

## ПРИМЕСНЫЙ ЦЕНТР С ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЕННОЙ $d$ -ОБОЛОЧКОЙ В БИНАРНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров, А. Э. Васильев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 6.05.1992. Принята к печати 7.05.1992)

Предлагается аналитический метод, позволяющий качественно описать основные особенности примесных центров, создаваемых в бинарных полупроводниках переходными элементами, их энергетический спектр, его динамику при изменении параметров примесного атома и атомов основной решетки и характера их химической связи. При этом учитываются обменно-корреляционные эффекты в многоэлектронной системе, каковой является примесный центр с частично заполненной  $d$ -оболочкой, но не рассматриваются электрон-колебательные взаимодействия. Поэтому метод применим к анализу основного состояния многоэлектронных центров в бинарных полупроводниках. Предложенная модель применима к анализу энергетического спектра примесных центров, создаваемых в бинарных полупроводниках переходными элементами группы железа. В результате получено значение «предельного» уровня в запрещенной зоне кристалла, который могут создавать переходные атомы, замещающие катион в бинарном полупроводнике; доказано существование резонансных уровней в валентной зоне кристалла; отмечено существенное различие магнитных состояний примесного центра и свободного иона (атома).

*Введение.* Несмотря на большое число теоретических и экспериментальных работ, посвященных примесям переходных элементов в полупроводниках (см. обзоры [1-3]), под этой областью исследований еще рано подводить черту. Во-первых, многие из указанных примесей являются «ян-теллеровскими» центрами, т. е. их свойства существенно зависят от электронно-колебательных взаимодействий, тогда как основные теоретические модели ограничиваются расчетом чисто электронной структуры. Во-вторых, расчеты такого рода имеют, как правило, весьма громоздкий характер, тогда как в ряде случаев более важно оценить тенденцию изменения энергетического спектра того или иного кристалла содержащего тот или иной класс многоэлектронных примесных центров ( $3d$ -,  $4d$ -,  $4f$ -элементов). При этом речь может идти только об основном состоянии многоэлектронного центра, так как при расчете возбужденных состояний учет электронно-колебательных взаимодействий становится совершенно необходимым. Однако и эта информация имеет существенное значение, поскольку позволяет определить число примесных уровней, их положение относительно энергетических зон кристалла, зарядовое и спиновое состояние центра, а также возможное число различных зарядовых состояний, создающих уровни в запрещенной зоне полупроводника.

Поэтому, на наш взгляд, остается актуальной задача разработки теоретических подходов, имеющих достаточно простой аналитический характер и позволяющих качественно (или полуколичественно) оценить динамику изменения основного состояния различных многоэлектронных центров при изменении матрицы и типа примеси.

В настоящей работе предлагается вариант такого подхода на основе модели бинарного полупроводника, развитой нами в работе [4]. При этом мы ограничива-

емся здесь анализом основного состояния центров, создаваемых элементами с частично заполненной  $3d$ -оболочкой, для которой характерны энергии электронов, близкие по порядку величины к средней энергии валентных электронов полупроводника [5].

## 1. Общая характеристика модели

Рассмотрим ситуацию, когда атом А в одном из узлов бинарного полупроводника типа  $A^{III}B^V$  замещается атомом переходного элемента группы железа. Схема замещения уже обсуждалась в [6], где отмечалось, что после заполнения «дырок», возникающих в валентной зоне после удаления атома А, необходимо разместить «лишние»  $d$ -электроны примесного атома на уровнях, возникающих в запрещенной зоне в результате возмущения спектра кристалла.

В [4] было показано, что можно построить двухзонную модель идеального полупроводника, эквивалентную модели Уэйра—Торпа, используя функцию Грина, задаваемую выражением

$$G_0(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \Delta + \frac{b_1^2}{\varepsilon + \Delta - b_2^2 G_0(\varepsilon)}} \quad (1)$$

Мнимая часть функции  $G_0(\varepsilon)$  связана с локальной плотностью состояний в идеальном кристалле для двух неприводимых представлений  $q_1$  и  $t_2$ , которые отличаются в нашей модели только началом отсчета одноэлектронной энергии  $\varepsilon$  (от средней энергии валентных  $s$ -орбиталей в неприводимом представлении  $a_1$  и от средней энергии валентных  $p$ -орбиталей в неприводимом представлении  $t_2$ ). Значения параметров  $\Delta$ ,  $b_1$  и  $b_2$  определяются самосогласованно, с учётом структуры конкретного полупроводника.

