ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР МНОГОЗАРЯДНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КУБИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Аверкиев Н. С., Белорусец Е. Д., Имамов Э. З., Ребане Ю. Т.

В рамках модели потенциала нулевого радиуса вариационным методом рассчитаны энергии связи и мультиплетная структура многозарядных глубоких центров в полупроводниках. Найдено, что эффективная энергия, определяющая вид волновой функции центра, представляет собой полусумму первого и второго потенциалов ионизации. Предложен критерий для отбора многозарядных центров, которые могут быть адекватно описаны в приближении потенциала нулевого радиуса.

1. Простота модели потенциала нулевого радиуса и возможность ее обобщений, учитывающих разнообразие свойств глубоких примесных центров в полупроводниках, вызывают большой интерес, проявляемый к ним в настоящее время. В основе модели лежит представление о том, что примесный атом создает глубокую и узкую потенциальную яму. В ней существует единственно связанное состояние, энергия которого принимается за подгоночный параметр. При этом вид волновой функции носителя полностью определяется энергией связи и структурой энергетических зон кристалла [1, 2]. Такой подход с успехом применялся для описания спектров фотоионизации, электропоглощения, оже-рекомбинации, эффекта увлечения и других характеристик глубоких примесных центров [1-8]. В работе [9] модель потенциала нулевого радиуса обобщена на случай многозарядных глубоких центров и показано, что в зависимости от кратности спинового вырождения центра n, связанного с его симметрией, на нем может удерживаться до n носителей. Электростатическое взаимодействие между носителями, связанными на центре, приводит к зависимости потенциала ионизации центра от степени его заполнения. В [9] была рассчитана связь между первым E_1 и вторым E_2 потенциалами ионизации глубоких акцепторных центров в кубических полупроводниках. Расчет проводился в первом порядке теории возмущений. В качестве возмущения выбирался кулоновский потенциал взаимодействия $e^2/\varkappa\,|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$, где $\varkappa$ — диэлектрическая проницаемость кристалла, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ — радиусы-векторы носителей. Такой подход позволил вычислить величину $Q=E_2-E_1$ для двух предельных случаев нулевого и бесконечно большого спин-орбитального расщепления Δ валентной зоны кубических полупроводников.

Из результатов работы [9] следует, что для описания спектров фотоионизации многозарядных глубоких центров в качестве величины, определяющей порог фотоионизации, надо брать энергию E_1, а в качестве параметра, определяющего вид волновой функции, — энергию E_2. Этот результат является следствием использования первого порядка теории возмущений, который соответствует приближению «жесткой» волновой функции. Критерием применимости теории возмущений служит малость отношения $Q/2E_2$. На практике это отношение не всегда мало́ и обычно оказывается порядка 1/2. Поэтому приближение жесткой волновой функции может приводить к значительным ошибкам при расчете различных характеристик центров (например, спектров фотоионизации).

В настоящей работе проведено обобщение развитой в [9] теории с целью учета «нежесткости» волновой функции. Для этого мы используем вариационный

метод и в качестве пробной функции выбираем волновую функцию потенциала нулевого радиуса с варьируемой энергией E^*. Тогда оказывается, что вид волновой функции центра определяется не энергией E_2, а энергией $E^*_{\min}=(E_2+E_1)/2$. Кроме этого, проведенный в настоящей работе расчет позволяет получить более точное значение величины Q по сравнению с работой [9]. Если раньше для ряда центров, например Co в GaAs, теоретически рассчитанное значение Q оказывалось больше E_2 и второе зарядовое состояние центра должно было отсутствовать, то теперь более точный расчет Q дает связанное состояние для второго носителя. Таким образом, удается расширить пределы применимости модели потенциала нулевого радиуса к описанию многозарядных глубоких центров в полупроводниках.

