

## Влияние спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру $d$ -зон антимонида индия

© В.В. Соболев<sup>¶</sup>, Д.А. Перевошкиков

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

(Получена 16 апреля 2014 г. Принята к печати 29 сентября 2014 г.)

Определены зоны и плотности состояний  $d$ -зон антимонида индия InSb с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Установлено, что учет эффекта спин-орбитального взаимодействия приводит не только к дублетному расщеплению полосы остовных  $d$ -уровней на  $\sim (0.79-0.86)$  эВ, но и к существенному изменению дисперсии полученных зон. Установлено, что основной вклад в плотность состояний дают  $4d$ -состояния индия с симметриями  $e_g$  и  $t_{2g}$ . Расчеты выполнены методом LAPW с обменно-корреляционным потенциалом в обобщенном градиентном приближении (LAPW + GGA).

### 1. Введение

Известны уникальные особенности антимонида индия, определяющие его многочисленные прикладные применения при изготовлении различных датчиков и приемников света [1,2]. Он кристаллизуется в структуре сфалерита с очень малой энергией запрещенной зоны ( $E_g \approx 0.17$  эВ при 300 К) и очень большой энергией спин-орбитального расщепления верхней валентной зоны в центре зоны Бриллюэна (ЗБ)  $\Delta_{so}(\Gamma) \approx 0.80$  эВ.

За последние годы изучению электронной структуры полупроводников посвящено огромное количество разнообразной литературы. По мере развития теории происходил переход от исследования „простых“  $s$ - и  $p$ -уровней [3–10] к изучению существенно более сложных остовных зон, связанных с состояниями  $d$ - и  $f$ -типа [11–18]. Так как в рассмотрении оказался обширный круг различных материалов, величина спин-орбитального взаимодействия (СОВ) которых варьируется в широких масштабах, то необходимым шагом в развитии стало исследование влияния этого эффекта на свойства кристаллов [19–27]. Известно громадное количество расчетов, в которых электронная структура теоретически исследовалась с учетом СОВ [3–5,10,11,13,19,20,22], а также без его влияния [6–8,12,18]. Результаты этих работ указывают на его актуальность, без его учета экспериментальные и теоретические данные заметно различаются. Ранее исследования были направлены в основном на структуру нескольких верхних валентных зон и нижних зон проводимости.

Зонная структура остовных  $4d$ -состояний InSb изучена в двух работах [12,13]. В первой из них расчеты проводились первопринципным методом ортогонализированных линейных комбинаций атомных орбиталей (OLCAO) без рассмотрения эффекта спин-орбитального расщепления для уровней энергий электронов. Во второй работе был использован метод LMTO (линейная комбинация маффин-тин орбиталей) с учетом СОВ. В результате расчетов была получена упрощенная структура  $d$ -зон

в виде дублетной полосы с энергией расщепления  $\Delta E_{so} \approx 0.88$  эВ.

В [19,20] изучены спектры фотоэмиссии при возбуждении светом с энергией 1486.6, 40.8 эВ и разрешением 0.6, 0.1 эВ соответственно. В первой работе центр  $d$ -зон находится при  $\sim 17.44$  эВ со слабым дублетным расщеплением  $\Delta E_{so} \approx 0.84(8)$  эВ. В работе [20] расщепление  $d$ -зон имеет более выраженный характер: два полученных максимума расположены при  $\sim 17.1$  и 17.94 эВ ( $\Delta E_{so} \approx 0.84 \pm 0.02$  эВ). Однако даже такое разрешение не позволяет разделить полностью спектр остовных уровней на две отдельные компоненты.

В работе [26] в интервале от 18 до 20 эВ исследована тонкая структура спектра отражения  $R(E)$  антимонида индия, возникающая из-за переходов из остовных  $4d$ -зон индия в две нижние зоны проводимости. Остовные уровни заметно уже зон проводимости, и именно поэтому естественно, что разность энергий между максимумами спектра  $R(E)$ , образованными переходами из дублетно расщепленных  $4d$ -состояний индия в первые две нижние зоны проводимости, соответствуют величине спин-орбитального расщепления остовных уровней. Таким образом, значение спин-орбитального расщепления остовных уровней в работе [26] составило  $\Delta E_{so} \approx (0.88 \pm 0.03)$  эВ.

