

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЕФЕКТНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^6

М.А.МЕХРАБОВА¹, З.А.ДЖАХАНГИРЛИ²

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана¹

AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида 31^а

Азербайджанский Технический Университет²

AZ 1073, Баку, пр. Г.Джавида 25

Рассчитаны энергии уровней дефектного и примесного состояний полупроводниковых соединений A^3B^6 . Определено, что вакансия атома Se в GaSe приводит к глубокому энергетическому уровню в запрещенной зоне, лежащему выше потолка валентной зоны на 0,34эВ, и к резонансным и антирезонансным состояниям в валентной зоне. Замещением атома Se на атом S в валентной зоне получается локальный уровень, который лежит ниже потолка валентной зоны на 1,96эВ.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение радиационных дефектов в последние годы приобретает большое значение. Под действием радиационного излучения происходит изменение физических свойств материалов. Проблема порчи материала, а также возможности восстановления его свойств требуют ясного понимания природы и свойств радиационных дефектов, причин их образования.

При воздействии высокоэнергетической радиации в полупроводниках формируются локальные энергетические дефектные состояния оборванных связей. Это приводит к значительному изменению электрофизических свойств полупроводников.

В предлагаемой работе изучена энергетическая структура дефектных полупроводниковых соединений A^3B^6 . Расчитаны энергии уровней дефектного и примесного состояний этих полупроводников. Вначале была исследована зонная структура идеального кристалла GaSe. Зонная структура слоистого селенида галлия была изучена различными методами. Одна из первых моделей зонной структуры GaSe была предложена Фишером [1], который рассмотрел приведенную зону Бриллюэна с 18 валентными электронами. В работе Камимуры и Накао [2] предлагалась модель π - зон, в которой пренебрегалось взаимодействием s и p_z электронов галлия. В работе Бассани и Паравичини [3] зонная структура GaSe была получена в рамках полуэмпирического метода сильной связи. Однако методы сильной связи малопригодны для описания зон проводимости. В работе Шлютера [4] зонная структура GaSe была рассмотрена в рамках метода локального эмпирического псевдопотенциала. Хотя в этой работе удалось удовлетворительно описать состояния зон проводимости, но в его расчетах сильно переоценивается роль межслойного взаимодействия. В работе Марвакова [5] зонная структура GaSe была вычислена методом связывающих орбиталей в двумерном приближении. Модель связывающих орбиталей является, конечно, приближенной, тем не менее, эта модель позволяет описать сравнительно широкий набор свойств, зависящие от основного состояния твердого тела.

В данной работе рассчитана зонная структура GaSe методом связывающих орбиталей с использованием волновых функций из работы [6]. Дальнейшее изучение электронного строения полупроводников с дефектами и примесями проведено в рамках метода функции Грина.

МОДЕЛЬ СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ

Селенид галлия является типичным слоистым полупроводником. В элементарной ячейке одного слоя селенида галлия содержится четыре атома, так что только девять валентных зон оказывается заполненными в основном состоянии кристалла. Располагая всего семью орбитами связи, можно получить описание шести верхних валентных зон.

Блоховские суммы для каждой орбиты связи в семи возможных узлах связи элементарной ячейки модели одного слоя имеют вид:

$$\alpha_{i,k}^{\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{\infty} \exp i \vec{k} (\vec{R}_l + \vec{r}_i) b_i (\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_l), \quad (1)$$

здесь \vec{R}_l соединяют узлы двумерной решетки. Типичный матричный элемент дается выражением:

$$H_{i,j}(\vec{k}) = e^{i \vec{k} (\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \vec{k} \vec{R}_l} b_i (\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_l) \hat{H} b_j (\vec{r} - \vec{r}_j) d \vec{r}, \quad (2)$$

где \hat{H} - одноэлектронный гамильтониан, а векторы \vec{r}_i и \vec{r}_j соединяют центр элементарной ячейки с узлами связи [5].

