

УДК 593.293.011, PACS: 71.23An, 71.55Ht

**САМОСОГЛАСОВАННЫЙ РАСЧЕТ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ
Sn И Se ВАКАНСИЙ В SnSe МЕТОДОМ ФУНКЦИИ ГРИНА**

З.А.ДЖАХАНГИРЛИ* , Г.С.ОРУДЖЕВ* , Т.О.БАЙРАМОВА**

**Институт Физики АНАН*

**Азербайджанский технический университет*

***Бакинский Государственный Университет*

cahanzakir@yahoo.com

На основе теории функции Грина в базисе локализованных орбиталей самосогласованным образом рассмотрена электронная структура локальных дефектов-вакансий в SnSe. Обсуждены происхождение, орбитальный состав электронных состояний в запрещенной зоне, резонансы и антирезонансы в валентной зоне, а также внесенное дефектом изменение электронной плотности.

Ключевые слова: вакансия, точечные дефекты, резонансы, антирезонансы.

В настоящее время развито множество методов для вычисления электронной структуры полупроводников, которые используют трансляционную симметрию кристалла. Внесение дефекта нарушает трансляционную симметрию, и определение электронной структуры представляет собой сложную проблему. Изучение различных дефектов в последнее время приобретает все большее значение в связи с тем, что дефекты в полупроводниках существенно влияют на их электрические, оптические, упругие и другие механические свойства. Вакансии, примеси, междоузельные атомы и их разнообразные комплексы являются основными типами дефектов в кристалле. Для расчета мелких дефектных уровней используется метод эффективной массы, где движение электрона сводится к водородоподобной задаче, и роль кристалла состоит в диэлектрическом экранировании кулоновского потенциала дефекта. В случае глубоких дефектов радиус волновой функции дефектного уровня оказывается меньше или порядка постоянной решетки и применение метода эффективной массы не правомерно. Для расчета глубоких уровней кристалла с точечным дефектом часто применяются метод функции Грина [1-4], метод расширенной элементарной ячейки и кластерный метод. В методе функции Грина дефект рассматривается как возмущение периодической решетки кристалла и в расчетах в полной мере используется трансляцион-

ная симметрия идеального кристалла.

В настоящей работе методом функции Грина с использованием линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) самосогласованным образом исследованы глубокие дефектные уровни идеальных Sn- (V_{Sn}) и Se –вакансии (V_{Se}) в полупроводниковом соединении SnSe типа A^4B^6 . Полупроводниковые соединения типа A^4B^6 привлекают внимание исследователей [5,6] как кристаллы с сильной анизотропией химической связи и физических свойств. Слоистые полупроводники GeSe, GeS, SnSe и SnS кристаллизующиеся в орторомбической структуре с пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} рассматриваются как промежуточные между квазидвумерными и трехмерными кристаллами. Элементарная ячейка кристалла может быть рассмотрена как искаженная структура типа NaCl и содержит два слоя состоящих из двух попарно соединенных гофрированных плоскостей. Каждый атом имеет три ближайших соседа на своем двойном слое и три более удаленных соседа на смежных плоскостях. Три направленные к ближайшим соседям связи образуются тремя гибридными р-функциями каждого из атомов с некоторым малым вкладом s-состояний.

Метод расчета

Пусть H^0 является гамильтонианом идеального кристалла, U – потенциал дефекта и $H = H^0 + U$ одноэлектронный гамильтониан возмущенной системы. Одночастичный оператор Грина G^0 определенный как

$$G^0(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (E - H^0 + i\varepsilon)^{-1} \quad (1)$$

и оператор Грина G возмущенной системы

$$G(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (E - H + i\varepsilon)^{-1} \quad (2)$$

