

©1995 г.

## ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ $3d$ -ИОНОВ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ И СВЕРХРЕШЕТКАХ I ТИПА

*К.А.Кикоин, Л.А.Манакова*

Российский научный центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, Россия  
(Получена 4 июля 1994 г. Принята к печати 12 июля 1994 г.)

Построена теория локализованных состояний примесей переходных металлов в сверхрешетках типа GaAs/GaAlAs. Показано, что в случае широких туннельных барьеров, когда движение зонных электронов становится почти двумерным, взаимодействие резонансных  $d$ -уровней примеси с минизонами в сверхрешетке приводит к существенному изменению спектра локализованных состояний по сравнению с объемными полупроводниками. Обсуждается влияние этого взаимодействия на оптические свойства сверхрешеток.

### 1. Введение

При изучении влияния легирования на электрические и оптические свойства сверхрешеток наибольшее внимание уделяется заряженным примесям, создающим мелкие уровни (см., например, [1]). Однако в последние годы возник интерес и к дефектам, создающим глубокие уровни в запрещенной зоне сверхрешетки. Это прежде всего вакансии и изоэлектронные примеси замещения в сверхрешетках I и II типов [2,3], а также примеси переходных металлов. Причем вопрос о свойствах последних в сверхрешетках сразу же приобрел прикладные аспекты [4]. Известно, что положение глубоких уровней  $3d$ -элементов в запрещенной зоне полупроводника не привязано к краям зоны, а скорее фиксировано относительно некоторого уровня, универсального для всего ряда полупроводников  $A^{III}B^V$  [5] или  $A^{II}B^{VI}$  [6]. Независимо от природы этого «пиннинга» (обсуждение можно найти в книге [7]), сам его факт может быть использован для определения величины разрыва зон в сверхрешетках по известному положению примесных уровней в исходных полупроводниках. Эта программа была довольно успешно реализована для сверхрешеток I типа GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As [4] и Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As/InP [8]. В упомянутых работах предполагалось использовать «эталонные» свойства  $3d$ -примесей, которые не изменяются при

помещении их в сверхрешетки. Между тем возможен и противоположный подход: изучать именно изменение примесных состояний в сверхрешетках по сравнению с теми же свойствами в исходных полупроводниках и тем самым получать информацию о специфических особенностях электронного спектра сверхрешетки, ответственных за эти изменения. Предложение использовать глубокие уровни как локальные зонды для исследования сверхрешеток было высказано в [9]. В этой работе было показано, что измерение спектров люминесценции в сверхрешетках GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As легированных Mn, позволяет получить информацию о минизонах, связанных с тяжелыми дырками.

Для того чтобы систематически использовать глубокие примеси в качестве локальных зондов, необходимо прежде всего построить последовательную теорию глубоких уровней в сверхрешетках. Первые попытки такого рода для нормальных изоэлектронных примесей были предприняты несколько лет тому назад [2,3]. Для примесей переходных металлов теоретические модели отсутствуют, если не считать теории, обосновывающей использование примесных *d*-уровней как точки отсчета для предсказания разрыва зон [10]. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы восполнить этот пробел.

## 2. Глубокие примесные уровни и минизоны в сверхрешетках

Теория глубоких уровней, создаваемых примесями переходных металлов в ковалентных полупроводниках, достаточно хорошо разработана. К настоящему времени поняты все качественные особенности, отличающие примеси переходных металлов от других «некулоновских» (изовалентных) примесей, и разработаны методы количественного расчета, позволяющие описывать и положение глубоких уровней, и закономерности изменения электронных свойств *3d*-примесей в ряду матриц A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> (см. [7,11]). Это обстоятельство в существенной мере облегчает задачу отыскания таких ситуаций, когда влияние специфических особенностей электронного спектра сверхрешетки на примесные уровни оказывается особенно велико.

Проблема глубоких уровней примесей переходных металлов в полупроводниках, вообще говоря, представляет собой многоэлектронную задачу, требующую учета сильного взаимодействия *d*-электронов примесного атома между собой наряду со взаимодействием этих электронов с зонными электронами полупроводниковой матрицы. Однако основные качественные эффекты, определяющие и симметрию примесных состояний, и структуру волновой функции электрона, локализованного на глубоком уровне, могут быть поняты уже в одноэлектронном приближении, в котором примесь переходного металла рассматривается как дефект, вносящий в электронный спектр матрицы собственный *d*-уровень. Наше рассмотрение будет базироваться на достаточно простой модели глубоких уровней, допускающей аналитическое решение задачи в случае объемных полупроводников — так называемой модели «резонансного» рассеяния [12-14]. Эта модель благодаря своей простоте позволяет делать качественные заключения относительно масштаба и характера изменений, вносимых в примесный спектр эффективной двумеризацией нижней части спектра разрешенных состояний полупроводниковых матриц, образующих сверхрешетки.

Теория резонансного рассеяния представляет собой обобщение известной теории поля лигандов на случай бесконечного кристалла. Если в теории поля лигандов учитывается только расщепление примесных  $d$ -уровней кристаллическим полем и гибридизация  $d$ -орбиталей с  $sp$ -орбиталями атомов ближайшего окружения, то в резонансной теории в гибридизационном взаимодействии участвуют все резонансные состояния кристалла матрицы. В результате возникает картина, в которой электроны из  $d$ -оболочки примесного иона образуют связующие, антисвязующие и несвязующие (*bonding, antibonding, and nonbonding*) состояния с электронами валентной зоны и зоны проводимости как целого. Как известно, в кубическом и тетраэдрическом окружении пятикратно вырожденный  $d$ -уровень примесного атома расщепляется на дублет ( $e$ ) и триплет ( $t_2$ ). В кристаллах со структурой цинковой обманки  $e$ -орбитали слабо перекрываются с зонными орбиталями (образуют резонансные несвязующие состояния), а  $t_2$ -электроны сильно гибридизуются с валентными  $p$ -состояниями (главным образом с зоной тяжелых дырок) и образуют пары уровней связующий-антисвязующий, один из которых остается в резонансе с валентной зоной, а другой и является собственно глубоким уровнем в запрещенной зоне полупроводника.