2. Рассмотрим сначала случай простой сферической зоны. Гамильтониан двух носителей в поле центра имеет вид

$$H=\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m}+\frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m}+U(r_1)+U(r_2)+V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2), \tag{1}$$

где $\hat{\mathbf{p}}_1$, $\hat{\mathbf{p}}_2$ — операторы импульса для первого и второго носителей, m — соответствующая эффективная масса, $U(r)=e^2Z/\varkappa r$ — потенциальная энергия электростатического взаимодействия носителя с центром, $V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=e^2/\varkappa|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ — потенциальная энергия взаимодействия носителей между собой. Наличие потенциала нулевого радиуса эквивалентно существованию определенного граничного условия при $|r|=r_0$, $r_0\to 0$ [10]. Это условие имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|_{|\mathbf{r}_1|\to r_0}=C(\mathbf{r}_2)\left(\frac{1}{r_1}+\alpha\right),\qquad \Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|_{|\mathbf{r}_2|\to r_0}=C(\mathbf{r}_1)\left(\frac{1}{r_2}+\alpha\right), \tag{2}$$

где $C(\mathbf{r})$ — произвольная функция, а α определяется энергией связи одного носителя на центре E_2 (второй потенциал ионизации). В настоящей работе мы будем рассматривать только центры, для которых $\max\{(me^4/2\varkappa^2\hbar^2E_2)^{1/2};(mZ^2e^4/2\varkappa^2\hbar^2E_2)^{1/2}\}=\theta<1$. Для таких центров разумно в качестве пробной функции выбрать волновую функцию модели потенциала нулевого радиуса $\exp(-\beta r)\sqrt{\beta}/r\sqrt{2\pi}$ с варьируемой эффективной энергией E^*, $\beta=\sqrt{2mE^*}/\hbar$. Тогда при $\theta\to 0$ минимизированная по E^* вариационная функция стремится к точной. При $0<\theta<1$ вариационный расчет дает волновую функцию с точностью до первого порядка по θ и энергию с точностью до θ^2.

Для того чтобы удовлетворить граничному условию при $r=r_0$, сделаем в пробной функции излом при r_1 и устремим $r_1\to r_0$. Тогда явный вид вариационной функции есть

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\varphi(r_1)\varphi(r_2),\qquad \varphi(r)=\begin{cases} C_1\left(\dfrac{1}{r}+\alpha\right) & \text{при} \quad r_0<r<r_1,\\ C_2e^{-\beta r}/r & \text{при} \quad r>r_1,\end{cases} \tag{3}$$

где $r_1\to r_0$, $r_0\to 0$. Константы C_1 и C_2 определяются из условия непрерывности $\varphi(r)$ и нормировки. При $r_1\to r_0$, $r_0\to 0$ область $|\mathbf{r}|<r_1$ не вносит вклада в нормировку и $C_2=\sqrt{\beta/2\pi}$.

Используя пробную волновую функцию (3), можно вычислить среднее значение кинетической энергии носителей $T(\beta)$. Величина $T(\beta)$ содержит сумму двух вкладов — сингулярного $T_1(\beta)$, связанного с изломом $\varphi(r)$ при $r=r_1$, и объемного $T_2(\beta)$, зависящего только от $\varphi(r)$ в области $r>r_1$:

$$T_1(\beta)=2\beta(\beta-\alpha)\hbar^2/m,\qquad T_2(\beta)=\hbar^2\beta^2/m. \tag{4}$$

Потенциальная энергия взаимодействия носителей с центром $U(\beta)$ имеет вид

$$U(\beta)=-\frac{4Ze^2\beta}{\varkappa}\operatorname{Ei}(2\beta r_0), \tag{5}$$

где $\operatorname{Ei}(x)$ — интегральный логарифм [11].

