

Локальная электронейтральность и закрепление химического потенциала в твердых растворах соединений III–V: границы раздела, радиационные эффекты

© В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова,
634050 Томск, Россия

(Получена 6 марта 1997 г. Принята к печати 30 июня 1997 г.)

В приближении виртуального кристалла рассчитана мольная зависимость уровня локальной электронейтральности $E_{lnl}(X)^{ABC} = XE_{lnl}^{AC} + (1 - X)E_{lnl}^{BC} - C_{ABC}X(1 - X)$ в твердых растворах ABC для 18 пар полупроводников группы III–V. Предложено интерполяционное соотношение для оценки коэффициента нелинейности C_{ABC} (в эВ) в зависимости от параметра несоответствия постоянных решеток $|\Delta a|$ (в Å) для граничных составов растворов: $C_{ABC} = -0.03 + 0.04|\Delta a| + 1.4|\Delta a|^2$. Показано, что расчетные значения E_{lnl} обеспечивают хорошее соответствие с экспериментальными величинами высот барьеров Шоттки F_{bS} и значениями предельного положения уровня Ферми F_{lim} в облученных твердых растворах соединений группы III–V.

Локальная электронейтральность в полупроводниках проявляется в закреплении химического потенциала (уровня Ферми) на границах раздела (ГР) металл/полупроводник, на гетерогранице, на поверхности, а также в его стабилизации в "предельном" положении F_{lim} в полупроводнике, облученном частицами высоких энергий. Предполагается при этом, что закрепление химического потенциала на границах раздела и в объемном дефектном материале происходит вблизи уровня локальной электронейтральности E_{lnl} , концепция которого была сформулирована авторами [1]. Поэтому вычисления энергии уровня E_{lnl} в полупроводниках приобретают важное прикладное значение, а сама величина E_{lnl} является одной из фундаментальных характеристик кристалла.

В настоящее время широкое использование для оценки величины E_{lnl} в полупроводниках получила модель [2], в которой значение E_{lnl} находится из условия обращения в нуль усредненной по ячейке функции Грина кристалла

$$\left| \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m)}{[E_{n_c}(\mathbf{k}) - E_{lnl}]} \right| = \left| \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m)}{[E_{n_v}(\mathbf{k}) - E_{lnl}]} \right|. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{k} — блоховский волновой вектор, n — номер энергетической зоны, $\mathbf{R}_m = (1/2)ma(110)$, $m = 1, 2, 3, \dots$, a — постоянная решетки, $E_{n_c}(\mathbf{k})$, $E_{n_v}(\mathbf{k})$ — энергии зон проводимости и валентных зон соответственно. Формула (1) широко используется для оценки высоты барьера Шоттки F_{bS} и разрыва зон в гетеропарах

$$\Delta E_v = E_v^{AC} - E_v^{BC},$$

здесь E_v^{AC} и E_v^{BC} — энергии вершины валентных зон полупроводников AC и BC соответственно. В модели жесткого закрепления уровня Ферми на ГР, что характерно для полупроводников структуры алмаза и соединений группы III–V, предполагается, что $F_{bS} = E_{lnl}$ и

$$\Delta E_v = E_{lnl}^{AC} - E_{lnl}^{BC},$$

здесь энергия отсчитывается от уровня Γ_{8v} . Важно при этом, что величина E_{lnl} полностью определяется

зонными спектрами кристалла, не зависит от работы выхода металла и характера нарушений на границе раздела. Несмотря на ряд допущений, сделанных при выводе выражения (1) и последующих численных расчетах значений E_{lnl} , точность получаемых высот барьеров металл/полупроводник и разрывов зон для гетеропар в этой модели оказывается в несколько раз выше, чем в классических моделях Шоттки и Андерсона.

