

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ПРИМЕСЕЙ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ В CdTe

Никоин К. А., Курек И. Г., Мельничук С. В.

В рамках модели Андерсона с учетом только резонансного взаимодействия примесных электронов с зонными состояниями получен энергетический спектр примесей 3d-элементов в CdTe. На основании полученных в одноэлектронном приближении энергий e - и t_2 -уровней построены многоэлектронные состояния примесей. Численные расчеты подтверждают существенную роль ковалентных эффектов. Учет мультиплетной структуры глубоких уровней дает возможность получить энергии ионизации 3d-примесей, которые удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными данными.

В теллуриде кадмия элементы группы железа являются примесями, замещающими кадмий, и находятся в тетраэдрическом окружении атомов теллура. Специфика указанных примесей состоит в наличии незаполненной d -оболочки и приводит к тому, что они привносят свой собственный уровень в спектр матрицы, энергетически близкий к запрещенной зоне полупроводника. В результате резонансного рассеяния зонных электронов на d -уровнях незаполненных оболочек примеси в запрещенной зоне возникают глубокие уровни [1, 2]. Модель Костера—Слэйтера позволяет описать примесные состояния, которые получаются при отщеплении локализованного уровня от зонных состояний в результате потенциального рассеяния. Полуэмпирические кластерные расчеты с самосогласованием по зарядам и конфигурациям для CdTe, легированного 3d-элементами [3], дают плавный ход примесных энергетических уровней в зависимости от атомного номера примеси.

Последовательное решение задачи о примесных уровнях 3d-элементов предполагает знание зонной структуры полупроводника и атомных потенциалов примесных и замещаемых атомов.

В данной работе получены энергетические уровни 3d-элементов в CdTe с использованием подхода, развитого в работе [1], обсуждается роль мультиплетных поправок, результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Для определения зонного спектра используется метод сильной связи, в котором в качестве исходного базиса взяты s -, p -, d -функции кадмия и s -, p -функции теллура [4].

Поскольку примеси 3d-элементов являются примесями замещения, то примесный потенциал представится как разность [5]

$$U(r) = U_i(r) - U_h(r), \quad (1)$$

где

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r)\right)^{1/3}. \quad (2)$$

Последнее слагаемое в (2) описывает обменно-корреляционные добавки. Подставляя $\rho(r)$ в виде

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2,$$

где n_i — число электронов на i -й оболочке, $\psi_i(r) = R_{n_l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, где $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники, а $R_{n_l}(r)$ — атомные радиальные волновые

функции [6], получаем примесные потенциалы замещения (рис. 1). Для сравнения приведен потенциал замещения Ge. Из рис. 1 видна сильная локализация примесных потенциалов 3d-элементов.

