

УДК 538.913

Т.Я. Бабука, К.Є. Глухов

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: Tanya.babuka@gmail.com

МОДЕЛЮВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ НАПРУЖЕНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ β -InSe/In₄Se₃

В рамках методу ефективної маси, розраховано енергію мінізон надграток $(\beta\text{-InSe})_n/(\text{In}_4\text{Se}_3)_m$ з різними співвідношеннями товщин шарів n/m . Проведено теоретичний розрахунок компонентів тензора деформацій ε_{ij} , що відповідає рівноважному стану гетеропереходу. Проаналізовано вплив деформації на зміну величини енергії носіїв заряду в цих гетероструктурах.

Ключові слова: гетероструктура, надгратка, метод ефективної маси, обвідна функція, селеніди індію, теорія пружності.

Вступ

Селеніди індію привертають увагу дослідників вже продовж тривалого часу. Це зумовлено великою кількістю фізичних властивостей, пов'язаних з такими особливостями їхньої зонної структури, як низькоенергетична непараболічність та аномальна анізотропія дисперсійних кривих [1].

Незвичайні фізичні властивості селенідів індію знайшли прикладне застосування у таких приладах: високочутливі тензодатчики, як статичного, так і динамічного навантаження, фотоперетворювачі, накопичувачі та джерела енергії [2].

Особливу увагу привертають гетероструктури (ГС) побудовані на основі цих кристалів. Створення таких штучних матеріалів, за рахунок ефекту розмірного квантування, дозволяє істотно та керовано модифікувати їхні фізичні властивості. Однак, в елементарних комірках $\beta\text{-InSe}$ та In_4Se_3 містяться десятки атомів, що при наявності декількох шарів у ГС призводить до того, що їхня загальна кількість у надкомірці стає настільки великою, що це ускладнює, або взагалі унеможлиблює проведення першопринципних розрахунків. Також, оскільки параметри кристалічних ґраток цих селенідів індію відрізняються, то при формуванні ГС на гетеропереході обов'язково виникатимуть напру-

ження неузгодженості, які необхідно враховувати при знаходженні як енергетичних, так і структурних параметрів профілю ГС.

З огляду на вищесказане, завданням нашої роботи є моделювання енергетичних станів напружених ГС на основі цих матеріалів в рамках найчастіше вживаного для таких розрахунків методу ефективної маси [3], який добре зарекомендував себе при розгляді класичних надграток (НГ) [4, 5]. Цей підхід також відомий під назвою методу обвідної функції (ОФ).

У першому пункті нашої роботи приведені основні структурні параметри розглядуваних матеріалів та досліджена їхня модифікація під дією напружень неузгодженості. В другому пункті роботи представлені результати та аналіз розрахунків мінізонного спектру ГС $(\beta\text{-InSe})_n/(\text{In}_4\text{Se}_3)_m$ з різними співвідношеннями товщин шарів n та m . Завершує роботу аналіз отриманих результатів моделювання надгратки.

Параметри $\beta\text{-InSe}$ та In_4Se_3

$\beta\text{-InSe}$ кристалізується в ґратці з симетрією просторової групи D_{6h}^4 . Параметри ґратки $\beta\text{-InSe}$ $a = 4.048 \text{ \AA}$, $c = 16.930 \text{ \AA}$ [6]. Кристалічна ґратка другого матеріалу-компоненту In_4Se_3 , належить до орторомбічної сингонії і має симетрію просто-

рової групи D_{2h}^{12} . Параметри цього матеріалу, як впливає з рентгеноструктурних досліджень [7], рівні $a = 15.297 \text{ \AA}$, $b = 12.308 \text{ \AA}$, $c = 4.081 \text{ \AA}$. Значення ширини забороненої зони для $\beta\text{-InSe}$ та In_4Se_3 рівні $E_g=1.26 \text{ eV}$, $E_g=0.64 \text{ eV}$, відповідно [7, 8]. Також слід відзначити, що обидва кристали мають шарувату структуру, що сприяє створенню високоякісних гетеро-переходів на їхній основі.