При отсутствии взаимодействия носителей между собой полная энергия связи $E=-2E_2$. С другой стороны, $E=\min\{T_1(\beta)+T_2(\beta)-U(\beta)\}$. Отсюда

можно найти связь между α и E_2. Пренебрегая производной от Ei $(2\beta r_0)$ по β (что оправдано при $r_0 \to 0$), получим

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left\{\alpha + \frac{2Ze^2m}{\hbar^2\varkappa}\,\mathrm{Ei}\,(2\alpha r_0)\right\}^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\,(\varkappa^*)^2. \tag{6}$$

Фактически формула (6) представляет собой определение граничного условия на $\varphi(r)$ при $|r| \to r_0$ через энергию связи E_2.

Потенциальная энергия взаимодействия носителей друг с другом $V(\beta)$ может быть вычислена аналитически и равна

$$V(\beta) = 4\ln 2\beta e^2/\varkappa. \tag{7}$$

Минимизируя полную энергию $E = T_1 + T_2 + U + U + V$, находим, что

$$\beta_{\min} = \alpha^* - 2\ln(2)\,(me^2/\hbar^2\varkappa). \tag{8}$$

Тогда для E получим

$$E = -2E_2 + Q, \quad Q = V(\varkappa^*) - V^2(\varkappa^*)/8E_2. \tag{9}$$

Первый потенциал ионизации и эффективная энергия, определяющая вид волновой функции, равны

$$E_1 = E_2 - Q, \quad E^*_{\min} = \hbar^2\beta^2_{\min}/2m = (E_1 + E_2)/2. \tag{10}$$

Отметим, что расчет величины Q в первом порядке теории возмущений, проведенный в [9], эквивалентен использованию пробной волновой функции с фиксированным $\beta = \alpha^*$ и дает менее точное значение: $Q = V(\alpha^*)$.

3. Перейдем к рассмотрению глубоких акцепторных центров в кубических полупроводниках со сложной валентной зоной. В пренебрежении гофрированностью изоэнергетических поверхностей соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H = T(\hat{\mathbf{p}}_1) + T(\hat{\mathbf{p}}_2) + U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \tag{11}$$

где $T(\hat{\mathbf{p}}) = [(\gamma_1 + 5\gamma/2)\,\hat{\mathbf{p}}^2 - 2\gamma\,(\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{J}})^2]/2m$ — оператор кинетической энергии; J_i — матрицы проекций момента $J = 3/2$; γ_1, γ — константы Латтинжера. Операторы потенциальной энергии $U(r)$ и $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ имеют тот же вид, что и для простой зоны (1).

Волновая функция, отвечающая полному моменту двух дырок J и проекции полного момента M, равна

$$\Psi^J_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{m_1,\, m_2} C^{JM}_{3/2 m_1;\, 3/2 m_2}\varphi^{3/2}_{m_1}(\mathbf{r}_1)\,\varphi^{3/2}_{m_2}(\mathbf{r}_2), \tag{12}$$

где $C^{JM}_{3/2 m_1;\, 3/2 m_2}$ — коэффициенты Клебша—Гордана, J может принимать значения 0 или 2, которые соответствуют антисимметричной волновой функции дырок.

Входящие в (12) одночастичные функции $\varphi^{3/2}_m(r)$ можно представить в виде

$$\varphi^{3/2}_m(\mathbf{r}) = R_0(r)\,\chi^{3/2}_m Y^0_0 + R_2(r)\sum_{m_1,\, m_2} C^{3/2\, m}_{3/2\, m_1;\, 2 m_2}\chi^{3/2}_{m_1} Y^2_{m_2}. \tag{13}$$

Наличие потенциала нулевого радиуса эквивалентно граничным условиям

$$\begin{aligned} R_0(r)\,|_{|\mathbf{r}|\to r_0} &= C\,[(q_h^3 + q_e^3) - (q_h^2 + q_e^2)/r], \\ R_2(r)\,|_{|\mathbf{r}|\to r_0} &= C\,(q_e^2 - q_h^2)/2r, \end{aligned} \tag{14}$$

где C — произвольная константа, $q_h = q_e m_h^{1/2}/m_e^{1/2}$, а q_e определяется энергией связи одного носителя на центре E_2 и будет найден далее.