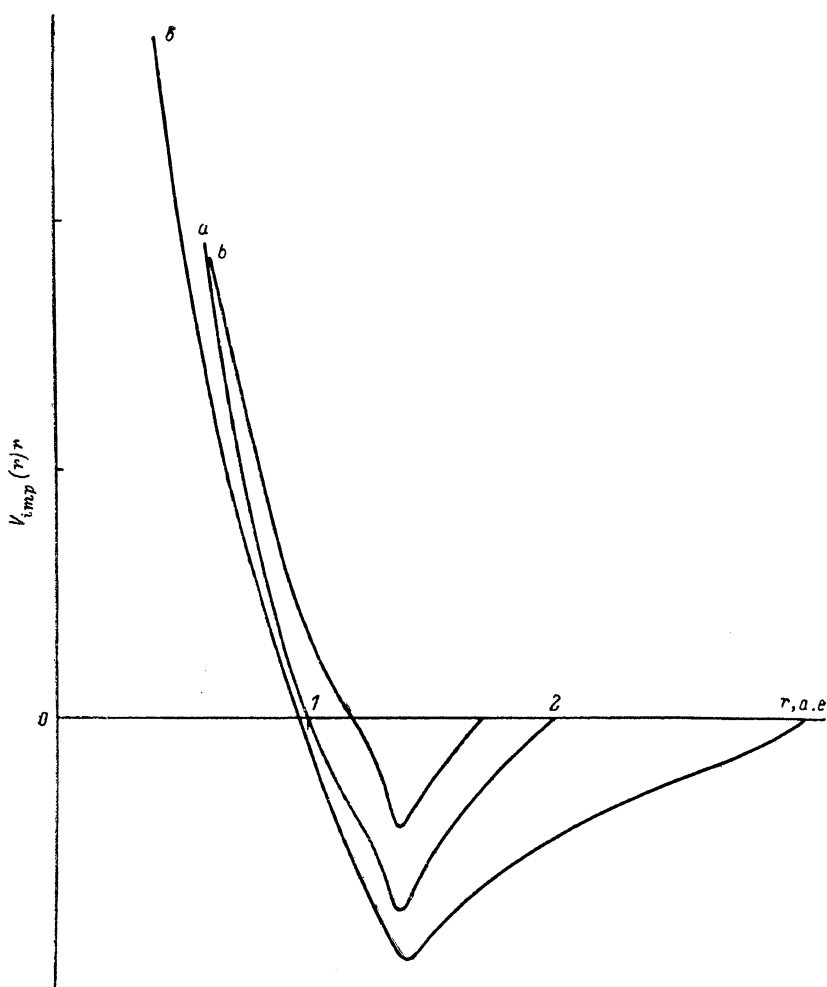


Рис. 1. Примесные потенциалы замещения 3d-элементов в CdTe.
 а — Cr → 24; б — Ni → 20; в — Ge → 16.

1. Одноэлектронное приближение

Решение полного уравнения Шредингера $(H_0 + U)\psi = E\psi$ в рамках модели Андерсона, учитывающей только резонансное рассеяние электронов на примеси, приводит к уравнению [7]

$$E - \varepsilon_\gamma = M_\gamma(E), \quad (3)$$

где

$$M_\gamma(E) = \sum_{ka} \frac{|U_{ka}^\gamma|^2}{E - \varepsilon_{ka}}, \quad (4)$$

$$U_{ka}^\gamma = \langle ka | W | \gamma\mu \rangle, \quad (5)$$

$$\varepsilon_\gamma = \varepsilon_d + \Delta\varepsilon_d + \langle \gamma\mu | W | \gamma\mu \rangle, \quad (6)$$

W — потенциал кристаллического поля, $|\gamma\mu\rangle$ — волновая функция примесного d -электрона, которая является базисом неприводимого представления γ группы T_d , μ — строки этого представления, ε_{ka} — энергетический спектр матрицы, $|ka\rangle$ — соответствующая волновая функция, ε_d — энергия электро-

нов d -оболочки свободного иона [8], $\Delta\varepsilon_{it} = K(2n_0 - 1)$ определяет поляризационную поправку [9], K — параметр поляризации, используемый для подгонки одноэлектронных уровней к результатам кластерных расчетов [3]. По порядку величины он совпадает с оценками [9] для Si и возрастает с увеличением порядкового номера примеси от 2.7 до 4.2.

