

Глубокие уровни вакансий в сверхрешетке $(\text{AlAs})_1(\text{GaAs})_3$

© С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова,
634050 Томск, Россия

(Получена 24 января 1996 г. Принята к печати 9 сентября 1996 г.)

На основе методов псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки ($4 \times 4 \times 4$) изучены глубокие уровни, создаваемые нейтральными, нерелаксированными вакансиями в AlAs , GaAs и сверхрешетке $(\text{AlAs})_1(\text{GaAs})_3(001)$. Проведен теоретико-групповой анализ симметрии электронных состояний дефектных кристаллов в зависимости от положения вакансий в слоях сверхрешетки. Результаты расчетов зонного спектра идеальной сверхрешетки показывают, что она является прямозонным, многодолинным полупроводником с энергией запрещенной зоны, равной 1.79 эВ. Конкурирующие долины в нижней зоне проводимости находятся около точек X , M , Z зоны Бриллюэна сверхрешетки и происходят из сфалеритных состояний L_1^c , X_3^c и Δ_1^c соответственно. Размеры выбранной расширенной элементарной ячейки обеспечивают хорошую изоляцию волновых функций соседних глубоких центров, а вычисленные энергии уровней вакансий t_2 в запрещенных зонах GaAs и AlAs согласуются с литературными данными. В сверхрешетке тетрагональная компонента потенциала приводит для вакансий, находящихся в средних (крайних) по отношению к Al слоям, к частичному (полному) снятию вырождения этих уровней. Наибольшие изменения (~ 0.1 эВ) имеют место для вакансии As , расположенной на гетерогранице. Симметрия состояний глубоких уровней и ориентация плоскостей, в которых они локализованы, зависят от геометрического положения вакансии, что может проявиться в поляризационной зависимости оптических характеристик.

В последние десятилетия все большее внимание привлекают новые полупроводниковые материалы — сверхрешетки. Управляя составом и размерами слоев сверхрешетки, можно варьировать энергетический спектр электронов и целенаправленно изменять свойства материалов, имеющие практически важное значение. В объемных полупроводниковых материалах важную роль играют различные дефекты [1–4]. В сверхрешетках роль дефектов различного типа также оказывается существенной. При этом вследствие понижения симметрии кристаллического потенциала в сверхрешетках возникают дополнительные особенности в примесных состояниях (такие как зависимость энергий уровней от положений дефектных центров внутри слоев сверхрешетки, расщепления вырожденных уровней, анизотропия в распределении заряда вблизи дефекта и т.д.), которые могут приводить к новым эффектам.

В научной литературе имеются публикации на эту тему, основанные на различных методах. Для описания мелких, водородоподобных центров в легированных сверхрешетках оправданным является применение метода эффективной массы [5]. Однако данный метод мало подходит для изучения глубоких центров, волновые функции которых сильно локализованы вблизи дефектов. Для расчета спектров таких состояний в объемных материалах применяются методы функций Грина, расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) и кластерный метод в сочетании как с фундаментальными, так и полупырическими подходами для учета кристаллического потенциала [1–4]. Фундаментальные методы (метод псевдопотенциала, присоединенных плоских волн и т.д.) требуют значительных по объему вычислений даже для бинарных соединений, поэтому для сверхрешеток подобные исследования пока проводились только на основе метода сильной связи.

В работе [6] энергетический спектр глубоких уровней, связанных с вакансией галлия и антиструктурным дефектом As_{Ga} вблизи гетерограницы $\text{AlAs}/\text{GaAs}(001)$, исследовался с использованием рекурсивного метода с кластерами, содержащими до 512 атомов. Было показано, что энергия взаимодействия собственного дефекта с интерфейсом зависит от положения уровня Ферми, что может приводить к отклонениям от стехиометрии вблизи гетерограницы. В то же время влияние гетерограницы на локальную плотность состояний и положение глубоких уровней в запрещенной зоне оказалось пренебрежимо малым, что, по-видимому, связано с малым значением разрыва валентной зоны (0.035 эВ), использованным в данной работе.