Локальная плотность состояний в кристалле с дефектом связана в свою очередь с мнимой частью функции Грина вида

$$G_d(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_d - \frac{b_1^2}{\varepsilon + \Delta - b_2^2 G_0(\varepsilon)}} \quad (2)$$

Для двух неприводимых представлений  $e$  и  $t_2$ , на которые расщепляется  $3d$ -оболочка переходного элемента, функция  $G_0(\varepsilon)$  отличается только значением параметра  $b_1$ , который характеризует взаимодействие с  $p$ -орбиталями ближайшего окружения; средняя энергия  $p$ -орбиталей матрицы задает уровень отсчета  $\varepsilon$ , одинаковый для  $e$  и  $t_2$ . На языке модели, изложенной в [4], примесный атом встраивается в начало « $p$ -цепочки» (рис. 1); « $s$ -цепочка» при этом не меняется. «Деформированная»  $p$ -цепочка по-прежнему задает две подзоны разрешенных значений энергии, которые вместе с подзонами, задаваемыми  $s$ -цепочкой, образуют истинные валентные зоны и зону проводимости полупроводника (см. рис. 2 в [4]). Параметр  $\varepsilon_d$  характеризует эффективную энергию  $d$ -электронов в кристалле (ср. аналогичный параметр в модели Халдейна—Андерсона [7]). Формально,

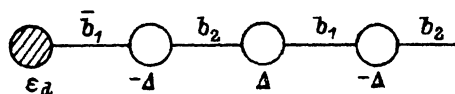


Рис. 1. «Деформированная  $p$ -цепочка» с примесным атомом в начале (ср. рис. 1 в [4]).

при  $b_1 = 0$  эта энергия совпадает с энергией  $3d$ -электронов свободного атома (или иона) переходного элемента, но в кристалле ее значение должно определяться самосогласованно с учетом эффективных чисел заполнения (см. далее).

С помощью формулы (1) функция  $G_d(\epsilon)$  приводится к виду

$$G_d^{(j)} = [\epsilon (1 - \lambda_j) - \epsilon_d + \lambda_j (\Delta + G_0^{-1})]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\lambda_j = b_1^2 / b_j^2$  — параметр возмущения связи с ближайшим окружением, различный для неприводимых представлений  $e$  и  $t_2$ .

Полюса функций  $G_d^{(j)}$  определяют уровни ( $e$  и  $t_2$  типа), возникающие под влиянием возмущения ( $\epsilon_d \neq \Delta$ ,  $\lambda_j \neq 1$ ) в запрещенной зоне, т. е. в области, где  $G_0(\epsilon)$  — чисто вещественная функция. Для этой последней можно получить приближенное выражение, используя разложение в ряд Тейлора вблизи точек  $\pm\Delta$ , которые могут быть охарактеризованы как точки «квазивакансий» анионного ( $\Delta$ ) и катионного ( $-\Delta$ ) типа. В [4] показано, что параметр  $\Delta$  определяет «ионный вклад» в ширину запрещенной зоны;  $\pm\Delta$  — энергия валентного  $p$ -электрона атома А (В), отсчитанная от средней энергии  $p$ -орбитали матрицы [т. е. от значения  $\frac{1}{2}(\epsilon_p^A + \epsilon_p^B)$ ].

Приближенное выражение для  $G_0$  имеет вид

$$G_0(\epsilon) \approx -\frac{\bar{\epsilon} - \Delta}{b_1^2 - b_2^2} \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, оно заметно отличается от точного выражения только вблизи краев запрещенной зоны; но в этом случае речь шла бы о «мелких» уровнях, оценка положения которых не входит в нашу задачу.

Из формулы (3) получаем уравнение для полюсов  $\epsilon_j$  (уровней типа  $e$  и  $t_2$  в запрещенной зоне), которое можно представить в виде

$$[\epsilon_d - \lambda_j \Delta - \epsilon_j (1 - \lambda_j)] G_0(\epsilon_j) = \lambda_j. \quad (5)$$

В пределе  $\lambda_j \rightarrow 0$  (ковалентная связь с кристаллом отсутствует) мы получаем два решения:  $\epsilon_j = \epsilon_d$  и  $G_0(\epsilon_j) = 0$ , т. е.  $\epsilon_j = -\Delta$  (рис. 2). Этот результат вполне понятен: при отсутствии ковалентной связи с кристаллом мы имеем уровень свободного иона переходного элемента и уровень катионной квазивакансии, возникающей после удаления из матрицы атома А. Последний уровень не является вакансионным в точном смысле, так как мы заполняем дырки в валентной зоне за счет  $4s$ -электронов и одного (или двух для хрома)  $3d$ -электронов переходного элемента. Другими словами, появление уровня ( $-\Delta$ ) в запрещенной зоне кристалла обусловлено локальным изменением характера химической связи.

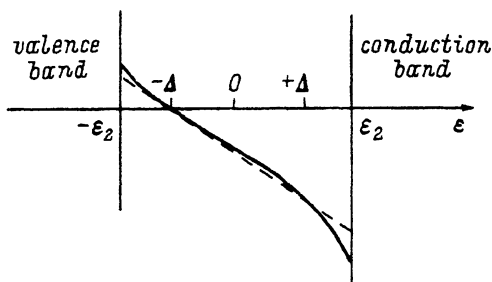


Рис. 2. Поведение точной (сплошная линия) и приближенной (штриховая линия) функции  $G_0(\epsilon)$  в запрещенной зоне, соответствующей  $p$ -цепочке модели [4].

Можно ожидать, что это состояние сформировано из орбиталей ближайшего окружения и полностью заполнено.

