

УДК 539.124:539.128.3

Електронна структура природних дефектів в α -ZnP₂, розрахована рекурсійним методом

Н. Ю. Павлова⁽¹⁾, В. І. Шевченко⁽²⁾

⁽¹⁾Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова

⁽²⁾ІПМ НАНУ

АНОТАЦІЯ. Електронна структура природних дефектів в α -ZnP₂ досліджена рекурсійним методом в самоузгодженому наближенні сильного зв'язку. В забороненій зоні α -ZnP₂ виявлено додаткові енергетичні рівні, які зумовлені цими дефектами.

ABSTRACT. Electronic structure of natural defects in α -ZnP₂ was investigated employing recursion method with self-consistent tight-binding approximation. Additional energy levels connected with these defects were found in the energy gap of α -ZnP₂.

1. Вступ

Дифосфід цинку тетрагональної модифікації (α -ZnP₂) є перспективним напівпровідниковим матеріалом для приладів оптоелектроніки та нелінійної оптики [8, 9]. Електронні властивості α -ZnP₂ вивчались головним чином експериментально й авторам відомо лише декілька робіт [10, 11, 5], в яких теоретично досліджувалась зонна структура цього напівпровідника. В даній роботі викладено результати теоретичного вивчення впливу на електронний спектр α -ZnP₂ поодиноких природних дефектів, які виникають при заміні в ідеальній кристалічній структурі одного атома Zn атомом P та навпаки. Особливості кристалічної будови α -ZnP₂ [6, 7], які при проведенні розрахунків приймалися до уваги, відображено на рис. ???. В наступних розділах коротко викладено наближення сильного зв'язку та рекурсійний метод, які використовувались для розрахунку щільності електронних станів, а також приведено отримані результати і їх аналіз.

2. Самоузгоджене наближення сильного зв'язку

В основі самоузгодженого за зарядом наближення сильного зв'язку [8] лежить врахування залежності діагональних матричних елементів гамільтоніана атомної системи від ефективних зарядів атомів, їхніх типів, а також від відстаней між ними.

При цьому вважається, що недіагональні матричні елементи обернено пропорційні відстані між відповідними атомами, якщо ці атоми є найближчими сусідами, або рівні нулю в протилежному випадку. З кожним атомом системи асоціюється одна *s* і три *p* орбіталі, тобто приймаються до уваги тільки валентні електрони.

Рис. 1. Атомна структура α -ZnP₂ (просторова група P41212). Темними кружками зображено проекції атомів P, а світлими – атомів Zn на найближчу до них допоміжну площину. Зліва від кожного квадрату приведена (в відносних одиницях) висота розташування відповідної допоміжної площини.

З роботи [8] взято параметри, які дозволяють (якщо задатися якиминибудь ефективними зарядами атомів системи, наприклад, прирівняти їх нулю) побудувати матрицю для гамільтоніана цієї системи. При розв'язуванні отриманого при цьому матричного рівняння Шредингера знаходяться нові (відмінні від використаних при побудові) ефективні атомні заряди, які, у свою чергу, використовуються для побудови нової матриці гамільтоніана і так далі. Ця ітераційна процедура продовжується доти, поки не співпадуть (з бажаною точністю) заряди, які використовуються при побудові матриці гамільтоніана, з зарядами, які знайдено шляхом розв'язку відповідного рівняння Шредингера. В результаті отримуються самоузгоджені ефективні атомні заряди.

3. Рекурсійний метод

Рекурсійний метод розв'язку рівняння Шредингера [9, 10] є ефективним інструментом дослідження локальних електронних властивостей атомних систем, у яких відсутня просторова періодичність. В основі рекурсійного методу лежить алгоритм

Ланцоша для одержання трьохдіагонального представлення вихідної матриці на підпросторі, що містить довільно заданий початковий вектор. Стосовно даної задачі алгоритм Ланцоша формулюється так. Нехай H – гамільтоніан (матриця), а u_0 – початковий стан (вектор). Тоді $b_0^2 = \langle u_0, u_0 \rangle$, де через $\langle \cdot, \cdot \rangle$ позначено скалярний добуток векторів, і для $i = 0, 1, \dots$:

$$a_i = \langle u_i, H u_i \rangle / \langle u_i, u_i \rangle, \quad u_{i+1} = (H - a_i)u_i - b_i^2 u_{i-1}, \quad b_{i+1}^2 = \langle u_{i+1}, u_{i+1} \rangle / \langle u_i, u_i \rangle.$$

Одержувані вектори $\{u_i\}_{i=0}^{\infty}$ утворюють ортонормовану систему, а числа $\{a_i, b_i^2\}_{i=0}^{\infty}$ є коефіцієнтами шуканого трьохдіагонального представлення початкової матриці гамільтоніана.

Шукана парціальна (проекційна) щільність станів $n(E)$ пов'язана з рекурсійними коефіцієнтами через неперервний дріб так:

$$\langle u_0, (E - H)^{-1} u_0 \rangle = m(E) - in(E) = \frac{b_0^2}{E - a_0 - \frac{\bar{\times} b_1^2}{\bar{\times} E - a_1 - \dots}}.$$

В даній роботі для отримання з обмеженого числа рекурсійних коефіцієнтів відповідних парціальних щільностей станів у вигляді гладких кривих використовувався квадратурний метод [11].

