

УДК 544.228 : 544.225.22 : 544.18

## МОДЕЛЮВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ДІАГРАМИ ОКИСНЕНОЇ ПОВЕРХНІ МОНОСЕЛЕНІДУ ОЛОВА

В.Ю. Клевець<sup>1</sup>, М.Д. Савченко<sup>1\*</sup>, Т.М. Щурова<sup>1</sup>, О.Г. Сливка<sup>1</sup>, К.О. Попович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет  
вул. Капітульна, 13, Ужгород, 88000, Україна  
<sup>2</sup> Науково-дослідне товариство НаноТехЦентр  
вул. Франца Піхлера, 32, Вайц, А-8160, Австрія

На основі підходу, який поєднує метод лінійної комбінації атомних орбіталей та метод псевдопотенціалу, проведено моделювання енергетичної зони моноселеніду олова з поверхневим шаром монооксиду олова. Ширина забороненої зони, електронна спорідненість та енергія верхньої межі валентної зони визначалися з урахуванням внутрішньоатомного кулонівського відштовхування, а також впливу полярності хімічного зв'язку на енергію металічного зв'язку. Розраховані енергетичні положення станів поверхневих атомів олова. Наведена діаграма енергетичних зон гетероструктури SnSe–SnO в умовах рівноваги з урахуванням поверхневих станів на межі поділу.

### ВСТУП

Моноселенід олова є одним з перспективних матеріалів, який у вигляді монокристалів та тонких плівок застосовується для створення пристроїв запису та збереження інформації, оптичних перемикачів, сенсорів, сонячних елементів тощо. Оскільки на реальній поверхні напівпровідника внаслідок взаємодії з зовнішнім середовищем утворюється окисний шар, для розробки чутливих елементів важливою є інформація про енергетичну діаграму на межі поділу окисний шар – поверхня напівпровідника. В роботі проведено квантово-механічне моделювання гетероструктури SnSe–SnO з метою встановлення впливу процесів окиснення на енергетичну діаграму моноселеніду олова.

### МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Методика розрахунку енергетичних зон базується на підході, в якому поєднані методи ЛКАО та псевдопотенціалу [1–3]. Раніше нами дана методика застосовувалась для розрахунку енергетичних параметрів і властивостей бінарних та потрійних халькогенідів [4–7]. Значення енергій визначалися в центрі зони Бріллюена. При побудові діаграм енергетичних зон ми використовували атомні терми  $\varepsilon_s$  та  $\varepsilon_p$  для атомів Sn, Se та O, одержані в наближенні Хартрі-Фока, які відповідно рівні –13.04, –22.86, –34.02 та –6.76, –10.68, та –16.77 еВ [8], а також величини енергії внутрішньоатомного кулонівського відштовху-

вання ( $U$ ) які складають 6.73, 9.07 і 14.47 еВ для атомів Sn, Se та O відповідно [9].

Ширина забороненої зони,  $E_g$ , для селеніду олова визначалась з обчислених значень енергії верхньої межі валентної зони  $E_v$  та дна зони провідності  $E_c$ :  $E_g = E_c - E_v$  з урахуванням полярності зв'язку,  $\alpha_p$ . Енергетичні положення дна зони провідності,  $E_c$ , та верхньої межі валентної зони,  $E_v$ , для SnSe визначалися з виразів:

$$E_c = \frac{\varepsilon_p^{Sn} + \varepsilon_p^{Se}}{2} + \sqrt{V_2^2 + V_3^2} - V_1^{\sigma*} + \frac{U}{2}, \quad (1)$$

$$E_v = \frac{\varepsilon_p^{Sn} + \varepsilon_p^{Se}}{2} - \sqrt{V_2^2 + V_3^2} + V_1^{\sigma} + \frac{U}{2}. \quad (2)$$