В области энергий  $E = 15-40$  эВ в работе [27] при комнатной температуре исследованы спектры поглощения  $\alpha(E)$  кристалла антимонида индия. В интервале от 18 до 22 эВ на кривой  $\alpha(E)$  наблюдалось пять структур, связанных с переходами из остовных уровней индия в первые две нижние зоны проводимости. Оценка исходя из переходов в нижнюю зону проводимости дает значение расщепления остовных уровней  $\Delta E_{so} \approx 0.9$  эВ, из переходов во вторую нижнюю зону проводимости — 0.7 эВ. Такое расхождение, по-видимому, связано с разрешением измерительного прибора, которое составило  $\pm 0.1$  эВ.

Цель работы — получить новую информацию о структуре  $d$ -зон и роли спин-орбитальной связи кристалла InSb.

<sup>¶</sup> E-mail: sobolev@uni.udm.ru

Энергии в (эВ) остовных 4*d*-зон InSb относительно максимума верхней валентной зоны в точке  $\Gamma$

<i>i</i>	$\Gamma$			<i>L</i>			<i>X</i>			<i>W</i>			<i>K</i>		
	$N_i$	$S_i^+$	$S_i^-$	$N_i$	$S_i^+$	$S_i^-$	$N_i$	$S_i^+$	$S_i^-$	$N_i$	$S_i^+$	$S_i^-$	$N_i$	$S_i^+$	$S_i^-$
1	14.55	14.58	15.46	14.55	14.56	15.46	14.56	14.58	15.44	14.568	14.56	15.42	14.55	14.56	15.42
2	14.55	14.58	15.46	14.55	14.56	15.46	14.60	14.58	15.44	14.573	14.58	15.44	14.58	14.57	15.44
3	14.66	14.58	15.46	14.65	14.63	15.47	14.61	14.60	15.51	14.61	14.60	15.48	14.61	14.595	15.48
4	14.66	14.58	15.46	14.65	14.63	15.47	14.61	14.60	15.51	14.63	14.61	15.53	14.62	14.598	15.52
5	14.66	14.67	–	14.73	14.67	–	14.78	14.70	–	14.76	14.63	–	14.76	14.65	–
6	–	14.67	–	–	14.67	–	–	14.70	–	–	14.74	–	–	14.73	–

## 2. Методика расчетов

Расчеты электронной структуры кристалла InSb выполнены линейным методом присоединенных плоских волн (LAPW) с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) в виде обменно-корреляционного потенциала [28,29]. Привлекательность этого современного метода состоит в том, что он не использует подгоночные параметры и сравнительно хорошо описывает электронную структуру неметаллов [28]. Во многих исследованиях полупроводников используют приближение локальной плотности (LDA) или же ее усовершенствованные варианты. Согласно нашим расчетам, значения таких фундаментальных параметров полупроводников, как ширина запрещенной зоны и энергия спин-орбитального расщепления, более близки к экспериментальным данным, если использовать методику GGA вместо LDA.

Расчеты выполнены с применением пакета программ WIEN2K [30]. Спектры плотности состояний (DOS) определялись методом тетраэдров [31]. Радиусы маффитин сфер приняты равными 1.3754 Å (In) и 1.3794 Å (Sb), параметр решетки кристалла  $a = 6.362 \text{ \AA}$  [32].