В приближении ближайших соседей только пять параметров взаимодействия определяют вид матрицы гамильтониана. Два параметра относятся к энергиям связи электрона на орбите галлий-галлий и орбите галлий – селен:

$$B_1 = \int b_1 \hat{H} b_1 d \vec{r}, \quad B_2 = \int b_2 \hat{H} b_2 d \vec{r}.$$

Третий параметр описывает энергию переноса

$$B_3 = \int b_1 \hat{H} b_2 d \vec{r}.$$

Два оставшихся параметра характеризуют энергию переноса между двумя связями галлий селен с общим анионом или катионом:

$$B_a = \int b_2 \hat{H} b_3 d \vec{r}, \quad B_c = \int b_2 \hat{H} b_3 d \vec{r}.$$

Матрица гамильтониана для GaSe в модели орбит связи имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} H_{11}=B_1, H_{12}=H_{13}=H_{14}=H_{15}=H_{16}=H_{17}=H_{21}=H_{31}=H_{41}=H_{51}=H_{61}=H_{71}=B_3, \\ H_{22}=H_{33}=H_{44}=H_{55}=H_{66}=H_{77}=B_2, H_{23}=H_{56}=B_c+B_a e^{ip}, H_{24}=H_{57}=B_c+B_a e^{i(p+q)}, \\ H_{32}=H_{65}=B_c+B_a e^{-ip}, H_{34}=H_{67}=B_c+B_a e^{iq}, H_{42}=H_{75}=B_c+B_a e^{-i(p+q)}, H_{43}=H_{76}=B_c+B_a e^{-iq}. \end{aligned} \quad (3)$$

В работе Марвакова [5] значения параметров взаимодействия модели орбит связи B_1, B_2, B_3, B_c и B_a были определены подгонкой под фотоэмиссионные данные селенида галлия. В данной работе эти параметры были вычислены с помощью волновых функций [6], которые имеют следующие значения: $B_1=-12.62, B_2=-12.81, B_3=-1.29, B_a=0.35, B_c=-1.03$.

МЕТОД ФУНКЦИИ ГРИНА

Пусть V – потенциал дефекта, создающего глубокое локализованное состояние, H_0 -гамильтониан идеального кристалла. Энергия E и волновая функция ψ глубокого центра находятся из уравнения Шредингера:

$$(H_0+V) \psi = E \psi. \quad (4)$$

Перепишем (4) в следующем виде:

$$\psi = (E I - H_0)^{-1} V \psi \quad \text{или} \quad \psi = G_0(E) V \psi, \quad (5)$$

здесь I- единичный оператор, $G_0(E)$ - функция Грина. Для идеального кристалла она имеет вид:

$$G_0(E) = (EI - H_0)^{-1}. \quad (6)$$

Из уравнения (5) получим:

$$I - VG_0(E)\psi = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) имеет решение отличное от нуля, если

$$\text{Det} \|1 - VG_0(E)\| = 0. \quad (8)$$

Чтобы найти дефектные и примесные уровни необходимо решить уравнение (8). Из решения этого уравнения с учетом матричных элементов для H_0 получим:

$$[1 - (G_{22} - G_{23})\beta]^2 [1 - G_{11}\alpha - G_{22}\beta - 2G_{23}\beta - 3G_{12}^2\alpha\beta + G_{11}G_{12}\alpha\beta + 2G_{11}G_{23}\alpha\beta] = 0, \quad (9)$$

где

$$\alpha = B_1' - B_1 \quad \text{и} \quad \beta = B_2' - B_2, \quad (10)$$

$$B_1 = \frac{1}{1 + b_c^2} (b_c^2 \varepsilon_{sc} + \varepsilon_{pcz}) + \frac{1}{1 + b_c^2} (b_c^2 V_{ss\sigma} - 2b_c V_{sp\sigma} - V_{pp\sigma}), \quad (11)$$

$$B_2 = (\varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2a})/2 - [(\varepsilon_{2c} - \varepsilon_{2a})^2/4 + V_2^2]^{1/2}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{2i} = (1 + a_i^2)^{-1} [\varepsilon_{si} + a_i^2 (1 + c_i^2)^{-1} (c_i^2 \varepsilon_{pix} + \varepsilon_{piz})], \quad (13)$$