Перейдем теперь к задаче обобщения резонансной теории глубоких уровней на случай сверхрешетки. Уравнение Шредингера для сверхрешетки с примесью имеет вид

$$(H_s + U_i - E_i)\Psi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (1)$$

Здесь  $H_s$  — гамильтониан идеальной сверхрешетки,  $U_i$  — примесный потенциал. В случае  $3d$ -примесей этот потенциал содержит резонансные  $d$ -уровни, так что волновую функцию примесного электрона ищем в виде

$$\Psi_{i\gamma}(\mathbf{r}) = A_\gamma \left[ \varphi_{d\gamma}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}, n_j} B_{n_j}(\mathbf{k}) \phi_{n_j}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right]. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_{d\gamma}(\mathbf{r})$  — волновая функция  $d$ -электрона с учетом кристаллического поля окружения для того слоя сверхрешетки, в который она помещена,  $\gamma = t_2, e$  — индексы неприводимых представлений точечной группы  $T_d$ ,  $\phi_{n_j}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  — собственные функции электронов проводимости и валентных электронов в идеальной сверхрешетке,  $A_\gamma$  — нормировочный множитель.

Известно [7], что для примесных уровней, создаваемых легкими  $3d$ -ионами (Ti, V), вклад  $\varphi_{d\gamma}(\mathbf{r})$  от «блоховского хвоста» в волновую функцию (второе слагаемое в выражении (2)) невелик. Это означает, что потенциальным примесным рассеянием при решении уравнения Шредингера (1) можно пренебречь, и тогда положение глубокого примесного уровня  $E_{i\gamma}$  определяется из уравнения [12,13]

$$E_{i\gamma} - \varepsilon_{d\gamma} = M_\gamma(E_{i\gamma}), \quad (3)$$

где

$$M_\gamma = \langle \gamma | U G_E U | \gamma \rangle \quad (4)$$

— проекция функции Грина сверхрешетки

$$G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k}_\perp k_z} \sum_{nj} \frac{\phi_{nj}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \phi_{nj}(\mathbf{k}, \mathbf{r}')}{E - \varepsilon_{nj}(\mathbf{k}_\perp, k_z)} \quad (5)$$

на локальный базис  $d\gamma$ . Здесь

$$\phi_{nj}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}_\perp, \mathbf{r}) \varphi_{nj}(k_z, z) \quad (6)$$

— волновая функция электрона в сверхрешетке,  $\varepsilon_{nj}(\mathbf{k}_\perp, k_z)$  — спектр электрона в минизоне  $j$  зоны  $n$  сверхрешетки. Подставляя функцию Грина сверхрешетки (5) в уравнения (3), (4), мы видим, что степень гибридизации  $d$ -состояний с зонными состояниями сверхрешетки определяется матричными элементами

$$V_{\gamma, nj} = \int d\mathbf{r} \varphi_\gamma(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{k}_\perp, \mathbf{r}) \varphi_{nj}(k_z, z). \quad (7)$$

Как известно, в трехмерном случае  $d$ -орбитали по-разному гибридизуются с блоховскими волнами, отвечающими состояниям вблизи краев зон: электронные состояния вблизи верха валентной зоны имеют преимущественно  $p$ -симметрию, так что в решетке типа цинковой обманки  $V_{t_2}(k \rightarrow 0) \rightarrow \text{const}$ , а  $V_e(k \rightarrow 0) \rightarrow 0$ . Для электронов проводимости, имеющих  $s$ -симметрию вблизи дна зоны, оба гибридизационных интеграла равны нулю при  $k = 0$ . Для блоховских состояний вблизи краев зон сверхрешетки можно воспользоваться приближением эффективной массы

$$\psi_{n\perp} = u_n(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k}_\perp \cdot \boldsymbol{\rho}] \quad (8)$$

и представить гибридизационный интеграл (7) для  $k = 0$  в виде

$$V_{\gamma, nj}(k = 0) = \int d\mathbf{r} \varphi_\gamma(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}) \phi_{nj}(z). \quad (9)$$

Наличие в этом интеграле огибающей  $\phi_{nj}(z)$  снимает симметричные правила запрета, поскольку аксиально-симметричная функция содержит все сферические гармоники  $Y_{l0}$ . Таким образом, в сверхрешетках

$$V_{\gamma, nj}(k = 0) = \text{const} \quad (10)$$

для всех  $\gamma = t_2, e$  и  $n = c, v$ . Однако константы (10) малы для всех случаев, кроме  $t_2$ - $v$ -гибридизации, в силу того, что в сумме по  $d$  следует оставлять только один член, отвечающий номеру слоя, в котором располагается  $d$ -примесь. Период  $d$  огибающей  $\phi_{nj}(z)$  велик по сравнению с характерными радиусами остальных волновых функций, входящих в гибридизационные интегралы, так что отношение  $a/d \ll 1$  определяет эти интегралы по порядку величины.