## 3. Результаты расчетов зон

Квинтетная полоса остовных *d*-зон ( $N_i, i = 1-5$ ) без учета спин-орбитального взаимодействия расположена в интервале  $-(14.78-14.55) \text{ эВ}$  (рис. 1, таблица). Два верхних остовных уровня  $N_1$  и  $N_2$  находятся в очень узкой области, шириной  $< 0.05 \text{ эВ}$ , имеют максимум в центре ЗБ при  $\sim (-14.55) \text{ эВ}$ , ниже его на  $\sim 0.008, \sim 0.005$  и  $\sim 0.006 \text{ эВ}$  расположены дополнительные максимумы в точках *L*, *Z* и *K*. Зоны  $N_1$  и  $N_2$  вырождены в направлении  $\Lambda$ , а в направлении  $WL$  их дублетность незначительна. Наибольшее расщепление состояний  $N_1$  и  $N_2$  происходит в точке *X* ( $\sim 0.04 \text{ эВ}$ ). Ниже по энергии в области  $-(14.61-14.66) \text{ эВ}$  находятся третья ( $N_3$ ) и четвертая ( $N_4$ ) остовные зоны. Они совпадают в высокосимметричных направлениях ЗБ  $\Lambda$  и  $\Delta$  и незначительно ( $< 0.02 \text{ эВ}$ ) расщепляются в окрестности точки *W*. Самая нижняя остовная зона  $N_5$  совпадает в центре ЗБ с зонами  $N_3$  и  $N_4$  при  $\sim (-14.66) \text{ эВ}$  и заметно выделяется тем, что ее ширина ( $\sim 0.12 \text{ эВ}$ ) больше суммарной ширины ранее рассмотренных зон.

Учет COB приводит к кардинальным изменениям в структуре *d*-зон: возникают две группы зон с весьма сложной структурой. Первая группа из шести зон ( $S_i^+, i = 1-6$ ) расположена в интервале от  $-14.74$  до  $-14.56 \text{ эВ}$ , нижняя группа из четырех зон ( $S_i^-$ ,

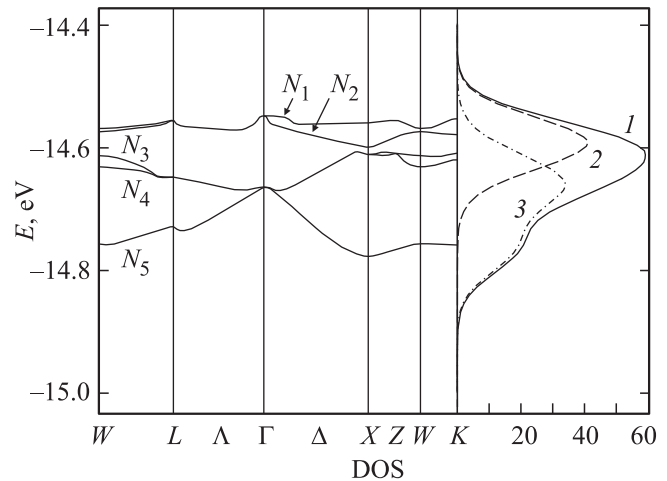


Рис. 1. Электронная структура остовных 4*d*-зон InSb без учета COB, а также спектр плотности состояний (1) и вклады *d*-состояний с  $e_g^-$  (2) и  $t_{2g}^-$ -симметрией (3).

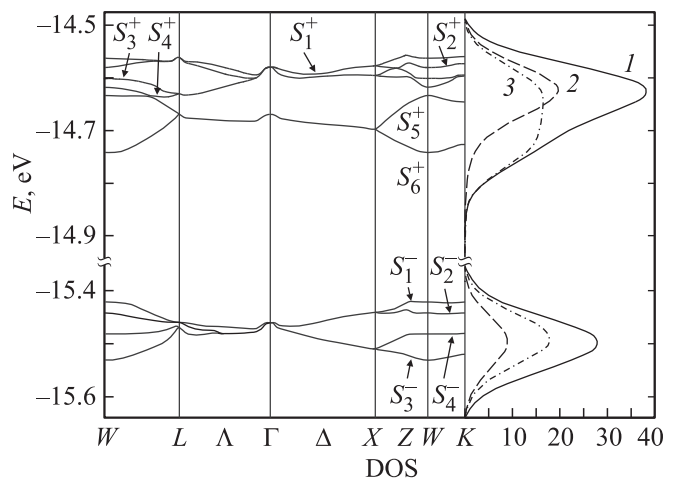


Рис. 2. Электронная структура остовных 4*d*-зон InSb с учетом COB, а также спектр плотности состояний (1) и вклады *d*-состояний с  $e_g^-$  (2) и  $t_{2g}^-$ -симметрией (3).

