

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В АРСЕНИДЕ И ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

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

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

На основании метода, разработанного в [1], проведен теоретический анализ основных тенденций изменения электронного спектра в ряду примесей, создаваемых переходными элементами группы железа, для бинарных полупроводников GaAs и GaP. Показана возможность существования трех типов энергетических уровней одновременно, иницируемых примесными атомами. Обсуждается проблема „начала отсчета“ для этих уровней. Проанализированы зарядовые и спиновые характеристики основного состояния примесных центров, создаваемых 3d-элементами в соединениях $A^{III}B^V$.

1. 8-Уровневая модель примесного центра

В работе [1] нами был сформулирован самосогласованный метод расчета электронной структуры примесных центров, создаваемых элементами с частично заполненной 3d-оболочкой в бинарном полупроводнике. В рамках этого метода (в дальнейшем называемого ИВМ) электронная структура примесного центра моделируется системой из восьми уровней, однозначно привязанных к границам зон идеального полупроводника, энергетический спектр которого в методе ИВМ является частным случаем спектра возмущенного кристалла [2]. Остановимся сначала на генезисе и правиле заполнения 8-уровневой системы.

Как известно, 3d-состояние свободного атома переходного элемента расщепляется в поле лигандов на состояния t_2 и e . В методе ИВМ состояние $t_2(3d)$ фактически замещает в базе гамильтониана состояние $t_2(4p)$ удаленного из кристалла атома галлия. Другими словами, оно не создает дополнительных уровней в спектре кристалла. Однако под влиянием возбуждения, вносимого потенциалом атома переходного элемента, гибридизированный уровень t_2 может выталкиваться как из валентной зоны, оставаясь при этом заполненным (обозначим его t_2^- , так и из зоны проводимости, оставаясь при этом формально свободным (t_2^+). Состояние $e(3d)$, взаимодействуя с зонными состояниями, создает в спектре кристалла один дополнительный уровень, так как орбиталь такого типа отсутствует у замещаемого атома галлия. Поэтому из двух уровней e^+ и e^- , возникающих в методе ИВМ аналогично уровням t_2^\pm , строго говоря, лишь один выталкивается из разрешенной зоны, тогда как другой накладывается на ту или иную область спектра идеального кристалла. В дальнейшем мы считаем, что именно уровень e^- , привязанный к валентной зоне, является вытолкнутым и, следовательно, заполненным уровнем. Напротив, привязанный к зоне про-

водимости уровень e^+ является „дополнительным“ уровнем, возникающим в результате взаимодействия состояния $e(3d)$ с чисто зонным состоянием $e(\pi)$, образованным p_x -орбиталями лигандов [3].

В итоге характер заполнения уровней e^\pm и t_2^\pm практически одинаков: связанные с валентной зоной уровни e^- и t_2^- являются целиком заполненными (за счет электронов матрицы и той части электронов атома переходного элемента, которая компенсирует „дырки“, возникающие в результате удаления атома галлия); связанные с зоной проводимости уровни e^+ и t_2^+ являются теми свободными уровнями, на которых надо разместить избыточные (или „активные“ по терминологии, используемой в [4]) электроны из $3d$ -оболочки переходного элемента.

Одна из возможных конфигураций 4-уровневой системы (без учета спина) представлена на рис. 1, где число активных электронов соответствует основному состоянию примеси хрома [5]. Заметим, что в методе ИВМ как уровни e^\pm , так и уровни t_2^\pm жестко связаны величиной параметров, которые характеризуют возмущение, вносимое атомом переходного элемента в кристалл, поэтому смещение одного из уровней приводит к смещению другого в том же направлении. В результате для примесей переходных элементов наиболее типичными оказываются следующие две ситуации: 1) уровни e^\pm , t_2^\pm выталкиваются из зоны проводимости вниз, в запрещенную зону; уровни e^- , t_2^- попадают глубоко в валентную зону и играют там роль d -резонансов (рис. 1, *a*); 2) уровни e^- , t_2^- выталкиваются из валентной зоны вверх, в запрещенную зону; уровни e^+ , t_2^+ оказываются d -резонансами в зоне проводимости (рис. 1, *b*).