Изменение характера энергетического спектра сверхрешетки по сравнению с объемным полупроводником также сильно влияет на механизм формирования примесных состояний в запрещенной зоне сверхрешетки. Хотя масштаб потенциального рельефа, создаваемого сверхрешеткой, составляет энергии порядка десятых долей ширины запрещенной зоны, а положение глубокого уровня, как известно, определяется всем электронным спектром матрицы, существуют ситуации, когда

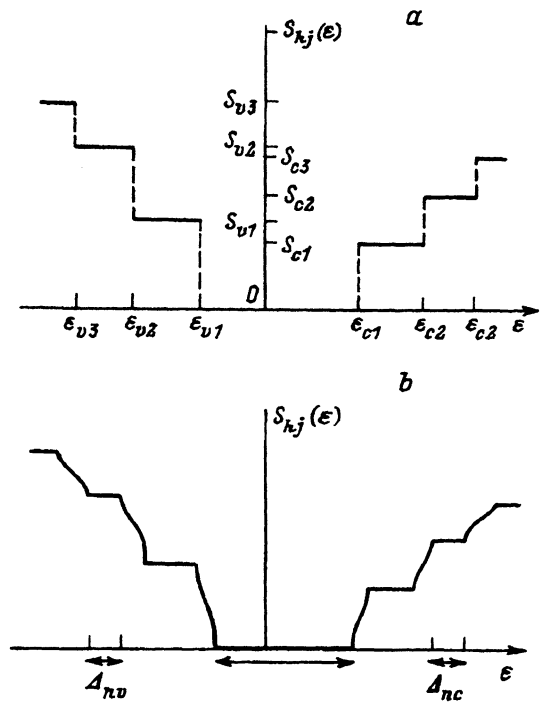


Рис. 1. Плотность состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости в сверхрешетке в приближении эффективной массы: *a* — в пренебрежении туннелированием вдоль оси роста сверхрешетки ( $\Delta_{nj} = 0$ ); *b* — с учетом туннелирования между ямами ( $\Delta_{nj}/\Delta_{\perp} \ll 1$ ).

именно перестройка спектра вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны существенно изменяет положение примесных *d*-уровней. В качестве наиболее яркого примера такого влияния рассмотрим случай сверхрешетки I типа с широкими потенциальными барьерами, когда туннелированием между ямами можно пренебречь, и движение электронов и дырок вблизи краев зон становится чисто двумерным,

$$\varepsilon(k_{\perp}) = E_{nj} + \frac{k_{\perp}^2}{2m_{n\perp}}, \quad (11)$$

с плотностью состояний, изображенной на рис. 1, *a*. В силу специфического поведения матричных элементов гибридизации вблизи краев зон (10) мы можем представить спроектированную функцию Грина  $M_{\gamma}$  (4) в виде

$$M_{\gamma}(E) = \sum_{\gamma} |V_{\gamma}|^2 \int \frac{d\varepsilon S_{hj}(\varepsilon)}{(E - \varepsilon)}, \quad (12)$$

где  $S_{hj}(\varepsilon)$  — плотность состояний в сверхрешетке. Поскольку плотность состояний  $S_{hj}(\varepsilon)$  в квантовой яме имеет вид резких ступенек (рис. 1, *a*), функция  $M_{\gamma}(E)$ , пропорциональная ее гильбертовой трансформе, имеет логарифмические особенности вида  $\ln |E - E_{cj}|$  на краях минизон:

$$M_{\gamma}(E) = M_1 \ln |E - \varepsilon_{c1}| + \sum_{j=2} (M_j - M_{j-1}) \ln |E - \varepsilon_{cj}|. \quad (13)$$

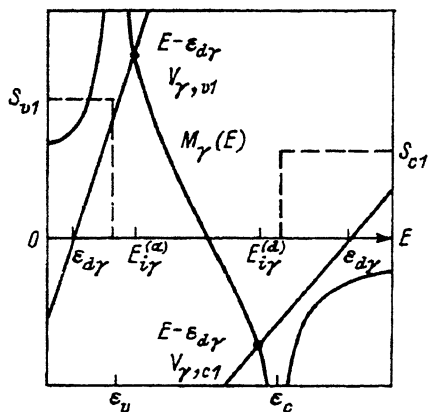


Рис. 2. Графическое решение уравнения (3) для глубоких уровней акцепторного ( $E_{i\gamma}^a$ ) и донорного ( $E_{i\gamma}^d$ ) типа в сверхрешетке при  $\Delta_{nj} = 0$  (сплошные линии) и двумерная плотность состояний сверхрешетки (штриховые линии).

Графическое решение уравнения (3) с правой частью вида (13) представлено на рис. 2, из которого видно, что любой сколь угодно слабый резонансный примесный потенциал приводит к образованию связанных состояний в запрещенной зоне сверхрешетки, как и должно быть в двумерном случае. Этот результат, полученный в приближении эффективной массы, сохранится и в общем случае, поскольку на положение локализованного уровня в запрещенной зоне оказывает влияние только пороговая особенность плотности состояний. Известно, что и  $e$ - и  $t_2$ -состояния очень слабо гибридизируются с уровнями континуума вблизи края зоны проводимости в объемном полупроводнике и нередко образуют резонансные состояния недалеко от ее дна, как, например, возбужденное состояние иона  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{InP}$  [15] или  $\text{V}^{2+}$  в  $\text{GaAs}$  [16]. Именно в этих случаях следует ожидать особенно сильного влияния сверхрешетки на примесный спектр.

В сверхрешетках с более узкими барьерами, когда туннелированием вдоль оси роста нельзя пренебрегать, логарифмические особенности размываются в меру отношения  $\Delta_{nj}/\Delta_{\perp}$  ( $\Delta_{\perp}$  — ширина зоны для движения электронов в направлении, перпендикулярном оси сверхрешетки) (см. рис. 1, б). Однако в силу сохранения ступенчатого характера плотности состояний сильная примесная перенормировка спектра вблизи края зоны проводимости сохранится и в этом случае.

Таким образом, наиболее интересной с точки зрения влияния сверхрешетки на свойства примесей переходных металлов ситуацией оказывается случай «глубокого мелкого» уровня, когда резонансное рассеяние не может привести к образованию локализованного уровня в запрещенной зоне объемного полупроводника, а в запрещенной зоне сверхрешетки он существует только в силу двумеризации спектра.

