

# РОЗРАХУНОК ЗОННОЇ СТРУКТУРИ, ЕФЕКТИВНИХ МАС ТА ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ПОТРІЙНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ $Ga_x In_{1-x} P$ .

С.В. Королук, Я.І. Виклюк, В.Г. Дейбук.

Чернівецький державний університет ім. Ю.Федьковича,  
274012, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна

Сплави  $Ga_x In_{1-x} P$  є перспективними напівпровідниковими матеріалами. В зв'язку з цим, останнім часом поживався інтерес до дослідження їх електричних та оптичних властивостей [1]. Вони можуть бути використані для виготовлення діодів, що випромінюють жовте світло, а також можуть виконувати і обернені функції, тобто перетворювати світло в електроенергію в сонячних батареях. Бінарні сполуки GaP та InP є широкозонними матеріалами. InP має пряму заборонену зону - 1,5 еВ при 0 К, а GaP є непрямозонним напівпровідником - 2,16 еВ при 0 К [2].

Метою даної роботи є теоретичне дослідження електронної структури твердого розчину  $Ga_x In_{1-x} P$  та впливу антиструктурних дефектів на властивості даного матеріалу, залежність ширини забороненої зони від температури, та складу  $x$ , розрахунок ефективних мас та електронної густини заряду валентних електронів.

Зонну структуру ми розраховували за допомогою методу емпіричного локального псевдопотенціалу [7].

Енергетичний спектр електронів в одноелектронному наближенні визначається рівнянням Шредінгера:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ps}(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1)$$

де  $V_{ps}(\vec{r})$  - псевдопотенціал кристалу.

Зонна структура знаходиться з розв'язку секулярного детермінанту, який в першому наближенні теорії збурень рівний:

$$\det \left| \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_m)^2 - E(\vec{k}) \right) \delta_{n,m} + V_{ps}(\vec{G}_n - \vec{G}_m) \right| = 0, \quad (2)$$

де  $\vec{G}_n, \vec{G}_m$  - вектори оберненої ґратки.

В стандартному наближенні віртуального кристалу формфактор і параметри ґратки стехіометричного твердого розчину  $Ga_xIn_{1-x}P$  згідно з правилом Вегарда визначаються лінійною суперпозицією відповідних параметрів сполук  $GaP$  та  $InP$ , що входять в рівняння з вагою, рівною їх концентраціям в розчині:

$$V_{ss} = V_{GaP} x + V_{InP} (1-x), \quad (3)$$

$$a_{ss} = a_{GaP} x + a_{InP} (1-x). \quad (4)$$

Тут  $V_{ss}, V_{GaP}, V_{InP}$  – псевдопотенціальні формфактори твердого розчину,  $GaP$  та  $InP$ , відповідно,  $a_{ss}, a_{GaP}, a_{InP}$  - постійні ґраток відповідних матеріалів. Рівняння (3) справедливе, коли в ґратці атоми  $Ga$  займають тільки позиції  $In$  і навпаки. Така конфігурація термодинамічно найбільш стійка. Однак реальний синтез твердого розчину відбувається в умовах, відмінних від термодинамічної рівноваги, за яких можуть виникати інші конфігурації. Тому в кристалі існують різні дефекти структури. Для їх врахування, наближення віртуального кристалу

необхідно удосконалити. Дослідимо вплив антиструктурних дефектів, які були виявлені у вказаних сполуках в роботі Георгобіані та Тигиняну [3], на електронні властивості твердих розчинів заміщення  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ . Антиструктурний дефект має місце, коли атом, який займає не своє стехіометричне положення в одній з двох гранецентрованих ґраток (створених з атомів різних елементів), стає на місце атома в другій ґратці. В нашому випадку антиструктурні дефекти виникають, якщо атоми Ga або In займають місце P, і навпаки.