$i = 1-4$ ) расположена в интервале от  $-15.53$  до  $-15.42$  эВ (рис. 2, таблица).

Структуры  $S_1^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_3^+$  и  $S_4^+$  (особенно первые две) локализованы в очень узкой области около  $-14.58$  эВ. Все они совпадают в точке  $\Gamma$  при  $\sim (-14.58)$  эВ, а в остальной области имеют довольно сложную дисперсию и общую ширину  $< 0.1$  эВ. Зоны  $S_1^+$  и  $S_2^+$  вырождены в направлении  $\Delta$  и в небольшой окрестности точки  $L$ , зоны  $S_3^+$  и  $S_4^+$  вырождены в направлениях  $\Lambda$  и  $\Delta$ . Зоны  $S_2^+$  и  $S_3^+$  совпадают на небольшом участке направления  $Z$ . Следующие зоны  $S_5^+$  и  $S_6^+$  имеют менее сложное строение и, подобно  $S_3^+$  и  $S_4^+$ , являются вырожденными в направлениях  $\Lambda$  и  $\Delta$ . Несмотря на то что  $S_5^+$  и  $S_6^+$  в направлениях  $L\Gamma$  и  $G\Gamma$  являются почти горизонтальными, в точке  $W$  они расщепляются заметно сильнее, чем зоны  $S_1^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_3^+$  и  $S_4^+$ . Следующие четыре структуры ( $S_1^-$ ,  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  и  $S_4^-$ ) обладают одинаковой энергией в центре ЗБ. По мере удаления от  $\Gamma$  в сторону  $X(L)$  формируются две (три) различные структуры. В направлениях  $WL$ ,  $XW$  и  $WK$  вырождение по энергии снимается у всех четырех зон. Усредненная энергия расщепления двух групп зон в различных точках ЗБ составляет  $\overline{\Delta E} = (0.79-0.86)$  эВ. Данный интервал энергий меньше аналогичного значения, приводимого в работе [13].

#### 4. Результаты расчетов плотности состояний

Без учета СОВ в спектре плотности  $d$ -состояний наблюдается одиночная сильно асимметричная полоса в интервале  $-(14.91-14.45)$  эВ с максимумом при  $\sim (-14.61)$  эВ и слабо выраженной ступенькой при  $\sim (-14.8)$  эВ (рис. 1, кривая 1). Вклады индия в интегральный спектр в  $\sim 100$  раз больше вкладов сурьмы и образованы в основном  $4d$ -состояниями ( $s$ - и  $p$ -состояния имеют интенсивность в  $\sim 1000$  раз меньшую). Из рис. 1 видно, что формирование максимума при  $\sim (-14.61)$  эВ в спектре DOS происходит за счет вкладов состояний электронов  $e_g$  ( $d$ -орбитали с симметрией  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , кривая 2) и  $t_{2g}$  ( $d$ -орбитали с симметрией  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ , кривая 3) с максимумами при  $\sim (-14.60)$  и  $\sim (-14.66)$  эВ. Интенсивность максимума  $e_g$ -состояний выше интенсивности максимума  $t_{2g}$ -состояний, что связано с дисперсией зон  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$ ,  $N_4$  соответственно (см. таблицу). Ступенька в интегральной кривой DOS полностью образована  $t_{2g}$ -состояниями зоны  $N_5$ .