## 2. «Глубокие» уровни в запрещенной зоне и структура соответствующих им волновых функций

Явные выражения для положения уровней, возникающих в запрещенной зоне, можно получить, подставляя в (5) приближенное выражение для  $G_0$  (4). Для каждого  $i$  имеем два решения вида

$$\varepsilon_i^{\pm} = \frac{E_i - \Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_i + \Delta}{2}\right)^2 + B_i}, \quad (6)$$

где

$$E_i = \frac{\varepsilon_d - \lambda_i \Delta}{1 - \lambda_i},$$

$$B_i = \frac{\lambda_i}{1 - \lambda_i} (b_1^2 - b_2^2).$$

Последняя величина всегда положительна, так как  $b_1 > b_2$  (разность  $b_1 - b_2$  определяет ковалентный вклад в ширину запрещенной зоны [4]).

Как видно из рис. 3, в запрещенной зоне могут возникнуть, вообще говоря, четыре уровня, по два для каждого неприводимого представления. Нижняя пара уровней  $\varepsilon_i^-$  — это уровни, которые возмущение «выталкивает» из валентной зоны; другими словами, они полностью заняты соответствующим числом электронов. При  $\varepsilon_d > \Delta$  имеем  $\varepsilon_i^- \rightarrow -\Delta$ , т. е. положение этих уровней ограничено сверху уровнем катионной квазивакансии ( $-\Delta$ ). При определенном значении  $\varepsilon_d$  (для данного  $\lambda_i$ ) эти уровни «уходят» в валентную зону, где они начинают выступать (по мере удаления от края зоны) в роли «резонансных уровней»  $d$ -электронов. Действительно, при  $\varepsilon_d \ll -\Delta \cup \lambda_i \rightarrow 0$  имеем  $\varepsilon_i^- \rightarrow \varepsilon_d$ .

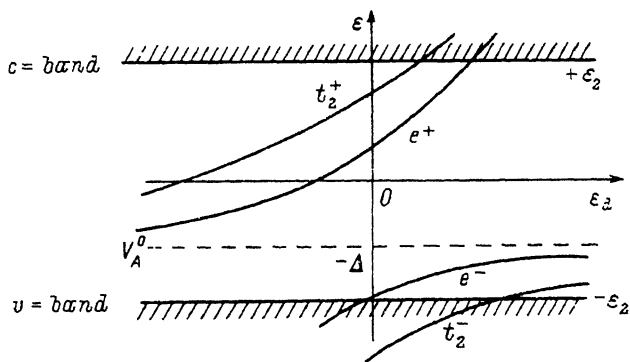


Рис. 3. Зависимость положения уровней  $\varepsilon_i^{\pm}$  ( $i = e1t2$ ) от эффективной энергии  $\varepsilon_d$ . Использованы параметры для примесного центра GaAs(Cr) ( $\lambda_1 = 3.97$ ,  $\lambda_2 = 0.172$ );  $\varepsilon_2 = \sqrt{\Delta^2 + (b_1 - b_2)^2}$ , где  $\Delta = 0.59$ .  $b_1 = 3.97$ ,  $b_2 = 3.10$  (в эВ) по результатам самосогласованного расчета [4]. На рисунке указаны границы ( $\pm \varepsilon_2$ ) подзон, задаваемых деформированной  $p$ -цепочкой (рис. 1). Индексом  $V_A^0$  отмечен уровень катионной квазивакансии.

Верхняя пара уровней  $\epsilon_j$  — это уровни, которые возмущение выталкивает из зоны проводимости; они являются теми свободными уровнями, на которых располагаются лишние электроны, вносимые примесным атомом. Их положение ограничено снизу (при  $\epsilon_d \ll -\Delta$ ) тем же уровнем квазивакансии ( $-\Delta$ ). Напротив, при  $\epsilon_d \gg \Delta$  они начинают играть роль резонансных уровней, попадающих в зону проводимости. Таким образом, мы получаем, что пустые или частично заполненные уровни примесного центра не могут находиться ниже уровня катионной квазивакансии ( $-\Delta$ ), а в моноатомном полупроводнике — ниже центра запрещенной зоны ( $\Delta = 0$ ).

Вклад  $3d$ -орбиталей в волновые функции, соответствующие уровням  $\epsilon_j^\pm$ , можно определить, используя выражение для квадрата амплитуды через функцию Грина (2):

$$C_d^2 = \left[ \frac{dG_d^{-1}}{d\epsilon} \right]_{\epsilon = \epsilon_j^\pm}^{-1} \quad (7)$$

С помощью формул (1), (2) и приближения (4) получаем окончательно

$$C_d^2(\epsilon_j^\pm) = \left[ A_i + (1 - \lambda_i) \frac{B_i}{(\epsilon_j^\pm + \Delta)^2} \right]^{-1}, \quad (8)$$

где

$$A_i = 1 + \lambda_i \frac{b_2^2}{b_1^2 - b_2^2}$$

Легко проверить, что

$$C_d^2(\epsilon_j^+) + C_d^2(\epsilon_j^-) < 1 \quad (9)$$

при любых значениях параметров расчета, так как вклад в локализацию на  $3d$ -орбиталях центра дают не только примесные, но и зонные состояния. Оценка их вклада будет дана далее.