В объемном полупроводнике волновая функция электрона (2) вблизи  $3d$ -примесей на таком мелком уровне, как правило, имеет очень маленькую компоненту  $\varphi_{d\gamma}(\mathbf{r})$ , и ее поведение определяется «блочковым шлейфом»  $\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r})$ . Для состояний  $d$ -электрона на мелком уровне вблизи края нижней двумерной минизоны проводимости характерно сохранение  $d$ -ядра с большой амплитудой в силу малости гибридизации с состояниями этой минизоны. Однако положение уровня под ее дном определяется именно компонентой  $\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r})$ , которая к тому же имеет большую пространственную протяженность, чем в случае термального

полупроводника (см. далее). По этой причине при описании локализованного состояния в квантовой яме мы не имеем права пренебрегать потенциальной компонентой примесного рассеяния.

Как было показано в [17], потенциальное рассеяние может быть включено в резонансную модель Андерсона, и в случае короткодействующего примесного потенциала  $\langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | U_i | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \rangle = U_n \delta_{jl}$  для энергии примесного уровня получается простое уравнение

$$E_\gamma - \varepsilon_\gamma = \frac{V_{\gamma n}^2 G_{E_\gamma}}{1 - U_n G_{E_\gamma}}, \quad (14)$$

которое эквивалентно уравнению, полученному в [14] в рамках модели дефектной молекулы со связующим и антисвязующим состояниями:

$$E - \varepsilon_{v\gamma} - |U_n|^2 G^v(E) - \frac{|V_{\gamma n}|^2}{E - \varepsilon_\gamma} = 0. \quad (15)$$

В этом уравнении  $\varepsilon_{v\gamma}$  — примесный уровень, который мог бы быть создан потенциальным рассеянием валентных электронов в отсутствие резонансного. Энергия этого уровня определяется условием  $1 - U_n G_{E_{v\gamma}} = 0$ .

Примесная волновая функция при учете потенциального рассеяния сохраняет свою структуру, описываемую уравнением (2), но коэффициенты разложения в блоховской компоненте  $\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r})$  теперь определяются выражением

$$B_{nj}(\mathbf{k}) = \frac{V_{\gamma n}}{[E_\gamma - \varepsilon_{nj}(k)](1 - U_n G_{E_\gamma})}. \quad (16)$$

Рассматривая для определенности случай, когда примесный уровень возникает под дном нижней минизоны проводимости, мы воспользуемся для его описания приближениями  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теории, когда волновую функцию  $\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r})$  можно записать в приближении огибающей. Подставив (16) в (2) и взяв блоховскую волновую функцию (6) для зоны проводимости ( $n = c$ ) в приближении (8), мы приходим к следующему выражению для  $\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r}) = F(\rho, z) u_0(\mathbf{r}), \quad (17)$$

где

$$F(\rho, z) = \frac{V_{\gamma c}}{1 - U_c G_{E_\gamma}} \sum_{k_x} \sum_{k_\perp} \frac{\varphi(k_x, z) e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \boldsymbol{\rho}}}{E_\gamma - \varepsilon_{k_\perp}}. \quad (18)$$

Эта функция имеет двумерную асимптотику на больших расстояниях,  $F(\rho, z) \sim \phi_{cj}(z) e^{-\kappa_\gamma \rho} / \sqrt{\kappa_\gamma \rho}$ . Здесь  $\kappa^2 = 2m_{c\perp} E_\gamma$  и глубина  $d$ -уровня отсчитывается от дна зоны проводимости сверхрешетки.

В резонансном приближении амплитуда блоховского шлейфа полностью определяется величиной гибридационного интеграла  $V_{\gamma c}$ , который, как уже говорилось, очень мал. Поэтому в общем случае

примесная волновая функция в сверхрешетке отличается от объемной главным образом более медленным спаданием огибающей. Однако наличие потенциальной составляющей кардинально меняет ситуацию, поскольку потенциал  $U_c$  ( $U_n < 0$  для зоны проводимости) всегда отщепляет уровень от края соответствующей двумерной зоны, так что для «глубокого мелкого» уровня выполняется условие  $1 - U_c G_{E_\gamma} \ll 1$ , что и приводит к усилению блоховского шлейфа, и две компоненты примесной волновой функции  $\varphi_{d\gamma}(\mathbf{r})$  и  $\varphi_{b\gamma}(\mathbf{r})$  становятся сравнимыми по амплитуде.

Это рассмотрение справедливо как для  $e^-$ , так и для  $t_2$ -уровней вблизи края зоны проводимости. Для  $e^-$ -уровней вблизи края валентной зоны имеет место та же ситуация, но для случая  $U_n > 0$ . Для  $t_2$ -уровня  $pd$ -гибридизация всегда велика, и различия между случаями объемного полупроводника и двумерной квантовой ямы не столь значительны.

### 3. Многозарядные состояния $3d$ -примесей в сверхрешетках

Еще один интересный механизм влияния эффективной двумеризации зонного спектра на свойства примесей переходных металлов связан с облегчением условий их перезарядки. Согласно общей теории глубоких уровней изменение зарядового состояния примеси переходного металла есть прежде всего изменение числа электронов в ее  $d$ -оболочке,  $d^n \rightarrow d^{n\pm 1}$ . При этом, естественно, изменяется и энергия связи  $\epsilon_d$   $d$ -электрона, а значит, и понижение резонансных уровней  $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_{t_2}$ . Однако, как было показано в [13], имеет место своеобразный эффект компенсации: углубление или измельчение резонансного  $d$ -уровня сопровождается изменением зарядового распределения в гибридационном «облаке», описываемом компонентой  $\psi_{b\gamma}(\mathbf{r})$  примесной волновой функции (2), причем это изменение носит такой характер, что увеличение заряда в  $d$ -оболочке компенсируется разрежением электронной плотности в шлейфе, и наоборот. В результате возможно существование нескольких зарядовых состояний  $3d$ -примеси несмотря на большую величину внутриатомного кулоновского взаимодействия. В сверхрешетке этот эффект должен быть выражен особенно ярко: благодаря все той же квазидвумерной пороговой особенности в плотности состояний любому зарядовому состоянию отвечает дискретный уровень в запрещенной зоне сверхрешетки (рис. 3), так что спектр уровней, отвечающих многократно заряженным состояниям  $d$ -примеси сгущается к краю минизоны.<sup>1</sup>