У формулах (1) і (2)  $V_2$  та  $V_3$  – енергія ковалентного та полярного ( $V_3 = (\varepsilon_p^{Sn} - \varepsilon_p^{Se})/2$ ) зв'язку. Енергія металічного зв'язку, яка враховує його полярність для антизв'язуючого,  $V_1^{\sigma*}$ , та зв'язуючого,  $V_1^{\sigma}$ , стану визначалась, відповідно, з співвідношень:

$$V_1^{\sigma*} = \frac{1}{2} [(1 + \alpha_p) V_1^{Se} + (1 - \alpha_p) V_1^{Sn}] \quad (3)$$

$$V_1^{\sigma} = \frac{1}{2} [(1 - \alpha_p) V_1^{Se} + (1 + \alpha_p) V_1^{Sn}] \quad (4)$$

де  $\alpha_p$  – полярність зв'язку, що визначається як  $\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ ;  $V_1$  – енергія металічного

\* контактний автор [shchrv@ukr.net](mailto:shchrv@ukr.net)  
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

зв'язку, яка визначається з виразу:  $V_1 = (V_1^{Sn} + V_1^{Se})/2$ , де  $V_1^{Sn(Se)} = (\epsilon_p - \epsilon_s)/4$ . Енергія ковалентного зв'язку для SnSe визначалася за формулою:

$$V_2 = -\frac{1}{4} (V_{ss\sigma} + 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma}) \frac{\hbar}{md^2} = 3,22 \frac{\hbar}{md^2}, \quad (5)$$

де  $V_{ss\sigma} = -1,32 \hbar^2/md^2$  – енергія зв'язуючого  $ss$  стану,  $V_{pp\sigma} = 2,22 \hbar^2/md^2$  – енергія зв'язуючого  $pp$  стану,  $V_{sp\sigma} = 1,42 \hbar^2/md^2$  – енергія зв'язуючого  $sp$  стану,  $d$  – між'ядерна відстань,  $\hbar$  – стала Планка.

Електронна спорідненість,  $\chi$ , обчислювалася за формулою:

$$\chi = |E_v + E_g + (U^{Sn} + U^{Se})/4|. \quad (6)$$

Енергетичні положення дна зони провідності та верхньої межі валентної зони для SnO визначалися з виразів:

$$E_c = \frac{\epsilon_p^{Sn} + \epsilon_p^O}{2} + \sqrt{V_2^2 + V_3^2} - V_1^{\sigma*} + \frac{U}{2}, \quad (7)$$

$$E_v = \epsilon_s^{Sn} + V_1^{Sn} + \frac{U}{2}, \quad (8)$$

де енергія металічного зв'язку, яка враховує полярність зв'язку для антизв'язуючого стану SnO,  $V_1^{\sigma*}$ , визначалася зі співвідношення (3).

Електронні стани на поверхні розраховувалися з виразу:

$$E_s = \epsilon_p^{Sn} + 2,22 \frac{\hbar}{m(d^{Sn-Sn})^2}. \quad (9)$$

Енергетичне положення рівня Фермі визначалося двома способами:

1) фіксувалося посередині забороненої зони:

$$E_{F_1} = \frac{1}{2} (E_v + E_c), \quad (10)$$

2) розраховувалося за формулою:

$$E_{F_2} = \frac{\epsilon_p^{Sn} + \epsilon_p^{Se(O)}}{4} + \frac{\epsilon_p^{Sn} + \epsilon_s^{Sn}}{4} + \frac{U}{2}. \quad (11)$$

Поверхневий вигин енергетичних зон визначався за формулою:

$$\Delta\Phi = E_F - E_s. \quad (12)$$

Енергетичні діаграми будувалися подібно випадку енергетичних діаграм гетероструктур [10]. Приймалося, що поверхневий вигин енергетичних зон сполуки SnSe описується степеневу залежністю, а SnO – лінійною.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У таблиці 1 наведені між'ядерні відстані та деякі з розрахованих енергетичних параметрів сполук SnSe та SnO, а саме  $V_1^\sigma$  і  $V_1^{\sigma*}$  – енергія металічного зв'язку для зв'язуючих та незв'язуючих орбіталей,  $V_2$  – енергія ковалентного зв'язку,  $V_3$  – енергія полярного зв'язку,  $E_v$  та  $E_c$  – енергетичне положення верхньої межі валентної зони та дна зони провідності,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