Выберем вариационные радиальные функции в виде

$$\begin{aligned} R_0(r) &= \begin{cases} C_1\,[(q_h^3 + q_e^3) - (q_h^2 + q_e^2)/r & \text{при } r_0 < r < r_1, \\ C_2 R^*_0(r) & \text{при } r > r_1, \end{cases} \\ R_2(r) &= \begin{cases} C_1\,(q_e^2 - q_h^2)/2r & \text{при } r_0 < r < r_2, \\ C_2 R^*_2(r) & \text{при } r > r_2. \end{cases} \end{aligned} \tag{15}$$

где $r_0 \to 0$, $r_1 \to r_0$, $r_2 \to r_0$; константы C_1, C_2, а также связь между r_1 и r_2 определяются из условий нормировки и непрерывности для $R_0(r)$ и $R_2(r)$.

Входящие в (15) функции $R_0^*(r)$ и $R_2^*(r)$ представляют собой точные решения радиальных уравнений Шредингера для одной дырки, связанной на нейтральном центре с потенциалом нулевого радиуса. Соответствующую энергию связи обозначим E^* и далее будем считать вариационным параметром. Функции $R_0^*(r)$ и $R_2^*(r)$ имеют вид [12]

$$R_0^*(r) = \frac{a}{\xi}\left[\mu e^{-\mu^{1/2}\xi} + e^{-\xi}\right],$$
$$R_2^*(r) = \frac{a}{\xi}\left[\left(\mu + \frac{3\mu^{1/2}}{\xi} + \frac{3}{\xi^2}\right)e^{-\mu^{1/2}\xi} - \left(1 + \frac{3}{\xi} + \frac{3}{\xi^2}\right)e^{-\xi}\right], \tag{16}$$

где $a = \eta_l q_h^3 (q_h^3 + q_e^3)^{-1/2}$, $\mu = m_e/m_h$, $q_h = q_e\sqrt{\mu}$, $\xi = \eta_l r q_h$, m_e и m_h — массы легкой и тяжелой дырок, η_l — варьируемый параметр, связанный с E^* соотношением $\eta_l = \sqrt{2m_e E^*}/\hbar q_e$.

Область $r < \max\{r_1, r_2\}$ не дает вклада в нормировку $R_0(r)$ и $R_2(r)$, и константу C_2 в (15) можно положить равной 1.

Так же как и раньше, представим кинетическую энергию двух дырок в виде суммы сингулярного вклада $T_1(\eta_l)$, связанного с изломами $R_0(r)$ при r_1 и $R_2(r)$ при r_2, и регулярного вклада $T_2(\eta_l)$. Используя вид $R_0(r)$ и $R_2(r)$ вблизи r_0 (15), можно найти зависимость T_1 от η_l:

$$T_1(\eta) = A\eta(\eta - 1). \tag{17}$$

Для T_2 в силу однородности оператора кинетической энергии имеем

$$T_2(\eta) = B\eta^2. \tag{18}$$

Входящие в (17), (18) константы A и B можно найти прямым вычислением, используя явный вид R_0 и R_2. Более простой путь состоит в учете того обстоятельства, что для незаряженного центра нулевого радиуса в отсутствие взаимодействия носителей между собой минимум полной энергии $T_1 + T_2$ равен $-\hbar^2 q_e^2/m_e$ и реализуется при $\eta_l = 1$.