В модифікованій моделі віртуального кристалу [4] формфактори атомів твердого розчину повинні залежати від імовірності зайняття атомом тієї чи іншої позиції у вузлі ґратки. Визначимо  $W_{\text{Ga}}$ ,  $W_{\text{In}}$ ,  $W_{\text{P}}$  як імовірності для атомів Ga, In, P зайняти нормальні позиції, а  $(1-W_{\text{Ga}})$ ,  $(1-W_{\text{In}})$ ,  $(1-W_{\text{P}})$  як імовірності відповідних антиструктурних дефектів.

Можна записати, що

$$W_{\text{Ga}} + W_{\text{In}} = W_{\text{P}}. \quad (5)$$

Симетричний  $V_{\text{ss}}^{\text{s}}$  та антисиметричний  $V_{\text{ss}}^{\text{A}}$  формфактори бінарної сполуки мають вигляд

$$\begin{aligned} V_{\text{ss}}^{\text{s}} &= (V_1 + V_2)/2; \\ V_{\text{ss}}^{\text{A}} &= (V_1 - V_2)/2. \end{aligned} \quad (6)$$

В твердому розчині формфактори  $V_1$  та  $V_2$  визначаються суперпозицією атомних форм-факторів  $V_{\text{Ga}}$ ,  $V_{\text{In}}$ ,  $V_{\text{P}}$ , помножених на їх концентрації та на імовірності для атомів зайняти позиції 1 або 2 в ґратці:

$$\begin{aligned} V_1 &= V_{\text{Ga}}xW_{\text{Ga}} + V_{\text{In}}(1-x)W_{\text{In}} + V_{\text{P}}(1-W_{\text{P}}) \\ V_2 &= V_{\text{Ga}}x(1-W_{\text{Ga}}) + V_{\text{In}}(1-x)(1-W_{\text{In}}) + V_{\text{P}}W_{\text{P}}, \end{aligned} \quad (7)$$

Симетричні формфактори не змінюються при наявності антиструктурних дефектів.

Припустимо, що кількість антиструктурних дефектів зростає зі збільшенням ступені безладу в твердому розчині, який є максимальним при  $x=0.5$ . Виходячи з цих міркувань, прийmemo квадратичну залежність імовірності антиструктурних дефектів від складу:

$$1-W_{\text{Ga}}=1-W_{\text{In}}=1-W_{\text{P}}=4\beta x(1-x), \quad (8)$$

де  $\beta$  - коефіцієнт, рівний імовірності утворення антиструктурних дефектів при  $x=0.5$ .

Тоді антисиметричні формфактори твердого розчину визначаються виразом:

$$V_{\text{ss}}^{\text{A}}=[1-8\beta x(1-x)](V_{\text{GaP}}^{\text{A}}x+V_{\text{InP}}^{\text{A}}(1-x)). \quad (9)$$

Результати розрахунку ширини забороненої зони  $E_{\text{g}}$  для твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  без врахування антиструктурних дефектів представлені на рис.1 (крива 1). Перехід від прямої до непрямої зонної структури відбувається при  $x=0.78$  (точка кросоверу). Видно, що ширина забороненої зони виявилась більшою, а область складу з прямою зоною ширше, ніж це спостерігалось в експерименті [2](крива 2).

Результати розрахунку  $E_{\text{g}}$  для  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  з врахуванням антиструктурних дефектів представлені на рис.1 (крива 3). Розрахунок виконаний для випадку, коли ймовірність антиструктурних дефектів  $\beta=0.115$ . Його результати добре узгоджуються з експериментом. Перехід від прямої до непрямої зонної структури відбувається при  $x=0.71$  (на експерименті при  $x=0.69 \pm 0.02$ ).

Електронна зонна структура  $\text{GaP}$  та  $\text{InP}$  з урахуванням антиструктурних

дефектів представлена на Рис.2а та Рис.2б, відповідно.

Виявлено, що результати розрахунків на основі стандартного наближення віртуального кристалу погано узгоджуються з наявними експериментальними даними. Разом з тим розрахунки на основі модифікованої моделі добре узгоджуються з експериментом, якщо припустити, що в твердому розчині є близько 10% антиструктурних дефектів. Наші розрахунки показують, що тверді розчини з більш досконалою структурою можуть бути більш широкозонними і мати пряму зонну структуру в більш широкому інтервалі концентрацій.