Из формулы (8) видно, что при  $\epsilon_j^\pm \rightarrow -\Delta$  соответствующая амплитуда стремится к нулю, т. е. состояние, ограничивающее уровни  $\epsilon_j^-$  сверху и уровни  $\epsilon_j^+$  снизу, действительно имеет квазивакансионный характер. Таким образом, наша модель согласуется с предположением, высказанным рядом авторов [8, 9] о возможности появления в запрещенной зоне полупроводников, легированных переходными элементами, глубоких но фактически «несвязывающих» состояний.

В резонансном пределе ( $|\epsilon_j^\pm| \gg \Delta$ ) мы получаем значение соответствующего квадрата амплитуды  $C_d^2$ , равное  $1/A_i$ . Этот результат является точным только в случае  $\lambda_i = 0$ , когда  $A_i = 1$ . Но отклонение от единицы при  $\lambda_i \neq 0$  не является внутренним недостатком модели. Дело в том, что при достаточно больших (по абсолютной величине) значениях  $\epsilon_d$  соответствующий уровень выталкивается в область или ниже, или выше валентной зоны, где он должен быть исследован без приближения (4). Однако, как будет показано далее, для примесных центров переходных  $d$ -элементов такая ситуация не реализуется, и поэтому не обсуждается в данной работе (она становится реальной для примесных центров, создаваемых редкоземельными элементами).

### 3. Оценка вклада валентной зоны в эффективное число $d$ -электронов на примесном центре

В области одноэлектронных энергий  $\varepsilon$ , которая соответствует валентной зоне (точнее подзоне, которая задается в модели идеального полупроводника  $p$ -цепочкой и образует истинную валентную зону в сочетании с подзоной, задаваемой  $s$ -цепочкой [4]) функция  $G_0(\varepsilon)$  и, следовательно, функция  $G_d(\varepsilon)$  имеют отличную от нуля мнимую часть. После ряда преобразований с использованием формул (1), (2) можно записать

$$\text{Im } G_d(\varepsilon) = \frac{\lambda_i E''}{(\varepsilon - \varepsilon_d - \lambda_i E')^2 + \lambda_i (E'')^2}, \quad (10)$$

где

$$E' = \frac{\varepsilon^2 - \Delta^2 + b_1^2 - b_2^2}{2(\varepsilon + \Delta)},$$

$$E'' = \frac{\sqrt{(\varepsilon_1^2 - \varepsilon)^2 (\varepsilon^2 - \varepsilon_2^2)}}{2(\varepsilon + \Delta)}.$$

Тогда вклад валентной зоны в эффективное число заполнения  $3d$ -орбиталей примесного центра определяется (для каждого неприводимого представления) формулой

$$a_v^{(j)} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\varepsilon_1}^{-\varepsilon_2} \text{Im } G_d^{(j)}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (11)$$

Сказанное остается верным и при рассмотрении вклада зоны проводимости  $a_c^j$  с той разницей, что формула (11) меняет знак и пределы интегрирования (на  $\varepsilon_2, \varepsilon_1$ ).

Условие нормировки требует, чтобы для каждого неприводимого представления

$$a_v^{(j)} + C_d^2(\varepsilon_i^-) + C_d^2(\varepsilon_i^+) + a_c^{(j)} = 1, \quad (12)$$

т. е. вероятность «найти» электрон на  $d$ -орбитали центра равна единице, если принимаются во внимание все возможные состояния в кристалле: зонные, резонансные и примесные (в запрещенной зоне).

Для дальнейших приближений существенны два обстоятельства: 1) формула (10) имеет квазилоренцеву форму; 2) для интересующих нас примесных центров параметр  $\lambda_i \ll 1$ . Это позволяет записать для «хвоста» локальной плотности состояний в области значений  $\varepsilon$ , далекой от  $\varepsilon_d$ , выражение вида

$$n_d^{(j)} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im } G_d^{(j)} \approx \mp \frac{1}{\pi} \frac{\lambda_i \delta}{(\varepsilon - \varepsilon_d)^2 + \lambda_i \delta^2}. \quad (13)$$

Таким образом, мы отбросили слагаемое  $\lambda_i E_d$  и ввели вместо функции  $E'$  параметр  $\delta = \text{const}$ , который будет определен из условия (12).

Тогда легко вычисляется интеграл (11), и мы получаем формулу для вклада валентной зоны (зоны проводимости) при условии, что значение  $\varepsilon_d$  лежит достаточно далеко от области интегрирования:

$$a_{v,c}^{(1)} \approx \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\lambda_i (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \delta}{(\varepsilon_1 \pm \varepsilon_d) (\varepsilon_2 \pm \varepsilon_d) + \lambda_i^2 \delta^2}. \quad (14)$$

С учетом того, что  $\lambda_i$  мало и  $\varepsilon_d$  лежит за пределами соответствующей зоны, можно записать

$$a_{v,c}^{(1)} \approx \frac{x_i}{(\varepsilon_1 \pm \varepsilon_d) (\varepsilon_2 \pm \varepsilon_d)}, \quad (15)$$

где

$$x_i = \lambda_i \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \delta}{\pi}. \quad (15a)$$

Сравнение с расчетами по точным формулам (10), (11) показывает, что формула (15) «работает» для валентной зоны, если  $\varepsilon_d$  лежит выше середины запрещенной зоны, и для зоны проводимости, если ниже.