Глубокие донорные уровни, создаваемые DX -центрами в некоторых сплавах и сверхрешетках соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, исследовались в [7] с применением метода функций Грина. Было найдено, что при реалистичном задании потенциала барьера его роль в формировании связанных и резонансных глубоких уровней оказывается существенной: доноры, расположенные вблизи гетерограницы, создают состояния с энергиями, заметно отличающимися от объемных.

Известно [2], что метод сильной связи в силу ограниченности используемого базиса может приводить к искажению потенциала дефекта, что проявляется, в частности, в занижении энергии расщепления глубоких уровней a_1 и t_2 . Правильное описание всех уровней может быть в принципе достигнуто на основе фундаментальных методов. Однако при их использовании возникают проблемы, связанные с учетом самосогласованного поля. В широко распространенном приближении локальной электронной плотности величина запрещенной зоны получается с большой систематической погрешностью ($\sim (0.5-1)$ эВ), которая может существенно влиять на

Таблица 1. Соотношения совместности неприводимых представлений групп T_d^2 , D_{2d}^5 и T_d^2 (РЭЯ) (в скобках приведены стандартные обозначения)

T_d^2	D_{2d}^5	T_d^2 (РЭЯ)	T_d^2	D_{2d}^5	T_d^2 (РЭЯ)
Γ_1	Γ_1	Γ_1	Σ_1	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + X_1 + X_2$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
Γ_2	Γ_4	Γ_2	Σ_2	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + X_2 + X_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
$\Gamma_3(\Gamma_{12})$	$\Gamma_1 + \Gamma_4$	Γ_3	L_1	$X_1 + X_3$	$\Gamma_1 + \Gamma_4$
$\Gamma_4(\Gamma_{15})$	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	Γ_4	L_2	$X_2 + X_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$
$\Gamma_5(\Gamma_{25})$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	Γ_5	L_2	$X_1 + X_2 + X_3 + X_4$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
X_1	$\Gamma_1 + M_1 + M_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$2\Lambda_1$	$2U_1$	$2\Gamma_1 + 2\Gamma_4$
X_2	$\Gamma_2 + M_5$	Γ_5	$2\Lambda_2$	$2U_2$	$2\Gamma_2 + 2\Gamma_5$
X_3	$\Gamma_3 + M_5$	Γ_4	$2\Lambda_3$	$2(U_1 + U_2)$	$2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
X_1	$\Gamma_1 + M_1 + M_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$2\Lambda_1$	$2U_1$	$2\Gamma_1 + 2\Gamma_4$
X_2	$\Gamma_2 + M_5$	Γ_5	$2\Lambda_2$	$2U_2$	$2\Gamma_2 + 2\Gamma_5$
X_4	$\Gamma_4 + M_1 + M_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	$2F_1$	$2U_1 + 2(\Gamma_1 + \Gamma_2)$	$2\Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 4\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
X_5	$\Gamma_5 + M_1 + M_2 + M_5$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$2F_2$	$2U_2 + 2(\Gamma_1 + \Gamma_2)$	$2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5$
Δ_1	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Sigma_1$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	Δ'_1	$Z_1 + Z_3 + \Sigma_1$	
Δ_2	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Sigma_1$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_5$	Δ'_2	$Z_2 + Z_4 + \Sigma_1$	
Δ_3	$\Gamma_5 + \Sigma_2$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	Δ'_3	$Z_5 + \Sigma_2$	
Δ_4	$\Gamma_5 + \Sigma_2$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	Δ'_4	$Z_5 + \Sigma_2$	
W_1	$M_1 + M_2 + \Sigma_1$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5$			
W_2	$M_5 + \Sigma_2$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$			
W_3	$M_3 + M_4 + \Sigma_1$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$			
W_4	$M_5 + \Sigma_2$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$			

Примечание. Точки Δ имеют координаты $\pi/a(001)$, а точки $\Delta' - \pi/(2a)(001)$ и $3\pi/(2a)(001)$. Множитель 2 н представлений Λ_1 и F_1 группы T_d^2 сфалерита означает, что одно представление относится к звезде $\{\mathbf{k}\}$, а второе — к звезде $\{-\mathbf{k}\}$.