Вплив температури на зонну структуру можна врахувати в рамках теорії Брукса-Ю [5]. В якій

$$E(\vec{k}, T) = E(\vec{k}, \{V_{ps} e^{-M_\alpha(G)}\}), \quad (10)$$

де фактор Дебая- Уоллера має вигляд

$$M_\alpha(G) = \frac{3\hbar^2}{6m_\alpha k_b} \cdot G^2 \left( \frac{T}{\Theta_\alpha} \right) \left[ \Phi \left( \frac{\Theta_\alpha}{T} \right) + \frac{1}{4} \frac{\Theta_\alpha}{T} \right], \quad (11)$$

де  $m_\alpha$  – іонні маси,  $\Theta_\alpha$  – температура Дебая,  $\Phi_\alpha$  – інтеграл Дебая першого роду.

Провівши розрахунки, ми отримали залежність  $E_g(T)$  з врахуванням та без врахування антиструктурних дефектів і порівняли їх з наявними експериментальними даними [1] (рис.3).

З аналізу цих залежностей можна побачити, що отримані нами результати в наближенні віртуального кристалу ( $\beta=0$ ) погано узгоджуються з експериментальними даними, в той час як врахування цих дефектів в

модифікованому наближенні віртуального кристалу дозволило отримати задовільне узгодження з експериментальною залежністю при  $\beta=0.115$ .

Знання зонної структури дає можливість розрахувати ефективні маси електронів та дірок.

Приведемо порівняльну таблицю ефективних мас нашої роботи та робіт [7] і [8].

З таблиці 1 видно, що розраховані нами значення ефективних мас добре узгоджуються з експериментом.

Знання псевдопотенціальних хвильових функцій дозволило розрахувати просторовий розподіл електронної густини заряду в кристалі. Псевдоелектронна густина розраховується за формулою:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \cdot e \cdot \int_{\text{ZB}} \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r})|^2 d^3\vec{r}, \quad (12)$$

де зонний індекс  $\nu$  пробігає всі валентні зони,  $\psi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r})$  – псевдохвильова функція, яка була отримана з розв'язку секулярного рівняння (2).

Як було показано в [10] інтегрування по зоні Брілюена може бути зведене до сумування підінтегрального виразу по спеціальних точках:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \cdot e \cdot \sum_{i=1}^{10} \alpha_i \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{k}_i^*, \vec{r})|^2, \quad (13)$$

де  $k_i^*$  спеціальні точки зони Брілюена.

На Рис.4 зображений розподіл електронної густини заряду вздовж зв'язку Ga – P та In – P при різних  $x$ . З рисунка добре видно, що GaP має вищу ступінь іонності ніж InP, що добре узгоджується з експериментом. Це видно з того, що максимум густини для GaP більш зсунутий до P ніж у InP. З рисунка

також видно, що в точці кросоверу ( $x = 0.71$ ) електронна густина заряду слабо відрізняється від GaP.

## Література

1. *Joullie A.M., Alibert C.* // J. of Applied Physics.- 1974.- **45**, № 1.- P. 5472 - 5474.
2. *Chelikowski J.R., Cohen M.L.* // Phys. Rev. B.- 1976.- **14**, №2.- P. 556-582.
3. *Георгобуани А.Н., Тугиняну И.М.* // ФТП. - 1988.- **22**, № 1.- С. 3 -15.
4. *Дмитриев А.П., Евлахов Н.В., Фурман А.С.* // ФТП.- 1996.- **30**, № 1.- С. 106-117.
5. *Guenzer C.S., Bienenstock A.* // Phys. Rev. B.- 1978.- **8**, № 10 .-P. 4655-4667.
6. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела.- М.: Мир, 1974.
7. *Cohen M.L., Chelikowski J.R.* Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. - Springer- Verlag- Berlin.- 1988.-P.47-49.
8. *Баранский П.И., Клочков Б.П., Потыкевич И.В.* Полупроводниковая электроника. Свойства материалов.- Спр., К.: Наук. думка, 1975.
9. *Humphreys T.P., Srivastava G.P.* // Phys. Stat. Sol.(b), 1981-**103**, №1. K85 – K89.
10. *Chadi D.J., Cohen M.L.* // Phys.Rev. B, 1973.- **8**, №12.- P.5747 – 5751.