Более строгое выражение для оценки энергии уровня E_{lnl} , совпадающего с химическим потенциалом электронов (дырок), локализованных на уровнях состояний дефектов в запрещенной зоне кристалла, основанное на стандартной идеологии определения химического потенциала в статической физике, было предложено в работе [3]. Для этого стандартное условие электронного баланса

$$E(N) - E(N - 1) = E(N + 1) - E(N)$$

было модифицировано на случай, когда полные энергии $E(N \pm 1)$ определяются по локальным электронным и дырочным состояниям, расположенным в запрещенной зоне кристалла. Приведенное соотношение соответствует условию глобальной электрической нейтральности в твердом теле, где $E(N)$ — полная энергия системы из N электронов, в соответствии с блоховским характером волновых функций свободных электронов. Это позволяет получить новое уравнение для определения уровня локальной электронейтральности в полупроводнике, отличное от выражения (1),

$$\sum_{n,\mathbf{k}} [E_{n_c}(\mathbf{k}) - E_{lnl}]^{-2} = \sum_{n,\mathbf{k}} [E_{n_v}(\mathbf{k}) - E_{lnl}]^{-2}. \quad (2)$$

Формула (2) была использована нами при оценке значений $F_{lim} (\cong E_{lnl})$ в облученных объемных полупроводниках и выявила хорошее согласие с соответствующими экспериментальными данными для большой группы материалов [4]. При этом расчетные значения

Таблица 1. Расчетные значения уровня локальной электронейтральности E_{lnl} , величины E_g и экспериментальные значения F_{lim} и F_{bs} в C, Si, Ge и в полупроводниках группы III–V. Отсчет от потолка валентной зоны (уровень Γ_{8v}).

Полупроводник	E_g , эВ	E_{lnl} , эВ	E_{lnl}^T , эВ	E_{lnl}^S , эВ	F_{lim} , эВ	F_{bs} , эВ
C	5.45	2.11	—	1.96	—	1.71
Si	1.20	0.41	0.36	0.39	0.39	0.32–0.4
Ge	0.78	0.09	0.18	0.18	0.13	0.07–0.18
BN	7.99	4.18	—	4.34	—	3.10
BP	1.99	0.89	—	0.81	—	0.87
BA _s	1.82	0.23	—	0.00	—	—
AlP	2.48	1.10	1.27	1.20	—	—
AlAs	2.24	0.83	1.05	0.88	—	0.96
AlSb	1.60	0.42	0.45	0.47	0.5	0.55
GaP	2.37	0.86	0.81	1.00	1.0 + 0.2	0.94–1.17
GaAs	1.51	0.51	0.50	0.63	0.6	0.52–0.62
GaSb	0.87	0.05	0.07	0.14	0.02–0.05	0.07–0.1
InP	1.43	0.72	0.76	0.89	1.0	0.76–0.98
InAs	0.39	0.55	0.50	0.50	0.51	0.47
InSb	0.14	0.03	0.01	0.15	0.0	0.00

Примечание. E_{lnl}^T — наши расчеты на основе выражения (1) с использованием (100)-спин-орбитальных функций, полученных методом МЭП; E_{lnl}^S — то же, но на основе выражения (2) — см. работу [4]. Экспериментальные значения; E_{lnl} — данные работ [2,5], полученные с использованием выражения (1) и энергетических зон, рассчитанных методом ППВ; F_{lim} — предельное положение уровня Ферми в облученных полупроводниках [4,9]; F_{bs} — высота барьера Шоттки (Al и Au) [2,5,8].

E_{lnl} , полученные на основе выражений (1), (2), оказались в близком соответствии друг с другом [4,5] (табл. 1).

Настоящая работа посвящена оценке зависимости $E_{lnl}(X)$ в твердых растворах (ТР) полупроводниковых соединений группы III–V, здесь X — мольный состав ТР. Такие расчеты в настоящее время отсутствуют и для оценки $E_{lnl}(X)$ обычно используют линейное приближение и значения E_{lnl} для граничных составов твердых растворов.

Для расчета величины E_{lnl} в полупроводниках использовано выражение (1), но значения E_{lnl} для исследуемых материалов были пересчитаны, так как в работе [2] использованы недостаточно точные зонные спектры кристаллов, полученные методом присоединенных плоских волн (ППВ), для которого ошибка в вычислении межзонных зазоров достигает около 1 эВ. Это потребовало последующего “улучшения” полученных данных путем жесткого сдвига зон проводимости относительно валентных зон до получения разумных значений межзонных зазоров. Такая процедура неоднозначна и выступает средством подгонки расчетных значений под экспериментальные. Кроме того, учет спин-орбитального расщепления валентной зоны в этой работе проводился полуэмпирически. Все это ставит под сомнение предсказательную способность предложенного выражения (1) для оценки величины E_{lnl} в полупроводниках.