В результате учета СОВ прежняя одиночная структура расщепляется на две полосы (рис. 3). Из них более интенсивная полоса расположена почти при той же энергии, что в случае без учета СОВ, но в  $\sim 1.5$  раза она менее интенсивна. Форма данной полосы также асимметрична, с максимумом при  $\sim (-14.63)$  эВ и слабо выраженной ступенькой при  $\sim (-14.7)$  эВ. Как видно из рис. 2, асимметрия полосы (кривая 1) возникает за счет того, что  $t_{2g}$ -состояния (кривая 3) формируют более широкий максимум при  $\sim (-14.65)$  и ступеньку при

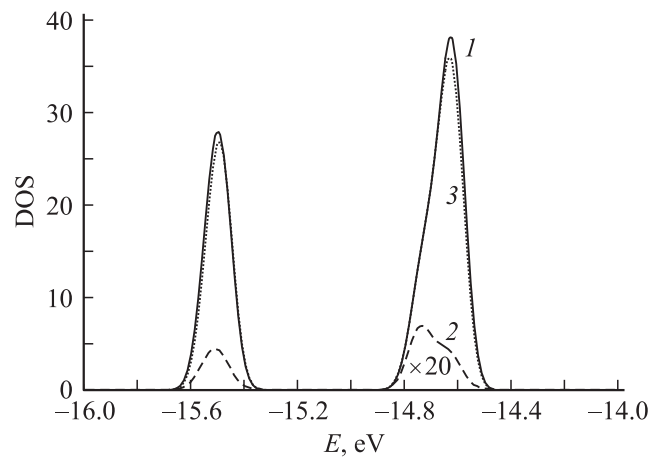


Рис. 3. Интегральный спектр плотности состояний основных  $d$ -уровней InSb (1) и вклады Sb (2) и In (3) с учетом спин-орбитального взаимодействия.

$\sim (-14.7)$  эВ, тогда как  $e_g$ -состояния (кривая 2) — симметричный максимум при  $\sim (-14.62)$  эВ. Далее, в области от  $-15.65$  до  $-15.35$  эВ, расположена почти симметричная полоса, возникновение которой непосредственно связано с влиянием эффектов спин-орбитального расщепления на электронную структуру кристалла. Максимум при  $\sim (-15.50)$  эВ образован на  $2/3$  вкладами  $d$ -орбиталей с  $t_{2g}$ -симметрией и на  $1/3$  — с  $e_g$ -симметрией. Как и в случае, когда СОВ не учитывалось, интегральный спектр DOS образован в основном  $4d$ -состояниями индия (вклады  $s$ - и  $p$ -состояний индия меньше в  $\sim 1000$  раз, а общий вклад сурьмы — в  $\sim 100$  раз).

Значение спин-орбитального расщепления основных  $d$ -уровней, по нашим расчетам, составило  $\Delta E_{so} = 0.84-0.85$  эВ. Это находится в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [19, 20, 26, 27], и некоторые различия лежат в пределах погрешности измерений.

#### 5. Заключение

Итак, в настоящем сообщении для антимонида индия с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия рассчитаны электронная структура и плотности состояний основных  $d$ -зон, в том числе парциальные вклады в спектр DOS  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний обоих компонент соединения. Установлено, что формирование рассмотренных основных уровней в основном происходит за счет  $d$ -орбиталей индия. Поэтому были дополнительно получены парциальные вклады в  $d$ -состояния электронных орбиталей индия с  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -симметрией. Выяснено, что СОВ приводит к существенным изменениям в электронной структуре основных  $d$ -уровней антимонида индия: к дублетному расщеплению  $d$ -зон и их формированию в виде шести верхних и четырех нижних зон.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 11-02-07038 и 12-02-07007.

Авторы благодарны А.И. Калугину за помощь в расчетах.