Таблиця 1. Ефективні маси електронів та дірок.

Сполука	$m^*_{\text{e}}/m_0$	$m^*_{\text{hh}}/m_0$	$m^*_{\text{lh}}/m_0$	$m^*_{\text{soh}}/m_0$	
<b>GaP</b>	-	0.86 [7]	0.11 [7]	0.24 [7]	
	0.13 [8]	0.56 [8]	0.13 [8]	0.22 [8]	
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}[111] \\ \text{H}[100] \end{array} \right.$	0.14*	1.31*	0.16*	0.29*
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}[100] \\ \text{H}[110] \end{array} \right.$	0.14*	0.95*	0.19*	0.24*
<b>InP</b>	0.015 [7]	0.39 [7]	0.021 [7]	0.11 [8]	
	0.072 [8]	1.0 [8]	0.053 [8]	0.18 [8]	
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}[111] \\ \text{H}[100] \end{array} \right.$	0.09*	1.79*	0.14*	0.22*
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}[100] \\ \text{H}[110] \end{array} \right.$	0.09*	0.29*	0.07*	0.19*
	0.09*	0.71*	0.10*	0.20*	

\*) результати наших розрахунків



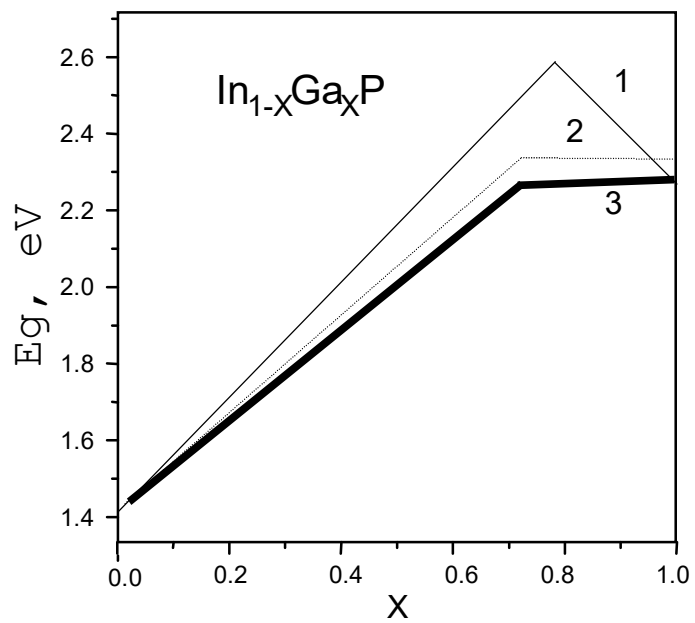


Рис. 1.