4. Результати та їх обговорення

На рис. 2 приведено повну щільність електронних станів для ідеальної атомної структури α -ZnP₂ у розрахунку на одну формульну одиницю. Для одержання цієї кривої використовувались 20 пар рекурсійних коефіцієнтів для кожної з 12 фізично нееквівалентних орбіталей кристала.

Рис. 2. Повна щільність електронних станів α -ZnP₂ у розрахунку на одну формульну одиницю. $n(E)$ в eV^{-1} .

Парціальні щільності електронних станів, що відповідають заміні одного атома Zn атомом P та навпаки, приведено на рис. 3. При побудові цих кривих використовувались 25 пар рекурсійних коефіцієнтів, обчислених для кожної з 16 орбіталей поблизу заміненних атомів.

Рис. 3. Щільності електронних станів (суцільні лінії), що виникають в області забороненої зони при заміні атома P атомом Zn (зліва) і навпаки (справа). Штриховою лінією показана ідеальна щільність станів у масштабі 1:10. $n(E)$ в eV^{-1} .

Як видно з рис. 3, у середній та верхній частинах забороненої зони природні дефекти створюють додаткові енергетичні рівні. Причому в середній частині забороненої зони ці рівні мають переважно s-симетрію, у той час як у верхній частині – p-симетрію. Таке розташування додаткових рівнів узгоджується з експериментальними даними [12]. Слід зазначити, що в рамках використаного наближення не вдалося достатньо точно відтворити експериментально відому ширину забороненої зони в α -ZnP₂ рівну 2,2 eV [13]. Проте можна сподіватися, що в якісному відношенні отримана картина розташування додаткових енергетичних рівнів, обумовлених природними дефектами в α -ZnP₂, відповідає дійсності.

5. Підсумок

В області забороненої енергетичної зони в α -ZnP₂ допускається існування додаткових енергетичних рівнів s- і p-симетрії, які обумовлені природними дефектами в цьому напівпровіднику. Виявлено також, що самоузгоджене за зарядом наближення сильного зв'язку, в якому враховується взаємодія тільки найближчих сусідів, не є достатньо коректним у випадку α -ZnP₂. Тому бажано уточнити відповідні параметри

(врахувати взаємодію других сусідів та використати результати першопринципних розрахунків електронної структури α -ZnP₂).

Література

- [1] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. — М.: Советское радио, 1968. — 286 с.
- [2] Тычина И.И. Физика тетраэдрических полупроводниковых фосфидов типов A²B₂⁵ и A²B⁴C₂⁵: Дис. . . докт. физ.-мат. наук: 01.04.10. — К., 1982. — 455 с.
- [3] Reflectivity Spectra and Band Structure of the Zinc and Cadmium Diphosphides / V. V. Sobolev, A. J. Kozlov, Yu. J. Polygalov et al. // Phys. Status Solidi (b). — 1989. — Vol. 154, no. 1. — P. 377–388.
- [4] Sobolev V. V., Syrбу N. N., Sushkevich T. N. Energy band structure of the tetragonal crystals ZnP₂ and CdP₂ // Phys. Status Solidi (b). — 1971. — Vol. 43, no. 1. — P. 73-81.
- [5] Полягалов Ю.И., Поплавной А.С. Электронная плотность и химическая связь в тетрагональных кристаллах A²B₂⁵. II. ZnP₂ и CdP₂ // Журнал структурной химии. — 1993. — 34, 5. — С. 52-56.
- [6] White J. G. The crystal structure of the tetragonal modification of ZnP₂ // Act. Crystallog. — 1965. — Vol. 18. — P. 217-221.
- [7] Manolikas C., Tendeloo J., Amelinckx S. The „devil’s staircase“ in CdP₂ and ZnP₂ // Phys. Status Solidi (a). — 1986. — Vol. 97, no. 1. — P. 87-102.
- [8] Majewski J. A., Vogl P. Simple model for structural properties and crystal stability of sp-bonded solids // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 35, no. 18. — P. 9666-9682.
- [9] Haydock R., Heine V., Kelly M. J. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands: II // J. Phys. C. — 1975. — Vol. 8. — P. 2591-2605.
- [10] Nex C. M. M. The recursion method: processing the continued fraction // Comp. Phys. Commun. — 1984. — Vol. 34, no. 1-2. — P. 101-119.
- [11] Nex C. M. M. Estimation of integrals with respect to density of states // J. Phys. A. — 1978. — Vol. 11, no. 4. — P. 653-663.
- [12] Сырбу Н.Н., Комерцало А.Ю., Стамов И.Г. Особенности валентных зон некоторых соединений A₂B₅ // Физика и техника полупроводников. — 1992. — 26, 4. — P. 669-682.
- [13] Зуев В.А., Лавриненко Н.Ю., Мельников А.А., Федотов В.Г. Особенности края поглощения в α -ZnP₂ // Укр. физ. журн. — 1990. — 35, 3. — С. 346-349.