Важной особенностью метода ИВМ является то, что уровни e^+ , t_2^+ всегда расположены выше, а уровни e^- , t_2^- — ниже уровня катионной квазивакансии V_A^0 , лежащего в запрещенной зоне на расстоянии ε_v^0 от верха валентной зоны:

$$\varepsilon_v^0 = \sqrt{\Delta^2 + \beta^2} - \Delta, \quad (1)$$

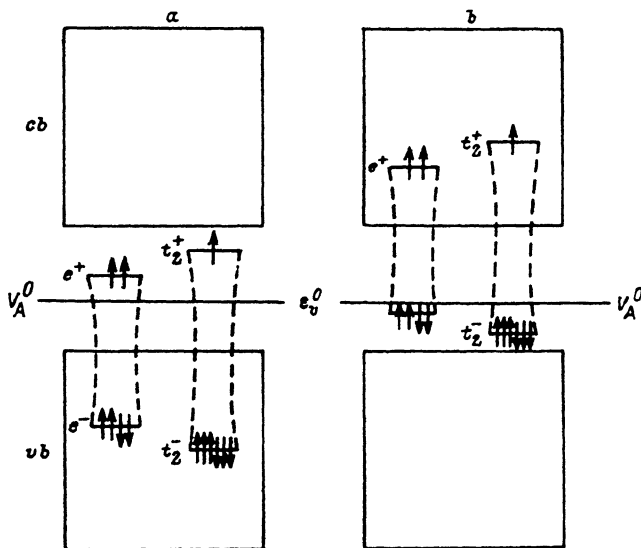


Рис. 1. Конфигурация 4-уровневой системы: *a* — с резонансами в валентной зоне (*vb*); *b* — с резонансами в зоне проводимости (*cb*).

где Δ — половина ионного, а β — половина ковалентного вклада в ширину запрещенной зоны, которая дается в методе ИВМ той же формулой, что и в методе Уэйра—Торпа [6]:

$$E_g = 2\sqrt{\Delta^2 + \beta^2} - 4\epsilon_p, \quad (2)$$

где ϵ_p — средняя „энергия промотирования“ для бинарного полупроводника. Значения параметров Δ , β и ϵ_p определяются для идеального кристалла самосогласованно [2]. Эти значения таковы: для арсенида галлия $\Delta = 0.59$, $\beta = 0.87$, $\epsilon_p = 0.14$; для фосфида галлия $\Delta = 0.73$, $\beta = 1.00$, $\epsilon_p = 0.03$ (все величины даны в эВ). Таким образом, еще до расчета структуры конкретных примесных центров мы можем сказать, что уровни активных электронов (e^+ , t_2^+) не могут быть расположены по отношению к валентной зоне ближе, чем на величину $\epsilon_v^0 = 0.46$ эВ для GaAs и $\epsilon_v^0 = 0.51$ эВ для GaP.

Используя (1), (2) и учитывая, что $\epsilon_p \ll E_g$, можно получить простое универсальное выражение для минимального расстояния уровней активных электронов от верха валентной зоны:

$$\epsilon_v^0 \approx \frac{1}{2} E_g (1 - f_i), \quad (3)$$

которое можно использовать для кристаллов с известной величиной степени ионности $f_i = 2\Delta/E_g$ [7].

Очевидно, что те же формулы (1) и (3) дают максимальное расстояние от верха валентной зоны, на котором могут располагаться целиком заполненные уровни e^- , t_2^- . При этом нельзя, однако, забывать о синхронности смещений уровней e^+ (и t_2^+), в силу которой уровни активных и „пассивных“ электронов не могут приближаться к уровню e_v^0 одновременно, если только не отсутствует связь переходного элемента с матрицей. В этом последнем случае система уровней (e^+ , t_2^+) распадается на пару e , $t_2(3d)$ -уровней, соответствует чистым $3d$ -орбиталям, и пару чисто вакансионных уровней e , $t_2(\pi)$, чьи волновые функции образованы π -орбиталями лигандов.