Тогда с учетом (12) получаем простую аппроксимацию для вклада валентной зоны:

$$a_v^{(i)} = \begin{cases} \frac{x_i}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_d) (\varepsilon_2 + \varepsilon_d)} & \text{при } \varepsilon_d > x_i, \\ 1 - A_d^2(\varepsilon_i^-) - A_d^2(\varepsilon_i^+) - \frac{x_i}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_d) (\varepsilon_2 - \varepsilon_d)} & \text{при } \varepsilon_d < x_i, \end{cases} \quad (16)$$

где  $x_i$  — точка вблизи центра запрещенной зоны (для  $p$ -цепочки). Из соображений удобства [ср. выражение для  $E_i$  в формуле (6)] мы выбираем в дальнейшем  $x_i = \lambda_i \Delta$  и определяем значение  $x_i$  [а тем самым и  $\delta_i$  через (15a)] из условия непрерывности  $a_v^{(i)}$  в точке  $\varepsilon_d = x_i$ , что дает

$$x_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \frac{2}{\gamma - 1}} \frac{(\varepsilon_1^2 - x_i^2) (\varepsilon_2^2 - x_i^2)}{2 (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + x_i^2)}, \quad \text{где } \gamma = \frac{b_2^2}{b_1^2 - b_2^2}.$$

В итоге мы получили замкнутую процедуру расчета всех основных характеристик спектра примесного центра: уровней в запрещенной зоне  $\varepsilon_i^\pm$  (понимаемых при попадании в разрешенные зоны как резонансные уровни) и локализации соответствующих волновых функций на  $d$ -орбиталях [формулы (6) и (8)]; локальной плотности состояний для валентной зоны и ее вклада в эффективное число  $d$ -электронов [формулы (13) и (16)]. Все выражения записаны в простом аналитическом виде, что существенно облегчает их качественный анализ.

#### 4. Процедура самосогласования

До сих пор мы не принимали во внимание то обстоятельство, что состояние примесного центра, создаваемого переходными элементами, является существенно многоэлектронным и, следовательно, спин-поляризованным [7]. Поэтому вместо параметра  $\varepsilon_d$  необходимо ввести две эффективные энергии  $\varepsilon_{d\uparrow}$  и  $\varepsilon_{d\downarrow}$ ; для электронов со спином «вверх» и спином «вниз» соответственно. На основании модели свободного атома (иона), предложенной в [10], мы можем записать связь между эффективными энергиями и эффективными числами заполнения спин-поляризованных состояний:

$$\varepsilon_{cb} = \varepsilon_{cb}^0 + U_{dd}(N_d - N_d^0) - W_{dd}(N_{cb} - N_{cb}^0) + U_{ds}(N_s - N_s^0) - W_{ds}(N_{cs} - N_{cs}^0). \quad (17)$$

Параметры  $U$  и  $W$  характеризуют кулоновское и обменно-корреляционное (в смысле Слэтера [5]) взаимодействие как внутри  $3d$ -оболочки, так и между  $3d$ - и  $4s$ -оболочками переходного элемента.  $\varepsilon_{cb}^0$  — Одноэлектронная энергия спин-орбитали  $|3d\sigma\rangle$  в свободном атоме;  $N_{cb}$  и  $N_{cs}$  — эффективное число  $3d$ - и  $4s$ -электронов со спином  $\sigma$  на примесном атоме в кристалле (а с индексом 0 — в свободном атоме);  $N_d = \sum_{\sigma} N_{cb}$ ;  $N_s = \sum_{\sigma} N_{cs}$ .

Учитывая спиновую поляризацию, мы переходим к функциям Грина  $G_{cb}^{(j)}$ , зависящим от параметра  $\varepsilon_{cb}$  точно так же, как  $G_d^{(j)}$  зависела от  $\varepsilon_d$  (2). Формула (6) дает теперь положение спин-поляризованных уровней  $\varepsilon_{i\sigma}^{\pm}$  в запрещенной зоне (в  $E_i$  входит  $\varepsilon_{cb}$ ).

Эффективные числа  $N_{cb}$  определяются через величины  $C_{cb}^2$  и  $a_{i\sigma}$ , характеризующие степень локализации состояний в запрещенной зоне и валентной зоне на  $3d$ -орбиталях, а именно:

$$N_{cb} = \sum_i P_{i\sigma} [a_{i\sigma}^{(j)} + C_{cb}^2(\varepsilon_{i\sigma}^-)] + n_{i\sigma} C_{cb}^2(\varepsilon_{i\sigma}^+). \quad (18)$$

Здесь  $p_{i\sigma}$  — числа заполнения зонных состояний, равные двум для неприводимого представления  $e$  и трем для неприводимого представления  $t_2$ ; мы учли и то обстоятельство, что уровень  $\varepsilon_{i\sigma}^-$ , даже будучи вытолкнут из валентной зоны, занят полностью. Напротив, число электронов на уровнях  $\varepsilon_{i\sigma}^+$ , расположенных выше уровня катионной квазивакансии, зависит от числа лишних  $3d$ -электронов, остающихся после компенсации дырок в валентной зоне, т. е. от конфигурации  $3d$ -оболочки конкретного переходного элемента.

