

Самосогласованный расчет глубоких уровней вакансий Ge и S в GeS методом функций Грина

© З.А. Джахангирли

Азербайджанский технический университет,
Баку, Азербайджан
Институт физики АН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
E-mail:cahanzakir@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 2 июня 2009 г.)

На основе теории функций Грина в базе локализованных орбиталей рассмотрена электронная структура локальных дефектов. Обсуждены электронные состояния в запрещенной зоне, резонансы и изменение электронной плотности в кристалле с дефектом.

Точечные дефекты в полупроводниках существенно влияют на их транспортные, электрические и оптические свойства. Методом эффективных масс можно определить энергетические структуры мелких дефектных уровней. Как известно, применение этого метода к дефектам, создающим сильно локализованные возмущения, не увенчалось успехом. Для расчета глубоких уровней кристалла с точечным дефектом часто применяются кластерные методы, метод расширенной элементарной ячейки, метод функций Грина [1–4] и т.д. Метод функций Грина обладает тем преимуществом, что в нем в полной мере используется трансляционная симметрия идеального кристалла и изменения в электронной структуре идеального кристалла при создании локального дефекта рассчитываются непосредственно.

В настоящей работе методом функций Грина с использованием линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) самосогласованным образом исследованы глубокие дефектные уровни идеальных вакансий германия (V_{Ge}) и серы (V_{S}) в полупроводниковом соединении GeS типа A^4B^6 .

Следует отметить, что орторомбические кристаллы GeS представляют собой слоистые соединений с сильно выраженной анизотропией физических свойств. Обнаружение эффектов переключения и электрической памяти, возможность записи голограмм на естественных поверхностях кристалла обуславливают их практическое применение в электронике и оптоэлектронике. Элементарная ячейка кристалла содержит два слоя. Каждый слой состоит из двух попарно соединенных гофрированных плоскостей, содержащих катионы и анионы. Два ближайших соседа катиона (аниона) расположены на этих гофрированных плоскостях, третий — на соседней гофрированной плоскости. Расстояние между слоями гораздо больше, чем ближайшие межатомные расстояния внутри слоев. В соединениях типа GeS каждый атом катиона (аниона) образует три связи с соседними атомами аниона (катиона). Эти связи образуются тремя гибридными p -функциями каждого из атомов с некоторым малым вкладом s -состояний. В результате

образуются три направленные к ближайшим соседям локализованные орбиты [5].

Функций Грина возмущенного кристалла G связана с G^0 для идеального кристалла уравнением Дайсона [1,3]

$$G = (1 - G^0 U)^{-1} G^0, \quad (1)$$

где U — потенциал дефекта. Собственные значения гамильтониана H^0 идеального кристалла соответствуют полюсам G^0 . Гамильтониан H возмущенного кристалла имеет собственные значения там, где H^0 имеет собственные значения, а также на энергиях, соответствующих полюсам $(1 - G^0 U)^{-1}$ в запрещенной зоне. Для состояния в запрещенной зоне получим

$$[1 - G^0(E)U]\Psi = 0, \quad (2)$$

где Ψ — волновая функция возмущенной системы. Локализованные состояния соответствуют нулям детерминанта

$$D(E) = \text{Det} \|1 - G^0 U\| = 0. \quad (3)$$

Разлагая Ψ по полным ортонормированным базисам φ_α , (3) можно выразить в матричной форме

$$\text{Det}[\delta_{\alpha\beta} - (G^0 V)_{\alpha\beta}] = 0.$$

Поскольку потенциал возмущения является короткодействующим, если в качестве базиса использовать локализованные функции, малое число матричных элементов U будет отлично от нуля.

Изменение плотности состояний $\Delta N(E)$ в разрешенной зоне

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta(E)}{dE}, \quad (4)$$

где

$$\delta(E) = -\arctg[\text{Im} D(E)/\text{Re} D(E)]. \quad (5)$$

В результате перераспределения валентных электронов изменение плотности заряда $\Delta\rho_V$ вокруг дефекта

определяется формулой

$$\begin{aligned} \Delta\rho_V &= \int_{-\infty}^{E_V} [\rho(E) - \rho^0(E)] dE \\ &= \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{E_V} \{1 - [1 - G^0(E)U]^{-1}\} G^0(E) dE, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\rho^0(E) = -(2/\pi)\operatorname{Im} G^0(E), \quad \rho(E) = -(2/\pi)\operatorname{Im} G(E),$$

E_V — потолок валентной зоны. Это уравнение выражает изменение электронной плотности $\Delta\rho_V$ через потенциал возмущения U . Полное изменение электронной плотности $\Delta\rho$

$$\Delta\rho = \Delta\rho_V + \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \quad (7)$$

где ψ_i — волновая функция занятых локализованных состояний в запрещенной зоне.

