

Химическая связь и упругие постоянные некоторых тройных твердых растворов $A^{III}B^V$

© В.Г. Дейбук[†], Я.И. Вилкюк

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
580012 Черновцы, Украина

(Получена 4 марта 2002 г. Принята к печати 19 марта 2002 г.)

Исследованы химическая связь бинарных соединений GaP, InP, InAs, InSb, InBi, а также перестройка характера связи в полупроводниковых сплавах $Ga_xIn_{1-x}P$, $InAs_xSb_{1-x}$, $InSb_{1-x}Bi_x$ с изменением состава, характеризуемого параметром x . Использовался подход, связанный с учетом полной валентной плотности заряда, полярности химической связи и поперечного эффективного заряда. Проведен расчет упругих постоянных указанных тройных твердых растворов и проанализировано влияние на них перестройки химической связи. Учет локальных деформаций и композиционной неупорядоченности в рассматриваемых сплавах сильно влияет на зависимости исследуемых величин от состава твердых растворов. Таким образом, вышеуказанными эффектами нельзя пренебрегать при исследовании твердых растворов замещения.

1. Введение

Химическая связь в полупроводниках $A^{III}B^V$ является объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1,2]. В последнее время возрос интерес к тройным твердым растворам на основе соединений $A^{III}B^V$, что обусловлено широким использованием указанных соединений в оптоэлектронных приборах и широкой областью изменения их электронных свойств.

Несмотря на полуэмпирический характер моделей, которые описывают химическую связь в $A^{III}B^V$ удалось понять разнообразие свойств многих соединений. В частности, модель ионности по Филлипсу [4] предсказала существование критической величины ионности f_c , которая отделяет более ковалентные, тетраэдрически связанные кристаллы (цинковая обманка и вюрцит), которые имеют ионность $f_i < f_c$ от более ионных, октаэдрически связанных кристаллов (каменная соль) с ионностью $f_i > f_c$. Следует отметить, что, хотя подходы к определению ионности, предложенные Полингом [5], Филлипсом [4] и Харрисоном [6], хорошо себя зарекомендовали, однако они требуют знания эмпирических параметров.

Другим подходом к характеристике химической связи является понятие полярности связи, введенное с позиций теории псевдопотенциала в работе [7], как меры асимметрии псевдопотенциала. Введенная величина полярности химической связи α_p позволила корректно объяснить многие физические свойства, в частности механические свойства и упругие постоянные.

В работе [8] было предложено в качестве параметра, который характеризует ионность связи, использовать меру асимметрии пространственного распределения валентного заряда g . Эволюция зарядовой плотности верхних валентных зон, полярности и поперечного эффективного заряда с изменением состава твердых растворов может дать реальную картину влияния разнооб-

разных сплавных эффектов (композиционная неупорядоченность, локальные деформации и др.) на характер химической связи.

В данной работе мы представляем теоретический анализ перестройки химической связи в полупроводниковых твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}P$, $InAs_xSb_{1-x}$, $InSb_{1-x}Bi_x$. Такой выбор не случаен и обусловлен характерными особенностями их зонной структуры. Так, в $InAs_xSb_{1-x}$ ширина запрещенной зоны $E_g(x)$ имеет характерный минимум при $x = 0.37$, где величина E_g твердого раствора меньше E_g для бинарных соединений InAs и InSb. В $Ga_xIn_{1-x}P$ зависимость $E_g(x)$ имеет точку перехода $x = 0.652$, в которой сплав от прямозонного переходит к непрямозонному. Характерной особенностью твердого раствора $InSb_{1-x}Bi_x$ является переход при $x = 0.4$ к полуметаллическому состоянию с $E_g = 0$.

Цель данной работы — исследование перестройки характера связи в полупроводниковых сплавах с изменением состава x , используя подход, связанный с учетом полной валентной плотности заряда, полярности химической связи и поперечного эффективного заряда. Кроме того, в работе проведен расчет упругих постоянных указанных тройных твердых растворов и проанализировано влияние на них перестройки химической связи.

