

УДК 669.01

© 1990

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ СИСТЕМЫ NiP

В. С. Степанюк, А. В. Козлов, А. А. Кацнельсон,
О. В. Фарберович, А. Сас, Й. Койнок

Различные методы расчета электронной структуры аморфного NiP приводят к существенно различным результатам. Для изучения влияния фосфора на электронную структуру этой системы применен метод функций Грина. Показано, что все основные особенности соединения NiP, наблюдаемые в эксперименте, объясняются в рамках выбранной модели.

В связи с интересными свойствами аморфной системы NiP, обуславливающими широкие возможности его использования в технике, представляется актуальным изучение электронной структуры этого соединения. В ряде имеющихся теоретических и экспериментальных работ [1-7] обсуждались перенос заряда, возможные типы гибридизации состояний фосфора и никеля, особенности потолка валентной зоны, магнитные и другие свойства, а также влияние способа приготовления на электронную структуру. Так в рамках модели жестких зон [1] показано, что фосфор отдает электроны для заполнения *d*-зоны никеля. В рамках ЛМТО-приближения [2] также получен сильный перенос заряда от фосфора к никелю (~ 1.42 заряда электрона e). Расчеты ЛКАО-методом [3] приводят к существенно другой картине переноса заряда: $\sim 0.5 e$ переходит от никеля к фосфору. Экспериментальные исследования [4, 5] указывают на слабое перетекание заряда от фосфора к никелю и на наличие дырок в *d*-зоне. Похожий результат получен методом ККР—ПКП [6] и кластерным методом ДВМ [7], где показано, что фосфор нельзя рассматривать только как донор электронов, определяющую роль в формировании электронной структуры должно играть взаимодействие состояний фосфора и никеля. Таким образом, современное состояние вопроса об электронной структуре NiP во многом противоречиво.

Целью данной работы являлось изучение влияния фосфора на электронную структуру Ni методом функций Грина [8]. Функция Грина матрицы определялась на основе ЛППВ-метода, который, как и ККР-метод [8], в настоящее время является наиболее мощным и эффективным инструментом решения задач в теории твердого тела. Преимущество данного подхода состоит в отказе от сингулярных структурных констант и разрывных базисных функций.

1. Методика расчета

Как было установлено в экспериментальных работах [4, 5], основные эффекты, связанные с перетеканием заряда, изменением магнитного состояния и стабильностью системы определяются взаимодействием атомов фосфора и никеля. Первоначально электронная структура идеального кристалла исследовалась самосогласованным ЛППВ-методом. На рис. 1, *a* представлена локальная плотность состояний в МТ-сфере никеля. Видно, что основной вклад вносят *d*-состояния, имеет место гибридизация *sp*-со-

стояний с d -состояниями. Следующий этап состоял в изучении электронной структуры примеси фосфора. Электронная структура кристалла с дефектом определялась методом функций Грина [8], в основу которого положено уравнение Дайсона

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \dot{G}_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{L'', n''} G_{LL''}^{nn''}(E) \Delta t_{L''}^{n''}(E) \dot{G}_{L''L'}^{n''n'}(E), \quad (1)$$

где $G_{LL'}^{nn'}(E)$ — энергозависимые коэффициенты функции Грина кристалла, $L=(l, m)$ — орбитальные квантовые числа; n, n' — номера позиций атомов в кристаллической решетке; E — энергия, $\dot{G}_{LL'}^{nn'}(E)$ —