здесь i - соответствует аниону или катиону.

$$\varepsilon_{paz} = \varepsilon_{pa} - \frac{3}{2} 0.40 \frac{\hbar^2}{m} \frac{n^2}{d_{ac}^2},$$

$$\varepsilon_{pcz} = \varepsilon_{pc} - 0.40 \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3n^2}{d_{ac}^2} l + \frac{l}{d_{cc}^2} \right), \quad (14)$$

$$\varepsilon_{pix} = \varepsilon_{pi} - \frac{3}{2} 0.40 \frac{\hbar^2}{m} \frac{l^2}{d_{ac}^2},$$

$$a_i = \sqrt{\frac{2(1 + c_i^2)}{c_i^2 - 2}}, \quad b_i = \sqrt{\frac{2}{c_i^2 - 2}}, \quad (15)$$

$$V_{ss\sigma}(d) = -1.32 \frac{\hbar^2}{m} \frac{l}{d^2}, \quad V_{sp\sigma}(d) = 1.42 \frac{\hbar^2}{m} \frac{l}{d^2}, \quad V_{pp\sigma}(d) = 2.22 \frac{\hbar^2}{m} \frac{l}{d^2}, \quad (16)$$

B_1' и B_2' - значения после возмущения и $\varepsilon_{sc} = -11.5 \text{эВ}$, $\varepsilon_{pc} = -5.67 \text{эВ}$, $\varepsilon_{sa} = -22.86 \text{эВ}$, $\varepsilon_{pa} = -10.68 \text{эВ}$, $c_i = 1.88$, $V_2 = 3.7345$.

Пусть $\alpha = 0$, тогда из уравнения (9) получим:

$$\begin{aligned} 1 - (G_{22} - G_{23})\beta &= 0 \\ 1 - (G_{22} + 2G_{23})\beta &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Рассмотрим два случая:

а). Случай анионного замещения. Атом Se заменим атомом S. Учитывая, что для замещенного атома S $\varepsilon_{2a}' = -20.7 \text{эВ}$, $\varepsilon_{pa}' = -9.8 \text{эВ}$, вычислим параметр β по формулам (10)-(16). Для этого случая получим $\beta = -0.82$.

б). В случае идеальной вакансии атома Se $\varepsilon_{2a} = 0$. Тогда из уравнений (10)-(15) получим $\beta = 4.62$.

На Рис.1 и Рис.2 представлены значения для идеальной вакансии и анионного замещения, которые получаются из решения уравнений (17). Определены резонансные и антирезонансные состояния локализованных дефектов, вычислено изменение плотности состояний по формуле:

$$\Delta n = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta(E)}{dE}, \quad (18)$$

где

$$\delta(E) = -\arctg(\text{Im}G_0/\text{Re}G_0) \quad (19)$$

Учитывая матричные элементы G_{22} , G_{23} и выражение $\delta(E)$, из (18) получим значения для резонансных и антирезонансных состояний в случае анионного замещения (Рис. 3).

