = 1,42, $\eta_{pp\sigma}$ = 2,22, і $\eta_{pp\pi}$ = -0,63 – коефіцієнти, які визначають значення матричних елементів міжатомної взаємодії [8], h – стала планка, m – маса електрона, d – міжатомна відстань, взята з літератури [3, 9, 10].

Величина енергії E_c в центрі зони Бріллюена розраховувалася по формулам:

$$E_C^{GeSe_2} = \varepsilon_h^{Ge} + \left[V_{sp\sigma}^2 + V_{pp\pi}^2 + 2V_{pp\pi}^2 + \left(V_3^{ph}\right)^2\right]^{1/2} - V_1^{\sigma*} + \frac{U}{2} , \qquad (3)$$

$$E_C^{As_2Se_3} = \left(\varepsilon_p^{As} + \varepsilon_p^{Se}\right)/2 + \left[V_{pp\sigma}^2 + 2V_{pp\pi}^2 + \left(V_3^{ph}\right)^2\right] - V_1^{\sigma*} + \frac{U}{2} , \qquad (4)$$

$$E_C^{Si} = \varepsilon_p^{Si} + \left(V_{pp\sigma}^2 + V_{pp\pi}^2\right)^{1/2} - V_1^{Si} + \frac{U}{2} , \qquad (5)$$

де $V_1^{\sigma*}$ – величина енергії металевого зв'язку, вирахувана в базисі антизв'язуючих орбіталей із врахуванням полярності зв'язку α_p, які в свою чергу

обчислювалися з формул:

$$V_1^{\sigma*} = \left[\left(1+\alpha_p\right)V_{1-} + \left(1-\alpha_p\right)V_{1+}\right]/2, \quad (6)$$

$$\alpha_p = V_3^{ph} \Big/ \left[\left(V_2^{ph}\right)^2 + \left(V_3^{ph}\right)^2\right]^{1/2}. \quad (7)$$

Величина енергії E_V в центрі зони Бріллюена для сполук $GeSe_2$ і As_2Se_3 розраховувалася по формулі:

$$E_V = \varepsilon_p^{Se} + V_2^{LP} + U/2, \quad (8)$$

де $V_2^{LP} = 0,417h^2/md^2$ - ширина зони усамітнених пар.

Для кремнію ця величина вираховувалася по формулі:

$$E_V^{Si} = \varepsilon_p^{Si} - V_{pp\sigma} - \Delta E_{s-o} + U/2, \quad (9)$$

де ΔE_{s-o} = 0,03 еВ – енергія спін-орбітального розщеплення валентної зони [11].

Потім визначалося енергетичне положення електронних станів в забороненій зоні $GeSe_2$ і As_2Se_3, утворених гомополярними зв'язками:

$$E^{Ge-Ge} = \varepsilon_h^{Ge} + \left(V_{ss\sigma}^2 + 2V_{sp\sigma}^2 + V_{pp\sigma}^2 + 2V_{pp\pi}^2\right)^{1/2}, \quad (10)$$

$$E^{As-As} = \varepsilon_p^{As} + \left(V_{sp\sigma}^2 + 2V_{pp\sigma}^2 + 2V_{pp\pi}^2\right)^{1/2}. \quad (11)$$

Енергетичне положення акцепторного рівня атомів бора в кремнії визначалося із виразу:

$$\varepsilon_A^{Si} = E_V + 2\pi^2 e^4 m_h / \varepsilon_s^2 h^2, \quad (12)$$

де m_h=0,64m – ефективна маса дірки, e – заряд електрона, ε_s = 6,4 – статична діелектрична стала, розрахована в роботі [3].

Енергетичне положення електронних станів на поверхні E_s для сполуки $GeSe_2$ і кремнію розраховувалися по положенню атомних термів ε_h^{Ge} і ε_h^{Si} із врахуванням їх зміщення в бік збільшення енергії на величину $\left(U^{GeO_2}/2 + U^{GeSe_2}/2\right)/2$ і $\left(U^{Si}/2 + U^{SiO_2}/2\right)/2$ відповідно. Для As_2Se_3 ця величина розраховувалася по положенню терма ε_p^{As}, зміщеного на величину $U^{As_2Se_3}/2$.

