Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 6, с. 378 – 381

Сдвиг порога фотоэмиссии в полупроводниках A_3B_5 и A_2B_6

А. А. Карпушин, А. Н. Сорокин

Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 25 декабря 2013 г.

В работе исследованы причины, по которым пороговая энергия фотоэмиссии полупроводников меньше энергии ионизации атомов, составляющих полупроводник. Отмечено, что предложенная ранее интерпретация этого феномена, основанная на учете дополнительного внутриатомного кулоновского взаимодействия валентных электронов, недостаточна для его объяснения. Показано, что при расчете энергетической электронной структуры полупроводников, в частности порога фотоэмиссии, необходимо учитывать изменение области локализации валентных электронов при встраивании изолированного атома в кристалл. Продемонстрирован способ учета этого изменения в рамках метода сильной связи. Найдены поправки к гамильтониану сильной связи. Рассчитаны величины порогов фотоэмиссии полупроводников A_3B_5 и A_2B_6 с учетом этих поправок. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0370274X14060058

Полупроводники A_3B_5 и A_2B_6 широко применяются в полупроводниковой микро- и наноэлектронике. В частности, они используются в квантовых каскадных лазерах, инфракрасных детекторах, различных транзисторах, однофотонных лавинных фотодиодах и т.д. Одним из наиболее важных свойств, определяющих возможности и эффективность устройств на их базе, является величина порога фотоэмиссии. Важной закономерностью оказывается то, что порог фотоэмиссии электронов из кристаллов всегда меньше, чем энергия ионизации атомов, их составляющих. Предпринятые ранее попытки объяснения данного феномена, называемого сдвигом порога фотоэмиссии, оказались недостаточно удачными. В частности, в работе [1] было показано, что этот эффект трудно объясним в рамках представлений о влиянии границы раздела кристалл–вакуум. Там же предложена причина сдвига энергии фотоэмиссии в металлах, основанная на корректном учете эффектов межэлектронного кулоновского взаимодействия делокализованных электронов с разными спинами. Поскольку авторы [1] использовали модель кристалла, состоящего из однотипных атомов с одним электроном на внешней оболочке (аналог щелочных металлов), их интерпретация носит качественный характер и не является полной. Как будет показано далее, авторы [1], правильно связав причину сдвига порога фотоэмиссии с "делокализацией" валентных электронов изолированных атомов при их встраивании в кристалл, ограничились лишь учетом изменения потенциальной энергии этих электронов. Однако изменение области локализации валентных электронов приводит к изменению не только потенциальной, но и кинетической энергии. По этой причине результат их расчета порога фотоэмиссии Φ_ν не является полным. Он содержит лишь энергию основного состояния валентного электрона модельного атома $\varepsilon_{\rm at}$ и внутриатомную кулоновскую энергию межэлектронного отталкивания $U_{\rm at}$:

$$\Phi_\nu = -\left(\varepsilon_\nu + \frac{U_{at}}{2}\right). \qquad (1)$$

Данное явление в полупроводниках A_3B_5 и A_2B_6 было рассмотрено в работах [2–4]. В них, как и в [1], было учтено изменение потенциальной энергии валентных электронов и в методе сильной связи получено выражение для порога фотоэмиссии, аналогичное выражению (1), с той лишь разницей, что роль уровня атома выполнила энергия вершины валентной зоны полупроводника E_v, рассчитанная стандартным методом сильной связи:

$$\Phi_\nu = -\left(E_v + \frac{U}{2}\right). \qquad (2)$$

Аналогом внутриатомного кулоновского взаимодействия $U_{\rm at}$ здесь служит усредненное по ансамблю атомов кристалла внутриатомное кулоновское взаимодействие валентных электронов U. Выражение (2) для твердых тел не зависит от кристаллической структуры, т.к. оно получено при весьма общих условиях. Что касается E_v, то для кристаллов со структурой цинковой обманки, к которым относятся рассматриваемые полупроводники $\mathrm{A_3B_5}$ и $\mathrm{A_2B_6}$ в [3] получено аналитическое выражение вида