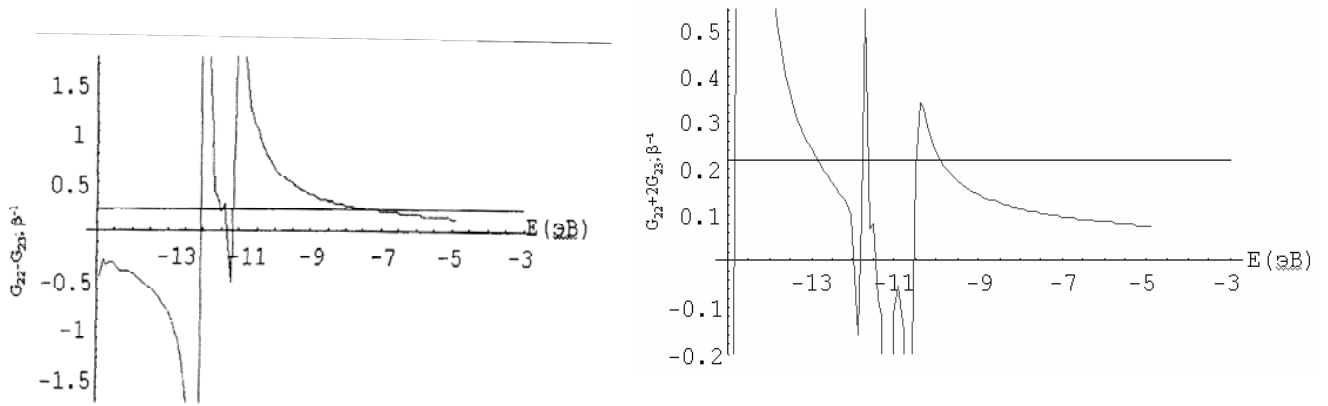


Рис.1

Идеальная вакансия атома селена.

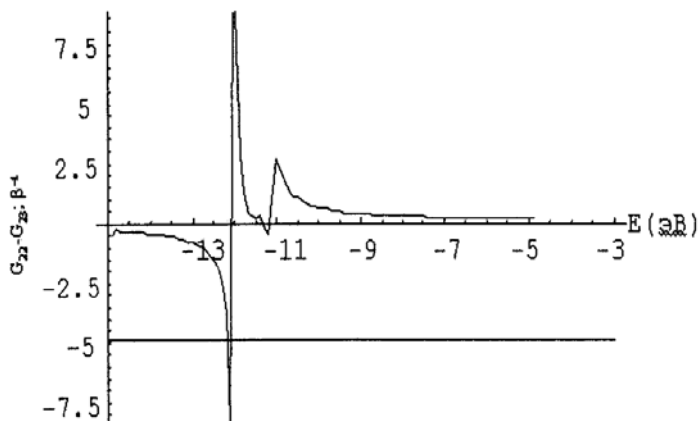


Рис.2.

Замещения атома селена атомом серы.

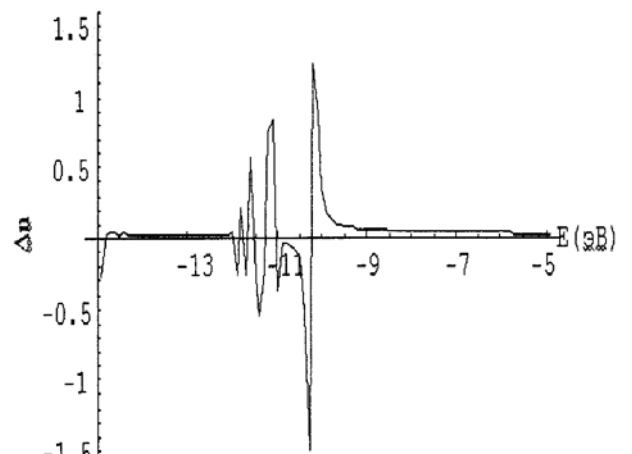
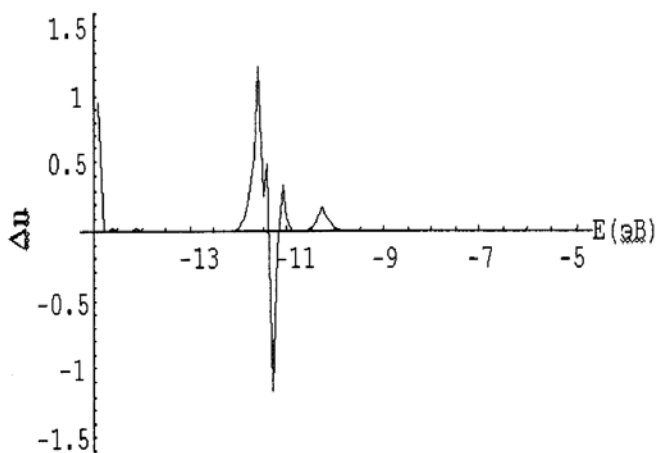


Рис.3.