С учетом спина мы получаем систему из восьми уровней e_σ^+ , $t_{2\sigma}^+$, где σ соответствует условно спину вверх или вниз. Так как уровни для противоположных направлений спина смещены относительно друг друга на величину порядка $W(N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow})$, где W — интеграл обменно-корреляционного взаимодействия [8], а $N_{d\sigma}$ — число электронов со спином σ , для данного примесного центра может одновременно реализоваться и ситуация на рис. 1, а (для спина вверх), и ситуация на рис. 1, б (для спина вниз), что приводит к типичной спинполяризованной структуре примесного центра, представленной на рис. 2.

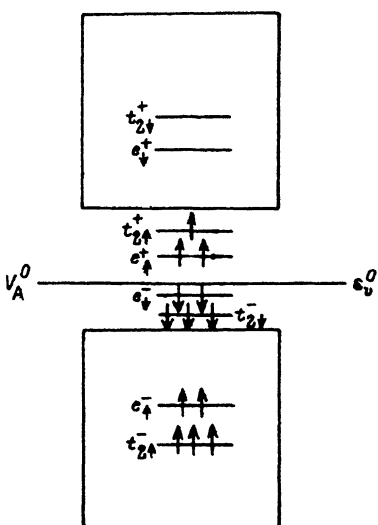


Рис. 2. Конфигурация спин-поляризованной 8-уровневой системы для основного состояния примесного центра с полным спином $S = 3/2$.

