

ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $ZnSnSb_2$

Полыгалов Ю. И., Басалаев Ю. М., Золотарев М. Л.,
Поплавной А. С.

По методу псевдопотенциала с учетом спин-орбитального взаимодействия вычислена энергетическая зонная структура $ZnSnSb_2$ в основных симметричных точках, симметричных направлениях и некоторых специальных точках зоны Бриллюэна. Методом интерполяции энергетических зон симметризованными рядами Фурье вычислена плотность электронных состояний. Выполнен расчет распределения электронной плотности заряда с использованием одной специальной точки ($\pi/2a$; $\pi/2a$; π/c) как полной, так и по связкам зон. Исследован генезис энергетических уровней в точке N для $ZnSnSb_2$ при переходе от сфалерита к халькопириту. Установлено, что из-за спин-орбитального взаимодействия и катионного замещения при переходе от сфалерита к халькопириту необходимо учитывать значительную гибридизацию уровней в точке L сфалерита с уровнями в точке Σ и нельзя интерпретировать оптические переходы в точке N как аналоги переходов $L \rightarrow L$ в сфалерите. Вычисленные значения: $E_g = 0.26$ эВ, $\Delta_{кр} = 0.03$ эВ, $\Delta_{co} = 0.87$ эВ.

$ZnSnSb_2$ является наименее изученным из всех соединений $A^{IV}B^{IV}C_2$. О факте существования данного сложного полупроводника впервые сообщалось в работах Горюновой с сопр. [1-3]. В этих работах получены поликристаллы $ZnSnSb_2$ при кристаллизации из раствора в расплаве олова с p -типом проводимости, со структурами сфалерита [1] и халькопирита [2, 3]. В [4-6] выполнены рентгенографические работы, исследовано тепловое расширение решетки, определены структурные параметры $ZnSnSb_2$. Из анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения кристаллов $ZnSnSb_2$, измеренного при различных температурах в [7, 8], определены $E_g = 0.30 \pm 0.01$ эВ (300 K), 0.4 эВ (300 K), а также $\Delta_{co} = 0.92$ эВ. В [9, 10] измерены коэффициент Холла и удельное сопротивление; найденная при комнатной температуре эффективная масса дырок равна $0.25 m_0$.

В настоящей работе по методу эмпирического псевдопотенциала с учетом спин-орбитального взаимодействия выполнен расчет энергетической зонной структуры $ZnSnSb_2$ в симметричных точках Γ , T , N , P на линиях симметрии и в некоторых специальных точках зоны Бриллюэна. Форм-факторы атомных псевдопотенциалов Zn, Sn и Sb определялись в приближении сферы Ферми по интерполяционному соотношению, предложенному в [11]. Учет спин-орбитального взаимодействия проводился в рамках модели, предложенной Вейсцем [12]. Параметры спин-орбитального взаимодействия тройного соединения определялись следующим образом: отношения параметров спин-орбитального расщепления $\lambda_{Zn} : \lambda_{Sn} : \lambda_{Sb}$ выбраны в соответствии с аналогичными соотношениями рассчитанных в [13] величин для свободных атомов; единственный свободный параметр λ_0 (обусловленный перенормировкой атомных волновых функций в кристалле) находился по экспериментальному значению спин-орбитального расщепления в центре зоны Бриллюэна и оказался равным $\lambda_0 \sim 4 \cdot 10^{-3}$ Ry. Разложение псевдоволновой функции с учетом спина проводилось в точке Γ с учетом 374, N — 380, T и P — 368 плоских волн, на линиях и в специальных точках учитывалось около 370 плоских волн. При этом обеспечивалась сходимость энергетических уровней в пределах ≤ 0.15 эВ. Вычисление плотности состоя-

ний $N(E)$ проводилось по методу разложения энергетических зон в симметризованные ряды Фурье [14].