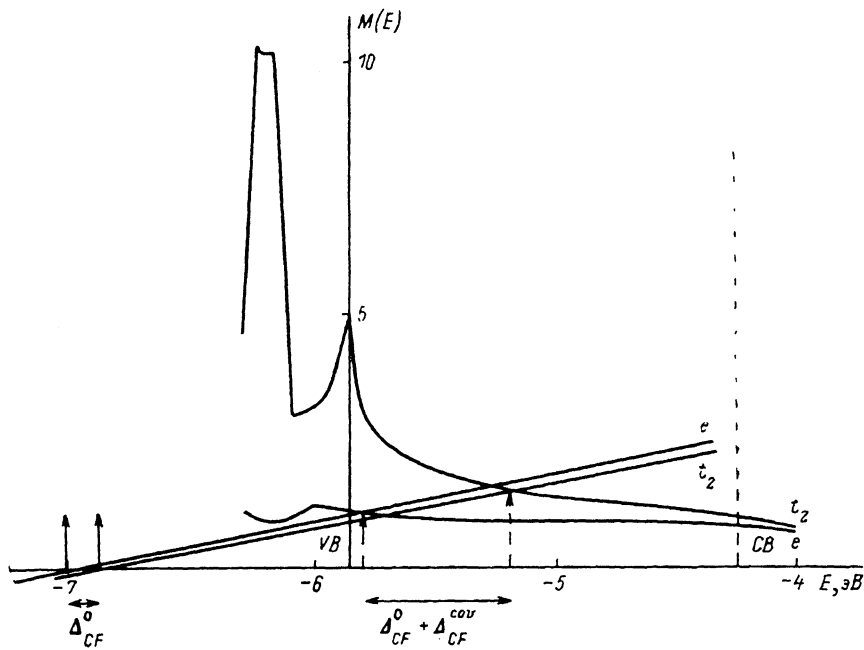


Рис. 2. Численное решение уравнения (3) для e - и t_2 -состояний Sr в CdTe.

Численные решения уравнения (3) для e - и t_2 -уровней приведены на рис. 2 для CdTe : Sr. Результаты решения (3) для $3d$ -ряда приведены на рис. 3. Отсчет ведется от уровня вакуума.

В результате гибридизации примесных d -состояний с зонными волновая функция примеси частично делокализуется и принимает вид [7]

$$\psi_{\gamma\mu}(r) = A_{\gamma}^{-1/2} [\psi_{d\gamma\mu}(r) + \psi_{b\gamma\mu}(r)]. \quad (7)$$

Вклад атомных и зонных состояний в примесную волновую функцию можно определить, вычисляя соответствующие электронные плотности

$$n_{d\gamma} = \frac{1}{A_{\gamma}} \frac{1}{|\gamma|} \sum_{\mu} \int |\psi_{d\gamma\mu}(r)|^2 dr, \quad (8)$$

$$n_{b\gamma} = \frac{1}{A_{\gamma}} \frac{1}{|\gamma|} \sum_{\mu} \int |\psi_{b\gamma\mu}(r)|^2 dr, \quad (9)$$

причем $n_{d\gamma} + n_{b\gamma} = 1$. Соответствующие вклады локализованных функций для $3d$ -ряда приведены в таблице.

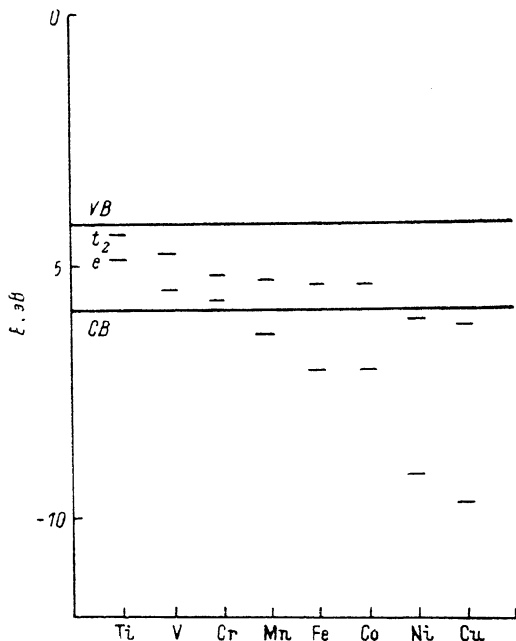
Примесный уровень t_2 -симметрии гибридизуется с зонными состояниями сильнее e -уровня, поскольку основной вклад в верхнюю валентную зону вносят p -состояния теллура, также имеющие симметрию t_2 , и это приводит к возрастанию эффективного расщепления $e-t_2$ -состояний (параметр кристаллического поля), в который, как видно из рис. 2, основной вклад вносит «ковалентная» составляющая [10]. Указанная тенденция хорошо выражена для

Примесь	n_{de}	n_{dt_2}
Ti	0.9091	0.5467
V	0.9005	0.5232
Sr	0.7277	0.5144
Mn	0.5852	0.3697
Fe	0.6004	0.3165
Co	0.5397	0.3033
Ni	0.0678	0.0117

легких примесей 3d-ряда, одноэлектронные e - и t_2 -уровни которых находятся в запрещенной зоне.