2. Методика расчета

Электронная зонная структура бинарных соединений $A^{III}B^V$ была нами получена методом локального модельного псевдопотенциала в базе плоских волн с учетом спин-орбитального взаимодействия. Твердые растворы замещения моделировались в приближении модифицированного виртуального кристалла, которое учитывает эффекты композиционной неупорядоченности и локальных деформаций, возникающих в сплавах [9].

Полная зарядовая плотность валентных электронов $\rho(r)$ была рассчитана с использованием схемы интегри-

[†] E-mail: vdei@chnu.cv.ua,
vyklyuk@mail.ru

рования по специальным точкам [10], согласно

$$\rho(\mathbf{r}) = 2e \sum_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (1)$$

где $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — электронная волновая функция, полученная из решения секулярного уравнения, n — номер зоны.

Согласно [8], зарядовая плотность может быть разделена на симметричную $\rho_S(\mathbf{r})$ и антисимметричную $\rho_A(\mathbf{r})$ составляющие:

$$\begin{aligned} \rho_S(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} [\rho(\mathbf{r}) + \rho(-\mathbf{r})], \\ \rho_A(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} [\rho(\mathbf{r}) - \rho(-\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2)$$

Переходя к ряду Фурье

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3)$$

сформируем фурье-компоненты $\rho_S(\mathbf{G})$ и $\rho_A(\mathbf{G})$:

$$\begin{aligned} \rho_S(\mathbf{G}) &= \frac{1}{2} [\rho(\mathbf{G}) + \rho^*(\mathbf{G})], \\ \rho_A(\mathbf{G}) &= \frac{1}{2} [\rho(\mathbf{G}) - \rho^*(\mathbf{G})]. \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициент зарядовой асимметрии [8]

$$g = \sqrt{\frac{S_A}{S_S}}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} S_S &= \sum_{\mathbf{G}} |\rho_S(\mathbf{G})|^2 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho_S^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ S_A &= \sum_{\mathbf{G}} |\rho_A(\mathbf{G})|^2 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (6)$$

Ω — объем элементарной ячейки.

Полярность химической связи α_p [7] отображает асимметрию псевдопотенциала

$$\alpha_p = -\frac{V_3^A}{V_3^S}, \quad (7)$$

где V_3^A и V_3^S — антисимметричный и симметричный форм-факторы псевдопотенциала при $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}(111)$.

Расчет α_p позволяет найти поперечный эффективный заряд e_T^* [7]

$$2e_T^* = -\Delta Z + \frac{8\alpha_p}{1 + \alpha_p^2}, \quad (8)$$

где

$$\Delta Z = -Z_A + (1-x)Z_B + xZ_C. \quad (9)$$

Величина e_T^* характеризует инфракрасную активность фононов в материалах, являясь основным параметром, который описывает диэлектрические свойства твердых тел и может быть использован для классификации

кристаллической структуры. Кроме того, этот параметр очень чувствителен к влиянию ангармонического кристаллического потенциала. Вклад ангармонических эффектов в эффективный заряд может проявляться в твердых растворах вследствие того, что композиционная неупорядоченность приводит к возникновению значительной ангармоничности. Кроме того, эффективный заряд по Харрисону [6] равен

$$Z^* = e_T^* - \frac{8}{3} \alpha_p (1 - \alpha_p^2). \quad (10)$$

Упругие постоянные твердых растворов являются параметрами, которые дают важную информацию о природе химической связи и вычислялись нами согласно [11];

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[0.43 \frac{\hbar^2}{m} (5 + \lambda)(1 - \alpha_p^2)^{3/2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{4} (1 - \alpha_p^2)^{1/2} \left| -0.81 \frac{\hbar^2}{m} \right| \right], \\ C_{12} &= \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[0.43 \frac{\hbar^2}{m} (3 - \lambda)(1 - \alpha_p^2)^{3/2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} (1 - \alpha_p^2)^{1/2} \left| -0.81 \frac{\hbar^2}{m} \right| \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где $d = \sqrt{3}a/4$ — длина связи (a — постоянная решетки), λ — безразмерный параметр, который имеет значение 0.738 [11].