Для выяснения влияния спин-орбитального взаимодействия на формирование энергетических зон нами были выполнены вычисления энергетической зонной структуры $ZnSnSb_2$ как с учетом, так и без учета спин-орбитального взаимодействия. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Штриховая линия $N(E)$ отвечает расчету без учета спин-орбитального взаимодействия. Найденные значения ширины запрещенной зоны $E_g = 0.26$ эВ, кристаллического расщепления $\Delta_{кр} = 0.03$ эВ и расщепления за счет спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{со} = 0.87$ эВ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Цифры на энергетическом спектре отвечают неприводимым представлениям соответствующих точек симметрии. При этом

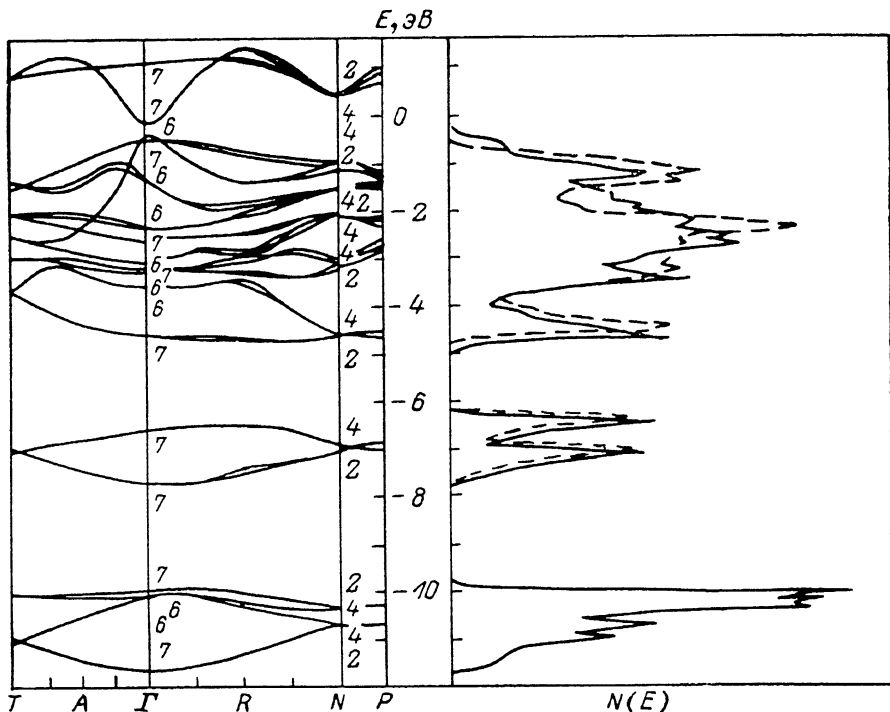


Рис. 1. Зонная структура валентной полосы $ZnSnSb_2$ с учетом спин-орбитального взаимодействия.

в точке N цифра 2 относится к представлению $N_2 + N_3$ и цифра 4 — к $N_4 + N_5$, в точке T уровни отвечают неприводимому представлению $T_6 + T_7$. За начало отсчета приняты энергии взято положение дна зоны проводимости, так как оно в расчетах с учетом и без учета спина практически не меняется. Из рис. 1 видно, что наибольшие изменения спин-орбитальное взаимодействие вносит в строение вершины валентной зоны, нижние подзоны остаются неизменными, а валентная зона $ZnSnSb_2$ имеет характерный для всех полупроводников $A^{IV}B^{IV}C^V$ вид [15] — состоит из трех разрешенных подзон. Верхнюю подзону удобно также разбить на две связки зон.

Мы рассчитали плотность заряда валентных электронов как полной, так и отвечающей отдельным связкам зон. При этом для вычисления распределения электронной плотности заряда использовались 328 спиновых плоских волн и одна специальная точка $(\pi/2a; \pi/2a; \pi/c)$, где a и c — постоянные решетки. С целью выявления роли спин-орбитального взаимодействия в формировании химической связи в $ZnSnSb_2$ сделан расчет электронной плотности заряда валентных электронов $\rho(r)$ с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Результаты расчета с учетом спин-орбитального взаимодействия представлены на рис. 2. Расчет показал, что учет спин-орбитального взаимодействия

приводит к количественному изменению распределения заряда валентных электронов. Происходит выравнивание максимумов зарядов на связях $A-C$ и $B-C$ и их смещение — на связи $Sn-Sb$ в сторону аниона на величину $\sim 0.112 \text{ \AA}$, на связи $Zn-Sb$ в сторону цинка на величину $\sim 0.068 \text{ \AA}$. В целом карты $\rho(r)$ имеют такой же вид, что и в случае тройных фосфидов [15] и арсенидов [16]: над большим фоном заряда на анионе, несколько меньшем на катионах, заметны хорошо локализованные замкнутые контуры, характерные для соединений с чисто ковалентным характером химической связи. Смещение зарядов