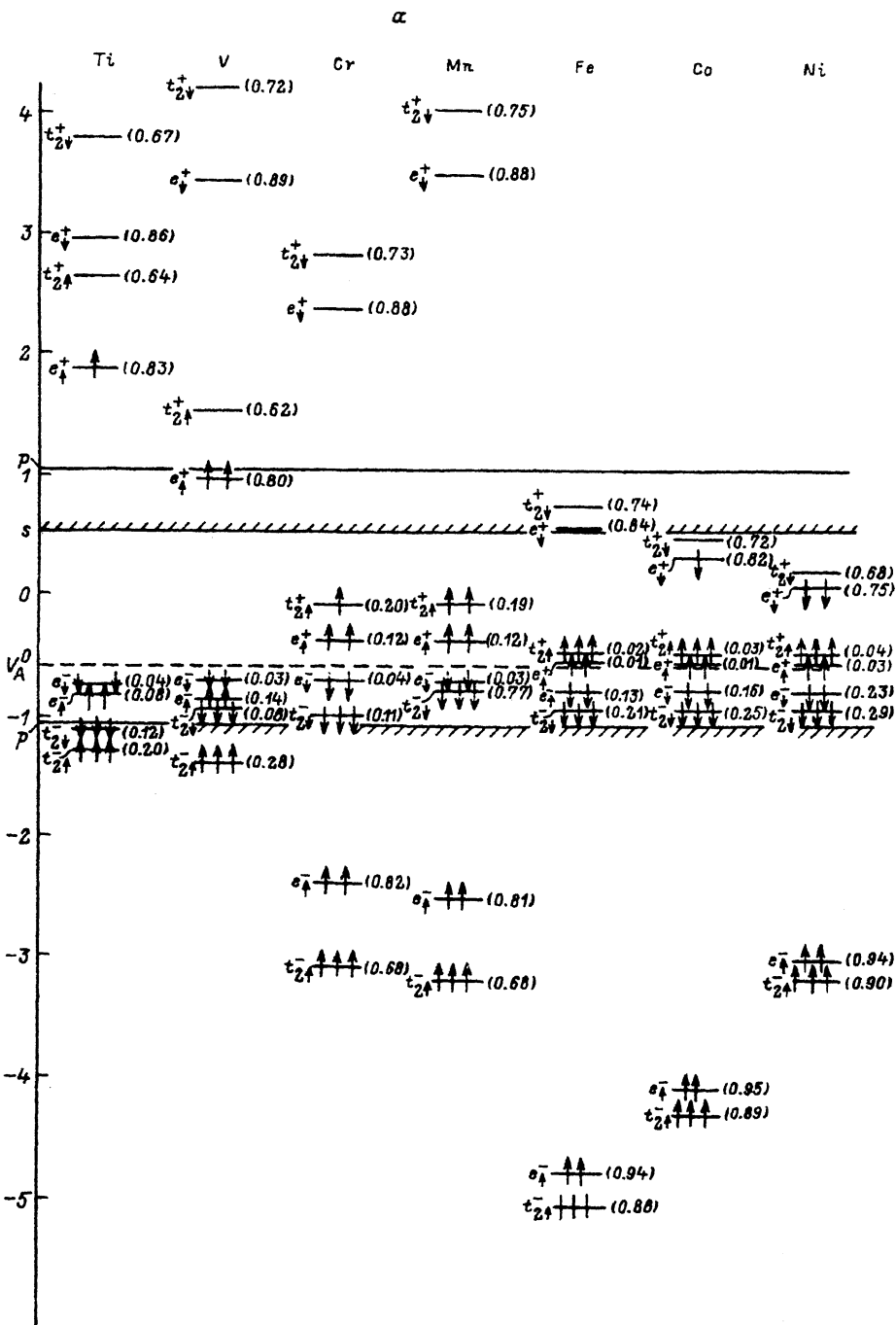


Рис. 3. Электронная структура примесных центров, создаваемых переходными элементами группы железа: a — в GaAs; b — в GaP. В скобках рядом с уровнями энергии указаны значения C_2^2 .