3. Результаты расчетов и обсуждение

Особенности изменения ширины запрещенной зоны с изменением состава твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ и $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ представлены на рис. 1 и подробно проанализированы в наших предыдущих работах [9,12,13]. Однако ширина запрещенной зоны не соответствует однозначно такому важному параметру как степень ионности связи, введенному Филлипсом [4].

Таблица 1. Постоянная решетки a , ширина запрещенной зоны E_g , гетерополярная щель E_h , степень ионности f_i , полярность α_p и коэффициент зарядовой асимметрии g для бинарных соединений

Соединение	a , Å	E_g , эВ	E_h , эВ	f_i [4]	α_p		g	
					[15]	наши расчеты	[8]	наши расчеты
GaP	5.45	2.53	5.07	0.327	0.31	0.438	0.371	0.398
InP	5.86	1.52	6.29	0.421	0.32	0.504	0.506	0.462
InAs	6.055	0.42	6.33	0.357	0.3	0.336	0.45	0.454
InSb	6.478	0.24	3.89	0.321	0.29	0.22	0.294	0.385
InBi	6.64	0	2.94	—	—	0.174	—	0.344

Примечание. Данные из работы [15] — экспериментальные.

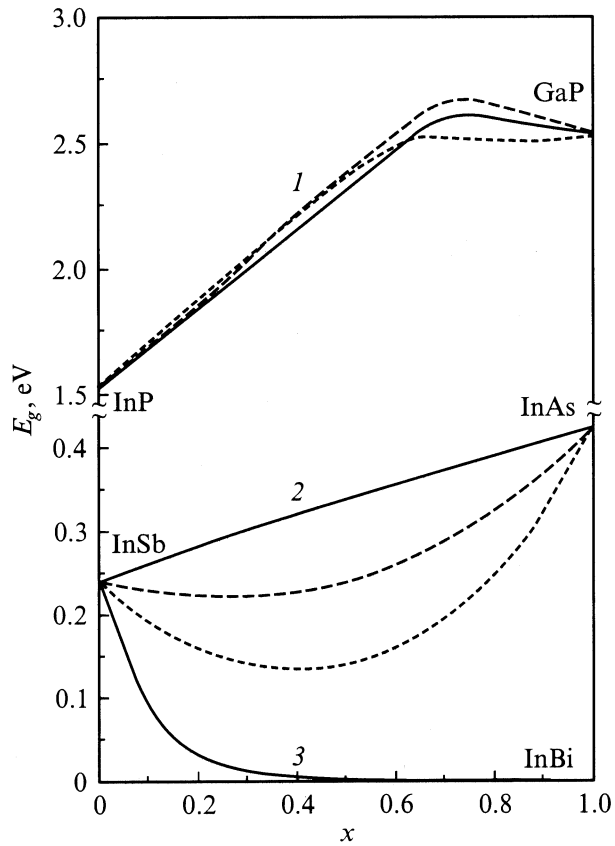


Рис. 1. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны E_g для твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ (1), $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ (2), $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ (3). Условия расчетов: сплошные кривые — в приближении виртуального кристалла, штриховые — при учете внутренних локальных деформаций, пунктирные — при учете внутренних локальных деформаций и композиционной неупорядоченности.

Поиски взаимосвязи зонной структуры и ионности химической связи привели к понятию гетерогенной щели [14], которая соответствует энергетическому разрыву в электронной плотности состояний валентной зоны в точке X зоны Бриллюэна. В таблице 1 приведены значения гетерогенной щели E_h в бинарных соединениях, полученные в наших расчетах зонной структуры. Если двигаться в сторону роста зарядового числа аниона, фиксируя катион, то в ряду InP , InAs , InSb , InBi наблюдается хорошо известная тенденция уменьшения степени ионности связи f_i по Филлипсу, которая, однако, нарушается касательно гетерогенной щели, которая не совсем корректно описывает особенности химической связи.