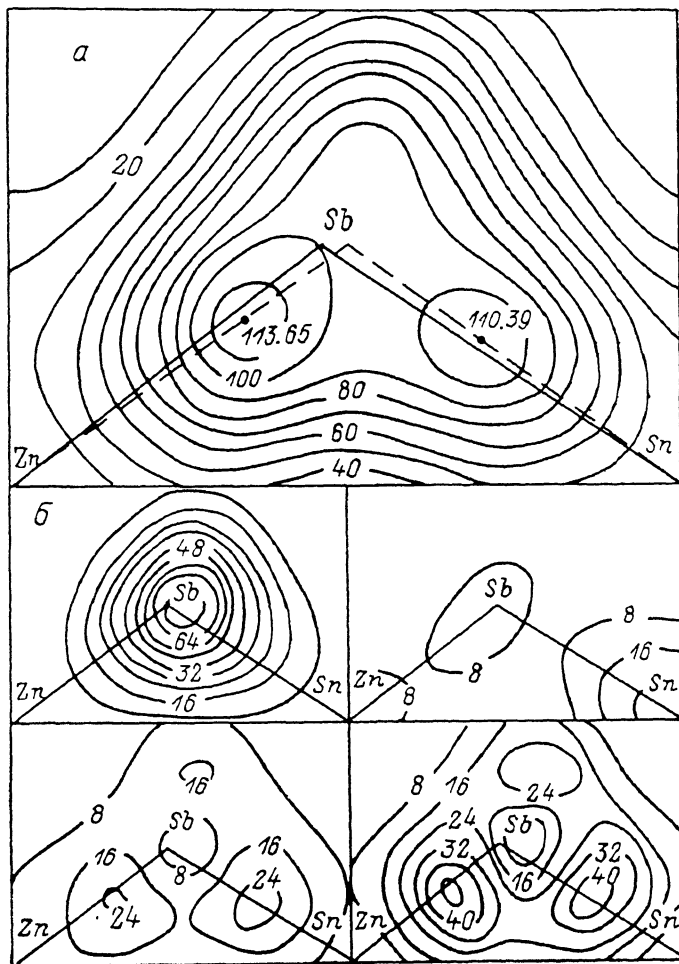


Рис. 2. Распределение плотности заряда валентных электронов (a — полное, b — по связкам зон) в плоскости $(1\bar{1}0)$ $ZnSnSb_2$ с учетом спин-орбитального взаимодействия (в ед. e/Ω).

на связях к аниону и различные заряды на анионе и катионах обусловлены поной составляющей химической связи. Таким образом, химическая связь в $ZnSnSb_2$ носит смешанный ионно-ковалентный характер.

На рис. 2, b представлены распределения заряда для отдельных связок валентной зоны. Как видно из верхней левой части данного рисунка, нижней связке из четырех зон отвечает заряд, в основном локализованный на анионе и имеющий вид, характерный для распределения s -электронов. Следующая связка из двух зон (правая верхняя часть рис. 2, b) в основном построена из s -состояний олова, но со значительной примесью в основном p -состояний сурьмы и небольшой примесью s -состояний цинка. Третья связка из четырех зон (нижняя левая часть рис. 2, b) отвечает p -состояниям всех трех атомов, которые формируют одновременно связи $A-C$ и $B-C$. Состояния верхней связки из

шести зон (нижняя правая часть рис. 2, б), соответствующие в основном p -состояниям цинка, сурьмы и частично p -состояниям олова, формируют в основном связь $A-C$, а также связь $B-C$. Кроме этого, установлено, что максимумы зарядов на связях (обозначенные на рис. 2, а точками) смещены не только по направлению к аниону от центров связей, но и в сторону от самих связей. Причём это смещение от связи $A-C$ существенно больше, чем от связи $B-C$, и коррелирует со смещением аниона в кристалле. Надо отметить, что положение максимумов практически не меняется в расчетах с учетом и без учета смещения аниона. Следовательно, электронное облако на связи при реальном и «идеальном» расположениях аниона стремится занять положение, близкое к положению, отвечающему структуре «идеальных» тетраэдров. На рис. 2 «идеальные» связи (для случая, когда смещение аниона равно нулю) показаны штриховой линией.