Для побудови ефективного потенціалу надструктури важливою є інформація про глибину залягання стелі валентної зони розглядуваних матеріалів відносно вакууму, яку можна оцінити, виходячи з інформації про термодинамічну роботу виходу. Згідно [9], величина термодинамічної роботи виходу в матеріалі $\beta\text{-InSe}$ $\chi=4.3 \text{ eV}$, а термодинамічна робота виходу для In_4Se_3 становить $\chi_n=4.8 \text{ eV}$ і $\chi_p=5.3 \text{ eV}$ (в залежності від типу провідності матеріалу) [10]. Для наших модельних розрахунків ми взяли середнє значення $\chi = \frac{1}{2}(\chi_n + \chi_p) = 5.05 \text{ eV}$. Вказані параметри дозволяють оцінити величину розриву валентних зон, яка виявляється рівною $\Delta E_v=0.5 \text{ eV}$.

Як показано в роботі [11], значення приведеної ефективної маси для $\beta\text{-InSe}$ рівні $m_n=0.143$, $m_p=1.54$. Для кристалу In_4Se_3 ефективні маси були розраховані нами шляхом квадратичної апроксимації закону дисперсії одержаного з перших принципів. Ці значення $m_n=0.083$, $m_p=0.052$, добре корелюють з результатами аналогічних оцінок ($m_n=0.076$, $m_p=0.056$) наведених в роботі [12]. Слід відмітити, що за рахунок наявності низькоенергетичної непараболічності в обох селенідах індію в околі краю забороненої зони вказані динамічні параметри можуть бути одержані лише наближено. Вони мають бути k -залежними, але для уникнення зайвих ускладнень ми використовували усереднені значення.

Для оцінки і відповідної перебудови енергетичного спектру матеріалів-компонентів нами були використані відомості про пружні властивості розглядуваних селенідів індію. В таблиці 1 приведені значення пружних модулів досліджуваних структур взяті з літератури.

Таблиця 1
Експериментальні значення пружних модулів C_{ij}

	In_4Se_3 , (ГПа) [13]	$\beta\text{-InSe}$, (ГПа) [14]
C_{11}	38.2	73
C_{22}	66.5	-
C_{33}	64.3	36
C_{12}	10.8	27
C_{13}	30.4	30
C_{23}	22.4	-

Моделювання гетеропереходу

Як показано в роботах [15, 16], ГС $\beta\text{-InSe}/\text{In}_4\text{Se}_3$, одержані методом посадки на оптичний контакт характеризуються високою якістю. Цей факт є не зовсім зрозумілим, оскільки кристалічна будова In_4Se_3 не є типово шаруватою (гофровані шари), на відміну від структури $\beta\text{-InSe}$. У зв'язку з цим, актуальним постає питання про спорідненість структур $\beta\text{-InSe}$ та In_4Se_3 . В роботі [17] проаналізовано причини спорідненості цих структур на мікроскопічному рівні за рахунок встановлення подібності симетрії та відповідності атомів у розглядуваних шарах. Такий підхід може бути використаний при *ab initio* дослідженнях. Однак метод ефективної маси вимагає континуального опису надкомірки. Тому необхідно розрахувати рівноважну конфігурацію системи елементарних комірок цих матеріалів з урахуванням пружних деформацій на гетеропереході. Ця методика представлена в даному пункті нашої роботи.

Як схематично показано на рис. 1 трансляційно-інваріантна надкомірка гетероструктури $\beta\text{-InSe}/\text{In}_4\text{Se}_3$ може бути змодельована з трьох елементарних комірок In_4Se_3 та дванадцяти елементарних комірок $\beta\text{-InSe}$.

Знайдемо величини деформацій, що виникають в розглядуваних матеріалах. Для цього використаємо відомі співвідношення теорії пружності [18] та експериментальні значення модулів жорсткості C_{ij} (табл. 1).