Понять перестройку химической связи тетраэдрически координированных бинарных соединений можно, исходя из анализа распределения зарядовой плотности валентных электронов (рис. 2). С ростом зарядового числа аниона максимум зарядовой плотности $\rho(r)$ движется к центру связи, приводя к росту степени ковалентности и, следовательно, к уменьшению степени ионности. Для количественной характеристики химической связи удобным является понятие коэффициента зарядовой асимметрии g (5) как прямой меры ионного характера связи. Рассчитанные нами значения g для бинарных соединений приведены в табл. 1 и неплохо согласуются с теоретическими данными работы [8]. Небольшие расхождения можно объяснить различными методами расчета зонной структуры. На рис. 3 представлены зависимости коэффициента зарядовой асимметрии g от состава в рассматриваемых сплавах. Учет таких характерных сплавных эффектов, как локальные деформации и композиционная неупорядоченность, приводит к нелинейному поведению $g(x)$. Указанные

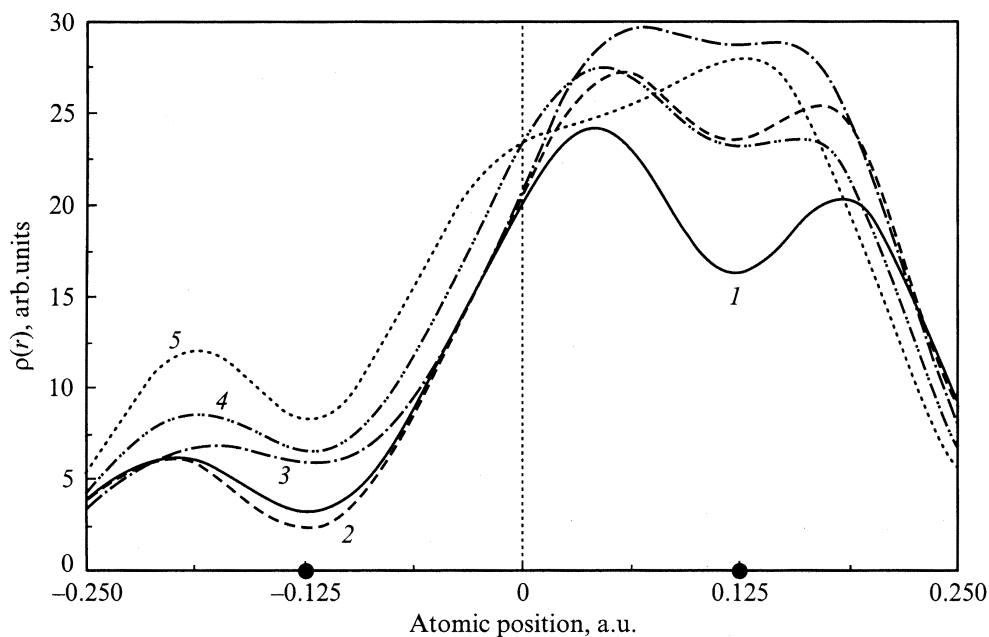


Рис. 2. Распределения зарядовой плотности валентных электронов бинарных соединений вдоль линии связи [111]: 1 — GaP , 2 — InP , 3 — InAs , 4 — InSb , 5 — InBi . Положение атомов указывается в атомных единицах.

Таблица 2. Поперечный эффективный заряд e_T^* , эффективный заряд Z^* и упругие постоянные C_{11} , C_{12} для бинарных соединений

Соединение	e_T^*		Z^*		C_{11} , 10^{-11} дн/см ²		C_{12} , 10^{-11} дн/см ²	
	[16]	наши расчеты	[6]	наши расчеты	[3]	наши расчеты	[3]	наши расчеты
GaP	2.04	2.47	1.01	1.526	14.39	14.3	6.52	7.7
InP	2.55	2.607	1.32	1.605	10.22	10.2	5.76	5.49
InAs	2.45	2.21	1.22	1.413	8.329	8.391	4.526	4.518
InSb	2.28	1.83	1.1	1.275	6.918	6.967	3.788	3.752
InBi	—	1.676	—	1.226	5.75*	5.803	3.1*	3.124

Примечание. Данные из работ [3,6,16] — экспериментальные. * Величины, полученные линейной интерполяцией данных для In и Bi [17].