На другому етапі розрахунку будувалася енергетична діаграма $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ із врахуванням мольної долі хімічних зв'язків As-Se і Ge-Se на атом в цій сполуці. Прийнято, що її зона провідності зформована зв'язками As-Se, а валентна зона – LP станами Se. Енергетичне положення гомополярних зв'язків Ge-Ge і As-As відповідає значенням енергії, вирахуваним по формулам (10) і (11), а енергія рівня Фермі

$$E_{F1} = \left(E^{Ge-Ge} + E^{As-As}\right)/2. \quad (13)$$

В кремнії вона рівна:

$$E_{F1} = E_A^{Si} + E_V^{Si}. \quad (14)$$

На третьому етапі розрахунку будувалася енернгетична діаграма для оксидних шарів SiO_2, Ge_2O_3 і As_2O_3. При розрахунку величин E_C і E_V використовувалися формули (3) і (8) з відповідною заміною хімічних індексів. Для кисню використано значення $V_1^{\sigma*}$ = 7,74 еВ, розраховане в роботі [3]. При розрахунку величини E_V сполуки As_2O_3 у виразі для V_2 використано значення $\eta_{ll'm}$ = 2,39.

У формулі (8) величина V_2^{LP} прийнята рівною нулю, поскільки значення E_V цих матеріалів на енергетичній шкалі знаходяться значно нижче, тому ними можна знехтувати.

На четвертому етапі будувалася діаграма енергетичних зон гетеропереходу з врахуванням вирівнювання рівнів Фермі ($E_{F1} = E_{F2}$), викривлення зон на межі поділу і наявності зв'язків Ge-Se та Si-Ge в цій області. Енергетичне положення зв'язків Ge-Se визначалося по формулі (3), в якій прийнято $V_1^{\sigma*}$ = 0 і U/2 = 0. Для зв'язків Si-Ge при розрахунку використана формула (10), в якій ε_h^{Ge} замінено на $(\varepsilon_h^{Ge} + \varepsilon_h^{Si})/2$. Викривлення зон визначалися із співвідношень:

Таблиця 1

Міжатомна відстань d, енергія металічності V_1, енергія ковалентності V_2, енергія іонності V_3, енергія внутріатомного кулонівського відштовхування U, енергія дна зони провідності E_C, енергія верхньої частини валентної зони E_V для напівпровідників та оксидів.

Параметр	Сполука					
	Si	As_2Se_3	$GeSe_2$	SiO_2	GeO_2	As_2O_3
d, нм	0,235	0,241	0,237	0,161	0,188	0,184
V_1, еВ	1,80	2,70	2,41	3,57	3,96	3,4
V_2, еВ	3,07 (3,30)	3,14	3,77	8,17	5,99	5,38
V_3, еВ	-	0,83	0,70	3,69	5,90	3,90
U/2, еВ	3,82	4,20	4,24	6,07	5,49	6,00
$-E_c$, еВ	4,07	3,99	3,52	2,31	0,13	3,64
$-E_v$, еВ	5,07	5,71	5,82	10,68	10,70	10,77

Таблиця 2

Міжатомна відстань d, енергія ковалентного зв'язку V_2, енергія іонного зв'язку V_3, енергія дефектних станів E_d, енергія внутріатомного кулонівського відштовхування в поверхневому шарі U_s, енергія поверхневих станів для гетерополярних і гомополярних зв'язків.

Параметр	Зв'язки					
	As-As	Ge-Ge	Si-Si	Si-Se	Si-Ge	Se-Se
d, нм	0,224	0,244	0,235	0,231	0,239	0,232
V_2, еВ	4,22	4,34		3,97	4,52	3,38
V_3, еВ		-		0,65	0,06	-
$-E_d$, еВ	4,22	4,95	5,05	-	-	-
$U/2_{surf}$, еВ	4,24	4,87	4,68	-	-	-
$-E_{surf}$, еВ	4,74	4,42	4,72	5,37	4,82	-

$$V_{D1} = E_{F1} - E_S^{Ge,As}, \quad (15)$$

$$V_{D2} = E_{F2} - E_S^{Si}. \quad (16)$$

II. Результати та їх обговорення

В таблиці 1 приведені міжатомні відстані d, матричні елементи V_1, V_2, V_3, енергії внутрішньоатомного кулонівського відштовхування U і параметри E_C і E_V для напівпровідників $GeSe_2$, As_2Se_3, Si і оксидів GeO_2, As_2O_3 і SiO_2. На основі даних про енергетичні параметри $GeSe_2$ і As_2Se_3 побудована діаграма енергетичних зон для $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$. Для даної сполуки відношення числа зв'язків на атом As-Se доGe-Se рівне 2/3, що дозволило визначити величини $E_C = 3{,}99$ еВ і $E_V = 5{,}76$ еВ.

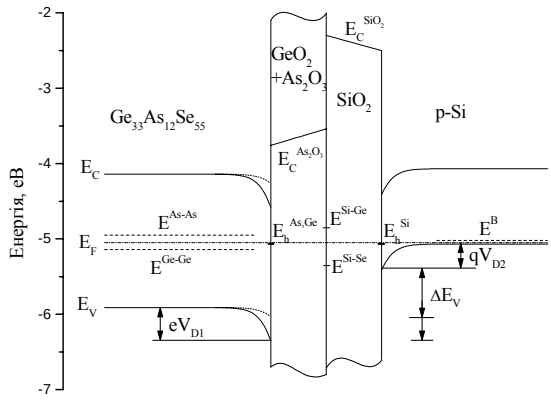

Рисунок. Енергетична діаграма електронних станів на межі поділу аморфно-кристалічного гетеропереходу $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – p-Si. Пунктирною лінією показано викривлення зон, спричинене поверхневими станами As в плівці.