Энергия перезарядки примесного центра определяется как разность полных энергий кристалла с примесью в состояниях  $d^{n+1}$  и  $d^n$ , т.е. как энергия реакции

$$d^n(e^r, t_2^{n-r}) + B^N \rightarrow d^{n+1}(e^r, t_2^{n-r+1}) + B^{N-1} \quad (19)$$

<sup>1</sup> Этот результат был получен еще в работе [13] применительно к спектру примесей переходных металлов в Si, но в объемных кристаллах он является артефактом — следствием использования модельной прямоугольной плотности состояний. Вместе с тем в сверхрешетке имеются физические причины возникновения такой пороговой особенности.



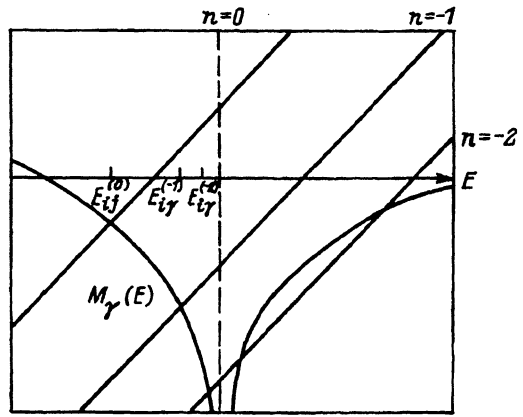


Рис. 3. Графическое решение уравнения (3) для нейтрального примесного уровня ( $n = 0$ ) и отрицательно заряженных состояний ( $n = -1, -2$ ) в сверхрешетке.

(для случая захвата  $t_2$ -электрона). Здесь состояние зонной подсистемы с  $N$  электронами символически обозначено как  $B^N$ . В рамках модели Андерсона энергия «псевдоиона»  $\bar{d}^n$ , состоящего из примесного атома с  $n$  электронами на  $d$ -орбиталях, гибридинизированных с зонными состояниями, и валентных электронов матрицы, возмущенных взаимодействием с этой примесью, может быть записана следующим образом (в приближении среднего поля):

$$E_{\text{tot}}^{(n)}(e^r, t_2^{n-r}) = eE_{ie} + (n-r)E_{it_2} + E_{\text{band}}, \quad (20)$$

где

$$E_{\text{band}} = \frac{2}{\pi} \sum_{\gamma=e,t_2} [\gamma] \int_{E_{i\gamma}} \varepsilon \frac{d\delta_{\gamma}^{(n)}(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (21)$$

есть изменение энергии валентных электронов за счет резонансного рассеяния на  $d$ -примеси, а  $\delta_{\gamma}^{(n)}(E) = \arctg \frac{\Gamma_{\gamma}(E)}{E - \varepsilon_0 - R_{\gamma}(E)}$  — фазовый сдвиг в канале  $\gamma$ ,  $[\gamma]$  — размерность неприводимого представления  $\gamma$ .  $R_{\gamma}$  и  $\Gamma_{\gamma}$  — действительная и мнимая части массового оператора  $M_{\gamma}(E)$  (4) для состояний континуума валентной зоны. Тогда энергия реакции (19) есть

$$\Delta E_{\text{tot}}^{[(n+1)/n]} = E_{it_2} + \Delta M_{t_2} + \Delta E_{\text{band}}. \quad (22)$$

В эту энергию входит изменение перенормировки  $d$ -уровня при перезарядке

$$\Delta M_{t_2} = M_{t_2}^{(n+1)}(E_{it_2}) - M_{t_2}^n(E_{it_2}) \quad (23)$$

и энергия перестройки состояний континуума при изменении условий резонансного рассеяния

$$\Delta E_{\text{band}} = \frac{2}{\pi} [t_2] \int_{E_{it_2}} \varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} [\delta_{\gamma}^{(n+1)}(\varepsilon) - \delta_{\gamma}^{(n)}(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (24)$$

Как обычно, наиболее заметные отличия в условиях перезарядки примесного иона в квантовой яме от случая объемного полупроводника

могут быть обусловлены краевыми особенностями функции  $M_\gamma(E_{i\gamma})$ , когда либо один из двух уровней, участвующих в процессе перезарядки, либо оба из них расположены вблизи края запрещенной зоны. Поскольку  $M_\gamma(E \rightarrow \varepsilon_{v,c})$  логарифмически расходится и уровень находится почти в резонансе с соответствующей зоной, разности  $\Delta M_\gamma$  и  $\Delta E_{\text{band}}$  могут оказаться логарифмически большими. Поскольку обе эти разности отрицательны, ковалентные поправки в (22) могут частично компенсировать вклад от первого слагаемого и тем самым существенно облегчить условия для перезарядки примесного центра. В принципе можно представить себе ситуацию, когда происходит полная компенсация, и в этом случае заряженное состояние примеси окажется стабилизированным относительно нейтрального.

Наличие плотного спектра заряженных состояний под дном зоны проводимости может существенно повлиять на механизмы рекомбинации носителей, а также привести к заметной модификации механизма образования связанных экситонов по сравнению с известным механизмом связывания, реализующимся в объемных полупроводниках [18]. Эта задача требует отдельного рассмотрения.