факторы слабо изменяют ход $E_g(x)$ по сравнению с приближением виртуального кристалла в $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ и $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, но их влияние на коэффициент асимметрии

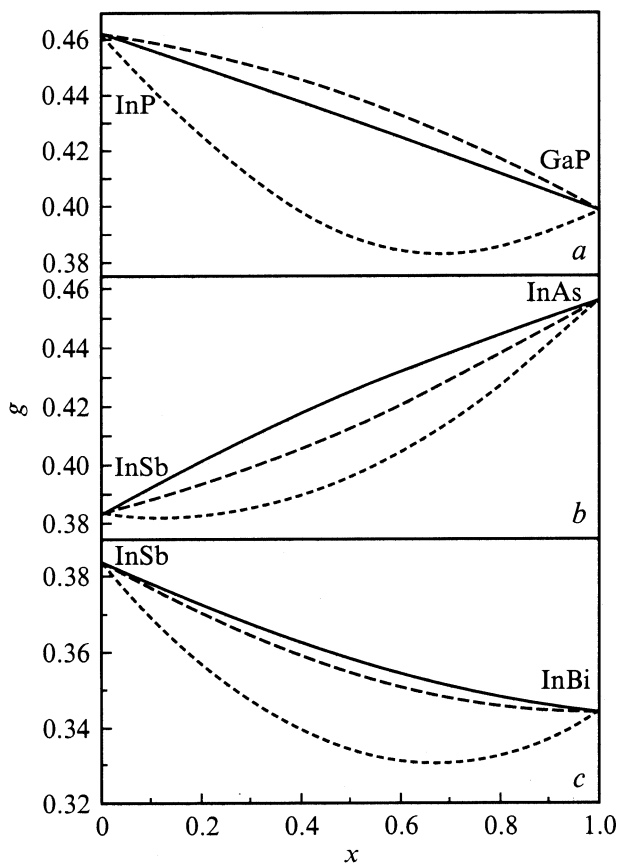


Рис. 3. Зависимости коэффициента зарядовой асимметрии g от состава раствора x : a — $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, b — $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, c — $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Условия расчета для сплошных, штриховых и пунктирных кривых — те же, что и на рис. 1.

зарядовой плотности довольно существенно. В то же время в сплаве $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ситуация обратная. Отметим также, что характерные точки в перестройке зонной структуры рассматриваемых твердых растворов можно заметить и на концентрационных зависимостях $g(x)$ (рис. 3).

Эти точки, как отмечалось во Введении, соответствуют составам твердых растворов, при которых наблюдаются:

- в $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ — переход минимума зоны проводимости из точки Γ зоны Бриллюэна в точку X при $x = 0.652$;
- в $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ — минимум в зависимости $E_g(x)$ при $x = 0.37$;
- в $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ — переход к безщелевому состоянию при $x = 0.4$.