В наших расчетах использованы зонные спектры материалов, полученные методом эмпирического модельного псевдопотенциала (МЭП), который обеспечивает точность оценки энергии межзонных зазоров в среднем не хуже 0.1 эВ [4], что позволяет получить значения E_{lnl} в исследуемых материалах без каких-либо последующих подгоночных процедур. При расчетах E_{lnl} учитывались

100 спин-орбит, а при вычислении интегралов по зоне Бриллюэна применялся метод специальных точек [6]. Для полупроводников, у которых уровень локальной электронейтральности попадает в запрещенную зону, при расчетах величины E_{lnl} использовалось 10 точек. Для контроля точности полученных данных на примере GaAs было проведено сравнение с результатами расчета, выполненного на основе зонного спектра, вычисленного на мелкой сетке в k -пространстве (около 150 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна), и найдено хорошее соответствие (на уровне 0.02 эВ) со значением E_{lnl} , вычисленным с использованием 10 точек. Зависимость величины E_{lnl} от вектора решетки достаточно слабая. Например, для GaAs значение $E_{lnl}(m = 2) = 0.52$ эВ, а $E_{lnl}(m = 3) = 0.50$ эВ, поэтому за окончательное значение E_{lnl} принято их среднее значение (табл. 1).

Для InAs уровень E_{lnl} попадает в непрерывный спектр зоны проводимости, поэтому для повышения точности расчетов использовалось 29 специальных точек, генерированных по методу расширенной элементарной ячейки [7]. При этом применялась процедура сглаживания функции Грина лоренцианом с величиной уширения, равной 0.2 эВ.

Вычисленные нами величины E_{lnl} , а также значения E_{lnl} из работ [2,4,5] совместно с экспериментальными данными для высот барьеров Шоттки F_{bs} на основе металлов Al и Au [5,8] и значениями F_{lim} в облученных объемных полупроводниках [4,9], а также расчетными величинами минимальной ширины запрещенной зоны E_g для исследуемых материалов, которые показывают качество использованных в расчетах E_{lnl} зонных спектров, приведены в табл. 1. Числовые данные представлены относительно вершины валентной зоны (уровень Γ_{8v}),

Таблица 2. Расчетные значения коэффициента C_{ABC} [эВ] в выражении (3) для твердых растворов соединений III–V

Полупроводники	AlAs	GaAs	InAs	AlP	GaP	InP	AlSb	GaSb	InSb
AlAs	0	-0.02	0.22	-0.02	—	—	0.44	—	—
GaAs	-0.02	0	0.20	—	-0.02	—	—	0.22	—
InAs	0.22	0.20	0	—	—	0.04	—	—	0.24
AlP	-0.02	—	—	0	-0.10	0.24	0.62	—	—
GaP	—	-0.02	—	-0.10	0	0.22	—	0.52	—
InP	—	—	0.04	0.24	0.22	0	—	—	0.52
AlSb	0.44	—	—	0.62	—	—	0	0.00	0.26
GaSb	—	0.22	—	—	0.52	—	0.00	0	0.10
InSb	—	—	0.24	—	—	0.52	0.26	0.10	0

поскольку эти зоны в исследуемых материалах подобны. Экспериментальные значения F_{lim} и F_{bS} получены для температур, близких к комнатным, за исключением InAs и InSb, а расчетные величины E_{lnl} — для 0 К. Для адаптации теоретических и экспериментальных данных были выполнены расчеты температурной зависимости E_{lnl} , для двух соединений — InAs и GaAs. Показано, что в области температур (0–300) К величина $(\partial E_{lnl} / \partial T) \leq -10^{-4}$ эВ/К, т.е. температурная поправка находится в пределах точности расчетов самого значения E_{lnl} и, следовательно, уровень локальной электронейтральности практически ”привязан” к потолку валентной зоны при изменении температуры материала, что и позволяет использовать полученные расчетные данные для сравнения с экспериментальными (табл. 1). При необходимости в случае малых значений E_{lnl} , как в InSb или GaSb, температурные поправки могут быть учтены.