Легко убедиться [с помощью (12)], что  $N_{cb} \ll 5$ ; с другой стороны, используя полученные выше выражения для величин, входящих в левую часть (18), нетрудно показать, что

$$\frac{dN_{cb}}{d\varepsilon_{cb}} < 0,$$

т. е. эффективные числа заполнения  $3d$ -оболочки монотонно убывают по мере приближения эффективной энергии к уровню вакуума.

Общий характер процедуры самосогласования ясен из формул (17), (18): задавая конкретное значение  $\varepsilon_{cb}$  (например,  $\varepsilon_{cb} = \varepsilon_{cb}^0$ ), мы находим (через функции  $G_{cb}^{(j)}$  по формулам разделов 2, 3) все величины, необходимые для расчета  $N_{cb}$  по формуле (18), а затем получаем новое значение  $\varepsilon_{cb}$  по формуле (17) и так далее.

Однако наш метод позволяет избежать длительных (и в ряде случаев неустойчивых) процедур итерации и получить самосогласованные решения с помощью простого графического метода. Формула (17) включает в себя два выражения — для  $\varepsilon_{d\uparrow}$  и  $\varepsilon_{d\downarrow}$ , поэтому ей эквивалентны соотношения

$$\bar{\varepsilon}_d = \bar{\varepsilon}_d^0 + (2U_{dd} - W_{dd})(\bar{N}_d - \bar{N}_d^0) + (2U_{ds} - W_{ds})(\bar{N}_s - \bar{N}_s^0), \quad (19a)$$

$$\varepsilon_{d\downarrow} - \varepsilon_{d\uparrow} = W_{dd}(N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow}) + W_{ds}(N_{s\uparrow} - N_{s\downarrow}). \quad (19b)$$



В формуле (19а)  $\bar{\varepsilon}_d = \frac{1}{2}(\varepsilon_{d\uparrow} + \varepsilon_{d\downarrow})$  и  $\bar{N}_d = \frac{1}{2}(N_{d\uparrow} + N_{d\downarrow})$  — средняя эффективная энергия и среднее число заполнения 3d-орбиталей в кристалле ( $\bar{\varepsilon}_d^0$  и  $\bar{N}_d^0$  — свободном атоме переходного элемента). При выводе (19б) было использовано то, что энергию  $\varepsilon_{d\sigma}^0$  можно представить в виде

$$\varepsilon_{d\sigma}^0 = \varepsilon_d^{\text{core}} + U_{dd}N_d^0 - W_{dd}N_{d\sigma}^0 + N_{ds}N_s^0 - W_{ds}N_{s\sigma}^0,$$

где  $\varepsilon_d^{\text{core}}$  — энергия электрона в поле атомного остова; это приводит к сокращению ряда слагаемых. Если теперь пренебречь поляризацией 4s-оболочки, формула (19б) принимает вид

$$\varepsilon_{d\downarrow} - \varepsilon_{d\uparrow} = W_{dd}(N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow}). \quad (20)$$

Выражение (19а) удобно переписать в виде

$$\bar{N}_d = \frac{\bar{\varepsilon}_d}{\bar{U}_{dd}} + \left\{ N_d^0 + \gamma_{ds}(\bar{N}_s^0 - \bar{N}_s) - \frac{\bar{\varepsilon}_d^0}{\bar{U}_{dd}} \right\}, \quad (21)$$

где

$$\bar{U}_{dd} = 2U_{dd} - W_{dd}$$

$$\gamma_{ds} = \frac{2U_{ds} - W_{ds}}{2U_{dd} - W_{dd}}$$

Обратимся теперь к рис. 4, где изображены графики зависимости  $N_{d\sigma}(\varepsilon_{d\sigma})$  (естественно, что  $\varepsilon_{d\uparrow}$  и  $\varepsilon_{d\downarrow}$  пробегает одну и ту же область значений). Зависимость (21) задает прямую 3 с очень малым наклоном ( $\bar{U}_{dd} \approx 30-40$  эВ), пересекающую ось чисел заполнения в точке, близкой к  $\bar{N}_d^0$ , в силу малости слагаемых в фигурных скобках (об их оценке речь пойдет далее). С другой стороны, отрезок 1—2 имеет отрицательный наклон  $1/W_{dd}$  [см. (20)] и должен проходить так,