b

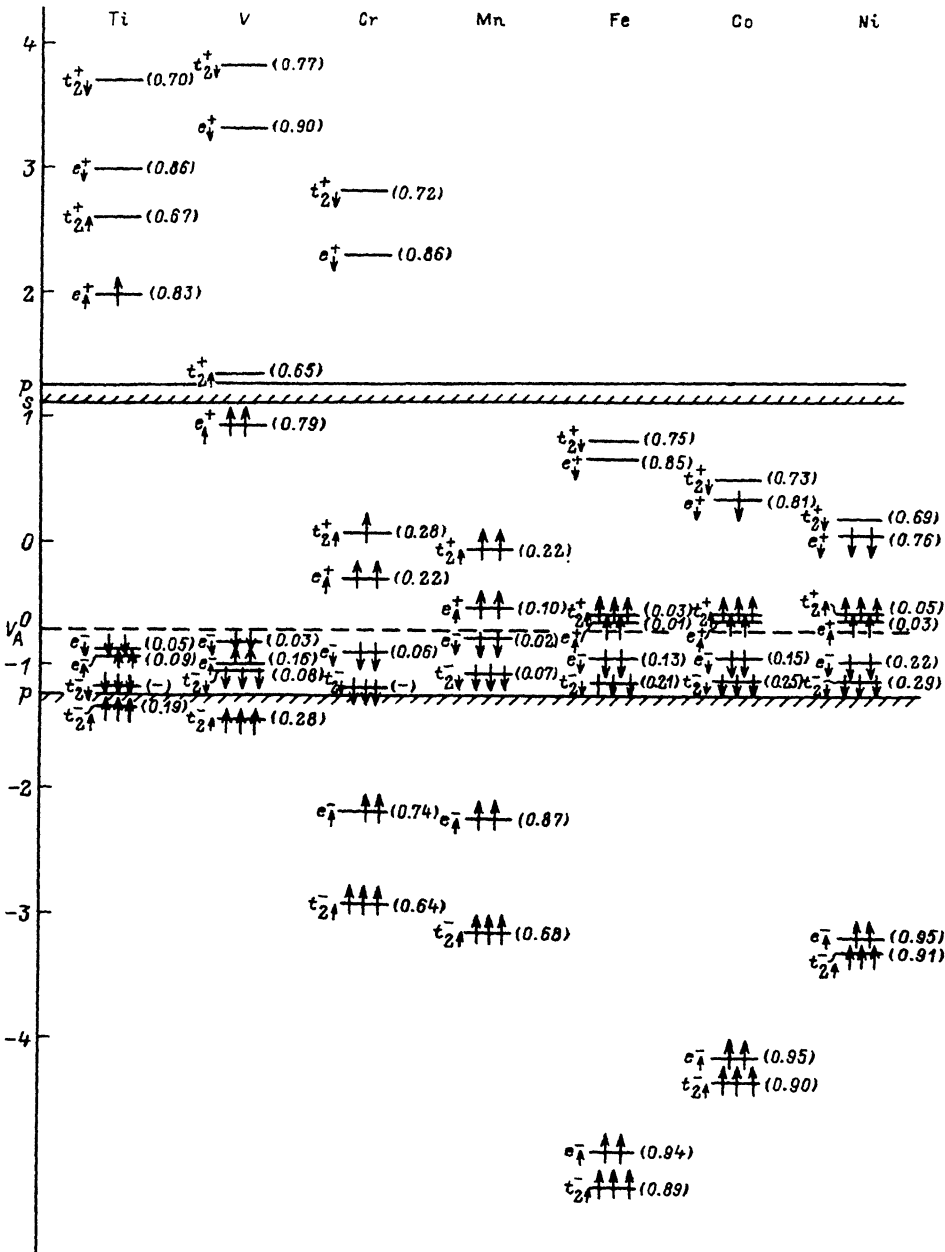


Рис. 3 (продолжение).

2. Основные тенденции изменения электронного спектра в ряду переходных элементов для арсенида и фосфида галлия

Результаты расчета для ряда переходных элементов от титана до никеля в GaAs и GaP представлены на рис. 3 а, б. Заметим, что в методе ИВМ отсутствуют подгруппочные параметры, но имеет место определенная зависимость от ряда величин (например, от энергии $2d$ -электронов в свободном атоме переходного элемента, относительно значений которых и в экспериментальных, и в теоретических работах нет полного единодушия). Поэтому мы выделяем только те общие тенденции изменения электронного спектра при переходе от более легких элементов к более тяжелым, которые практически не зависят от конкретных значений такого рода величин. Каждый отдельно взятый примесный центр требует особого рассмотрения, с учетом указанной неоднозначности, а также специфики его основного состояния. Это относится прежде всего к примеси марганца, для которой, по-видимому, является наиболее вероятным состоянием типа „ $d^5 +$ дырка в валентной зоне“ [8]. В данной работе мы строим основное состояние этого примесного центра по тем же правилам, что и для остальных элементов, т. е. оставляем валентную зону заполненной.

Остановимся сначала на структуре волновых функций, соответствующих уровням e_s^* , t_{2s}^* . Данные, приведенные на рис. 3, говорят о том, что мы имеем фактически три качественно различных типа волновых функций (и соответственно одноэлектронных уровней). Для уровней, попадающих в валентную зону проводимости, характерны волновые функции с большим значением квадрата амплитуды на $3d$ -орбиталях $C_d^2 \approx 1$, что дает основание говорить о них, как о α -резонансах или уровнях D -типа. Уровням, попадающим в запрещенную зону, но находящимся достаточно далеко от лимитирующего уровня квазивакансии V_A^0 , отвечают волновые функции молекулярного типа с заметным вкладом как $3d$ -орбиталей, так и орбиталей лигандов; назовем эти уровни уровнями M -типа. По мере приближения уровней к предельному значению e_v^0 их волновые функции приобретают (почти) несвязывающий характер ($C_d^2 \approx 0$), т. е. формируется (почти) исключительно из орбиталей лигандов (L -уровни). Заметим, что в методе ИВМ (в отличие, например, от метода [4]) уровни D - и L -типа не являются генетически различными уровнями, но переходят друг в друга в зависимости от значений параметров, характеризующих данный примесный центр (переходя в промежутке через состояния M -типа).