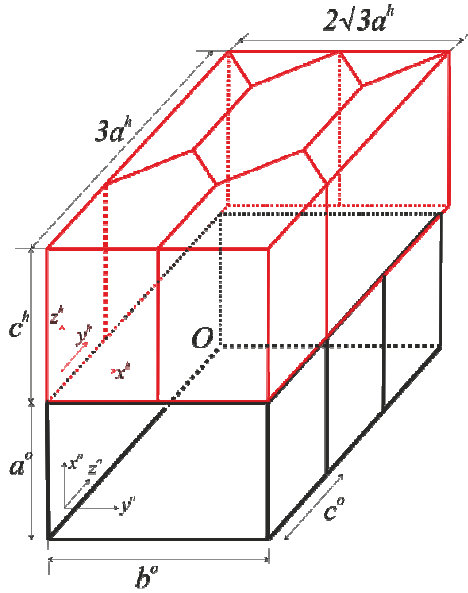


Рис. 1. Схематичне зображення гетеро переходу β -InSe/In₄Se₃.

Для запису умов рівноваги пружних сил знайдемо вирази для компонентів тензорів деформації в обох структурах. Для цього запишемо координати векторів елементарної комірки β -InSe в недеформованому стані:

$$\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a, 0, 0); \quad \vec{a}_2 = (0, a, 0); \quad \vec{a}_3 = (0, 0, c);$$

і координати базисних векторів після деформації:

$$\vec{\tilde{a}}_1 = (\sqrt{3}a + 2dx, 3dy, 0); \quad \vec{\tilde{a}}_2 = (0, a + dy, 0); \\ \vec{\tilde{a}}_3 = (0, 0, c + dz).$$

Для розрахунку компонентів ε_{ij} , скористаємось виразом [19]:

$$2\varepsilon_{ij} = \frac{(\vec{\tilde{a}}_j \vec{\tilde{a}}_k - \vec{a}_j \vec{a}_k)}{|\vec{\tilde{a}}_j| |\vec{a}_k|}. \quad (1)$$

Компоненти тензора деформації для кристала гексагональної сингонії мають вигляд:

$$\varepsilon_{11}^h = \frac{dx^h}{2\sqrt{3}a^h}; \quad \varepsilon_{22}^h = \frac{dy^h}{3a^h}; \quad \varepsilon_{33}^h = \frac{dz^h}{c^h};$$

для кристала орторомбічної сингонії:

$$\varepsilon_{11}^o = \frac{dx^o}{a^o}; \quad \varepsilon_{22}^o = \frac{dy^o}{b^o}; \quad \varepsilon_{33}^o = \frac{dz^o}{3c^o}; \quad (2)$$

(величини індексів “h” та “o” відносяться до гексагональної та орторомбічної комірок відповідно).

При виникненні деформації повинна виконуватись умова рівності сил, що діють на одиницю площі поверхні однієї комірки зі сторони іншої комірки.

Вираз для зовнішньої сили має наступний вигляд [18]:

$$F_i = P_i df = \sigma_{ij} df_j \quad (3)$$

σ_{ij} – тензор напружень, df – елемент площі, до якої прикладена сила.

Тензор напружень можна визначити із співвідношення [17]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \varepsilon_{ik}}, \quad (4)$$

де \mathbf{F} – вільна енергія.

Скориставшись виразами для вільної енергії, які приведені в роботі [18], для кристалів з гексагональною і ромбічною сингоніями запишемо тензори напружень обох кристалів:

$$\begin{aligned} \sigma_{11}^h &= C_{11}^h \varepsilon_{11}^h + C_{12}^h \varepsilon_{22}^h + C_{13}^h \varepsilon_{33}^h \\ \sigma_{22}^h &= C_{12}^h \varepsilon_{11}^h + C_{11}^h \varepsilon_{22}^h + C_{13}^h \varepsilon_{33}^h \\ \sigma_{33}^h &= C_{13}^h (\varepsilon_{11}^h + \varepsilon_{22}^h) + C_{33}^h \varepsilon_{33}^h \\ \sigma_{11}^o &= C_{11}^o \varepsilon_{11}^o + C_{12}^o \varepsilon_{22}^o + C_{13}^o \varepsilon_{33}^o \\ \sigma_{22}^o &= C_{12}^o \varepsilon_{11}^o + C_{22}^o \varepsilon_{22}^o + C_{23}^o \varepsilon_{33}^o \\ \sigma_{33}^o &= C_{13}^o \varepsilon_{11}^o + C_{23}^o \varepsilon_{22}^o + C_{33}^o \varepsilon_{33}^o \end{aligned} \quad (5)$$

Згідно формули (4), компоненти сил пружності, що виникають в обох структурах матимуть вигляд:

$$\begin{aligned} F_1^h &= \sigma_{11}^h (3a^h + dy^h)(c^h + dz^h); \\ F_2^h &= \sigma_{22}^h (2\sqrt{3}a^h + dx^h)(c^h + dz^h); \\ F_3^h &= \sigma_{33}^h (2\sqrt{3}a^h + dx^h)(3a^h + dy^h); \\ F_1^o &= \sigma_{11}^o (b^o + dy^o)(3c^o + dz^o); \\ F_2^o &= \sigma_{22}^o (a^o + dx^o)(3c^o + dz^o); \\ F_3^o &= \sigma_{33}^o (b^o + dy^o)(a^o + dx^o). \end{aligned} \quad (6)$$

Маючи вирази для сил, запишемо умову рівноваги обох систем комірок – гексагональної і орторомбічної:

$$\begin{aligned} -F_1^h &= F_2^o; \quad -F_2^h = F_3^o; \\ F_3^h &= 0; \quad F_1^o = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Додатково запишемо умови співпадіння геометричних розмірів деформованих комірок:

$$\begin{aligned} 3a^h + dy^h &= 3c^o + dz^o, \\ 2\sqrt{3}a^h + dx^h &= b^o + dy^o. \end{aligned}$$

Розв'язавши систему (7), отримаємо значення компонентів тензора деформації ϵ_{ij} для гексагональної і орторомбічної систем. Вони наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Значення теоретично розрахованих компонентів тензорів деформації для гексагональної і орторомбічної структур

ϵ_{11}^h	ϵ_{22}^h	ϵ_{33}^h
-0.067	-0.004	0.059
ϵ_{11}^o	ϵ_{22}^o	ϵ_{33}^o
-0.008	0.063	-0.012

Отримані значення ϵ_{ij} дозволяють оцінити зміни dx^o , dz^h параметрів ґратки в напрямку росту ГС. А це, в свою чергу, дозволяє оцінити зміну ширин ям та бар'єрів. Нові значення параметрів становлять: $\tilde{a}^o = 15.172 \text{ \AA}$, $\tilde{c}^o = 17.933 \text{ \AA}$, відповідно. Отже, за рахунок деформації, ширина бар'єру зменшується, а ширина ями збільшується.

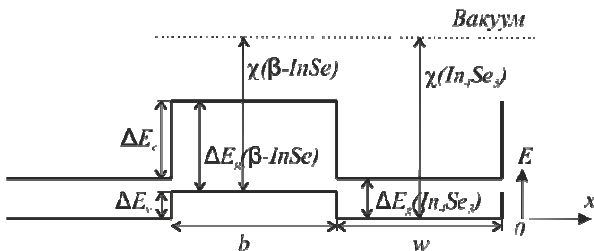


Рис. 2. Схема енергетичного профілю ГГ $\beta\text{-InSe}/\text{In}_4\text{Se}_3$

На рис. 2 схематично зображено енергетичний профіль ГС, що складається з періодично розташованих ям та бар'єрів сформованих краями валентних зон та зон

провідності, що розташовані в точці Γ зон Бріллюена $\beta\text{-InSe}$ та In_4Se_3 .