$$E_v = \frac{E^0_{pa} + E^0_{pc}}{2} - \sqrt{V_2^2 + V_3^2}. \qquad (3)$$

Здесь E^0_{pa} и E^0_{pc} – одноэлектронные энергии атомных p-состояний изолированных атомов катиона (pc) и аниона (pa), $V_2 = \frac{4}{3}(V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})$ – энергия ковалентной связи, $V_{pp\sigma}$ и $V_{pp\pi}$ – двуцентровые параметры для p-орбиталей аниона и катиона в σ и π конфигурации соответственно, $V_3 = \frac{1}{2}(E_{pc} - E_{pa})$ – энергия ионной связи. Результаты расчета порога фотоэмиссии по формуле (2) с учетом и без учета внутриатомного кулоновского взаимодействия U, возникающего при встраивании атома в кристалл, представлены на рис. 1. Это точки, у которых координата по горизонтали отвечает расчету, а по вертикали – эксперименту. Диагональ – место точек, для которых расчет совпадает с экспериментом.

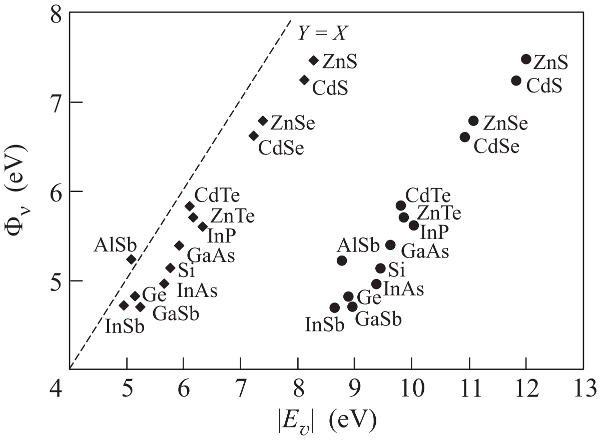

Рис. 1. Сравнение экспериментального значения порога фотоэмиссии с расчетным. Кружки – расчет без учета U, ромбы – с учетом U

Из рисунка видно, что величины порога фотоэмиссии, рассчитанные без учета внутриатомного кулоновского взаимодействия (кружки), отличаются от экспериментальных значений в среднем на 4.2 эВ. Рассчитанная в [2, 3] величина $U/2$ в формуле (2) оказалась равной 3.7 эВ, что существенно уменьшило указанное отличие (ромбы на рис. 1). Однако систематическое несовпадение расчетных величин и экспериментальных значений порога фотоэмиссии осталось, хотя и стало меньше.

Мы связываем такое несовпадение с двумя факторами: 1) неучетом изменения кинетической энергии из-за изменения области локализации валентных электронов при встраивании атомов в кристалл, 2) неучетом изменения размеров атомов, обусловленного изменением зарядового состояния изолированного атома при встраивании его в кристалл. Действительно, при встраивании в кристалл с ионно-ковалентной связью нейтральные в изолированном состоянии атомы становятся ионами. Ионный радиус атома отличается от радиуса нейтрального атома. Он зависит от степени ионизации [5]. Это отличие дает вклад в кинетическую и потенциальную энергии валентных электронов. Следовательно, его необходимо учитывать при определении диагональных и недиагональных элементов гамильтониана сильной связи кристалла.

Заметим, что формула (2) из-за усредненного учета кулоновского взаимодействия малопригодна в задачах, носящих локальный характер, в частности в задачах о локальных дефектах, электронной структуре поверхности и т.п. Решение таких задач возможно при переходе к узельному представлению. В этом представлении эффект делокализации валентных электронов может быть определен для каждого узла индивидуально. При этом оказывается возможным учитывать не только изменение области локализации валентных электронов, вызванное образованием химической связи, но и изменение размеров атомов, обусловленное изменением зарядового состояния изолированного атома при встраивании его в кристалл.