связаны с уравнением Дайсона [1,3]

$$G = G^0 + G^0 U G \quad (3)$$

Формально, решая это уравнение, получим

$$G = (1 - G^0 U)^{-1} G^0 \quad (4)$$

Из этого уравнения следует, что в кристалле, содержащем дефекты, существуют еще и дискретные состояния в запрещенной зоне при энергиях, где $(1 - G^0 U)^{-1}$ имеет сингулярности и детерминант

$$D(E) = \text{Det} \| 1 - G^0 U \| = 0 \quad (5)$$

равняется нулю. Для волновых функций локализованных состояний в запрещенной зоне получим

$$[1 - G^0(E)U]\Psi = 0 \quad (6)$$

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

$$\text{Det}[\delta_{\alpha\beta} - (G^0 V)_{\alpha\beta}] = 0 \quad (7)$$

Если в качестве базиса использовать локализованные функции, матричный элемент $U_{\alpha\alpha'}$ будет отличен от нуля только в том случае если φ_α и $\varphi_{\alpha'}$ перекрывается с потенциалом дефекта. Из-за того, что потенциал возмущения U является короткодействующим, порядок детерминанта (5) определится числом ближайших соседей, для которых $U_{\alpha\alpha'}$ отличен от нуля.

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

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta(E)}{dE}, \quad (8)$$

где

$$\delta(E) = -\text{arctg}[\text{Im} D(E) / \text{Re} D(E)] \quad (9)$$

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

$$\Delta\rho_V = \int_{-\infty}^{E_V} [\rho(E) - \rho^0(E)] dE = \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_V} \{1 - [1 - G^0(E)U]^{-1}\} G^0(E) dE, \quad (10)$$

где

$$\rho^0(E) = -(2/\pi) \text{Im} G^0(E), \quad \rho(E) = -(2/\pi) \text{Im} G(E) \quad (11)$$

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

$$\Delta\rho = \Delta\rho_V + \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \quad (12)$$

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

Вычисления проводились самосогласованно. В качестве затравочного потенциала возмущения U выбран равный по абсолютной величине и противоположный по знаку псевдопотенциал атома вакансии [7]. Индуцированное дефектом изменение плотности заряда вычислено из (10). Полученная плотность заряда использовалась для вычисления нового U в приближении локальной плотности, и процесс повторялся до достижения самосогласования. Обменно-корреляционные потенциалы вычислялись по схеме Сеперли и Алдер, параметризованной Пердю и Цунгером. При вычислении распределения заряда валентных электронов интегрирование по зоне Бриллюэна заменено суммированием по специальным точкам, выбранным по схеме, предложенной Монхорста-Пака. Ней-

тральный дефект не создает дальнедействующий кулоновский потенциал, поэтому потенциал дефекта полностью экранируется. Как видно из рис. 1, после самосогласования возмущение эффективно экранируется и локализуется в пространстве в радиусе 3.6 ат.ед., т.е. меньшем, чем расстояние до ближайших соседей, равной 5.23 ат. ед.

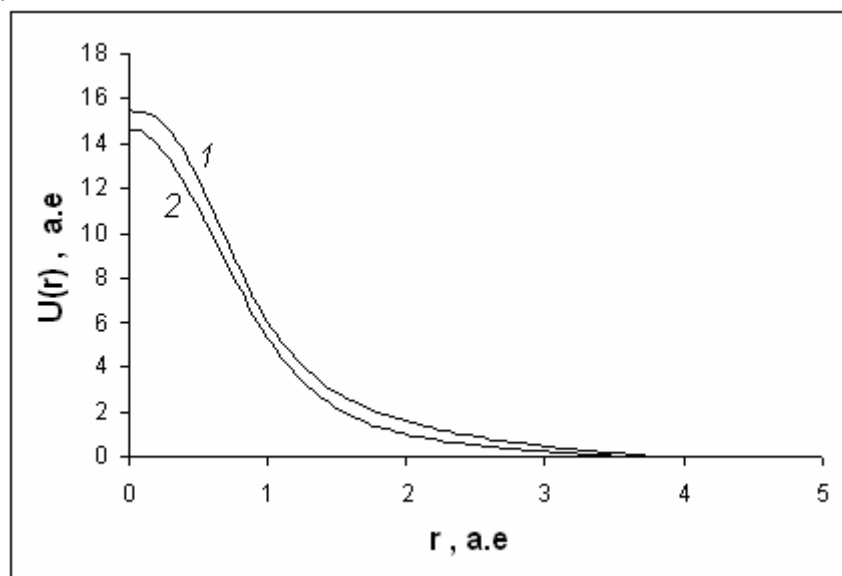


Рис. 1. Возмущающий потенциал дефекта: 1- V_{Se} ; 2 – V_{Sn} .