Отсюда легко найти, что

$$A = 2\hbar^2 q_e^2/m_e, \quad B = -\hbar^2 q_e^2/m_e. \tag{19}$$

Потенциальная энергия взаимодействия дырок с центром имеет вид

$$U(\eta) = -\frac{4Ze^2\eta}{\varkappa}\int\limits_{\eta r_0}^{\infty} dr\left[R_0^2\left(\frac{r}{\eta}\right) + R_2^2\left(\frac{r}{\eta}\right)\right]\Bigg|_{\substack{r_1 \to r_0 \\ r_2 \to r_0}} = -\eta F(\eta r_0). \tag{20}$$

При $r_0 \to 0$ $F(\eta_l r_0) \backsim \ln(q_e r_0)$, поэтому зависимостью $F(\eta_l r_0)$ от η_l можно пренебречь и положить $F(\eta_l r_0) = F(r_0)$. Так же как и в случае простой зоны, найдем минимум энергии $E = T_1 + T_2 + U$ по η_l и определим связь между q_e и E_2:

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left[q_e + \frac{m_e}{2\hbar^2 q_e} F(r_0)\right]^2 \equiv \frac{\hbar^2 (q_e^*)^2}{2m_e}. \tag{21}$$

Потенциальную энергию взаимодействия дырок между собой можно записать, воспользовавшись ее однородностью, в виде

$$V(\eta) = \eta K, \tag{22}$$

где K — энергия кулоновского взаимодействия, рассчитанная на невозмущенной волновой функции. Явный вид K был вычислен в [9].

Используя (17)—(22), найдем минимум полной энергии двух дырок E по η_l и определим Q:

$$E = -2E_2 + Q, \quad Q = K - K^2/8E_2. \tag{23}$$

Первый потенциал ионизации и эффективная энергия, определяющая вид волновой функции, равны

$$E_1 = E_2 - Q, \quad E^* = \frac{\hbar^2 q_e^2}{2m_e}\eta_{l\min}^2 = \frac{E_1 + E_2}{2}. \tag{24}$$

Отметим, что в расчете [9] использовалась жесткая волновая функция и был получен ответ $E^*=E_2$, $Q=K$, который может приводить к существенным ошибкам при описании, например, спектров фотоионизации, а также других характеристик многозарядных примесных центров.

Формулы (23), (24) мы получили, исходя из гамильтониана (11), который описывает вершину валентной зоны в приближении бесконечно большого спин-орбитального расщепления Δ. Можно показать, что и в другом предельном случае $\Delta=0$ эти формулы имеют аналогичный вид. Выше мы не использовали явного вида коэффициентов Клебша—Гордана, поэтому формула (23) верна как для основного терма с полным моментом дырок $J=2$, так и для возбужден-

Теоретические и экспериментальные значения величин Q, ΔQ, E_2 (в эВ) для некоторых примесей в Ge и GaAs

Примесь	E_2	$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{эксп}}$	$\Delta Q_{\text{теор}}$
Au(Ge)	0.51	0.33	0.36	0.025
Ni(Ge)	0.51	0.33	0.28	0.025
Ag(Ge)	0.43	0.30	0.30	0.023
Mn(Ge)	0.42	0.29	0.26	0.023
Cu(Ge)	0.33	0.26	0.29	0.021
Pt(Ge)	0.20	0.21	0.16	0.017
Cd(Ge)	0.16	0.17	0.11	0.016
Zn(Ge)	0.095	0.13	0.06	0.013
Co(GaAs)	0.60	0.55	0.44	0.038
Cu(GaAs)	0.44	0.46	0.30	0.034
Fe(Ge)	0.54	0.34	0.08	0.026

ного терма с $J=0$. Тогда с помощью (23) можно найти мультиплетное расщепление $\Delta Q=E\ (J=0)-E\ (J=2)$ и связать его с ранее рассчитанным в [9] расщеплением ΔK:

$$\Delta Q=\Delta K+\Delta K\ (K/4E_2)-(\Delta K)^2/8E_2. \tag{25}$$

Подставляя в (25) численные значения для ΔK и K из [9], получим

$$\begin{aligned}\Delta Q\ (\text{Ge})&=(0.03\sqrt{E_2\ (\text{эВ})}+3.5\cdot 10^{-3})\ \text{эВ},\\ \Delta Q\ (\text{GaAs})&=(0.04\sqrt{E_2\ (\text{эВ})}+7.5\cdot 10^{-3})\ \text{эВ}.\end{aligned} \tag{26}$$

Таким образом, для типичных глубоких центров в Ge и GaAs мультиплетное расщепление должно составлять $\sim 10\div 20$ мэВ. Отметим, что до сих пор такое расщепление экспериментально не наблюдалось. По-видимому, это связано с отсутствием его целенаправленных поисков.