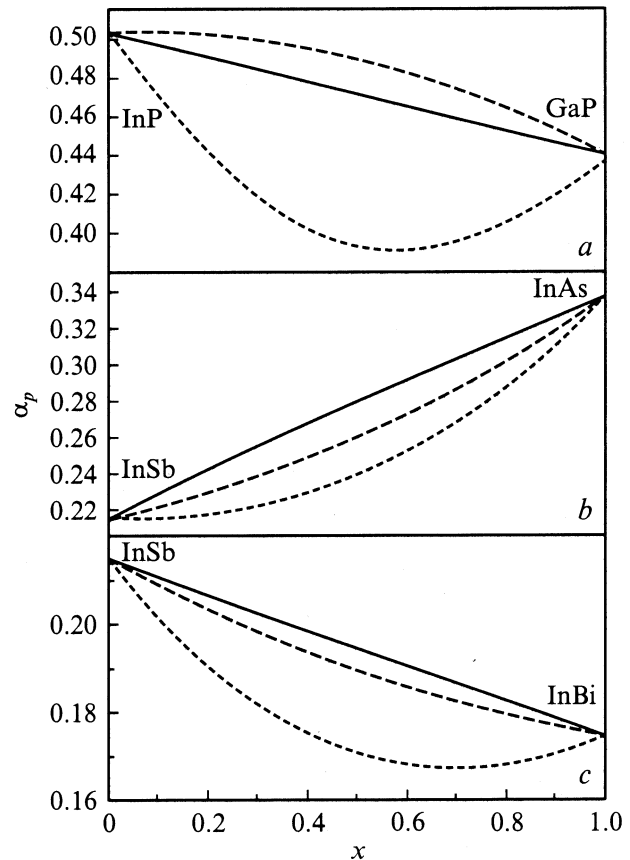


Рис. 4. Концентрационные зависимости степени полярности химической связи: a — $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, b — $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, c — $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

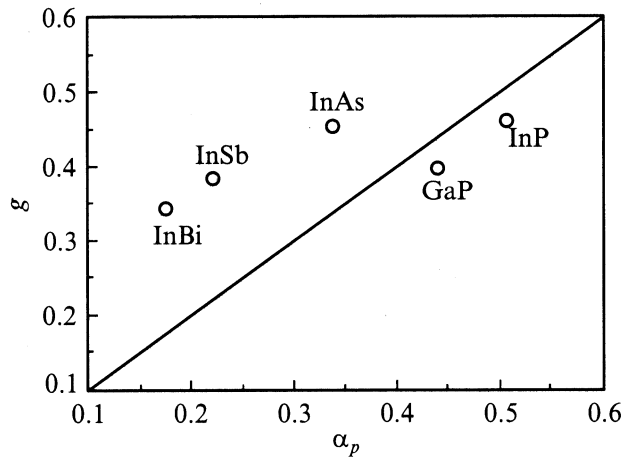


Рис. 5. Сопоставление полярности α_p и коэффициента зарядовой асимметрии g для бинарных соединений.

Полярность α_p является понятием, также связанным с ионностью. Однако в отличие от коэффициента асимметрии зарядовой плотности, как видно из уравнения (7), α_p отображает асимметрию псевдопотенциала в точке G(111). Концентрационные зависимости полярности в рассматриваемых сплавах (рис. 4) качественно довольно сходны с аналогичными зависимости $g(x)$ на рис. 3. Это можно объяснить тесной взаимосвязью форм-факторов псевдопотенциала с соответствующими величинами (6), которые определяют асимметрию зарядовой плотности. На рис. 5 мы сравнили коэффициент зарядовой асимметрии g с полярностью α_p для рассматриваемых бинарных полупроводниковых соединений. Линейная корреляция этих величин подтверждает правомерность использования коэффициента асимметрии зарядовой плотности как меры ионного характера химической связи. Кроме того, по нашему мнению, именно величина g наиболее полно отображает интегральный характер пространственного распределения валентного заряда в кристалле, в отличие от полярности α_p , которая является отношением антисимметричного к симметричному форм-фактору псевдопотенциала только в одной точке обратного пространства.

Поперечный эффективный заряд e_T^* является фундаментальной величиной в динамике решетки полупроводников, определяет дальнедействующую часть силовых постоянных в длинноволновой области спектра и может быть измерен экспериментально. На основе соотношения (8), (9) мы рассчитали e_T^* как для бинарных соединений, так и для соответствующих сплавов. Хорошее согласие полученных величин поперечного эффективного заряда с экспериментальными значениями (табл. 2) дает основание прогнозировать его изменение в твердом растворе. Очевидно, эта величина также претерпевает ощутимое влияние как локальных деформаций, так и композиционной неупорядоченности, которые имеют место в полупроводниковых твердых растворах, и может

быть еще одной количественной характеристикой ионности связи. Аппроксимируя для твердых растворов вычисленную концентрационную зависимость поперечного эффективного заряда, получим

$$e_T^* = 2.47x + 2.607(1-x) - 0.7x(1-x), \text{ для } \text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}, \quad (12)$$

$$e_T^* = 2.21x + 1.83(1-x) - 0.45x(1-x), \text{ для } \text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}, \quad (13)$$

$$e_T^* = 1.676x + 1.83(1-x) - 0.35x(1-x), \text{ для } \text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x. \quad (14)$$