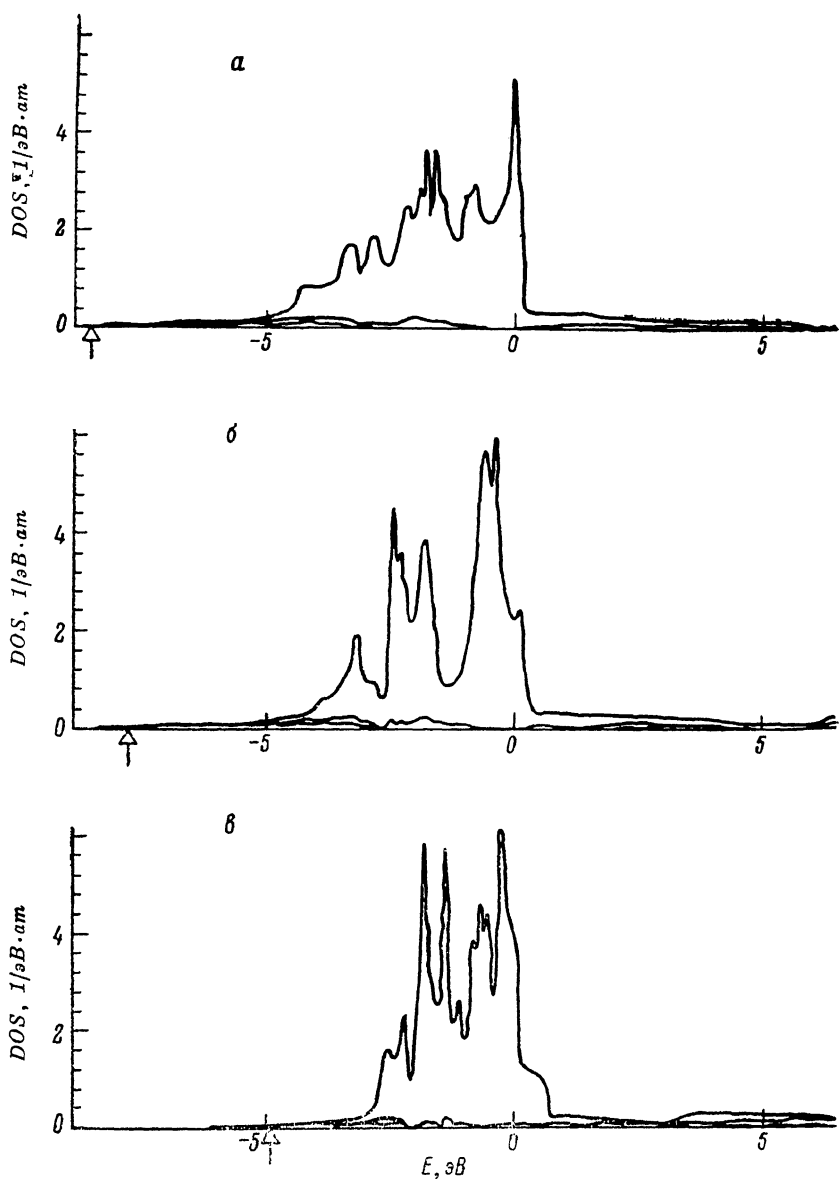


Рис. 1. Локальная плотность состояний кристаллического никеля со структурами ГЦК (а), ОЦК (б), ПК (в).

Кривые соответствуют парциальным вкладам $s, s+p, s+p+d$. Стрелкой показано положение МТ-нуля.

энергозависимые коэффициенты функции Грина идеального кристалла, $\Delta t_{L''}^{n''}(E)$ — изменение матрицы рассеяния, определяемое из фазовых сдви-

гов потенциала матрицы и дефекта. Для нахождения коэффициентов функции Грина идеального кристалла мы использовали спектральное представление

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \Omega_0 / (2\pi)^3 \sum_{\lambda} \int_{B_z} d\mathbf{k} \Psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}') / (E - E_{\mathbf{k}\lambda}), \quad (2)$$

где \mathbf{r}, \mathbf{r}' — радиус-вектор, Ω_0 — объем ячейки Вигнера—Зейтца, λ — номер зоны, B_z обозначает зону Бриллюэна, $\Psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ — волновая функция кристалла с волновым числом \mathbf{k} , отвечающая собственному значению энергии $E_{\mathbf{k}\lambda}$.