Значения E_{lnl} для граничных составов ТР были использованы нами при расчетах зависимости $E_{lnl}(X)$ в твердых растворах полупроводников группы III–V. Обычно для описания зависимости различных параметров от мольного состава (X) твердых растворов широко используются различные интерполяционные схемы. При этом такие параметры, как постоянная решетки, плотность материала, упругие постоянные, диэлектрическая проницаемость, подчиняются правилу Вегарда, тогда как для энергетических параметров зонного спектра, таких как ширина запрещенной зоны, энергия ионизации примесных уровней, характерна квадратичная зависимость от состава [10]. Зависимость $E_{lnl}(X)$ для ТР в настоящее время не изучена, поэтому кроме граничных составов ТР нами были проведены расчеты E_{lnl} и для эквимольных концентраций ($X = 0.5$) в приближении виртуального кристалла (ВК) и закона Вегарда для постоянной решетки. Для растворов с изовалентным замещением модель ВК дает удовлетворительное описание концентрационной зависимости зонного спектра [11]. На основе полученных данных предложено интерполяционное соотношение квадратичного вида для зависимости $E_{lnl}^{ABC}(X)$ в исследованных твердых растворах:

$$E_{lnl}^{ABC}(X) = X E_{lnl}^{AC} + (1 - X) E_{lnl}^{BC} - C_{ABC} X(1 - X). \quad (3)$$

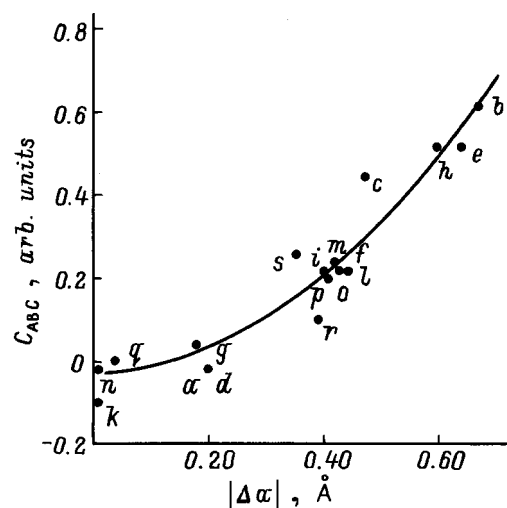
Здесь C_{ABC} [эВ] — параметр нелинейности, значения которого для исследованных пар твердых растворов

представлены в табл. 2. Непосредственная проверка формулы (3) для промежуточных значений X с точными расчетами показала, что квадратичная зависимость с коэффициентом C_{ABC} из табл. 2 описывает $E_{lnl}(X)$ во всей области составов с погрешностью не более 0.02 эВ. Из этой таблицы следует, что линейное приближение может быть использовано для ограниченного числа ТР, таких как (GaAl)As, Al(AsP), Ga(AsP), (AlGa)Sb и некоторых других, а в остальных случаях необходимо пользоваться общим выражением (3).

Была проанализирована связь между коэффициентом нелинейности C_{ABC} и параметром несоответствия постоянных решеток $|\Delta a|$ для граничных составов в исследованных твердых растворах и получено интерполяционное соотношение вида

$$C_{ABC} = -0.03 + 0.04|\Delta a| + 1.4|\Delta a|^2, \quad (4)$$

которое может быть использовано для приближенных оценок $E_{lnl}(X)$ по граничным значениям E_{lnl} и для других пар ТР данной группы соединений (см. рисунок), здесь $|\Delta a|$ дано в Å. Выражение (4) качественно



Корреляция между коэффициентом нелинейности C_{ABC} (эВ) (табл. 2) и параметром несоответствия постоянных решеток $|\Delta a|$ (Å) для граничных составов твердых растворов соединений III–V. Сплошная кривая соответствует аналитическому выражению (4).

Таблица 3. Обозначения на рисунке

Полупроводник	Знак на рисунке
Al(AsP)	<i>a</i>
Al(PSb)	<i>b</i>
Al(AsSb)	<i>c</i>
Ga(AsP)	<i>d</i>
Ga(PSb)	<i>e</i>
Ga(AsSb)	<i>f</i>
In(PAs)	<i>g</i>
In(PSb)	<i>h</i>
In(AsSb)	<i>i</i>
(AlGa)P	<i>k</i>
(GaIn)P	<i>l</i>
(AlIn)P	<i>m</i>
(AlGa)As	<i>n</i>
(GaIn)As	<i>o</i>
(AlIn)As	<i>p</i>
(AlGa)Sb	<i>q</i>
(GaIn)Sb	<i>r</i>
(AlIn)Sb	<i>s</i>

согласуется с подобной расчетной зависимостью для энергетических зазоров зонного спектра ТР соединений группы III–V [12].

