

ЗОННА СТРУКТУРА НЕВПОРЯДКОВАНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

П. М. Якібчук, О. В. Бовгира, М. В. Коваленко, І. В. Куца
*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна
e-mail: oleh.bovyra@lnu.edu.ua*

(Отримано 28 листопада 2018 р.; в остаточному вигляді — 02 лютого 2019 р.)

Методом нелокального модельного псевдопотенціалу досліджено електронну зонну структуру твердих розчинів заміщення $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. У розрахунках електронної зонної структури вказаних твердих розчинів заміщення враховано вплив внутрішніх локальних деформацій та композиційної неупорядкованості. Установлено, що перехід непрямозонний–прямозонний напівпровідник у сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ відбувається, якщо $x = 0.6$. Відповідне значення ширини прямої забороненої зони становить $E_g = 0.75$ eV.

Ключові слова: модельний потенціал, зонна структура, напівпровідники, композиційна неупорядкованість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.2703>

PACS number(s): 71.15.–m, 71.23.–k

I. ВСТУП

На сьогодні актуальною проблемою функціональної електроніки та оптоелектроніки залишається проблема керування змін електричних і фундаментальних оптичних характеристик напівпровідникових кристалів, зокрема ширини забороненої зони, електропровідності, оптичного пропускання, енергетичного положення та ширини смуг поглинання, рефракційних параметрів, оптичної анізотропії, фотолюмінесценції тощо.

Дослідження нерівноважних сплавів на основі напівпровідників IV групи $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, і $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ актуальні завдяки можливості отримати перспективні матеріали для функціональної електроніки. Прогрес епітаксійного росту сплавів GeSn та SiGeSn проклав шлях до оптоелектронних пристроїв із прямою забороненою зоною, а також до GeSn -наноелектроніки, що має величезний потенціал, особливо щодо побудови монолітних інтегральних схем [1].

Для адекватного опису та прогнозування вказаних характеристик потрібно володіти точною зонною енергетичною структурою досліджуваних матеріалів. Відомо багато теоретичних досліджень, присвячених моделюванню зонної структури бінарних GeSn і SiSn і тернарних сполук SiGeSn з використанням різноманітних підходів, таких, як емпіричний метод псевдопотенціалу, **kr**-метод, методи сильного зв'язку та функціонала електронної густини, метод когерентного потенціалу. Більшість досліджень охоплюють тільки обмежений композиційний діапазон твердих розчинів заміщення, і тому відсутня композиційна залежність параметрів зонної структури. Значна неузгодженість даних досліджень спостерігається для таких властивостей, як композиційні залежності значень енергетичних щілин, порогові значення вмісту Sn, що викликає непрямий–прямий кросовер зон, залежність зонної структури від атомного розупорядкування.

Зокрема, кілька теоретичних робіт передбачають, що перехід непрямозонний–прямозонний напівпровідник у сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ відбудеться за значень x від 0.25 до 0.67 залежно від методу розрахунку [2–5]. Ця відмінність у результатах зумовлена, головню, труднощами врахування неупорядкованості таких систем.

Щоб установити внесок різних фізичних чинників у прогин композиційних залежностей ширини забороненої зони та пов'язаних із цим властивостей твердих розчинів, ми провели розрахунок електронної зонної структури бінарних сполук $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

II. МОДЕЛІ ТА МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКІВ

Моделювання твердих розчинів заміщення $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ проведено методом нелокального модельного псевдопотенціалу (МП), який успішно був застосований для розрахунку параметрів електронного спектра напівпровідникових кристалів [6, 7]. Також для оптимізації геометрії і врахування впливу структурної релаксації проведено розрахунки зонної структури першопринципним методом у межах теорії функціонала електронної густини з використанням формалізму екранованого обміну (sX-LDA).

У цьому дослідженні ми моделюємо серію 8-атомних суперкомірок сплавів $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ (де дискретні концентрації Sn становлять 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75% та 87.5% або $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ та 0.875), у яких Si та Sn займали різні випадкові атомні позиції, що відповідає ідеальному гомогенному сплаву, тобто виключається можливість кластеризації.

Розрахунки енергетичного спектра $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ в наближенні суперкомірок дають точні, проте складені, зонні структури. Використовуючи оптимізаційний алгоритм [8], ми провели процедуру розкладу (unfolding) отриманої зонної структури для того, щоб от-

римати ефективну зонну структуру твердих розчинів заміщення.

III. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для розрахунків дисперсії зон кристалів Si та α -Sn використано базис плоских хвиль, який містить усі плоскі хвилі з області $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq 21$. Цей критерій вибору плоских хвиль виявив добру збіжність власних значень енергії електронів у напівпровідникових структурах з ґраткою типу алмазу та цинкової обманки [6]. Аналіз результатів показує, що енергії міжзонних переходів, отримані з використанням МП для кристалів Si та α -Sn, краще узгоджуються з експериментальними даними [10], ніж відомі результати, отримані з використанням емпіричних псевдопотенціалів [9], особливо для важливих переходів в околі забороненої зони.