Для определения функции Грина невозмущенной системы, сначала был вычислен зонный спектр идеального кристалла в базисе плоских волн, который дает возможность систематически исследовать сходимость. При расчете зонной структуры, экранирование ионного заряда, а также обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках диэлектрического формализма по модели Хаббарда-Шема. Матричная форма функции Грина и потенциала дефекта U определена в базисе ЛКАО. В качестве радиальных функций использовались Слетеровские функции s- и p- типа, локализованные в шести ближайших соседних атомах, и порядок детерминанта в (5) получился равным двадцати четырем. Исследование сходимости энергетических уровней с учетом следующих соседних атомов, а также с добавлением функций d- типа показали, что результаты расчета существенно не меняются, а компьютерное время увеличивается многократно.

При определении матричных элементов функции Грина и потенциала дефекта U , чтобы избежать суммирования по ячейкам и вычисления многоцентровых интегралов, мы вышеуказанные матричные элементы определили в обратном пространстве решетки и все матричные элементы были определены в представлении плоских волн. Для этой цели,

локализованные орбиты разложили по плоским волнам. Фурье-образы слетеровских орбиталей легко берутся в аналитическом виде.

Точечная группа C_{1h} катионной, так и анионной вакансии состоит из элементов: $\{E\}$ -единичный элемент; $\{\sigma_v\}$ -плоскость отражения, перпендикулярная к оси x , проходящая через вакансию (оси выбраны как в [8]). Оба представления одномерные и все дефектные состояния невырождены. Согласно точечной симметрии, дефектные состояния или симметричны, или антисимметричны относительно плоскости отражения.

Результаты расчетов и обсуждение

Был проведен расчет энергетического спектра электронов для кристаллов SnSe с дефектами V_{Sn} и V_{Se} . Для катионной вакансии в запрещенные зоны SnSe попадают два локализованные уровня: один из них расположен в щели валентной зоны при $E_V - 12.5$ эВ, а второй находится в фундаментальной запрещенной зоне при $E_V + 0.23$ эВ. Анионная вакансия создает в запрещенной зоне более глубокий уровень, чем катионная вакансия при $E_V + 0.32$ эВ, что объясняется более сильным дефектным потенциалом данного центра. Оба состояния в фундаментальной запрещенной зоне являются пустыми. На рис. 2 показаны плотность заряда идеального кристалла, плотность заряда кристалла, содержащего вакансию, и изменение плотности заряда при введении вакансии. Как видно из рисунка, изменение плотности заряда почти полностью локализована в пространстве между ближайшими соседями. На рис.3 приведено распределение электронной плотности для локализованных состояний в запрещенной зоне на плоскости (010), проходящей через V_{Sn} и V_{Se} .