Вычисления проводились самосогласованно в приближении локальной плотности. Уравнение Пуассона связывает потенциал возмущения с $\Delta\rho$ и обеспечивает самосогласованность. Обменно-корреляционные потенциалы вычислялись по схеме Сеперли и Алдер, параметризованной Пердю и Цунгером. В качестве затравочного потенциала возмущения U выбран равный по абсолютной величине и противоположный по знаку псевдопотенциал атома вакансии. Нелокальные псевдопотенциалы из первых принципов конструировались по схеме, предложенной в [6]. При вычислении распределения заряда валентных электронов интегрирование по зоне Бриллюэна заменено суммированием по специальным точкам, выбранным по схеме Монхорста–Пака. Поскольку нейтральный дефект не создает дальнего кулоновского потенциала, потенциал дефекта полностью экранируется. Как видно из рис. 1, после самосогласования возмущение эффективно экранируется и локализуется в пространстве в радиусе 3.5 а.е., т.е. меньше, чем расстояние до ближайших соседей (4.6 а.е.).

Для того чтобы определить функцию Грина идеального кристалла, мы вычислили зонный спектр идеального кристалла в базе плоских волн. Известно, что метод локальной плотности дает хорошие результаты для основного состояния системы, но приводит к заниженной величине запрещенной зоны. Так как нашей основной задачей является определение локальных уровней в энергетической щели, для получения удовлетворительного значения ширины запрещенной зоны при расчете зонной структуры экранирование ионного заряда, а также обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках диэлектрического формализма по модели Хаббарда–Шема [7]. Матричная форма функции Грина и потенциала дефекта U определена в базе ЛКАО. В качестве радиальных функций использовались слетеровские функции [8] s - и p -типа, локализованные в центре и около ближайших четырех соседних атомов. Мы исследовали сходимость энергетических уровней с добавлением d -типа локализованных функций. При

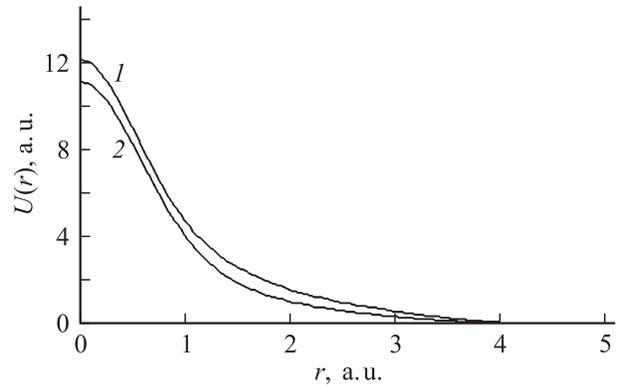


Рис. 1. Возмущающий потенциал дефекта. 1 — V_S , 2 — V_{Ge} .

этом результаты расчета существенно не менялись, а компьютерное время увеличивалось многократно. При вычислении матричных элементов функции Грина и потенциала дефекта U , чтобы избежать суммирования по ячейкам и вычисления многоцентровых интегралов, мы определили указанные выше матричные элементы в пространстве обратной решетки. Для этой цели локализованные орбиты разложили по плоским волнам. Фурье-образ слетеровских орбиталей легко находится в аналитическом виде. Если известны коэффициенты разложения, все матричные элементы могут быть определены в представлении плоских волн.

Вакансия возникает при удалении атома катиона или аниона. Каждая катионная (анионная) вакансия окружена тремя ближайшими анионами (катионами). Точечная группа как Ge-, так и S-вакансии (C_{3h}) состоит из следующих элементов: $\{E\}$ — единичный элемент; $\{\sigma_V\}$ — плоскость отражения, перпендикулярная оси x и проходящая через вакансию (оси выбраны как в [9]). Всего имеем два одномерных представления, и поэтому все дефектные состояния являются невырожденными. Согласно точечной симметрии, эти дефектные состояния или симметричны, или антисимметричны относительно плоскости отражения.

В результате расчета мы получили одно локализованное состояние в фундаментальной запрещенной зоне (при $E_V + 0.27$ eV) и локализованное состояние в щели валентной зоны (при $E_V - 12.3$ eV) в случае Ge-вакансии и одно локализованное состояние в фундаментальной запрещенной зоне (при $E_V + 0.35$ eV) в случае S-вакансии. Так как потенциал S-вакансии носит более отталкивающий характер, чем Ge-вакансии, ее локализованное состояние расположено выше по энергии. На рис. 2 показаны распределения электронной плотности для локализованных состояний в запрещенной зоне на плоскости (010), проходящей через атомы Ge и S, удаленные из идеального кристалла при создании соответствующей вакансии. Как видно из рисунка, локализация уровня V_S за счет более сильного потенциала дефекта больше, чем у V_{Ge} . Оба состояния пусты. Распределение электронной плотности для обоих типов вакансий подобны. Это объясняется тем, что V_S и V_{Ge}