Моделювання надґраток з різними співвідношеннями товщин шарів

Результати розрахунку енергетичних проміжків між нижніми мінізонами досліджуваної ГС в залежності від співвідношення товщин шарів (n_w та n_b) без (ΔE) та ($\Delta \tilde{E}$) при врахуванні зміни їхньої товщини за рахунок деформації напружень невідповідності, представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення теоретично розрахованих енергетичних проміжків між нижніми мінізонами надґратки $\beta\text{-InSe}/\text{In}_4\text{Se}_3$

n_w	n_b	$\Delta E, eV$	$\Delta \tilde{E}, eV$
0.5	0.5	0.844	0.846
0.5	1	1.021	0.950
0.5	2	1.122	1.137
1	0.5	0.546	0.528
1	1	0.631	0.621
1	2	0.658	0.655
2	0.5	0.370	0.368
2	1	0.430	0.425
2	2	0.424	0.419

Як можна побачити, вплив деформації на енергетичне положення мінізон може сягати величини порядку 0.1 eV. Відзначимо, що неузгодженість параметрів завжди має місце, і її слід враховувати при інтерпретації експериментальних досліджень (наприклад, оптичних, електрофізичних), фізичних властивостей розглянутих ГС.

Висновки

При виникненні напружень на реальних гетеропереходах енергетичні стани вихідних кристалів теж зазнаватимуть змін. Тому слід очікувати додаткових зсувів положень екстремумів зон, що може призвести до перебудови енергетичного профілю ГС (зміна глибини ям та висоти бар'єрів), при якому

відбудеться зміщення рівнів енергії мінізонного спектру надгратки. Для точного визначення впливу деформацій на положення країв зон, вихідних матеріалів необхідно привести громіздкі першопринципні розрахунки еволюції положень екстремумів зонної структури, що буде виконано у наступних роботах.

Розраховані в нашій роботі енергетичні проміжки між мінізонами (у перерахунку на величину довжини хвилі)

попадають у експериментально визначений інтервал довжин хвиль $\lambda \sim (1.0 \div 1.8)$ мкм, що відповідає максимуму fotocутливості споріднених гетероструктур [16]. Цей результат свідчить про адекватність запропонованої моделі та використаних наближень.

Автори статті висловлюють подяку проф. Хархаліс Л.Ю. за цінні поради і інтерес до даної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Sznajder M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M. Similarities of the band structure of In_4Se_3 and InSe under pressure and peculiarities of the creation of the band gap // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2006. – Vol. 243. №3 – P. 592-609.
2. Симашкевич А.В., Гашин П.А. Гетеропереходи на основе халькогенидных полупроводников // *Неорганич. мат-лы.* – 1989. – Т.25, №11. – С. 1890–1894.
3. Luttinger J.M., Kohn W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 97, №4. – P. 869–883.
4. Ando T., Wakahara S., Akera H. Connection of envelope functions at semiconductor heterointerfaces. I. interface matrix calculated in simplest models // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 40, №17. – P. 11609–11618.
5. Ivchenko E.L., Pikus G. *Superlattices and optical phenomena*, (Springer Verlag, Berlin, 1995).
6. Man L.I., Imamov R.M. and Semiletov S.A. Crystal structure of thallium telluride Tl_5Te_3 . *Kristallografia.*—1979. – V.21, № 3. – P.628.
7. Camassel J., Merle P., Mathieu H. Photovoltaic efficiency of InSe solar cells // *Phys. Rev. B.*—1978. – №17. – P. 4718.
8. Bercha D.M., Borets A.N., Stakhira I.M., Towstyuk K.D. The Band Edge and Energy Spectrum of In_2Se // *Phys. Stat. Sol.*—1967. – V. 21. – P.769.
9. Дверій О.Р., Галій П.В., Ненчук Т.М., Лозовий Я.Б. Структура та УФЕС-спектри поверхонь сколювання (100) шаруватого напівпровідникового кристалу In_4Se_3 під дією іонізуючого опромінення та експозиційного фактора // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2008». – Київ, 2008. – С. 22.
10. Бакуменко В., Ковалюк З., Тишин Е., Чишко В. Влияние “старения” поверхности моноселенидов галлия и индия на работу выхода и фотоэлектрические свойства // *Физ. электроника.* – 1979. – №19. – С. 123-126.
11. Abdullaev, G.B., Tagirov, V.I., Kyzym-Zade A.G., Panakhov M.M., Guliev A.O., Salmanov V.M. Indium selenide (InSe) effective masses, polaron coupling constant and related parameters // *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 14 (1980) 2228; *Sov. Phys. Semicond. (English Transl.)* 14 (1980) 1320.
12. Jong-Soo Rhyee,^{1,a)} Eunseog Cho,¹ Kyu Hyoung Lee,¹ Sang Mock Lee,¹ Sang I Kim,¹ Hyun-Sik Kim,¹ Yong Seung Kwon,² and Sung Jin Kim³. Thermoelectric properties and anisotropic electronic band structure on the $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ compounds // *Materials Research Center, Samsung Advanced Institute of Technology, Yong-In 446-712, Republic of Korea.*
13. Курячий В.Я., Богачев В.Ю., Михальченко В.П., Стахира И.М. Упругие свойства In_4Se_3 // *Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы.* – 1986. – Т.22, №5. – С.855 – 856.
14. Бельский Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // *УФН.* – 1988. – Т. 155, №1. – С. 89-127.