В настоящей работе мы используем следующий способ учета изменения области локализации валентных электронов при встраивании атомов (ионов) в кристалл (в том числе при переносе заряда в ионно-ковалентных кристаллах). Представим диагональные матричные элементы $H_{i\alpha,i\alpha} = E_{i\alpha}$ i-го узла кристалла с α-м типом волновой функции в виде

$$E_{i\alpha} = E^0_{i\alpha} + U_{i\alpha} - T_{i\alpha}, \qquad (4)$$

где $H^0_{i\alpha,i\alpha} = E^0_{i\alpha}$ – диагональный элемент матрицы гамильтониана сильной связи с параметрами изолированного атома. Здесь и далее латинские индексы нумеруют позицию атома в решетке, а греческие символы – атомные орбитали. В (4) $T_{i\alpha}$ – изменение внутриатомной кинетической энергии, а $U_{i\alpha}$ – дополнительное кулоновское отталкивание, возникшие из-за изменения области локализации валентных электронов при образовании кристалла. Эти изменения можно представить в виде

$$T_{i\alpha} = T^0_{i\alpha}\left(\frac{a^0_i}{a_i}\right)^2, \quad U_{i\alpha} = U^0_{i\alpha}\left(\frac{a^0_i}{a_i}\right). \qquad (5)$$

Здесь величины $T^0_{i\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m(a^0_i)^2}$ и $U^0_{i\alpha}$ являются параметрами изолированных атомов, a^0_i – радиус i-го атома в изолированном состоянии, a_i – ионный радиус этого атома с зарядом, соответствующим его зарядовому состоянию в кристалле.

Таким образом, для определения электронной структуры ионно-ковалентных полупроводников необходимо самосогласованно рассчитывать заряд атомов и матричные элементы гамильтониана сильной связи. Поскольку заряд на встроенном атоме может оказаться дробным, мы используем квадратичную интерполяцию зависимости радиуса атома от его зарядового состояния:

$$\tilde{a}_i = a_i^0 + k_{1i}\delta N_i + k_{2i}\delta N_i^2. \qquad (6)$$

Здесь $\delta N_i = N_i - N_i^0$ – изменение числа электронов на i-м атоме при его встраивании в твердое тело, а коэффициенты k_{1i}, k_{2i} получаются экстраполяцией хорошо известных ионных радиусов атомов на дробные заряды.

Радиус встроенного атома заметно зависит от его зарядового состояния и также должен определяться самосогласованно. Поскольку расстояние d между атомами в твердом теле, определяющее область локализации валентных электронов, не равно сумме ионных радиусов, полученных по формуле (4), найденные для встроенных в кристалл атомов A и B, радиусы дополнительно масштабировались посредством выражения

$$a_i = \tilde{a}_i \frac{d}{a_{\mathrm{A}} + a_{\mathrm{B}}}. \qquad (7)$$

Такое же масштабирование проводилось и для ковалентных полупроводников Si и Ge.

Заряд i-го атома в кристалле вычисляется по формуле $N_i = \sum_\alpha n_{i\alpha}$, в которой

$$n_{i\alpha} = \int_{-\infty}^{E_{\mathrm{F}}} -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\big(G_{i\alpha,i\alpha}\big)dE. \qquad (8)$$

Здесь $G_{i\alpha,i\alpha}(E+i0)$ – диагональный матричный элемент одноэлектронной функции Грина, являющейся решением системы уравнений:

$$\sum_{l,\gamma}[(E+i0)\delta_{i,l}\delta_{\alpha,\gamma} - H_{i\alpha,l\gamma}]G_{l\gamma,j\beta}(E+i0) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}, \qquad (9)$$

где $H_{i\alpha,l\gamma}$ – матричные элементы гамильтониана сильной связи в узельном представлении:

$$\widehat{H} = \sum_{i\alpha} E_{i\alpha}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{i\alpha} + \sum_{j\beta} H^{nd}_{i\alpha,j\beta}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{j\beta} + \text{э.с.} \qquad (10)$$

Выражения для недиагональных матричных элементов $H^{nd}_{i\alpha,j\beta}$ через двухцентровые параметры даны в [2]. Здесь они не приводятся из-за своей громоздкости. Для расчета двуцентровых параметров мы использовали формулу, предложенную нами ранее в [6–9]:

$$V_{i\alpha,j\beta} = \pm\sqrt{T_{i\alpha}T_{j\beta}n_{i\alpha}n_{j\beta}}. \qquad (11)$$

При таком определении диагональные и недиагональные матричные элементы становятся зависящими от атомных уровней исходных атомов и локальной координации их в решетке через числа заполнения. При этом они должны определяться самосогласованно.