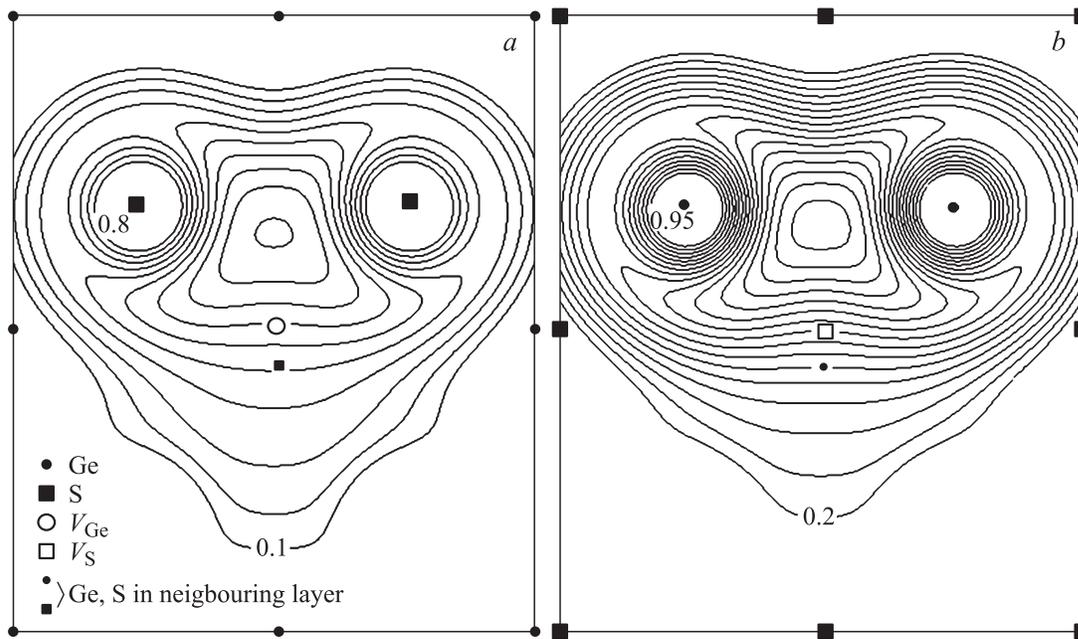


Рис. 2. Распределение электронной плотности для локализованных состояний в запрещенной зоне на плоскости (010). a — V_{Ge} , b — V_S .

имеют подобные окружения атомов. Все три ближайших соседа обеих вакансий лежат в одном двойном слое, два из них на расстоянии l в одном слое, третий — в другом слое на расстоянии h , причем расстояния l и h [5] одинаковы для обоих типов вакансий. Анализ волновых функций, связанных с локализованными состояниями в запрещенной зоне, показывает, что эти состояния в основном сформированы p -орбиталями, локализованными на ближайших соседях, тогда как локализованное состояние около $E_V - 12.3$ eV в щели валентной зоны в основном образовано s -орбиталями, локализованными на ближайших соседях. Это согласуется с тем фактом, что верхняя группа валентной зоны GeS в основном состоит из p -состояний катиона и аниона, а самая нижняя группа состояний — в основном из s -состояний аниона [9,10]. Волновые функции всех локализованных состояний экспоненциально спадают при удалении от дефекта. Симметрия и происхождение этих дефектных состояний могут быть объяснены в терминах линейной комбинации атомных орбиталей. В ЛКАО-модели идеального кристалла [9], используя s - и p -орбитали каждого атома, конструируют орбитали, вытянутые вдоль связи в направлении ближайших соседей данного атома (катиона и аниона). Потом из этих орбиталей создают связывающие и антисвязывающие орбитали, определяющие валентные зоны и зоны проводимости. В случае кристалла с вакансией ближайшие соседи вакансии не могут создавать связывающие и антисвязывающие орбитали, и эти орбитали остаются „болтающимися“. В первом приближении можно ожидать, что состояния, связанные с вакансией, представляют линейную комбинацию этих „болтающихся“ орбиталей. На самом деле наши расчеты показывают, что локализованные состояния являются в

основном линейной комбинацией этих „болтающихся“ гибридов.

Кроме локализованных состояний в запрещенной зоне на фоне разрешенных зон появляются резонансы и антирезонансы. Антирезонанс при $E_V - 6$ eV для V_S появляется в точке, где плотность состояний идеального кристалла имеет минимум, и поэтому соответствует критическим точкам зонного спектра и является квазирезонансом. Особенности при $E_V - 5.5$ eV для V_S и при $E_V - 5.1$ eV для V_{Ge} определяются собственной природой потенциала возмущения дефекта и являются резонансами.

Автор выражает благодарность Ф.М. Гашимзаде и Г.С. Оруджеву за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Мир, М. (1984). 264 с.
- [2] P. Kruger, J. Pollmann. Phys. Rev. B **38**, 10 578 (1988).
- [3] J. Bernholc, N.O. Lipari, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B **21**, 3545 (1980).
- [4] O.V. Farberovich, A. Yaresko, K. Kikoin, V. Fleurov. Phys. Rev. B **78**, 085 206 (2008).
- [5] Ф.М. Гашимзаде, В.Е. Харциев. ФТТ **4**, 434 (1962).
- [6] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [7] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. Мир, М. (1973). 557 с.
- [8] D.J. Chadi. Phys. Rev. B **16**, 3572 (1977).
- [9] F.M. Gashimzade, D.G. Guliyev, D.A. Guseinova, V.Y. Shteynshrayber. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 1081 (1992).
- [10] L. Makinistian, E.A. Albanesi. Phys. Rev. B **74**, 045 206 (2006).