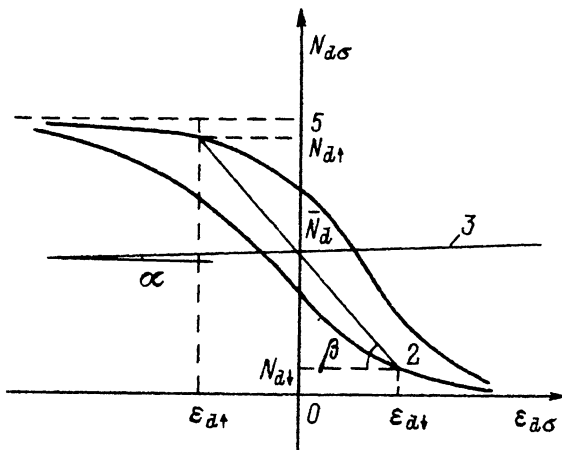


Рис. 4. Зависимость  $N_{d\sigma}(\varepsilon_{d\sigma})$  для параметров, характеризующих примесный центр GaAs(Cr).  $\text{tg } \alpha = 1/\bar{U}_{dd} \ll 1$ ;  $\text{tg } \beta = 1/W_{dd} = 1$ .

чтобы прямая 3 делила его пополам. Тогда точки 1 и 2 определяют значения  $(N_{d\uparrow}, \varepsilon_{d\uparrow})$  и  $(N_{d\downarrow}, \varepsilon_{d\downarrow})$ , удовлетворяющие уравнениям (20), (21), т. е. дающие самосогласованные решения задачи.

Уже на основании изложенного можно сделать определенные качественные выводы относительно эффективного заряда примесного центра. В силу очень малого наклона  $1/U_{dd}$  число  $d$ -электронов на примесном центре оказывается очень близким к удвоенному значению величины

$$\bar{N}'_d = \bar{N}_d^0 + \gamma_{ds} (\bar{N}_s^0 - N_s) - \frac{\bar{\varepsilon}^0}{\bar{U}_{dd}} \quad (22)$$

Эта величина оказывается в свою очередь почти равной значению  $\bar{N}_d^0$  для свободного атома, за исключением ситуации, когда уровень  $\bar{\varepsilon}_d^0$  свободного атома расположен достаточно глубоко по отношению к центру запрещенной зоны; тогда заполнение  $3d$ -орбиталей может стремиться к максимальному значению  $\bar{N}_d = 5$ . Не очень значительная поправка может быть обусловлена делокализацией  $4s$ -электронов по сравнению с числом заполнения для свободного атома (где  $\bar{N}_s^0 = 1$  для всех элементов, кроме хрома, для которого  $\bar{N}_s^0 = 0.5$ ); она невелика, так как интеграл  $U_{ds}$  значительно меньше, чем  $U_{dd}$  [10]. При этом уменьшение  $\bar{N}_s$  (по сравнению с  $\bar{N}_s^0$ ) ведет к увеличению  $\bar{N}_d$  и наоборот. В целом следует ожидать, что  $\bar{N}_d + \bar{N}_s = \bar{N}_d^0 + \bar{N}_s^0$ , т. е. эффективный заряд примесного центра близок к нейтральному.

Что касается степени поляризации  $3s$ -оболочки примесного центра  $M_d = \frac{1}{2} \times (N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow})$ , то она не зависит явно от поляризации  $3d$ -оболочки в свободном атоме (т. е. от числа  $M_d^0$ ); для значения  $M_d$  определяющими являются: 1) величина параметра  $W_{dd}$  [ср. (20)]; 2) степень расхождения кривых  $N_{d\uparrow}$  и  $N_{d\downarrow}$  на рис. 4, которая зависит от различия чисел заполнения  $n_{i\uparrow}$  и  $n_{i\downarrow}$  в формуле (18). Таким образом, значение магнитного момента примесного центра может заметно отличаться от значения для свободного атома.

Рассмотрим теперь, в качестве примера, основное состояние хрома в арсениде галлия. Для свободного атома хрома (конфигурация внешних электронов  $3d^5 4s^1$ ) имеет  $\bar{N}_d^0 = 2.5$ ,  $\bar{N}_s^0 = 0.5$ . Значения внутриатомных параметров, определенные ранее [10], дают  $U_{dd} = 30$  эВ,  $\gamma_{ds} = 0.45$ . При оценке  $\bar{N}'_d$  [формула (22)] будем исходить из предположения, что степень заполнения  $4s$ -оболочки не изменилась:  $\bar{N}_s = \bar{N}_s^0$ . Учтем далее то обстоятельство, что по данным спин-поляризованного расчета для свободного атома хрома [5] средняя (по спину) энергия  $3d$ -электронов относительно вакуума много меньше  $\bar{U}_{dd}$ , что позволяет пренебречь и последним слагаемым в (22), т. е. считать  $\bar{N}'_d = \bar{N}_d^0$ . Параметры, характеризующие зонную структуру арсенида галлия, приведены в [4]. Решения, полученные с помощью построения, представленного на рис. 4, дают значения  $N_{d\uparrow} = 4.56$ ,  $N_{d\downarrow} = 0.44$ . Таким образом, эффективное число заполнения  $d$ -орбиталей примесного центра совпадает с числом заполнения  $3d$ -оболочки свободного атома хрома, и эффективный заряд центра равен нулю. С другой стороны, эффективный магнитный момент  $M_d = 2.06$  (магнетонов Бора), что заметно меньше значения 2.5 для свободного атома.