Результаты проведенных расчетов, данные из табл. 1–3 и выражения (3,4) могут быть использованы для оценок F_{bs} или ΔE_v в твердых растворах исследуемых полупроводников. Например, сравнение расчетных значений $E_{lnl}(X)$ и экспериментальных данных $F_{bs}(X)$ для хорошо изученного раствора (GaAl)As, в котором уровень локальной электронейтральности находится в запрещенной зоне для всех значений X , и раствора с особенностями — $In_xGa_{1-x}As$, в котором значения E_{lnl} при $X < 0.25$ попадают в область разрешенных энергий зоны проводимости (для 300 К), показывает неплохое соответствие теории и эксперимента [13].

Расчетные значения $E_{lnl}(X)$ могут быть также использованы для оценок $F_{lim}(X)$ в облученных твердых растворах и, следовательно, для прогноза их электронных характеристик после воздействия высокоэнергетической радиации. Так, в соответствии с модельными данными твердые растворы $In_xGa_{1-x}As$ при радиационном модифицировании должны приобретать n^+ -тип проводимости для $X < 0.25$, становиться высокоомными при $X > 0.25$, а раствор на основе (GaAl)As в результате облучения становится изолятором во всей области составов. Следует отметить, что, несмотря на большое число работ по исследованию радиационных эффектов в полупроводниках, непосредственные экспериментальные исследования F_{lim} в их твердых растворах в настоящее время практически отсутствуют, поэтому выполненные расчеты величины $E_{lnl}(X)$ приобретают большое практическое значение.

В заключение можно отметить, что проведенные исследования могут найти применение при прогностической оценке электронных свойств облученных полупро-

водников и их твердых растворов, а также при построении энергетических диаграмм барьеров Шоттки и гетеропар, включая квантовые ямы на основе твердых растворов полупроводников группы III–V. При этом следует учитывать поправки, связанные с перераспределением заряда на границе раздела, и эффекты деформации для полупроводниковых пар с большими значениями $|\Delta a|$.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов: "Университеты России" и "Фундаментальные исследования в области ядерной техники и физики пучков ионизирующих излучений".

Список литературы

- [1] C. Tejedor, F. Flores, E. Louis. J. Phys. C, **10**, 2163 (1977).
- [2] J. Tersoff. Surf. Sci., **168**, 275 (1986).
- [3] В.Е. Степанов. В сб.: *Новые материалы электронной техники*, под ред. Ф.А. Кузнецова (Новосибирск, Наука СО АН СССР, 1990) с. 26.
- [4] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyev, V.E. Stepanov. Physica B: Cond. Matter, **212**, 429 (1995).
- [5] J. Tersoff. J. Vac. Sci. Technol. B, **4**, 1066 (1986).
- [6] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **8**, 5747 (1973).
- [7] Р.А. Эварестов. *Квантовохимические методы в теории твердого тела* (Л., Изд-во ЛГУ, 1982).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) Т. 1.
- [9] В.Н. Брудный. Изв. вузов. Физика, **29**, 84 (1986).
- [10] S. Adachi. J. Appl. Phys., **58**, R1 (1985).
- [11] С.Н. Гриняев, С.Г. Катаев, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика, **29**, 15 (1986).
- [12] В.А. Чалдышев, С.Н. Гриняев. Изв. вузов. Физика, **26**, 38 (1983).
- [13] P. Vogl. Adv. in Electronics and Electron Phys., **62**, 101 (1984).

Редактор Т.А. Полянская

Local neutrality and chemical potential pinning in III–V compound solid solutions: interfaces, radiation effects

V.N. Brudnyi, S.N. Grinyev

Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute, 634050 Tomsk, Russia

Abstract In the virtual crystal approximation the mole fraction (X) of the local neutrality level E_{lnl} : $E_{lnl}(X)^{ABC} = XE_{lnl}^{AC} + (1 - X)E_{lnl}^{BC} - C_{ABC}X(1 - X)$ has been calculated in some binary III–V group semiconducting alloys (ABC) (18 pairs). The interpolation equation is proposed for the nonlinear coefficient C_{ABC} (in eV): $C_{ABC} = -0.03 + 0.04|\Delta a| + 1.4|\Delta a|^2$ as the function of the lattice constants discrepancy $|\Delta a|$ (in Å) for the alloy boundary composition. It was found that the obtained numerical values E_{lnl} ensure good agreement with experimental magnitudes of the heights of Schottky barriers (F_{bs}) and the extreme Fermi level positions (F_{lim}) in irradiated III–V group alloys.