Таким образом, в одноэлектронном приближении с учетом только резонансного рассеяния получены положения примесных уровней 3d-элементов в CdTe и определены вклады в электронную плотность атомных и зонных носителей. Большой вклад атомных состояний в примесные уровни, находящиеся в щели, свидетельствует о том, что это состояния типа CFR [7, 8].

Для получения состояний типа DVH «тяжелых» 3d-элементов необходим учет потенциального рассеяния.



2. Мультиплетные состояния и энергия ионизации примеси

После определения энергии одночастичных e - и t_2 -уровней, волновые функции которых представляются, согласно (7), как линейная комбинация атомной функции и зонных состояний, можно построить многоэлектронные состояния данного примесного иона (псевдоиона) [10, 11]. Для построения многоэлектронных состояний используем алгебру Рака для точеч-

Рис. 3. Одноэлектронные энергетические уровни для 3d-элементов в CdTe.

ных групп. В таком подходе мультиплетные поправки выражаются через интегралы Слэйдера—Кондона

$$F^{kk} = \int R_d(r_1) R_d(r_2) \frac{r_1^{k-1} r_2^{k-1}}{r_1^{k+1} r_2^{k+1}} R_d(r_1) R_d(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2,$$

которые в случае свободного атома сводятся к параметрам Рака A, B, C [13]. В случае псевдоиона угловые части функции (7) сохраняют точечную симметрию, а радиальные частично делокализуются, приобретая «шлейф», протяженность которого различна для e - и t_2 -состояний. Деформацию радиальных функций можно описать с помощью параметров λ_e и λ_{t_2} , введенных в [13]:

$$\lambda_{\gamma}^4 = \frac{\langle \gamma \gamma | | \gamma \gamma \rangle}{\langle d d | | d d \rangle}. \quad (10)$$

В интеграл знаменателя входят радиальные волновые функции изолированного атома, а в числитель — функции

$$R_{i\gamma}(r) = A_{\gamma}^{-1/2} \frac{1}{[\gamma]} \sum_{\mu} \left[R_d(r) + \sum_{k\alpha} \frac{U_{k\alpha}^{\gamma\mu}}{E_{i\gamma} - \epsilon_{k\alpha}} \sum_l \int K_l^{*\gamma\mu}(\Omega) \bar{\varphi}_{k\alpha}(r) d\Omega \right], \quad (11)$$

где суммирование по l ведется по всем кубическим гармоникам $K_l^{\mu}(\theta, \varphi)$ симметрии γ , $E_{i\gamma}$ — энергия одночастичного примесного уровня.

Учет эффектов мультиплетной структуры, обусловленной многочастичным взаимодействием, проведен по методике [11], которая является обобщением теории кристаллического поля на случай псевдоионов. В данном подходе вводится средняя по всем мультиплетам данной конфигурации $e^m t_2^n$ энергия

$$\bar{E}(m, n) = f_{mn}(\lambda_e, \lambda_{t_2}) A(m, n) + g_{mn}(\lambda_e, \lambda_{t_2}) (2B - C). \quad (12)$$

Функции f_{mn} и g_{mn} зависят от конфигурации и приведены в [11]. Диагональные элементы матрицы кулоновского взаимодействия выражаются через $\bar{E}(m, n)$ и конфигурационный сдвиг $\Delta E^\alpha(m, n)$:

$${}^1D_{\alpha\alpha} = \bar{E}(m, n) + \Delta E^\alpha(m, n) + k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF}, \quad (13)$$