Нами исследован генезис энергетических уровней в точке N для $ZnSnSb_2$ при переходе от сфалерита к халькопириту. Расчет проводился в три этапа. На первом этапе был получен зонный спектр в пренебрежении вкладом антисимметричной части псевдопотенциала (ΔV_a) относительно замены атомов II и IV групп, а также величиной спин-орбитального взаимодействия (Δ_{co}). На втором этапе было учтено спин-орбитальное взаимодействие и на третьем — полный расчет. Из анализа результатов расчета установлено, что к уровню с симметрией L_3 в вершине валентной зоны ($\Delta V_a=0$, $\Delta_{co}=0$) близко примыкает уровень, происходящий из точки Σ сфалерита. При $\Delta V_a=0$ и $\Delta_{co} \neq 0$ восьмикратно вырожденный уровень L_3 расщепляется на два дублета — (N_{2+3}^{15} , N_{4+5}^{16}) с симметрией L_4+L_5 и (N_{2+3}^{11} , N_{4+5}^{12}) с симметрией L_6 ; между этими дублетами оказывается дублет (N_{4+5}^{13} , N_{2+3}^{14}) с симметрией $\Sigma_3+\Sigma_4$. Здесь верхние пядексы нумеруют уровни энергий валентной зоны. Вершине валентной зоны соответствует уровень N_{4+5}^{16} . Включение ΔV_a сильно смешивает эти дублеты. При этом вклад Σ состояний сфалерита в собственные функции уровней энергии оказывается значительным (свыше 20 %). Таким образом, мы имеем дело с существенной перестройкой зонного спектра в точке N при переходе от сфалерита к халькопириту из-за спин-орбитального взаимодействия и катионного замещения, что не позволяет интерпретировать оптические переходы в точке N как аналогии переходов $L \rightarrow L$ в сфалерите. Необходимо учитывать значительную гибридизацию уровней в точке L сфалерита с уровнями в точке Σ .

Л и т е р а т у р а

- [1] Горюнова Н. А., Баранов Б. В., Григорьева В. С., Крадинова Л. В., Максимова В. А., Прочухан В. Д. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1968. Т. 4. В. 7. С. 1060—1063.
- [2] Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Крадинова Л. В., Прочухан В. Д. // Химическая связь в кристаллах. Минск, 1969. С. 439—446.
- [3] Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Крадинова Л. В., Прочухан В. Д. // Тр. КПИ. Кипшиев, 1968. № 2. С. 10—14.
- [4] Вайполли А. А., Крадинова Л. В., Прочухан В. Д. // Кристаллография. 1970. Т. 15. В. 4. С. 820—821.
- [5] Вайполли А. А. // ФТГ. 1973. Т. 15. В. 5. С. 1430—1435.
- [6] Кожина И. И., Борцевский А. С. // Вестн. ЛГУ. 1975. № 22. С. 113—118.
- [7] Ивахов В. Н., Крадинова Л. В., Прочухан В. Д. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 7. С. 1083—1085.
- [8] Бергер Л. И., Крадинова Л. В., Петров В. М., Прочухан В. Д. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1973. Т. 9. В. 7. С. 1258—1259.
- [9] Kradinova L. V., Voronina T. I. // Phys. St. Sol. 1969. V. 32. N 2. P. K173—K174.
- [10] Scott W. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 11. P. 5165—5166.
- [11] Рагелов И. М. // ФММ. 1982. Т. 53. В. 4. С. 628—638.
- [12] Weisz G. // Phys. Rev. 1966. V. 149. N 2. P. 504—518.
- [13] Herman F., Skilman S. Atomic structure calculation. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. N. Y., 1963. 430 p.
- [14] Золотарев М. Л., Поплавной А. С. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 6. С. 1143—1145.
- [15] Золотарев М. Л., Поплавной А. С. // Изв. вузов СССР. Физика. 1984. № 7. С. 118—119.
- [16] Чалдышев В. А., Захаров Н. А., Золотарев М. Л. // Деп. в ВИНТИ АН СССР. М., 1977. № 4282-77.