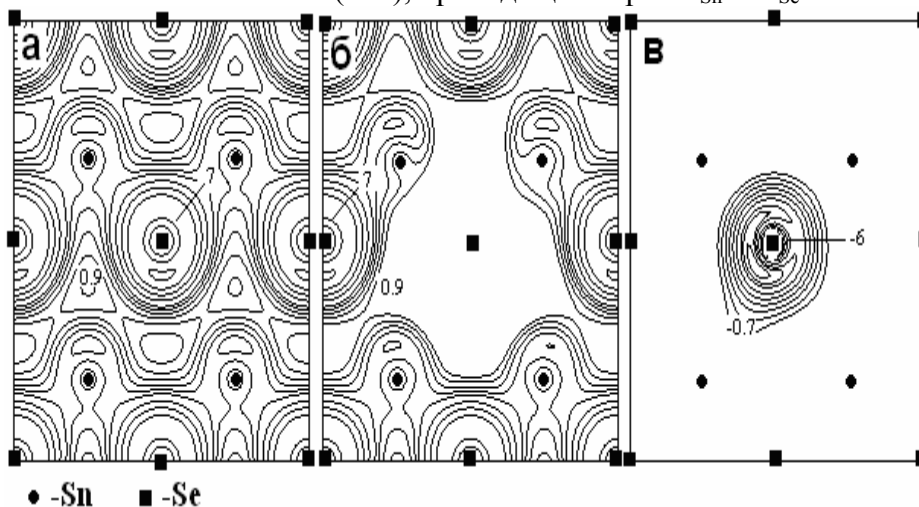


Рис. 2. Распределение электронной плотности в кристалле для (а) – идеального кристалла, (б) - кристалла с вакансией V_{Se} , (в) – изменение плотности заряда в присутствии вакансии.

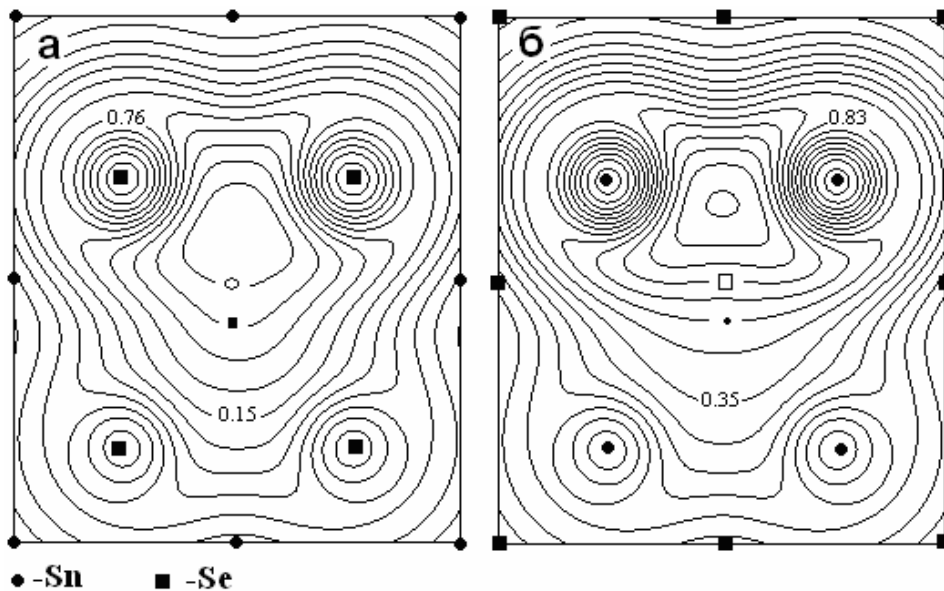


Рис. 3. Распределение электронной плотности для локализованных состояний в запрещенной зоне на плоскости (010): а - V_{Sn} ; б - V_{Se} .

Видно, что распределение электронной плотности для обоих уровней весьма подобно, хотя локализация уровня V_{Se} за счет более сильного потенциала дефекта (рис 1) выше, чем у соответствующего уровня V_{Sn} . Это объясняется тем, что атомы катионов и анионов в идеальном кристалле имеют подобные окружения: атомы катиона образуют искаженный октаэдр вокруг атомов аниона и, наоборот. Волновые функции локализованных состояний в запрещенной зоне в основном состоят из р-тип орбиталей, локализованных на ближайших соседях, тогда как локализованное состояние около E_V -12.5 эВ в щели валентной зоны в основном состоит из s-тип орбиталей, локализованных на ближайших соседях. Это согласуется с фактом, что верхняя группа валентной зоны SnSe в основном состоит из р-тип состояний катиона и аниона, а самая нижняя группа состояний в основном состоит из s-состояний аниона [6,8]. Волновые функции всех локализованных состояний экспоненциально спадают при удалении от дефекта. Симметрия и происхождение дефектных состояний могут быть объяснены в терминах линейной комбинации атомных орбиталей. В ЛКАО модели идеального кристалла [8], конструируются орбитали, составленные из локализованных атомных орбиталей, направленные вдоль ближайших соседей. Составляя из этих орбиталей связывающие и антисвязывающие орбитали, определяют валентные зоны и зоны проводимости. 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

“болтающих” орбиталей. Результаты наших расчетов показывают, что локализованные состояния являются в основном линейной комбинацией этих “болтающих” гибридов.