где Δ_{CF} — параметр кристаллического поля. Отнеся среднюю энергию $\bar{E}(m, n)$ к средней энергии базисной конфигурации $e^{m^0}t_{2^0}^n$, определяющей основное мультиплетное состояние псевдоиона, получаем

$${}^1D_{\alpha\alpha} = \Delta E^\alpha(m, n) + \Delta_{\text{eff}}(m, n; m^0, n^0), \quad (14)$$

где $\Delta_{\text{eff}}(m, n; m^0, n^0)$ — эффективный параметр кристаллического поля:

$$\Delta_{\text{eff}}(m, n; m^0, n^0) = \bar{E}(m, n) - \bar{E}(m^0, n^0) + k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF}. \quad (15)$$

При наличии термов одинаковой симметрии в различных конфигурациях $e^{m_1}t_{2^1}^{n_1}$ и $e^{m_2}t_{2^2}^{n_2}$ учет несимметричной части взаимодействия приводит к необходи-

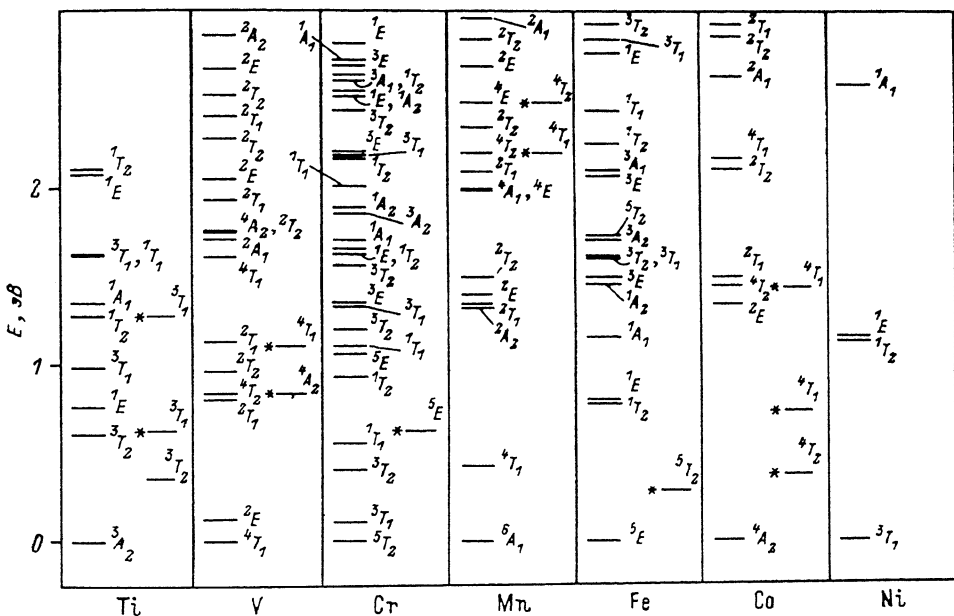


Рис. 4. Мультиплетные термы для примесей 3d-ряда.

мости решать системы уравнений, порядок которых определяется количеством термов одинаковой симметрии. Методика [11] позволяет исключить необходимость учета конфигурационной зависимости параметра $A(m, n)$.

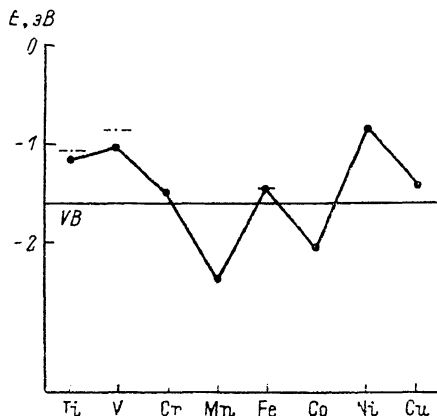
Определив численно радиальные функции (11) и параметры λ_j по (10), получаем положение мультиплетных уровней для примесей 3d-ряда (рис. 4). Приведенные наборы термов получены с учетом как полносимметричного, так и неполносимметричного кулоновского взаимодействия между электронами. В этом же подходе можно получить энергию ионизации примесных уровней. Для этого необходимо разности термов основных состояний $E_{\text{ion}}(d^{n-1}) - E_{\text{ion}}(d^n)$ сопоставить с положением края валентной зоны относительно вакуума [11]. В общем случае энергия донорного перехода определяется как разность