## Список литературы

- [1] В.В. Соболев. *Оптические фундаментальные спектры соединений  $A^3B^5$*  (Кишинев, Штиинца, 1979).
- [2] В.В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов. Том I. Введение в теорию* (Москва–Ижевск, Изд-во Института компьютерных исследований, 2012).
- [3] J.R. Chelikowsky, M.C. Cohen. Phys. Rev. B, **14**, 556 (1976).
- [4] R. Asahi, W. Mannstadt, A.J. Freeman. Phys. Rev. B, **59**, 7486 (1999).
- [5] S.H. Rhim, M. Kim, A.J. Freeman, R. Asahi. Phys. Rev. B, **71**, 045 202 (2005).
- [6] A.H. Reshak. Eur. Phys. J. B, **47**, 503 (2005).
- [7] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, R. Arita, S. Tsuneyuki, M. Imada. Phys. Rev. B, **77**, 195 126 (2008).
- [8] Bağcı, S. Duman, H.M. Tütüccü, G.P. Srivastava. Phys. Rev. B, **79**, 125 326 (2009).
- [9] E.G. Gadret, G.O. Dias, L.C.O. Dacal, M.M. de Lima jr., C.V.R.S. Ruffo, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, T. Chiamonte, M.A. Cotta, L.H.G. Tizei, D. Ugarte, A. Cantarero. Phys. Rev. B, **82**, 125 327 (2010).
- [10] X. Peng, A. Copple. Phys. Rev. B, **87**, 115 308 (2013).
- [11] G. Martinez, M. Schlüter, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **11**, 660 (1975).
- [12] M.-Z. Huang, W.Y. Ching. Phys. Rev. B, **47**, 9449 (1993).
- [13] M. Cardona, N.E. Christensen, G. Fasol. Phys. Rev. B, **38**, 1806 (1988).
- [14] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. Phys. Rev. Lett., **74**, 3221 (1995).
- [15] T. Kotani, M. van Schilfhaarde, S.V. Faleev. Phys. Rev. B, **76**, 165 106 (2007).
- [16] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **76**, 115 109 (2007).
- [17] H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **82**, 045 108 (2010).
- [18] X.-Zh. Li, R. Gomez-Abal, H. Jiaveg, C. Ambrosch-Draxl, M. Scheffler. New J. Phys., **14**, 023 006 (2012).
- [19] L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley. Phys. Rev. B, **9**, 600 (1974).
- [20] N.J. Shevchik, J. Tejada, M. Cardona. Phys. Rev. B, **9**, 2627 (1974).
- [21] R.A. Vazquer-Nava, B.S. Mendoza, C. Castillo. Phys. Rev. B, **70**, 165 306 (2004).
- [22] P. Carrier, S.-H. Wei. Phys. Rev. B, **70**, 035 212 (2004).
- [23] F. Nastos, J. Rioux, M. Strimas-Mackey, B.S. Mendoza, J.E. Sipe. Phys. Rev. B, **76**, 205 113 (2007).
- [24] M.A. Toloza Sandoval, A. Ferreira da Silva, E.A. de Andradae Silva, G.C. La Rocca. Phys. Rev. B, **87**, 081 304(R) (2013).
- [25] N.B. Clayburn, J.L. McCarter, J.M. Oreiling, M. Poelker, O.M. Ryan, T.J. Gay. Phys. Rev. B, **87**, 035 204 (2013).
- [26] D.E. Aspnes, M. Cardona, V. Saile, M. Skibowski, G. Sprüssel. Sol. St. Commun., **31**, 99 (1979).
- [27] W. Gudat, E.E. Koch, P.Y. Yu, M. Cardona, C.M. Penchina. Phys. Status. Solidi B, **52**, 505 (1972).
- [28] В. Кош. УФН, **172**, 336 (2002).
- [29] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).

- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K (Techn. Univ. Wien, Austria, 2001) ISBN, 3-9501030-1-2.
- [31] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. B, **49**, 16 223 (1994).
- [32] S. Massida, A. Continenza, A.J. Freeman, T.M. de Pascale, F. Meloni, M. Serra. Phys. Rev. B, **41**, 12 079 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

## The effect of the spin–orbit interaction on the electron structure of indium antimonide *d*-bands

V.V. Sobolev, D.A. Perevoshchikov

Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

**Abstract** The energy bands and density of states of indium antimonide *d*-states with and without spin–orbit interaction were calculated. The spin–orbit effect consideration was established to provoke not only the doublet splitting of core *d*-band at the energy 0.79–0.86 eV but also the considerable variance of the band dispersion. It is established that the main contribution to the density of states is caused by the In *4d*-states with the  $e_g$ - and  $t_{2g}$ -symmetry. The calculations were carried out by the LAPW method with the exchange–correlation potential in the general gradient approximation (LAPW + GGA).