#### 4. Химические тенденции и спектроскопия 3d-примесей в сверхрешетках

Как было показано в предыдущем разделе, наиболее сильного проявления эффектов, специфических для сверхрешеток, следует ожидать в тех случаях, когда примесный  $d$ -уровень в объемной матрице оказывается вблизи края запрещенной зоны или даже попадает в резонанс с разрешенной зоной. Поскольку положение глубоких уровней элементов группы железа в запрещенных зонах матриц  $A_n B_{8-n}$  подчиняется хорошо установленным закономерностям [7,11], мы можем сразу указать системы, в которых взаимодействие с минизонами в сверхрешетках с примесными  $d$ -уровнями будет особенно велико. Общая тенденция расположения  $t_2$ - и  $e$ -уровней в запрещенной зоне объемного полупроводника для всего ряда 3d-примесей показана на рис. 4,а. Из этого рисунка видно, что несвязующие  $e$ -уровни становятся все более глубокими относительно края зоны проводимости и входят в резонанс с валентной зоной для примесей тяжелее железа. В силу сказанного выше следует ожидать, что эти резонансные уровни будут выталкиваться из валентной зоны в запрещенную в случае сверхрешеток с широкими барьерами и квазидвумерными валентными минизонами (штриховая линия на рис. 4,а). Этот эффект может оказаться заметным для тяжелых примесей Co и Ni.

Таким образом, в результате взаимодействия (гибридизации) с минизонами в запрещенной зоне сверхрешетки может появиться мелкий антисвязующий  $e$ -уровень типа  $DBH$ . Этот уровень свободен в случае  $Co^{3+}$  (конфигурация  $e^3 t_2^3$ ) и занят в случае  $Ni^{3+}$  (конфигурация  $e^4 t_2^3$ ). В последнем случае энергия расщепления в кристаллическом поле  $\Delta_{CEF} = E(e^3 t_2^4) - E(e^4 t_2^3)$  в сверхрешетке GaAs/GaAl:Ni окажется заметно меньше, чем в объемном кристалле GaAs:Ni, что должно существенным образом сказаться на спектрах внутрицентровых оптических переходов для этой примеси.

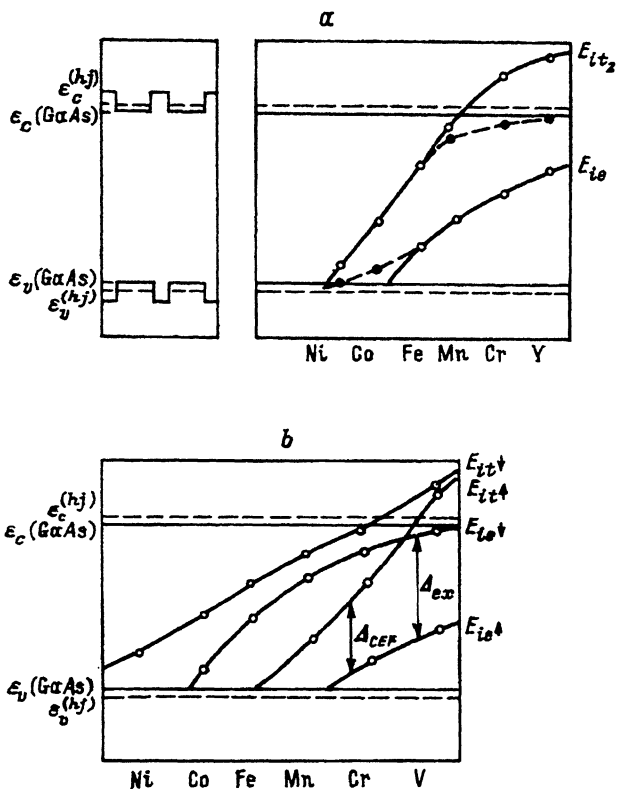


Рис. 4. а — схема расположения глубоких уровней  $E_{ie}$  и  $E_{it_2}$  в запрещенной зоне полупроводника GaAs (сплошные линии) и в сверхрешетке GaAs/GaAlAs (штриховые линии). б — схема расположения спин-поляризованных уровней  $E_{i\gamma\sigma}$  в GaAs.

Подобный механизм перенормировки глубоких уровней действует и в случае легких примесей, где примесный  $t_2$ -уровень сильно гибридизуется с минизонами проводимости, в то время как в объемном полупроводнике он оказывается внутри этой зоны. Этот уровень отстоит далеко от края валентной зоны, так что в терминах общей теории глубоких уровней он классифицируется как антисвязующий резонанс кристаллического поля (CFR), волновая функция которого описывается выражением (2). Благодаря гибридизации с нижней минизонами проводимости он оказывается в запрещенной зоне вблизи ее дна и теперь может классифицироваться как связующий DBH-уровень. Связанные с этой перенормировкой эффекты особенно заметно должны проявляться в случае примеси ванадия. Мы рассмотрим случай заряженной примеси  $V^{2+}$ , активно обсуждавшийся в литературе в связи с многими экспериментальными данными, указывающими, что эта примесь в арсениде галлия находится в низкоспиновом состоянии, т.е. не подчиняется правилу Хунда, и в этом отношении является единственным исключением среди всех 3d-примесей замещения в кристаллах  $A_nB_{8-n}$  [19].