**Таблиця 1.** Між'ядерні відстані та енергетичні параметри сполук SnSe та SnO

Параметр	SnSe	SnO
$d$ , нм	0.334	0.223
$V_1^\sigma$ , eB	1.82	1.97
$V_1^{\sigma*}$ , eB	2.80	3.91
$V_2$ , eB	2.20	4.94
$V_3$ , eB	1.96	5.01
$U/2$ , eB	3.95	5.30
$-E_c$ , eB	4.62	3.35
$-E_v$ , eB	5.90	6.17
$E_g$ , eB	1.28	2.82

На рис. 1 показана послідовність переходу від атомних термів Sn та Se до енергетичних зон через зв'язуючі  $\sigma$  та антизв'язуючі  $\sigma^*$  стани атомів для сполуки SnSe. Видно, що верхня межа валентної зони сформована зв'язуючими станами  $\sigma$  (Sn 5p/Se 4p). Дно зони провідності сформоване за рахунок розщеплення антизв'язуючих станів  $\sigma^*$  (Sn 5p/Se 4p). Визначено, що при між'ядерній відстані  $d = 0.334$  нм ширина забороненої зони становить  $E_g = 1.28$  eB, що добре корелює з експериментальним значенням  $E_g = 1.27$  eB (показано в дужках на діаграмі) [11]. Пунктирними лініями на рис. 1 показано спосіб визначення енергетичного положення рівня Фермі для сполуки SnSe за формулою (11). Визначено електронну спорідненість, яка складає 4.62 eB.

У таблиці 2 наведені вихідні дані для розрахунку діаграми енергетичних зон гетероструктури SnSe – SnO, а саме:  $d^{Sn-Sn}$  – відстань між атомами Sn,  $V_{pp\sigma}$  – складова енергії ковалентного зв'язку, яка враховує зв'язок  $pp\sigma$ ,  $E_s$  –

енергетичне положення поверхневих станів,  $E_{F1}$  та  $E_{F2}$ , – рівень Фермі, розрахований відповідно за формулами (11) та (12),  $\Delta\Phi_1$  та  $\Delta\Phi_2$  – енергія поверхневого вигину енергетичних зон для обох значень рівня Фермі відповідно.

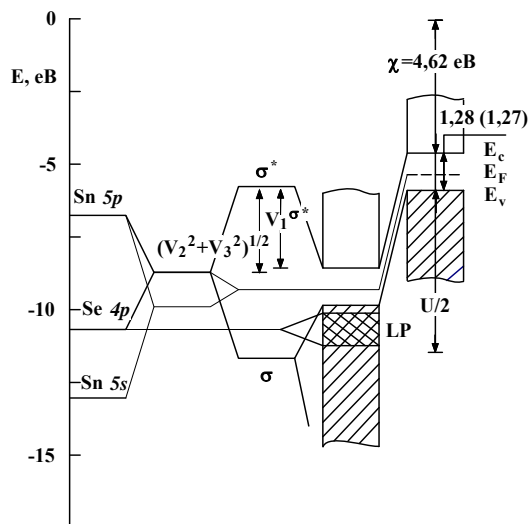


Рис. 1. Послідовність формування діаграми енергетичних зон сполуки SnSe

Таблиця 2. Відстань між атомами Sn [11], та енергетичні параметри поверхні SnSe та SnO

Параметр	SnSe	SnO	SnO*
$d^{Sn-Sn}$ , нм	0.355	0.354	0.368
$V_{pp\sigma}$ , eV	1.34	1.35	1.25
$-E_{s_s}$ , eV	5.42	5.41	5.51
$-E_{F1}$ , eV	5.26	4.76	4.76
$\Delta\Phi_1$ , eV	0.16	0.65	0.75
$-E_{F2}$ , eV	5.36	5.53	5.53
$\Delta\Phi_2$ , eV	0.06	0.12	0.02