В таблиці 2 приведені аналогічні дані для гомополярних As-As, Ge-Ge, Se-Se, Si-Si та гетерополярних зв'язків Ge-Si і Si-Se для електронних станів в забороненій зоні (E^{As-As}, E^{Ge-Ge}, E^{Si}) в об'ємі, на поверхні (E_s^{Ge}, E_s^{As}, E_s^{Si}) і в перехідній області (E_s^{Si-Se}, E_s^{Si-Ge}). На основі цих даних визначено енергетичне положення рівня Фермі в $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$: $E_{F1} = 4{,}86$ еВ, в кремнії: $E_{F2} = 5{,}05$ еВ і енергетичне положення електронних станів Si-Se і Si-Ge в перехідній області.

На рисунку приведена енергетична діаграма гетероструктури аморфна плівка $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – кристалічний p-Si, розрахована з врахуванням наявності оксидних шарів As_2O_3 і GeO_2 на поверхні плівки і шару SiO_2 на поверхні кремнію. З боку плівки утворюється бар'єр висотою $eV_{D2}+\Delta E_V = 1{,}28$ еВ, де ΔE_V – розрив валентної зони. Вивчення вольт-фарадних і вольт-амперних характеристик цих гетероструктур, проведене в роботах [4,5] показало, що вони можуть бути розглянуті як p-p – гетероперехід, що представляє собою два включені послідовно діоди Шотткі з протилежною полярністю і з висотою бар'єра $eV_{D1}+\Delta E_V = 1{,}15$-$1{,}21$ еВ з боку кремнія. Проведені в даній роботі розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними.

Висновки

Показана перспективність використання теоретичного підходу, запропонованого Харрісоном для розрахунку енергетичних діаграм гетеропереходів із врахуванням утворення електронних станів і оксидних шарів на межі поділу. Співставлення результатів розрахунків і експериментальних даних показало добре їх узгодження.

[1] Ж.И. Алфёров. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *Физика и техника полупроводников*, **32**(1), с. 3 (1998).

[2] А.М. Андриеш. Халькогенидные стёкла в оптоэлектронике // *Физика и техника полупроводников*, **32**(8), с. 970 (1998).

[3] W.A. Harrison. *Elementary Electronic Structure*. New Jersey. World Scientific, 838 p. (2004).

[4] N.D. Savchenko. Energy band diagram for the $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – Si heteroboundary // *Inst. Phys. Conf. Ser. №152. Section: Surfaces and interfaces,* IOP Publishing Ltd., p. 723 (1998).
[5] М.І. Довгошей, О.Б. Кондрат, М.Д. Савченко, Ю.Й. Сідор. Дослідження впливу матеріалу електродів на перенесення носіїв заряду в структурах $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ - p-Si // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 119-124 (2000).
[6] J.B. Mann. Atomic Structure Calculations, 1:Hartree-Fock Energy Results for Elements Hydrogen to Lawrencium. *Distributed by clearing house for Technical Information,* Springfield, Virginia, 22151, (1967).
[7] W.A. Harrison. Coulomb interaction in semiconductors and insulators // *Phys. Rev. B*, **31**(4), p.2121 (1985).
[8] W.A. Harrison. Total energies in tightbinding theory // *Phys. Rev. B*, **24**(10), p. 5835 (1981).
[9] O. Uemura, Y. Nagata, T. Usuki, Y. Kameda. Short-range order in amorphous $(Ge_{1-x}M_x)Se_2$ (M=As, Sb and Bi) // *J. Non-Cryst. Solids*, **192** and **193**, p. 74 (1995).
[10] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твёрдые тела*: Пер. с нем. Мир, М.: 558 с. (1986).
[11] D.J. Chadi, R.M. White, W.A. Harrison. Theory of the Magnetic Susceptibility of Tetrahedral Semiconductors // *Phys. Rev. Letters*, **31**, p. 1372 (1975).

O.B. Kondrat

Electronic States on the Verge of Division is Amorphous-Crystal Geterotransition $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – p-Si

Uzhgorod National University, tel. (03122)33020; E-mail: kon_alex@gala.net

The energy level diagram of the amorphous film $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ – crystalline p-Si heterostructure was calculated on the basis of linear combination of atomic orbitals method and pseudopotential. The possibility of the application of this theoretical approach to the computation of the states at the interface and the oxidized layers has been shown. The results of computation have been correlated with experimental data.