Для правильного описания спинового состояния 3d-примесей необходимо воспользоваться спин-поляризованным вариантом теории (см.,

например, [20,21]), в котором в явной форме учитывается спиновое расщепление  $d$ -уровней. В этом случае зависимость положения примесных уровней в запрещенной зоне объемного полупроводника приобретает вид, как это схематически изображено на рис. 4, *b*. Из рисунка виден возможный механизм смены высокоспинового состояния  $3d$ -примеси на низкоспиновое. Условием реализации последнего является выполнение неравенства

$$\Delta_{CEF} > \Delta_{ex}, \quad (25)$$

где  $\Delta_{ex}$  — энергия спинового расщепления  $d$ -уровня. Как известно [7], параметр кристаллического поля с учетом ковалентных поправок имеет вид

$$\Delta_{CEF} >= \Delta_{CEF}^0 + M_e(E_{ie}) - M_{t_2}(E_{it_2}). \quad (26)$$

Для  $d$ -примеси в тетраэдрическом окружении  $\Delta_{CEF}^0 < 0$  и уровень  $E_{it_2}$  находится ближе к краю зоны проводимости или даже оказывается в резонансе с ней (для легких примесей), так что  $M_{t_2}(E_{it_2}) < 0$ . В сверхрешетке, как было сказано выше, эта ковалентная поправка сильно возрастает благодаря логарифмической расходимости ((см. (13)), так что параметр кристаллического поля должен заметно уменьшиться по сравнению с трехмерным случаем объемного полупроводника. Это уменьшение расщепления в кристаллическом поле в силу (25) способствует возникновению высокоспинового состояния. Так, например, для иона  $V^{2+}$  в GaAs, согласно расчетам [19], имеет место схема спин-поляризованных энергетических уровней, изображенная на рис. 5, *a*. Согласно этим расчетам незаполненные  $t_2$ -состояния образуют очень мелкие резонансные уровни вблизи самого края зоны проводимости с очень слабым спиновым расщеплением, а верхний из  $e$ -уровней располагается под самым дном зоны проводимости. В сверхрешетке благодаря взаимодействию с нижней минизоной проводимости  $t_2$ -электрон локализуется, что приведет к увеличению спинового расщепления, и в результате может реализоваться ситуация, изображенная на рис. 5, *b*, так что знак неравенства (25) сменится на противоположный, и вместо низкоспинового состояния возникает высокоспиновое.

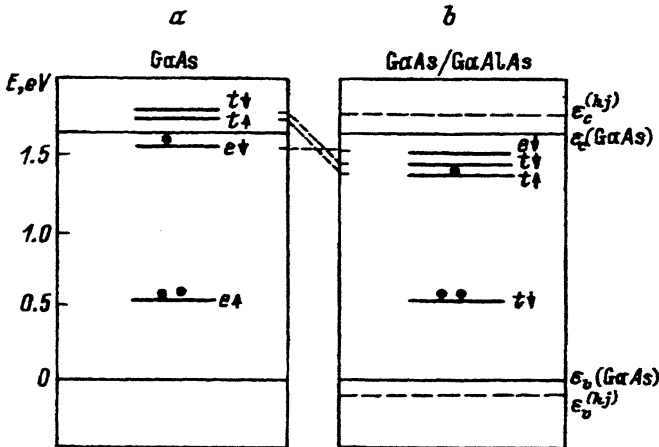


Рис. 5. *a* — схема расположения спин-поляризованных уровней примеси  $V^{2+}$  в GaAs. *b* — те же уровни в сверхрешетке GaAs/GaAlAs.

Изменение параметров  $\Delta_{CEF}$  и  $\Delta_{ex}$  влияет на картину спектров внутрицентровых переходов. В то же время изменение симметрии локализованных уровней и состояний континуума сказывается и на частотной зависимости спектров фотоионизации. Рассмотрим, например, процесс фотоионизации типа  $d^n \rightarrow d^{n-1} + e_c$ . Поскольку волновая функция примесного электрона (2) имеет две компоненты,  $\phi_{d\gamma}$  и  $\phi_{b\gamma}$ , сечение фотоионизации можно представить в виде [7]

$$\sigma(\omega) = \sigma_d(\omega) + \sigma_b(\omega). \quad (27)$$

Сечение фотоионизации с мелкого уровня определяется в основном компонентой  $\sigma_b$ , поскольку соответствующая компонента волновой функции имеет большой радиус по сравнению с радиусом атомной  $d$ -орбиты. В этом случае примесные волновые функции в сверхрешетке можно описывать в приближении огибающей,

$$\phi_{b\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{nj} u_n(\mathbf{r}) \Phi_{nj}^{(\gamma)}(\rho, z), \quad (28)$$

где

$$\Phi_{nj}^{(\gamma)}(\rho, z) = \sum_m \sum_{\mathbf{k}_\perp, k_z} B_{nj}^{(\gamma)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}_\perp \rho} e^{ik_z z_m} \phi_{nj}(z - z_m) \quad (29)$$

( $m$  — номер слоя). Будем считать для простоты, что вектор поляризации света направлен по оси сверхрешетки. В калибровке Ландау сечение оптического перехода определяется квадратом матричного элемента оператора импульса, который в приближении огибающей может быть представлен в виде

$$P_{i,cj} \approx \sum_{n'j'} P_{n'j',cj}(\mathbf{k}_\perp = 0) \sum_m \hat{B}_{n'j'}^{(\gamma)*}(\mathbf{k}_\perp, z_m) \int dz \phi_{n'j'}^*(z) \phi_{nj}(z - z_m). \quad (30)$$

Здесь

$$B_{n'j'}^{(\gamma)*}(\mathbf{k}_\perp, z_m) = B_{n'j'}^{(\gamma)*}(\mathbf{k}) e^{ik_z z_m}. \quad (31)$$

При вычислении этого матричного элемента мы воспользовались тем, что огибающая  $\Phi_{nj}^{(\gamma)*}(\rho, z)$  медленно меняется в пределах одной элементарной ячейки. Для случая широких барьеров, как и раньше, пренебрежем перекрытием зонных волновых функций из разных слоев  $m$ . Тогда в приближении эффективной массы

$$\Phi_{nj}^{(\gamma)*}(\rho, 0) = A_{n\gamma} \frac{e^{-\kappa\rho}}{(\kappa\rho)^{1/2}}. \quad (32)$$