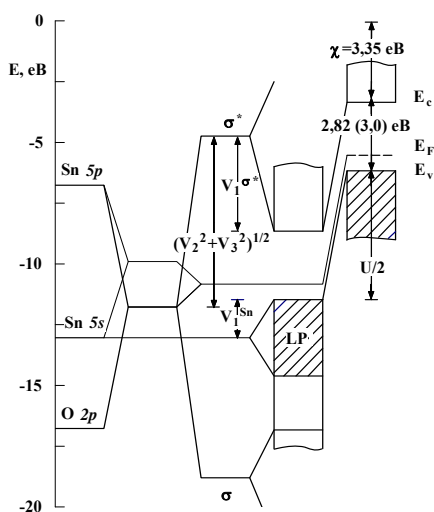


Рис. 2. Послідовність формування діаграми енергетичних зон сполуки SnO

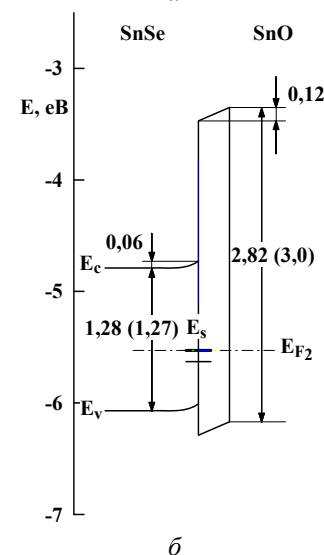
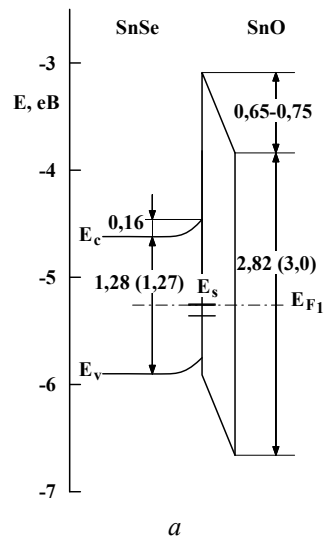


Рис. 3. Діаграма енергетичних зон окисненої поверхні SnSe

На рис. 2 ілюструється утворення  $E_v$  і  $E_c$  зон для SnO. На відміну від SnSe, для цієї сполуки верхня межа валентної зони формується LP станами Sn 5s, а рівень Фермі лежить нижче середини забороненої зони на 0.77 eV (табл. 2). У дужках наведені експериментальні значення ширини забороненої зони взяті з роботи [11]. Пунктирними лініями показаний спосіб визначення енергетичного положення рівня Фермі для сполуки SnSe за формулою (11).

На рис. 3, а, б показані діаграми енергетичних зон, розраховані для гетероструктури SnSe – SnO в умовах рівноваги з урахуванням станів ( $E_s$ ) на межі поділу для випадків, коли рівень Фермі визначався за формулами (10) та (11) відповідно.

Енергетичний розрив зони провідності складає  $\Delta E_c = \chi^{SnSe} - \chi^{SnO} = 1.27$  eV, а валентної

зони:  $\Delta E_v = E_g^{\text{SnO}} - E_g^{\text{SnSe}} - \Delta E_c = 0.27$  eВ. Розрахунки демонструють важливість вибору відстані між атомами та способу визначення рівня Фермі для оцінки енергетичних параметрів реальної поверхні досліджуваних кристалів.