Внесение дефекта в идеальный кристалл приводит к тому, что в фундаментальной запрещенной зоне появляются локализованные состояния и, в результате изменения плотности состояний на фоне разрешенных зон, появляются резонансы и антирезонансы. Кроме этого, так как в критических точках производное плотности состояний равняется бесконечности, в общем случае, в этих точках ожидаются особенности в $\Delta N(E)$. Эти особенности называются квазирезонансами. Антирезонанс при $E_V - 6.5$ эВ для V_{Se} соответствует критическим точкам зонного спектра и, поэтому является квазирезонансом. Потенциал дефекта вносит дополнительную структуру через фактор определяемый из $(1 - G^0 U)^{-1}$. Эти особенности определяются собственной природой потенциала возмущения дефекта и называются резонансами и антирезонансами. Особенности при $E_V - 5.8$ эВ для V_{Se} и при $E_V - 5.3$ эВ для V_{Sn} определяются собственной природой потенциала возмущения дефекта и являются резонансами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М.: Мир, 1990, 264 с.
2. Kruger P., Pollmann J. //Phys. Rev. 1988, v. 15, p. 10578.
3. Bernholc J., Nunzio O. Li pari., Pantelides S.T. //Phys. Rev., 1980, v. B8, p. 3545.
4. Farberov Ich O.V., Yaresko A., KikoIn K. Fleurov V. // Phys. Rev., 2008, v. 78, p.085206.
5. Блецкан Д.И., Мадяр Й.Й., Кабаций В.Н. // ФТП, 2006, т. 40, с. 142.
6. Makinistian L., Albanesi E.A. // Phys. Rev., 2006, v. 74, p. 045206.
7. Bachelet G., Hamann D., Schluter M. // Phys. Rev. 1982, v. 8, p. 4199.
8. Gashimzade F.M., Guliyev D.G., Guseinova D.A., Shteinshrayber. V.Y.//J. Phys.: Condens.Matter. 1992, v.4, p. 1081.

QRİN FUNKSIYASI METODU İLƏ Sn VƏ Se VAKANSİYALARININ DƏRİN SƏVİYYƏLƏRİNİN ÖZ-ÖZÜNÜ TƏNZİMLƏMƏKLƏ HESABLANMASI

Z.A.SAHANGİRLİ, H.S.ORUCOV, T.O.BAYRAMOVA

XÜLASƏ

Lokallaşmış orbitallar vasitəsilə Qrın funksiyası metodu ilə öz-özünü tənzimləməklə SnSe kristalında lokal defektlərin-vakansiyaların elektron strukturları hesablanmışdır. Qadağan zolağında elektron səviyyələrinin genezisi, orbital tərkibi, valent zonasında rezonans və antirezonslar, həmçinin defektin yaranması ilə elektron sıxlığının dəyişməsi analiz olunmuşdur.

Açar sözlər: vakansiya, nöqtəvi defektlər, rezonans, antirezonslar.

SELF-CONSISTENT CALCULATION OF THE DEEP LEVELS OF Sn AND Se VACANCIES

Z.A.JAHANGIRLI, H.S.ORUJOV, T.O.BAYRAMOVA

SUMMARY

The electronic structure of the local defects-vacancies in SnSe has been calculated by the self-consistent Green's function method on the basis of localized orbitals. The origin, orbital content of the electronic states in the band gap, resonances and antiresonances in the valence band, and change in the charge density propagated by defects are discussed.

Key words: vacancy, point defects, resonancies, antiresonancies.

Поступила в редакцию: 25.03.2011 г.

Принято к печати: 17.06.2011 г.