$$E^{\uparrow}(0/+) = E_T[(CB)^1 \gamma^{n-1}] - E_T[(CB)^0 \gamma^n], \quad (16)$$

где $\gamma = e$, t_2 , E_T — полная энергия системы; $(CB)^1$ и $(CB)^0$ означает наличие или отсутствие электрона в зоне проводимости. Выражение (16) можно представить как сумму

$$E^\gamma(0/+) = E_{MF}^\gamma(0/+) + \Delta E_{MC}(0/+), \quad (17)$$

где $E_{MF}(0/+)$ — энергия перехода, определенная в приближении среднего поля без учета межэлектронного взаимодействия; $\Delta E_{MC}(0/+) = E_{MC}(A^+) - E_{MC}(A^0)$ — разность мультиплетных поправок к основным состояниям нейтральной (A^0) и заряженной (A^+) примеси. Определенные по методике [11] энергии донорных переходов приведены на рис. 5. В отличие от модели среднего поля и кластерного подхода, в которых энергии примесных уровней $3d$ -



элементов изменяются монотонно в зависимости от порядкового номера примеси, учет многоэлектронного характера примесных состояний приводит к сложной W-образной зависимости, которая напоминает поведение третьих потенциалов ионизации для этих примесей, но в другом масштабе энергий. Аналогично могут быть получены энергии акцепторных переходов.

Рис. 5. Энергии донорных переходов CdTe:TA. Штрихпунктирными линиями обозначены экспериментальные положения донорных уровней Ti, V, Fe.

Таким образом, мы видим, что численные расчеты подтверждают качественную картину, предлагаемую моделью Андерсона [1, 7, 10] для глубоких уровней и указывают на существенную роль ковалентных эффектов, дают неплохое описание положения энергий ионизации, совпадающее с известными экспериментальными данными (Ti, V, Fe). В то же время описание мультиплетной структуры примесных состояний пона не может считаться удовлетворительным, и на кривой $E(0/+)$ для тяжелых элементов от Co до Cu имеются немонотонности, отличающие ее от «универсальной» тенденции, зафиксированной в [7, 8, 11]. По-видимому, для более адекватного описания состояний $3d$ -примесей в CdTe в рамках модели Андерсона необходимо учесть энергию релаксации решетки и потенциальное рассеяние [7].

Список литературы

- [1] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 12. P. 4295—4308.
- [2] Lindefelt U., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 10. P. 5913—5931.
- [3] Tovstyuk K. D., Deybuk V. G., Melnichuk S. V., Tovstyuk N. K. // Phys. St. Sol. 1985. V. 130. N 2. P. K153—K156.
- [4] Мельничук С. В., Купек И. Г. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1749.
- [5] Pantelides S. T., Sah C. T. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 2. P. 621—658.
- [6] Herman F., Skillman S. Atomic structure calculations. Prantice Hall. N. Y., 1963.
- [7] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 6. P. 887—898.
- [8] Zunger A. Solid States Physics / Ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull. Orland, 1986. V. 39. P. 276—464.
- [9] Fowler B. W., Elliot R. J. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 8. P. 5525—5529.
- [10] Kikoin K. A., Fleurov V. N. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 13. P. 2357—2373.
- [11] Fazzio F., Caldas V., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 6. P. 3430—3455.
- [12] Sugano S., Tanabe Y., Kumimura H. Multiplets of transition metal ions in crystals. N. Y., 1970.
- [13] Hemstreet L. A., Dimmock J. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 2. P. 1527—1537.