Здесь  $A_{n\gamma}$  — нормировочный коэффициент,  $\kappa = \sqrt{2m^*E_{i\gamma}}$ . Подставив фурье-образ от этой огибающей в матричный элемент оператора импульса, получаем окончательную формулу для сечения фотоионизации вблизи порога

$$\sigma_b(\hbar\omega) = \text{const} \sum_{n'j'} \frac{|P_{n'c}(0)|^2}{\omega} |\langle \phi_{n'j'} | \phi_{cj} \rangle|^2 \left[ 1 + \frac{2m_{cj}^* \omega - E_{i\gamma}}{m_{n'j'}^* E_{i\gamma}} \right]^{-3/2} \times \\ \times P_{1/2}^2 \left\{ \left[ 1 + \frac{2m_{cj}^* \omega - E_{i\gamma}}{m_{n'j'}^* E_{i\gamma}} \right]^{-1/2} \right\} S_{cj}(\omega - E_{i\gamma}). \quad (33)$$

Здесь  $P_\nu(x)$  — функция Лежандра. Таким образом, переходы уровнями минизона проводимости оказываются разрешенными, пропорциональными плотности состояний  $S_{c_j}(\omega - E_{i_j})$ , в отличие от объемного случая, где  $\epsilon$ -переходы дипольно запрещены. Фотоионизация в двумерном случае носит пороговый характер, и закон спадающего огибающей влияет на частотную зависимость ее сечения: в отличие от двумерной формулы Луковского максимум фотопоглощения смещен по частоте от его порога.

## 5. Заключение

В этой работе мы показали несколько механизмов влияния специфических свойств электронного спектра сверхрешеток на состояния примесей переходных металлов в сравнении с объемными полупроводниками и увидели, что наиболее ярких изменений можно ожидать в случае эффективной двумеризации движения электронов вблизи краев разрешенных зон. Приведенные примеры, разумеется, не исчерпывают всех возможных механизмов влияния особенностей спектра сверхрешетки на характер локализации примесных  $d$ -электронов, а лишь демонстрируют, что такое влияние может иметь место. К числу замечательных возможностей, представляемых «эпитаксиальной инженерией», относится возможность влиять на параметры системы путем варьирования толщины слоев и избирательного легирования тех или иных слоев сверхрешетки примесями. Из всех возможных последствий этих манипуляций мы вкратце обсудили всего одну — возможность регулирования эффективной размерности зонного движения путем увеличения или уменьшения толщины туннельного барьера. Ясно, что огромное разнообразие вариантов расположения примеси в слоях сверхрешетки, а также различие типов самих сверхрешеток, в принципе позволяет использовать все характерные особенности электронных, спиновых, рассеивающих и релаксационных свойств примесей переходных металлов как для зондирования спектра сверхрешеток, так и для направленного изменения из оптических и электрических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-02-16122).

## Список литературы

- [1] B.V. Shanabrook, *Physica BC*, **146**, 121 (1987).
- [2] S.Y. Ren, J.D. Dow, J. Shen. *Phys. Rev. B*, **38**, 10677 (1988).
- [3] J. Shen, S.Y. Ren, J.D. Dow. *Phys. Rev. B*, **46**, 6938 (1992).
- [4] J.M. Langer, H. Heinrich. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1414 (1985).
- [5] L.-A. Ledebo, B.K. Ridley. *J. Phys. C*, **15**, L961 (1982).
- [6] В.И. Соколов. *ФТТ*, **29**, 1848 (1987).
- [7] К.А. Кикоин. *Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках* (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [8] G. Guillot, G. Bremond, T. Benyattou, F. Ducroquet, B. Wirth, M. Colombet, A. Louati, A. Bensherifa. *Semicond. Sci. Techn.*, **5**, 391 (1990).
- [9] B. Deveaud, B. Lambert, B. Plot, A. Chomette, A. Regreny, J.C. Bourgoin, D. Stievenard. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3772 (1987).
- [10] J.M. Langer, C. Delerue, M. Heinrich. *Phys. Rev. B*, **38**, 7723 (1988).
- [11] A. Zunger. *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull (Orlando, Academic Press, 1986) t. 39, 533.
- [12] V.N. Fleurov, K.A. Kikoin. *J. Phys. C*, **9**, 1673 (1976).
- [13] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13**, 2553 (1976).

- [14] G. Picoli, A. Chomette, M. Lannoo. Phys. Rev. B, **30**, 7138 (1984).  
[15] G. Bremond, G. Guillot, A. Nouailhat, G. Picoli. J. Appl. Phys., **59**, 2038 (1986).  
[16] W. Ulrici, J. Kreissl, A. Vasson, A.M. Vasson, M. En-Naqadi. Phys. St. Sol. (b), **143**, 195 (1987).  
[17] V.N. Fleurov, K.A. Kikoin. J. Phys. C, **19**, 887 (1986).  
[18] V.I. Sokolov, K.A. Kikoin. Sov. Sci. Rev. A. Phys., **12**, 147 (1989).  
[19] H. Katayama-Yoshida, A. Zunger. Phys. Rev. B, **33**, 2961 (1986).  
[20] V.A. Singh, A. Zunger. Phys. Rev. B, **31**, 3729 (1985).  
[21] Н.П. Ильин, Э.А. Васильев, В.Ф. Мастеров. ФТП, **26**, 1878 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

## Localized states of 3d impurities in quantum wells and superlattices of type I

*K.A. Kikoin, L.A. Manakova*

«Kurchatovsky Institute» Research Center, 123182 Moscow

The theory of localized states of 3d impurities in heterostructures of type I (GaAs/GaAlAs) is constructed. It is shown that the electronic spectrum of the localized states is essentially modified in comparison with that in bulk semiconductors due to strong interaction between the resonance *d*-levels and the electrons in the minibands in the case of wide tunnel barrier when the band electrons' motion is nearly two-dimensional. Possible influence of this interaction on the optical properties of heterostructures is briefly discussed.

---