Решение системы уравнений (4)–(11) осуществлялось на структуре, известной как решетка Бете (РБ). Модель РБ характеризуется отсутствием замкнутых колец связей между узлами решетки. В сочетании с методом сильной связи она применяется при моделировании электронной структуры неупорядоченных сред (см., например [5–9]). Как было показано в работе [2], топология РБ оказывается отличной заменой разупорядоченной топологии колец связей в аморфных структурах при расчете особенностей в энергетической плотности состояний. В этой же работе показано, что использование РБ не смещает центры тяжести энергетических зон и не приводит к значимому перераспределению локальной парциальной плотности состояний, т.е. чисел заполнения, фигурирующих в формулах (7) и (8). По этой причине модель РБ может надежно использоваться для расчета зарядового состояния атомов решетки и матричных элементов гамильтониана сильной связи.

На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных значений порога фотоэмиссии с результатами нашего расчета из настоящей статьи. Способ представления такой же, как и на рис. 1. Для нагляд-

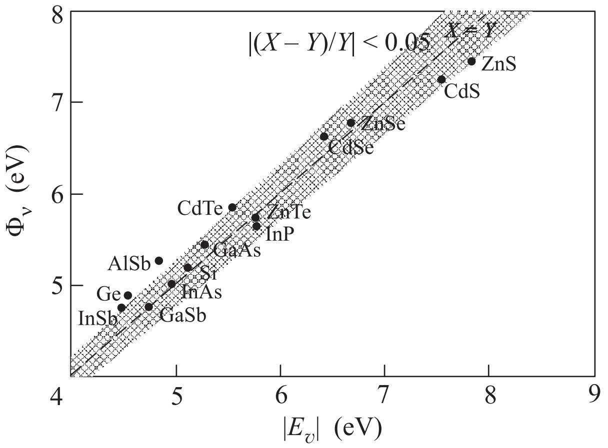

Рис. 2. Сравнение нашего расчета с экспериментом. Штрховая линия – место точек, для которых расчет совпадает с экспериментом

ности на рис. 2 заштрихована область, в которой результаты расчета отличаются от экспериментальных данных не более чем на пять процентов.

Сравнение результатов, представленных на рис. 1 и 2, убедительно свидетельствует о том, что сдвиг порога фотоэмиссии в полупроводниках $\mathrm{A_3B_5}$ и $\mathrm{A_2B_6}$ не может быть объяснен только появлением дополнительного кулоновского взаимодействия из-за "делокализации" валентных электронов. Изменение области локализации валентных электронов при встраивании их в кристалл приводит к соответствующим изменениям не только потенциальной (кулоновской), но и кинетической энергии и к поправкам в порог фотоэмиссии. Нами показано, что важную роль играет изменение зарядового состояния атомов кристалла, также приводящее к изменению размеров атома (иона) и, следовательно, области локализации валентных электронов. Учет найденных в настоящей работе поправок в гамильтониан сильной связи позволил рассчитать энергию порога фотоэмиссии для полупроводников $\mathrm{A_3B_5}$ и $\mathrm{A_2B_6}$, хорошо согласующуюся с экспериментальными данными.

Работа поддержана междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН # 44.

1. Б. А. Волков, С. В. Шаров, Письма ЖЭТФ **62**(8), 634 (1995).
2. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman and Company (1980).
3. W. A. Harrison, Phys. Rew. B **31**(4), 2121 (1985).
4. N. D. Savchenko, T. N. Shchurova, K. O. Popovych, I. D. Rubish, and G. Leising, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics **7**(2), 133 (2004).
5. M. I. Shaskol'skaya, *Crystallography*, Vysshaya Skola, M. (1976).
6. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, J. Appl. Phys. **105**, 7 (2009).
7. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, J. Non-Cryst. Solids **354**, 1531 (2008).
8. А. Н. Сорокин, А. А. Карпушин, В. А. Гриценко, Письма в ЖЭТФ **98**(11-12), 804 (2013).
9. J. D. Joannopoulos and F. Yndarain, Phys. Rev. B **10**, 5164 (1974).