В качестве $\Psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ бралась ЛППВ-волновая функция (см., например, [9]) и для $\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ использовалось разложение по решениям радиального уравнения Шредингера в МТ-сфере $R_i^n(r, E)$

$$\hat{G}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'}; E) = -i\delta_{nn'} \sqrt{E} \sum_L R_i^n(r_{<}, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) H_L^n(r_{>}, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') + \\ + \sum_{L, L'} R_i^n(r, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \hat{G}_{LL'}^{nn'}(E) R_i^{n'}(r', E) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (3)$$

где $\delta_{nn'}$ — символ Кронекера, $r_{<} = \min(r, r')$, $r_{>} = \max(r, r')$, $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ — сферические гармоники, $H_L^n(r, E) = R_i^n(r, E) + iN_i^n(r, E)$, $N_i^n(r, E)$ — нерегулярное решение радиального уравнения Шредингера, $W[R_i^n(r, E), N_i^n(r, E)] = r^{-2}$.

Функция $R_i^n(r, E)$ может быть в духе ЛППВ-метода разложена в ряд по энергии, в результате получится

$$\text{Im } \hat{G}_{LL'}^{nn'}(E) = \delta_{nn'} \delta_{LL'} \sqrt{E} - 2R_s^2 R_s^2 \sum_{\lambda} \int_{B_z} \delta(E - E_{\mathbf{k}\lambda}) d\mathbf{k} i^{l-l'} \sum_{i, j} a_i^{\mathbf{k}\lambda} (a_j^{\mathbf{k}\lambda})^* \times \\ \times \exp(i[\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j] \boldsymbol{\tau}_s) \exp(i\mathbf{k} [\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}]) (a_{sli} + (E - E_{sli}) b_{sli} N_{sli}) [a_{li}^{\mathbf{k}\lambda}(E) \times \\ \times (1 + (E - E_{sli})^2 N_{sli})^{-1/2} (a_{s'lj} + (E - E_{s'lj}) b_{s'lj} N_{s'lj}) [a_{l'j}^{\mathbf{k}\lambda}(E) (1 + (E - E_{s'lj})^2 \times \\ \times N_{s'lj})^{-1/2} Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}_i) Y_L(\hat{\mathbf{k}}_j), \quad a_{li}^{\mathbf{k}\lambda}(E) = \int_0^{R_s} R_i^n(r, E) R_i^{n'}(r, E) r^2 dr, \quad (4)$$

где R_s — радиус МТ-сферы атома s -го типа; $\delta(E - E_{\mathbf{k}\lambda})$ — дельта-функция Дирака; $a_i^{\mathbf{k}\lambda}$ — решения секулярного уравнения, получающегося в ЛППВ-методе; $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$, \mathbf{G}_i — вектор обратной решетки; $\boldsymbol{\tau}_s$ — положение атома s -го типа в элементарной ячейке; \mathbf{R}^n — положение n -го атома; a_{sli} , b_{sli} — коэффициенты ЛППВ-метода, рассчитанные при энергии линеаризации E_{sli} ; N_{sli} — норма производной волновой функции по энергии; $R_i^n(r, E)$ — удовлетворяет условию

$$R_i^n(r, E) |_{r \geq R_s} = j_l(\sqrt{E} r) - i\sqrt{E} t_l^n(E) h_l(\sqrt{E} r), \quad (5)$$

где $j_l(\sqrt{E} r)$, $h_l(\sqrt{E} r)$ — сферические функции Бесселя и Ганкеля, $t_l^n(E)$ — матрица рассеяния.

Действительная часть коэффициентов функции Грина получалась с помощью преобразования Крамерса—Кронига. В рамках рассматриваемого подхода можно найти плотность электронных состояний примеси фосфора и распределение электронной плотности в системе NiP.