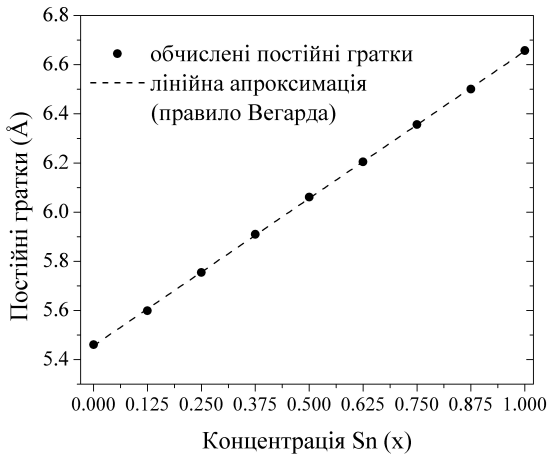


Рис. 1. Залежності постійних ґратки від концентрації Sn у твердих розчинах заміщення $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Отримані рівноважні сталі ґратки становлять 5.461Å для Si і 6.657Å для α -Sn, що узгоджується з відповідними експериментальними даними та теоретичними результатами.

На рис. 1 зображено концентраційну залежність параметрів ґратки у сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Чітка лінійна залежність параметрів ґратки від концентрації α -Sn задовольняє правило Вегарда і може бути записана як $a_{\text{SiSn}} = a_{\text{Sn}}x + a_{\text{Si}}(1-x) + bx(1-x)$, де коефіцієнт прогину $b = 0.084\text{Å}$.

Позиційну неупорядкованість, яка пов'язана з локальною зміною положення атомів у релаксованому кристалі і приводить до локальних деформацій, ми враховували з допомогою відповідної поправки у псевдопотенціалі. На рис. 2(a)–(c) зображено отримані зонно-енергетичні діаграми сполук $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ із концентрацією Sn 37.5%, 50%, і 62.5% відповідно. Наведені діаграми демонструють перехід від непрямозонного характеру забороненої зони до прямозонного.

Зазначимо, що дослідження впливу зміщення атомів у $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ на електронні властивості, як і розгляду структурної релаксації, дуже важливе під час розрахунку зонного спектра. Зонні діаграми структурних моделей неупорядкованих сплавів $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ були обчислені для всіх атомних конфігурацій з їх відповідною геометричною релаксацією. Тоді отримані значення енергетичних щілин усереднювали з урахуванням імовірності формування відповідної структурної конфігурації.

Детальне вивчення змін електронного спектра під час зростання концентрації Sn показує, що пряма енергетична щілина зменшується, дисперсія енергетичних зон електронів та дірок у точці Γ зростає. Таким чином, зі збільшенням умісту Sn у $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ефективні маси в точці Γ зменшуються як для електронів, так і для дірок.

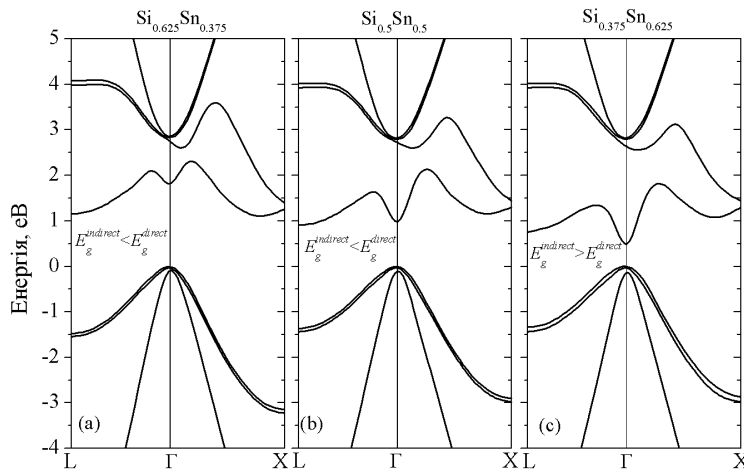


Рис. 2. Електронні зонні діаграми $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ для (a) $x = 0.375$, (b) $x = 0.50$, і (c) $x = 0.625$.

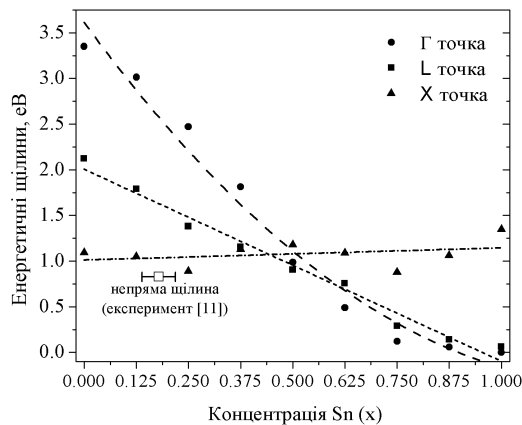


Рис. 3. Енергетичні щілини у L , Γ і X -точках зони Бріллюена за різних концентрацій Sn .