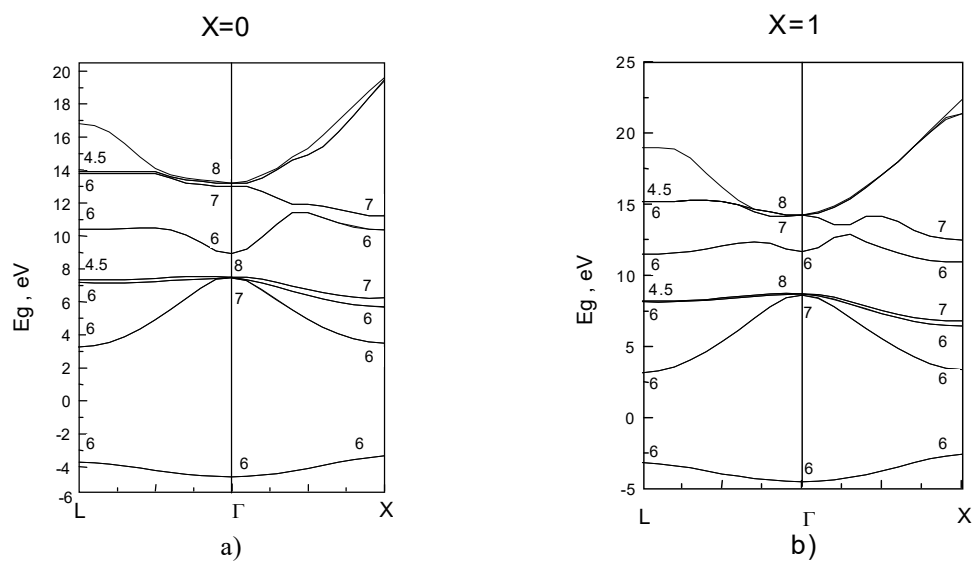


Рис. 2.

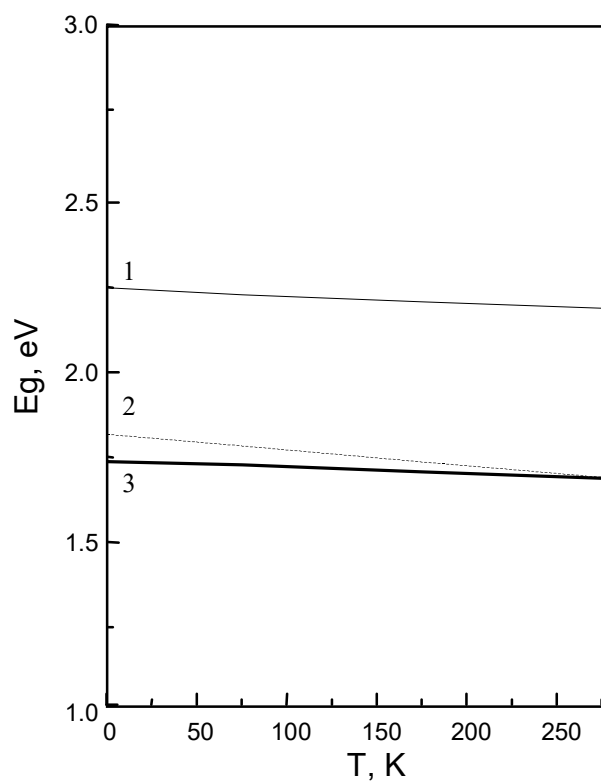


Рис. 3.

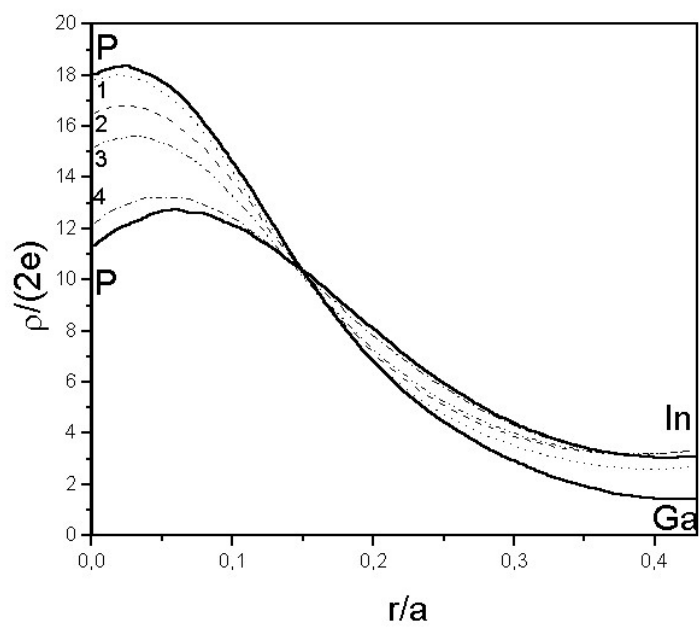


Рис. 4.

## Підписи під рисунками.

**Рис.1.** Залежність ширини забороненої зони  $E_g$  від складу  $X$ .

- 1 —Метод емпіричного псевдопотенціалу (VCA);
- 2 .....Експериментальні дані [2];
- 3 —Метод модифікованого емпіричного псевдопотенціалу (MVCA).