2. Основные результаты и обсуждение

На рис. 2, а приведена локальная плотность состояний фосфора в никеле. Следует отметить эффект гибридизации sp -состояний фосфора и d -состояний никеля. Ярко выраженное примесное состояние фосфора существует в области -6 эВ. В наших расчетах получено, что выше уровня Ферми фосфор формирует антисвязанные состояния, в основном p -типа, вклад s -состояний фосфора выше уровня Ферми также возрастает. При энергии -12.2 эВ образуется локализованное s -состояние, не показанное на этом рисунке. Для величины перетекающего от фосфора к никелю

заряда получено довольно малое значение ($0.32e$), что коррелирует с экспериментом.

При формировании аморфной системы возможно образование различных кластеров Ni_m , в связи с чем интересно изучить влияние симметрии ближайшего окружения фосфора на электронную структуру. С этой целью

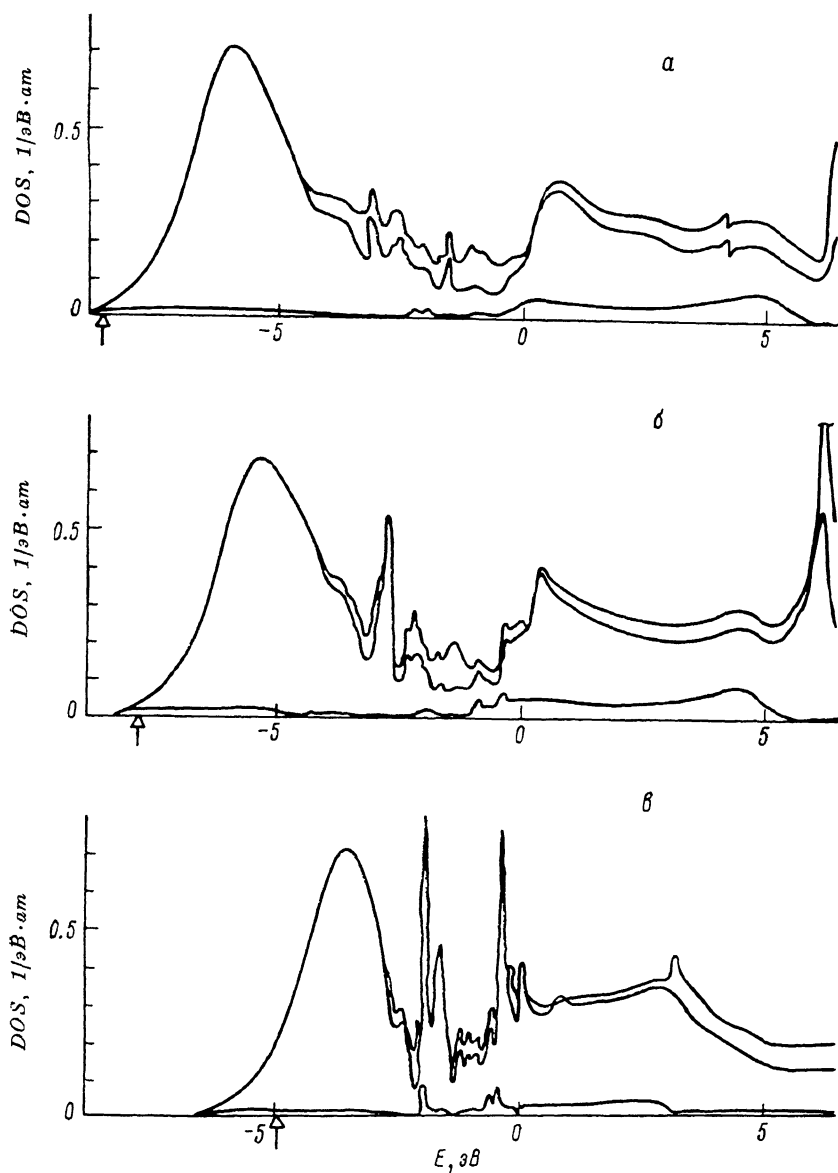


Рис. 2. Локальная плотность состояний точечной примеси фосфора в никеле со структурами ГЦК (а), ОЦК (б), ПК (в).