Изменение плотности состояний вызванное анионным замещением в интервале от $E=-15\text{эВ}$ до $E=-5\text{эВ}$; $E=0$ отвечает верху валентной зоны

РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе вычислены энергетические уровни в GaSe для идеальной вакансии Se и для анионного замещения. Идеальная вакансия атома Se приводит к глубокому энергетическому уровню в запрещенной зоне, который лежит на 0.34эВ выше потолка валентной зоны (Рис.1), а также к уровням, лежащим ниже потолка валентной зоны, которые соответствуют резонансным и антирезонансным состояниям. Значения $\{-0.26\text{эВ}, -0.86\text{эВ}, -0.96\text{эВ}, -1.26\text{эВ}, -1.46\text{эВ}\}$ соответствуют резонансным, а значения $\{-0.46\text{эВ}, -0.96\text{эВ}, -1.16\text{эВ}, -1.56\text{эВ}, 1.66\text{эВ}, 1.86\text{эВ}\}$ антирезонансным состояниям. При замещении атома селена атомом серы в валентной зоне получается один локальный уровень, который ниже потолка валентной зоны на 1.96эВ (Рис.2). Для этого случая резонансные и антирезонансные состояния имеют следующие значения : $\{-0.16\text{эВ}, -0.86\text{эВ}, -1.4\text{эВ}, -1.5\text{эВ}, -1.7\text{эВ}\}$; $\{-0.26\text{эВ}, -1.3\text{эВ}, -1.8\text{эВ}\}$ (Рис.3).

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [7-9]. В работе [8] авторы обнаружили максимальную полосу люминесценции при 1,45эВ, которая соответствует энергетическому уровню, лежащему на 0,55эВ выше потолка валентной зоны. Авторы связывают это значение с вакансией Se. Надо отметить, что хотя теоретические результаты были получены на основе метода связывающих орбиталей, полученные нами результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. G.Fischer, *Helv.Phys.Acta*, **36** (1963) 317.
2. H.Kamimura, K.Nakao, *J.Phys.Soc.Japan*, **24** (1968) 1313.
3. F.Bassani, G.P.Paravicini, *Nuovo Cimento*, **B50** (1967) 95.
4. M.Schluter, *Nuovo Cimento*, **B13** (1973) 313.
5. Д.Й.Марваков, дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук, Зонная структура и динамика решетки селенида галлия, (1978) 170.
6. A.Nakanishi, T.Matsubara, *J. Phys. Soc. Japan*, **51** (1982) 3219.
7. R.M.A.Lieth, F.van der Maesen, *Phys.Stat.Sol.(a)*, **10** (1972) 73.
8. G.Micocci, P.Siciliano, A.Tepore, *J.Appl.Phys.*, **67** (1990) 6581.
9. S.Shigetomi, T.Ikari, N.Nishimimura, *Phys.Stat.Sol.(a)*, **185** (2001) 341.

QÜSURLU VƏ AŞQARLI A³B⁶ YARIMKEÇİRİCİLƏRİNİN ELEKTRON QURULUŞU

M.Ə.MEHRABOVA, Z.A.SAHANGİRLİ

A³B⁶ yarımkeçirici birləşməsində qüsurlu və aşqar hallarına uyğun enerji səviyyələri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, GaSe yarımkeçiricisində Se atomunun vakansiyası qadağan olunmuş zonada, valent zonasının sərhəddindən 0,34eV yuxarıda dərin enerji səviyyəsi və həmçinin valent zonasında rezonans və antirezonsans hallara uyğun lokal enerji səviyyələri əmələ gətirir. Se atomunu S atomu ilə əvəz etdikdə isə valent zonasının sərhəddindən 1,96eV aşağıda lokal səviyyə əmələ gəlir.

ELECTRON STRUCTURE OF DEFECTS AND IMPURITIES A³B⁶ TYPE SEMICONDUCTORS

M.A.MEHRABOVA, Z.A.JAHANGIRLI

The energy levels of defects and impurities in semiconductors A³B⁶ have been calculated. It has been determined that vacancy of Se in semiconductors GaSe leads to local deep energy level being 0,34eV above valence zone in energy gap and to resonance and antiresonance states in valence zone. Replacing Se atoms by S atom the local level being 1,96eV below valence zone have been received.

Редактор: М.Алиев