**Рис.2.** Зонна структура InP (a) та GaP (b).

**Рис.3.** Температурна залежність ширини забороненої зони твердого розчину  $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ .

- 1 —Метод емпіричного псевдопотенціалу (VCA);
- 2 .....Експериментальні дані [1];
- 3 —Метод модифікованого емпіричного псевдопотенціалу (MVCA).

**Рис. 4.** Розподіл електронної зонної густини вздовж зв'язку Ga – P та In – P при різних  $X$ .

**a** – стала ґратки;

**e** – заряд електрона;

1 –  $x=0.71$ ;

2 –  $x=0.3$ ;

3 –  $x=0.2$ ;

4 –  $x=0.1$ .

РОЗРАХУНОК ЗОННОЇ СТРУКТУРИ, ЕФЕКТИВНИХ МАС ТА  
ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ПОТРІЙНИХ  
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ  $Ga_x In_{1-x} P$ .

С.В. Королюк, Я.І. Виклюк, В.Г. Дейбук.

Чернівецький державний університет ім. Ю.Федьковича, 274012,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна, e-mail: vdei@chdu.cv.ua

Розрахована енергетична зонна структура твердого розчину заміщення  $Ga_x In_{1-x} P$  з кристалічною структурою цинкової обманки. Розрахунок ґрунтується на методі модифікованого емпіричного псевдопотенціалу в наближенні віртуального кристалу. Знайдена концентраційна залежність енергії в основних симетричних напрямках. Розраховано залежність ширини забороненої зони  $Ga_x In_{1-x} P$  від температури. Визначені ефективні маси зони провідності, важких, легких та спін відщеплених дірок, а також електронна зонна густина. Результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються з наявними експериментальними даними.

РАССЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ, ЭФФЕКТИВНЫХ МАСС И  
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ТРОЙНЫХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ  $Ga_x In_{1-x}P$ .

С.В. Королюк, Я.И. Викалюк, В.Г. Дейбук.

Черновицкий государственный университет им. Ю.Федьковича, 274012,  
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, Украина, e-mail: vdei@chdu.cv.ua

Рассчитана энергетическая зонная структура твердого раствора замещения  $Ga_xIn_{1-x}P$  с кристаллической структурой цинковой обманки. Расчет основывается на методе модифицированного эмпиричного псевдопотенциала в приближении виртуального кристалла. Найдена концентрационная зависимость энергии в основных симметрических направлениях. Рассчитана зависимость ширины запрещенной зоны  $Ga_xIn_{1-x}P$  от температуры. Определены эффективные массы зоны проводимости, тяжелых, легких и спин отделенных дырок, а также электронная зонная плотность. Результаты теоретических расчетов хорошо согласовываются с имеющимися экспериментальными данными.

THE CALCULATION OF THE BAND STRUCTURE, EFFECTIVE MASSES  
AND ELECTRON DENSITY OF  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  SOLID SOLUTIONS.

Koroljuk S.V., Vyklyuk J.I., Deibuk V.G.

Yu.Fedkovich Chernivtsi State University, 2, Kotsyubinski Str., 274012, Chernivtsi,  
Ukraine, e-mail: vdei@chdu.cv.ua

The electronic band structure of the ternary substitution solid solution  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  with zinc-blende crystal structure has been calculated. The calculation is based on the modified empirical pseudopotential method in virtual crystal approximation. The concentration dependence of energy in the basic symmetrical directions was found. The temperature dependence of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  band gap was calculated. The effective masses of conduction band, heavy holes, light holes and split-off holes were determined, as well as the electronic band density. Theoretical calculation results are in good agreement with the available experimental data.



Переписку прошу вести за адресою:

Виклюку Ярославу Ігоровичу

Вул. Гайдара 1 кв. 45,

274029, ЧЕРНІВЦІ,

УКРАЇНА

e-mail: [vdei@chdu.cv.ua](mailto:vdei@chdu.cv.ua)