#### ВИСНОВКИ

Моделювання зонної структури сполук SnSe та SnO показало, що верхня межа валентної зони SnSe сформована зв'язаними орбіталями  $\sigma$  (Sn 5p/Se 4p), нижче якої розташовані LP стани Se 4p. На відміну від SnSe, для SnO енергетичне положення верхньої межі валентної зони визначається LP станами Sn 5s. Розраховані основні енергетичні параметри для SnSe та SnO, а саме: електронна спорідненість (4.62 eВ; 3.35 eВ), ширина забороненої зони (1.28 eВ; 2.82 eВ); енергія рівня Фермі (5.36 eВ; 5.53 eВ), що дало можливість побудувати енергетичну діаграму окисненої поверхні моноселеніду олова.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Harrison W.A.* Theory of the two-center bond // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27, N 6. – P. 3592–3604.
2. *Harrison W.A.* Elementary Electronic Structure. – New Jersey, London, Singapore, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific Publishing Co., 2004. – 838 p.
3. *Harrison W.A.* Theoretical Alchemy. Modeling Matter. – New Jersey, London, Singapore: World Scientific Publishing Co., 2010. – 196 p.
4. *Shchurova T.N., Savchenko N.D., Kondrat A.B., Opachko I.I.* Auger analysis and simulation of electronic states for Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub> - p-Si heterojunction // *Surf. Interface Anal.* – 2006. – V. 38. – P. 448–451.
5. *Shchurova T., Savchenko N., Kondrat A. et al.* Simulation of the surface bending of energy band for binary chalcogenide semiconductors // *Photoelectronics.* – 2008. – V. 17. – P. 104–107.
6. *Savchenko N.D., Shchurova T.N., Opachko I.I. et al.* Effect of oxygen and water adsorption on the gap states for GeS single crystals // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т. 2. – № 3. – С. 249–252.
7. *Savchenko N.D., Shchurova T.N., Popovych K.O. et al.* Simulation of electronic states in the band gap of ZnS: Cu, Cl crystallophosphors // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2004. – V. 7, N 2. – P. 133–137.
8. *Mann J.B.* Atomic structure calculations. I. Hartree-Fock Energy Results for Elements from Hydrogen to Lawrencium. – Springfield: Clearinghouse, 1967. – P. 22151–22160.
9. *Harrison W.A.* Coulomb interactions in semiconductors and insulators // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 2121–2132.
10. *Милнс А., Фойхт Д.* Гетеропереходи и переходы металл-полупроводник. – Москва: Мир, 1975. – 432 с.
11. *Lefebvre I., Szymanski M.A., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C.* Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, N 4. – P. 1896–1906.

Надійшла 18.05.2012, прийнята 25.06.2012

## Моделирование энергетической диаграммы окисленной поверхности моноселенида олова

**В.Ю. Клевец, Н.Д. Савченко, Т.Н. Щурова, А.Г. Сливка, К.О. Попович**

*Ужгородский национальный университет  
ул. Капитульная, 13, Ужгород, 88000, Украина, shchrv@ukr.net  
Научно-исследовательское общество НаноТехЦентр  
ул. Франца Пихлера, 32, Вайц, А-8160, Австрия*

*На основе подхода, который сочетает метод линейной комбинации атомных орбиталей и метод псевдопотенциала, проведено моделирование энергетической зоны моноселенида олова с поверхностным слоем монооксида олова. Ширина запрещенной зоны, электронное сродство и энергия потолка валентной зоны определялись с учетом внутриатомного кулоновского отталкивания, а также влияния полярности химической связи на энергию металлической связи. Рассчитаны энергетические положения состояний поверхностных атомов олова. Приведена диаграмма энергетических зон гетероструктуры SnSe–SnO в условиях равновесия с учетом поверхностных состояний на границе раздела.*

## Modelling of the energy band diagram for tin monoselenide oxidized surface

**V.Yu. Klevets, N.D. Savchenko, T.N. Shchurova, A.G. Slivka, K.O. Popovic**

*Uzhgorod National University  
13 Kapitulna Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine, shchrv@ukr.net  
NanoTecCenter Weiz Forschungsgesellschaft mbH  
32 Franz-Pichler Str., Weiz, A-8160, Austria*

*On the basis of the approach that combines the method of linear combination of atomic orbitals and pseudopotential method, energy band diagram for tin monoselenide with tin monooxide surface layer has been simulated. The band gap, electron affinity and the energy of the valence-band maximum have been determined with account of intra-atomic Coulomb repulsion as well as the influence of the polarity of chemical bond on the metallic bond energy. The energy positions of the surface states for tin atoms have been calculated. Energy band diagram of SnSe–SnO heterostructure under equilibrium conditions allowing for the surface states at the interface is given.*