Система примесных и резонансных уровней для основного состояния GaAs(Cr) представлена на рис. 5. Уровни в запрещенной зоне, занятые электронами со спином вверх, расположены выше уровня катионной квазивакансии ( $-\Delta$ ) и имеют явно «молекулярный» характер, с небольшим вкладом  $d$ -орбиталей. Заполненные уровни для спина вниз, вытолкнутые из валентной зоны, оказываются практически делокализованными. С другой стороны, в спектре кристалла на-

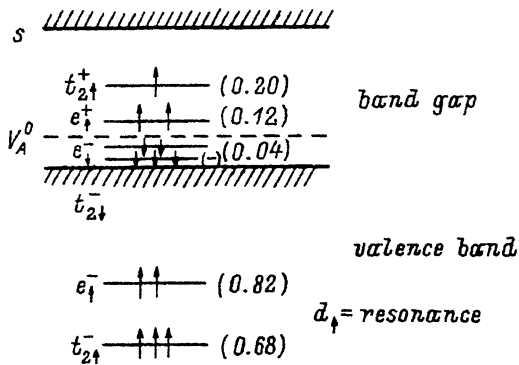
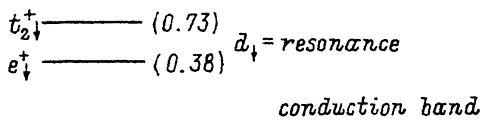


Рис. 5. Энергетическая структура основного состояния GaAs(Cr). В скобках рядом с уровнями указаны значения  $C_{\uparrow}^2$ .

блюдаются ярко выраженные «резонансы» (для спина вверх — в валентной зоне, для спина вниз — в зоне проводимости), т. е. значительные «всплески» локальной плотности состояний на  $d$ -орбиталях.

## 5. Общие результаты

Предложенная модель основного состояния примесных центров, создаваемых переходными элементами группы железа в бинарном полупроводнике, позволяет сделать определенные качественные выводы, не прибегая к детальным расчетам электронной структуры.

1. Зарядовое состояние центра оказывается близким к нейтральному, если не происходит существенной делокализации внешних  $4s$ -электронов и если уровень  $3d$ -электронов свободного атома не расположен очень «глубоко» по отношению к середине запрещенной зоны полупроводника.

2. Магнитное состояние примесного центра может существенно отличаться от магнитного состояния свободного атома за счет эффективного заполнения  $d$ -орбиталей со спином вниз в кристалле.

3. Уровни, возникающие в запрещенной зоне, можно разделить на частично заполненные уровни «активных» электронов, расположенные всегда выше уровня катионной квазивакансии, т. е. фактически в верхней половине запрещенной зоны, и на целиком заполненные уровни электронов со спином вниз, расположенные вблизи верха валентной зоны и практически делокализованные. Уровни активных электронов могут иметь как молекулярный, так и «несвязывающий» характер; последний усиливается по мере их приближения к лимитирующему уровню квазивакансии ( $-\Delta$ ).

4. Спин-поляризованное состояние примесного центра характеризуется явными резонансами в валентной зоне (для спина вверх) и в зоне проводимости (для спина вниз), расстояние между которыми по порядку величины равно  $2W_{dd}M_d$  и намного превосходит расстояние между уровнями в запрещенной зоне. При определенных условиях эти резонансы могут выталкиваться в запрещенную

зону, создавая там «классические» глубокие уровни с большой амплитудой волновых функций на  $d$ -орбиталях.

5. В ряду переходных элементов, от скандия до никеля, следует ожидать постепенного понижения всей системы уровней как резонансных, так и расположенных в запрещенной зоне. Для элементов, находящихся ближе к концу указанного ряда, должна работать модель с несвязывающим уровнем активных электронов в запрещенной зоне и глубоким « $d$ -резонансом» в валентной зоне. Напротив, для более легких элементов частично заполненные (и пустые) уровни в запрещенной зоне могут быть молекулярными (связывающими), а  $d$ -резонансы в валентной зоне — менее ярко выраженными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] B. Clerjaud. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 18, 3615 (1985).
- [2] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 275 (1986).
- [3] В. Ф. Мастеров. ФТП, 18, 3 (1984).
- [4] Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров, А. Э. Васильев. ФТП, 25, 185 (1991).
- [5] Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, 672. М. (1978).
- [6] А. Э. Васильев, Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров. ФТП, 22, 1253 (1988).
- [7] F. D. M. Haldane, P. W. Anderson. Phys. Rev. B, 13, 2553 (1976).
- [8] H.-J. Schulz. Mat. Chem. a. Physics., 15, 373 (1987).
- [9] G. Picoli, A. Chomette, M. Lannoo. Phys. Rev. B, 30, 7138 (1984).
- [10] А. Э. Васильев, Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров. ФТП, 23, 804 (1989).

Редактор В. В. Чалдышев

---