На рис. 3 показано концентраційну залежність ширини енергетичних щілин у точках X , L , і Γ зони Бріллюена, отриманих методом нелокального МП. Також наведено експериментальне значення ширини забороненої зони в околі $x = 0.18$ [11]. Бачимо, що ширина енергетичних щілин у точках Γ і L зменшується із зростанням вмісту Sn . Концентраційна залежність ширини забороненої зони в точці X є практично

лінійною з коефіцієнтом кореляції 0.79754. На противагу цьому енергетичні щілини в точці L є сильно чутливими до вмісту Sn . Апроксимація отриманих залежностей для точок Γ і L вказує на те, що перехід непрямозонний-прямозонний напівпровідник у сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ відбувається за значення $x = 0.6$. Відповідне значення ширини прямої забороненої зони становить $E_g = 0.75$ еВ, що добре підходить для створення інтегральних оптоелектронних пристроїв.

IV. ВИСНОВКИ

Досліджено методом нелокального модельного псевдопотенціалу з урахуванням композиційної та позиційної неупорядкованості атомів електронну зонну структуру твердих розчинів заміщення $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Отримані композиційні залежності міжзонних віддалей твердих розчинів $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ можуть бути використані для пояснення результатів експериментальних досліджень відповідних напівпровідникових сплавів. Наші результати показують, що зі збільшенням вмісту Sn сплави $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ можуть стати матеріалом із прямою забороненою щілиною і бути використані під час розробки та створення нових напівпровідникових приладів у галузі кремнієвої фотоніки.

- [1] S. Wirths, D. Buca, S. Mantl, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **62**, 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2015.11.001>.
- [2] J. Tolle *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 231924 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2403903>.
- [3] P. Moontragoon, Z. Ikonić, P. Harrison, Semicond. Sci. Technol. **22**, 742 (2007); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/012>.
- [4] Y. Nagae *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 08PE04 (2016); <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.08PE04>.
- [5] M. Oda, Y. Kuroda, A. Kishi, Y. Shinozuka, Phys. Status Solidi **254**, 1600519 (2017); <https://doi.org/10.1002/pssb.201600519>.
- [6] P. M. Yakibchuk, O. V. Bovgyra, I. V. Kutsa, J. Phys. Stud. **19**, 1702 (2015).
- [7] P. M. Yakibchuk, O. V. Bovgyra, L. R. Toporovska, I. V. Kutsa, J. Nano-Electron. Phys. **9**, 02030 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02030](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02030).
- [8] O. Rubel, A. Bokhanchuk, S. J. Ahmed, E. Assmann, Phys. Rev. B **90** 115202 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.115202>.
- [9] M. L. Cohen, T. K. Bergstresser, Phys. Rev. **141**, 789 (1966); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.141.789>.
- [10] D. R. Masovic, F. R. Vukajlovic, S. Zekovic, J. Phys. C **16**, 6731 (1983); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/35/007>.
- [11] M. Kurosawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **106**, 171908 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4919451>.

ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ DISORDERED SOLID SOLUTIONS

P. M. Yakibchuk, O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, I. V. Kutsa

Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 8a, Kyrylo and Mefodiy St., 79005 Lviv, Ukraine

e-mail: oleh.bovgyra@lnu.edu.ua

To help understand the behavior of bowing and related properties of materials, we performed a calculation of the electronic band parameters for series $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ semiconductor disordered alloys. For this purpose, we have used the model and ab initio pseudopotential plane wave methods within the mixed-atom supercell model of alloys. For band structure calculation of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys, we used the model pseudopotential (MP) plane wave method. Also, the DFT calculation was performed using the sX-LDA formalism.

Our calculated equilibrium lattice constants are 5.461 Å for Si and 6.657 Å for α -Sn, which are consistent with previously reported experimental data and theoretical results. The strong linear relation between the lattice parameters and the composition of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys exhibits the Vegard behavior yielding the bowing coefficient $b = 0.084$ Å.

The band gaps' values at Γ and L points decrease with increasing Sn content. The dependence of the X -point band gap on Sn compositions exhibits a simplest linear function relation with the correlation coefficient of 0.79754. In contrast, the L -point band gaps are highly sensitive to Sn compositions. The calculated indirect-direct band gap crossover in $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys is found to be close to $x = 0.6$, which is extracted from appropriate curve-fitting of Γ and L valley band gaps. The corresponding energy gap is $E_g = 0.75$ eV, which is suitable for on-chip optoelectrical devices.