По характеру основного состояния все переходные элементы в обеих матрицах можно условно разбить на три группы: легких, средних и тяжелых элементов.

Титан и ванадий создают пустые и частично занятые D -уровни только в зоне проводимости, а также систему заполненных уровней L -типа ниже уровня e_v^0 . Однако на примере GaP(V) видно, что у этих элементов может появиться „классический“ глубокий уровень M -типа в запрещенной зоне, в данном случае уровень e_t^+ (на расстоянии 0.21 эВ от дна зоны проводимости).

У элементов из середины ряда (хром и марганец) в зоне проводимости остаются только D -уровни для спина вниз, а D -уровни для спина вверх перемещаются в валентную зону. Активные электроны занимают уровни M -типа в запрещенной зоне, расщепленные на величину $D_q = t_{2\uparrow}^+ - e_t^+ = 0.3 - 0.4$ эВ.

Наконец, тяжелые элементы (железо, кобальт и никель) создают (в данных матрицах) для спина вверх типичные системы „квазивакансия + d -резонанс“, т. е. уровни L -типа в запрещенной зоне (с малым $D_q \ll 0.1$ эВ) и уровни D -типа глубоко в валентной зоне. В то же время для спина вниз мы имеем типичные глубокие уровни M -типа в запрещенной зоне, при отсутствии явно выраженных резонансов в разрешенных зонах.

Таким образом, метод ИВМ дает для рассматриваемых элементов и матриц синтетическую картину электронной структуры, в которой могут проявляться (для различных направлений спина) одновременно уровни *D*-, *M*- и *L*-типа. Из анализа положения этих уровней можно сделать вывод, что проблема начала отсчета для их энергий, широко обсуждаемая в последние годы (см., например, [9]), требует более точной постановки. Если речь идет об уровнях активных электронов, определяющих полный магнитный момент примесного центра (а обычно именно они и имеются в виду), то их положение, согласно методу ИВМ, ограничено снизу по формулам (1) — (3), т. е. лимитируется свойствами матрицы. С другой стороны, *D*-уровни (т. е. явные всплески локальной плотности состояний в разрешенных зонах) могут располагаться, вообще говоря, в любой области спектра кристалла. В частности, если потенциал ионизации *3d*-электронов свободного атома переходного элемента (играющий роль затравочного уровня в методе ИВМ) очень велик (по абсолютной величине), *D*-уровни могут попадать глубоко в валентную зону и даже ниже, но в этом случае они заняты максимальным числом электронов и не дают вклада в полный спин.

3. Зарядовые и спиновые характеристики основного состояния примесного центра

В таблице представлены результаты, отражающие изменение конфигурации *d*-оболочки примесного центра по сравнению со свободным атомом переходного элемента. Под *d*-оболочкой мы понимаем, как обычно, эффективное число электронов, локализованных на *3d*-орбиталях, входящих в волновые функции, которые соответствуют уровням (в спектре кристалла) с ненулевыми числами заполнения. С использованием обозначений, введенных выше, полное эффективное число *d*-электронов $N_d = N_{d\uparrow} + N_{d\downarrow}$; локальный магнитный момент $M_d = 1/2(N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow})$ (магнетонов Бора). Эффективный заряд примесного центра (в единицах элементарного заряда) определяется выражением $Q = N_d^0 - N_{ch}$

Зарядовые и спиновые характеристики примесных центров, создаваемых переходными элементами группы железа: а — в GaAs; б — в GaP