4. Основной проблемой при использовании модели потенциала нулевого радиуса для расчета различных характеристик глубоких центров в полупроводниках является отбор подходящих примесей, которые могут быть адекватно описаны в рамках этой модели. В настоящее время не существует общепринятого критерия для такого отбора. Из результатов настоящей работы вытекает, что в качестве критерия для многозарядных центров можно использовать согласие между теоретически рассчитанной и экспериментально определенной разностями первого и второго потенциалов ионизации $Q_{\text{теор}}$ и $Q_{\text{эксп}}$. В таблице приведены $Q_{\text{теор}}$ и $Q_{\text{эксп}}$, рассчитанные по формулам (23)—(26) с использованием K и ΔK из [9], а также экспериментальные данные для E_2 и Q из [13]. Анализ полученных результатов позволяет отметить значительное улучшение по сравнению с [9] согласия теории с экспериментом. Наилучшее согласие наблюдается для тех примесей, которые являются достаточно глубокими: Au, Ni, Ag, Mn, Cu в Ge и Co в GaAs. Есть основания надеяться на то, что модель потенциала нулевого радиуса позволит удовлетворительно описать оптические свойства этих центров, если в качестве эффективной энергии, определяющей волновую функцию, использовать величину $E^*=(E_1+E_2)/2$, а также обнаружить экспериментально теоретически предсказанное мультиплетное расщепление ΔQ. Сущест-

венные погрешности наблюдаются в случае более мелких примесей: Pt, Cd, Zn в Ge и Cu в GaAs, для которых Q оказывается больше E_2, и в рассмотренном приближении связанное состояние второго носителя отсутствует. Чтобы получить связанное состояние для второго носителя, здесь, по-видимому, необходимо использовать вариационную функцию с несколькими параметрами. Есть также примеси, например Fe в Ge, для которых ошибки настолько велики, что это свидетельствует о полной неприменимости к ним приближения потенциала нулевого радиуса.

Список литературы

[1] Lucovsky B. // Sol. St. Commun. 1966. V. 3. N 3. P. 299—302.
[2] Перель В. И., Яссиевич И. Н. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. В. 1. С. 237—245.
[3] Колчанова Н. М., Логинова И. Д., Яссиевич И. Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 6. С. 1650—1659.
[4] Колчанова Н. М., Сиповская М. А., Сметанникова Ю. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 12. С. 2194—2196.
[5] Абакумов В. Н., Меркулов И. А., Перель В. И., Яссиевич И. Н. // ЖЭТФ, 1985. Т. 89. В. 5. С. 1734—1756.
[6] Гельмонт Б. Л., Харченко В. А., Яссиевич И. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 8. С. 2351—2360.
[7] Меркулов И. А., Пахомов А. А., Яссиевич И. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 7. С. 2127—2134.
[8] Имамов Э. З., Ребане Ю. Т. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 726—729.
[9] Аверкиев Н. С., Ребане Ю. Т., Яссиевич И. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 1. С. 96—100.
[10] Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциала нулевого радиуса в атомной физике. Л., 1975. 240 с.
[11] Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1971. 1108 с.
[12] Берковская Ю. Ф., Вахабова Э. М., Гельмонт Б. Л., Меркулов И. А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 4. С. 183—195.
[13] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 1.06.1988
Принята к печати 7.03.1989