Полученные значения полярности позволяют рассчитать упругие постоянные как бинарных соединений, так и их тройных твердых растворов замещения. В табл. 2 приведены значения рассчитанных нами силовых постоянных C_{11} и C_{12} бинарных соединений GaP, InP, InAs, InSb, InBi согласно (11) в сравнении с экспериментальными данными. Их хорошее согласие позволяет провести аппроксимацию для соответствующих твердых растворов (C_{11} и C_{12} приведены в единицах 10^{-11} дин/см²): для $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$

$$C_{11} = 14.3x + 10.2(1-x) + 6.1x(1-x),$$

$$C_{12} = 7.7x + 5.49(1-x) + 3.3x(1-x); \quad (15)$$

для $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$

$$C_{11} = 8.391x + 6.967(1-x) + 1.4x(1-x),$$

$$C_{12} = 4.518x + 3.752(1-x) + 0.75x(1-x); \quad (16)$$

для $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$

$$C_{11} = 5.803x + 6.967(1-x) + 0.25x(1-x),$$

$$C_{12} = 3.124x + 3.752(1-x) + 0.13x(1-x). \quad (17)$$

4. Заключение

Учет локальных деформаций и композиционной неупорядоченности в рассматриваемых сплавах приводит к возрастанию силовых постоянных и нелинейности их зависимостей от состава твердых растворов. Таким образом, вышеуказанными эффектами нельзя пренебрегать при расчетах как эффективных зарядов, так и силовых постоянных твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ и $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Полученные изменения в поперечном эффективном заряде и силовых постоянных отображают изменения химической связи, и, как следствие, электронной структуры в зависимости от состава сплавов.

Список литературы

- [1] J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B, **34**, 5295 (1986).
- [2] N.E. Christensen, S. Satpathy, Z. Pawlowska. Phys. Rev. B, **36**, 1032 (1987).

- [3] A. Chen, A. Sher. *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering* (N.Y., Plenum Press, 1995).
- [4] J.C. Phillips. *Bonds and Bands in Semiconductors* (N.Y., Academic Press, 1973).
- [5] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. (Ithaca, Cornell University Press, 1960).
- [6] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983).
- [7] P. Vogl. *J. Phys. C*, **11**, 251 (1978).
- [8] A. Garcia, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **47**, 4215 (1993).
- [9] Я.И. Вיקлюк, В.Г. Дейбук, С.В. Золотарев. *ФТП*, **36** (8), 925 (2002).
- [10] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **8**, 6287 (1973).
- [11] N.E. Baranowski. *J. Phys. C*, **17**, 6287 (1984).
- [12] В.Г. Дейбук, Я.И. Вיקлюк, И.М. Раренко. *ФТП*, **33**, 289 (1999).
- [13] В.Г. Дейбук. *УФЖ*, **43**, 230 (1998).
- [14] J.R. Chelikowsky, T.J. Wagener, J.H. Weaver, A. Jin. *Phys. Rev. B*, **40**, 9644 (1989).
- [15] C. Falter, W. Ludwig, M. Selmke, W. Zierau. *Phys. Lett.*, **105A**, 139 (1984).
- [16] K. Aoki, E. Anastassakis, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **30**, 681 (1984).
- [17] И.Н. Францевич. *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов* (Киев, Наук. думка, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Chemical bonding and elastic constants of some ternary A^{III}B^V solid solutions

V.G. Deibuk, Y.I. Vyklyuk

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, the Ukraine

Abstract A study has been made of the chemical bonding of GaP, InP, InAs, InSb, InBi binary compounds and the bond rebuilding in Ga_xIn_{1-x}P, InAs_xSb_{1-x}, InSb_{1-x}Bi_x semiconductor alloys, the composition *x* being changeable, using the approach of the total valence charge density, polarity and transverse effective charge. The calculation of elastic constants of ternary solid solutions was carried out and their dependence on chemical bond rebuilding was analyzed. Local strains and the composition disorder of the alloys strongly affects concentration dependences investigated. In this way effects mentioned above cannot be disregarded in consideration substitutional solid solutions.