Переходный элемент	N_d^0	N_d		Q		M_d^0	M_d		<i>S</i>
		а	б	а	б		а	б	
Ti	2	2.12	2.10	-0.12	-0.10	1	0.58	0.57	1/2
V	3	3.10	3.10	-0.10	-0.10	1.5	1.25	1.24	1
Cr	5	5.00	5.02	0.00	-0.02	2.5	2.06	1.91	3/2
Mn	5	5.04	5.04	-0.04	-0.04	2.5	2.25	2.24	2
Fe	6	5.90	5.86	0.10	0.14	2.0	2.05	2.07	5/2
Co	7	6.90	6.90	0.10	0.10	1.5	1.55	1.55	2
Ni	8	7.92	7.92	0.08	0.08	1.0	1.02	1.04	3/2

поскольку предполагается, что отсутствует перераспределение заряда за счет гибридизации *4s*-электронов переходного элемента (т. е. химическая связь этих электронов с лигандами считается чисто ковалентной). Наряду с числами N_{ch} , M_d и Q в таблице приведен полный спин *S* основного состояния примесного центра, определяемый уже не локально, а через распределение активных электронов на уровнях e_s^+ и t_{2s}^+ (по правилу Хунда).

Из данных таблицы следует, что для всех переходных элементов $|Q_d| \ll 1$, т. е. зарядовое состояние примесного центра оказывается близким к нейтральному (слабо отрицательному для более легких и слабо положительному для более тяжелых элементов). Последнее обстоятельство становится понятным, если

учесть, что в предельном случае оболочки d^{10} мы можем получить только электроположительный центр, тогда как для элемента с пустой d -оболочкой — только электроотрицательный (если не учитывать вклада других оболочек). В рамках метода ИВМ был проведен расчет ряда примесных центров с учетом делокализации $4s$ -оболочки переходного элемента, который показал, что уход одного s -электрона частично компенсируется увеличением эффективного числа d -электронов на $0.5 \div 0.6$; в этом случае примесный центр приобретает положительный эффективный заряд порядка $0.4 \div 0.5$.

В отличие от зарядового магнитное состояние примесного центра существенно отличается от состояния свободного атома с точки зрения как локального момента M_d , так и полного спина S (для свободного атома спин S^0 численно равен M_d^0). Представляет интерес (например, для интерпретации спектров ЭПР) то обстоятельство, что для более тяжелых элементов $M_d \approx M_d^0$, т. е. к концу ряда практически восстанавливается атомная величина локального магнитного момента, хотя полный спин центра, естественно, отличается от атомного.

В заключение отметим, что на характер зарядового и спинового состояния примесного центра влияет положение затравочных уровней $3d$ -электронов в свободном атоме, если их энергия по отношению к краю валентной зоны сравнима с удвоенным значением кулоновского интеграла $U_{dd} \approx 15 - 20$ эВ. Так как край валентной зоны относительно вакуума расположен (для данных матриц) на расстоянии порядка $5 - 6$ эВ [4], речь может идти только о затравочных уровнях, попадающих в область энергий много ниже валентной зоны. В этом случае можно было бы ожидать образования примесного центра с заполненной немагнитной d -оболочкой, однако данные спин-поляризованного расчета для свободных атомов примесных центров указывает на то, что такая ситуация маловероятна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров, А. Э. Васильев. ФТП, 26.
- [2] Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров, А. Э. Васильев. ФТП, 25, 185 (1991).
- [3] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений, 350. Л. (1976).
- [4] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 275 (1986).
- [5] А. Э. Васильев, Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров. ФТП, 23, 804 (1989).
- [6] Вычислительные методы в теории твердого тела (под ред. А. А. Овчинникова). М. (1975).
- [7] N. E. Christiansen, S. Satpathy, Z. Rawlowska. Phys. Rev. B, 36, 1032 (1987).
- [8] А. Э. Васильев, Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров. ФТП, 22, 1253 (1988).
- [9] M. Hamerd, W. Walukiewicz, D. D. Nolte. Phys. Rev. B, 39, 10114 (1989).
- [10] Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, 662. М. (1978).

Редактор Л. В. Шаронова