Кривые соответствуют вкладам s , $s+p$, $s+p+d$. Стрелкой показано положение МТ-нуля.

мы выполнили расчеты локальной плотности состояний для гипотетических структур Ni (ОЦК), Ni (ОЦК)+P, Ni (ПК), Ni (ПК)+P, результаты которых показаны на рис. 1, б, 2, б, 1, в, 2, в соответственно. Расстояния между ближайшими соседями и радиус МТ-сферы при этом оставались неизменными (модель «жестких шаров»). На первом этапе определялись плотность состояний и волновые функции кристалла с заданным типом симметрии, а затем рассчитывалась электронная структура одиночной примеси фосфора.

Предположим, что аморфная система состоит из всевозможных ГЦК-, ОЦК-, ПК- и т. д. кластеров. При их соединении уровни Ферми должны выравниваться, т. е. полученные для отдельных структур графики в первом приближении нужно привести к одному уровню Ферми. В этом случае, как легко видеть, плотность состояний в целом имеет сходный вид для различных типов симметрии, определяемый d -электронами.

Расчет локальной плотности состояний одиночных примесей фосфора показал (рис. 2), что в ряду структур ГЦК—ОЦК—ПК локализованное p -состояние изменяет свое энергетическое положение с -6 до -3.5 эВ. Изменения s -состояния слабы в области $-4 \div -10$ эВ, но заметны на толчке валентной зоны, что ведет к усилению гибридизации sp -состояний фосфора и d -состояний никеля. Плотность состояний на уровне Ферми в этом ряду возрастает. В целом особенности электронной структуры сохраняются. Величина перетекаемого от фосфора к никелю заряда незначительно уменьшается в указанном ряду (0.32, 0.31, 0.24 e соответственно). Энергетическое положение и заряд связанного s -состояния следующие:

| | ГЦК | ОЦК | ПК |
|----------------|-------|-------|-------|
| E , эВ | -12.2 | -11.6 | -10.2 |
| Q , электрон | 1.33 | 1.35 | 1.40 |

Можно предположить, что наиболее существенные изменения в электронном спектре аморфной системы при изменении условий приготовления связаны с взаимодействием фосфора не с ближайшим окружением, а с более далекими соседями.

Таким образом, расчет электронной структуры одиночной примеси фосфора в никеле методом функций Грина, основанном на ЛППВ-расчете, в основном правильно передает все особенности аморфной системы NiP. Установлено наличие слабого перетекания заряда от фосфора к никелю. Показано, что изменение локальной симметрии не приводит к существенным изменениям электронной структуры, что служит подтверждением определяющей роли среднего порядка в аморфных системах.

Список литературы

- [1] McKnight S. W., Ibrahim A. K. // Phys. Rev. (B). 1984. V. 29. N 12. P. 6570—6575.
- [2] Ching W. Y. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 75. N 1—3. P. 379—384.
- [3] Jaswal S. S. // Phys. Rev. (B). 1986. V. 34. N 12. P. 8937—8940.
- [4] Belin E., Bonelle C., Zuckerman S., Machizaud F. // J. Phys. F. 1984. V. 14. N 3. P. 625—630.
- [5] Belin E., Traverse A., Szasz A., Machizaud F. // J. Phys. F. 1987. V. 17. N 9. P. 1913—1923.
- [6] Khanna S. N., Ibrahim A. K., McKnight S. W., Bansil A. // Sol. St. Comm. 1985. V. 55. N 3. P. 223—226.
- [7] Press M. R., Khanna S. N., Jena P. // Phys. Rev. (B), 1987. V. 36. N 10. P. 5446—5453.
- [8] Podloucky R., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. (B). 1980. V. 22. N 12. P. 5777—5790.
- [9] Степанюк В. С., Григоренко А. А., Козлов А. В., Фарберович О. В., Михайлин В. В., Степанова Е. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 58—62.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
25 июля 1989 г.