15. Катеринчук В.Н., Ковалюк М.З., Огородник А.Д. Гетероструктуры на основе селенидов индия // Неорганич. мат-лы. – 1996. – Т.32, №8. – С. 937–940.
16. Катеринчук В.Н., Ковалюк З.Д., Огородник А.Д. Гетеропереходы InSe-In₄Se₃ с полосой фоточувствительности 1.0–1.8 мкм // ФТП. – 1994. – Т.28, №12. – С. 2096–2098.
17. Берча Д.М., Рушанський К.З., Хархалис Л.Ю. Спорідненість структур і динаміка ґратки кристалів InSe та In₄Se₃ // Перша українська школа-семинар з фізики сегнетоелектриків та стаття надійшла до редакції 18.11.2013 споріднених матеріалів. – Львів. – 1999. – С. 36.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. – М.: Наука, 1965. – Т.7.
19. Голдсмит Г. Дж. Задачи по физике твердого тела. – М.: Наука, 1976. – С. 27.
20. Берча Д.М., Митин О.Б., Раренко И.М., Хархалис Л.Ю., Берча А.И. Зонная структура ромбических кристаллов CdSb, ZnSb и In₄Se₃ при деформациях и моделирование сверхрешеток // ФТП. – 1994. – Т.28, №7. – С. 1249–1256.

T.Ya. Babuka, K.E. Glukhov

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

MODELING OF THE ENERGY STATES OF STRAINED HETEROSTRUCTURES BASED ON β -InSe/In₄Se₃

Within the effective mass approximation minibands energies of the $(\beta$ -InSe)_n/(In₄Se₃)_m superlattices with different ratios of thickness of layers n/m have been calculated. The theoretical calculation of the components of the strain tensor ε_{ij} , which corresponds to the equilibrium state of the heterojunction have been conducted. The influence of deformation on the charge carriers' energy in these heterostructures was analyzed.

Keywords: heterostructure, superlattices, the effective mass approximation, envelope function, indium selenide, the theory of elasticity.

Т.Я. Бабука, К.Е. Глухов

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ НАПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ β -InSe/In₄Se₃

В рамках метода эффективной массы, рассчитана энергия минизон сверхрешеток $(\beta$ -InSe)_n/(In₄Se₃)_m с различными соотношениями толщин слоев n/m . Проведен теоретический расчет компонент тензора деформаций ε_{ij} , который соответствует равновесному состоянию гетероперехода. Проанализировано влияние деформации на изменение величины энергии носителей заряда в этих гетероструктурах.

Ключевые слова: гетероструктура, сверхрешетка, метод эффективной массы, огибающая функция, селениды индия, теория упругости.