положение глубоких уровней (до 0.2–0.3 эВ [2]). Реализация же более точного квазичастичного метода весьма громоздка и выполнена пока для достаточно простых материалов.

В настоящей работе мы рассматриваем уровни нейтральных, нерелаксированных вакансий в сверхрешетке $(\text{AlAs})_1(\text{GaAs})_3$ на основе методов псевдопотенциала и РЭЯ [8]. В методе РЭЯ реально исследуется зонный спектр кристалла, в котором изучаемые примеси расположены в узлах подрешетки с достаточно большими периодами, чтобы исключить взаимное влияние дефектов друг на друга. Однако из-за быстрого роста порядков матриц при увеличении размеров РЭЯ до сих пор используются сравнительно небольшие РЭЯ, содержащие несколько десятков атомов [9,10]. Здесь мы за счет учета симметрии РЭЯ существенно понизили количество необходимых базисных функций, что позволило нам увеличить объем РЭЯ в 64 раза по сравнению с объемом примитивной ячейки сфалерита и уменьшить тем самым перекрытие состояний соседних дефектов и дисперсию примесной зоны. Расчет глубоких уровней проведен с использованием эмпирических псевдопотенциалов, найденных недавно в [11] на основе широкого набора экспериментальных данных и результатов самосогласованных расчетов зонного спектра. Эти псевдопотенциалы дают достаточно точное описание электронных состояний в идеальных кристаллах, что должно обеспечить правильное формирование функций глубоких центров.

1. Теоретико-групповой анализ

Примем традиционные обозначения для описания кристаллической структуры GaAs и AlAs. Выберем начало координат в узле катиона, а оси направим вдоль ребер элементарного куба. Группа симметрии такой решетки есть T_d^2 с элементарными векторами трансляций $\mathbf{a}_1 = a/2(011)$, $\mathbf{a}_2 = a/2(101)$, $\mathbf{a}_3 = a/2(110)$, где a — постоянная решетки, взятая для простоты одинаковой в GaAs и AlAs. Поместим вакансии в узлы, указываемые целочисленными комбинациями векторов $\mathbf{A}_1 = 2a(011)$, $\mathbf{A}_2 = 2a(101)$, $\mathbf{A}_3 = 2a(110)$. Полученный новый кристалл имеет элементарную ячейку, увеличенную в 64 раза по сравнению с ячейкой GaAs или AlAs. Группой симметрии такого кристалла с дефектами по-прежнему является группа T_d^2 , но с элементарными векторами трансляций \mathbf{A}_i . Соответственно зона Бриллюэна для кристалла с дефектами является уменьшенной в 64 раза копией зоны Бриллюэна исходного кристалла. В результате свертывания в каждую точку малой зоны Бриллюэна попадают 64 различных точки большой зоны Бриллюэна. Волновые функции кристалла с дефектом можно классифицировать по свойствам симметрии. Состояния изолированной вакансии a_1 и t_2 [4] преобразуются по неприводимым представлениям Γ_1 и Γ_{15} группы T_d^2 точки Γ малой зоны Бриллюэна, в которую сворачиваются эквивалентные ей точки из звезд Γ , L , X , Δ , W , Σ ,

Таблица 2. Соотношения совместимости представлений группы D_{2d}^5 идеальной сверхрешетки (AlAs)₁(GaAs)₃ и групп D_{2d}^9 и C_{2v}^{20} сверхрешетки с дефектами в РЭЯ в точке Γ малой зоны Бриллюэна. Тип атома, в котором выбрано начало координат, указан во второй строке

D_{2d}^5 Al	D_{2d}^9 Al, Ga(av)	Ga(ed)	C_{2d}^{20} As(ed)	As(av)
Γ_1	Γ_1	Γ_1	Γ_1	Γ_1
Γ_2	Γ_2	Γ_2	Γ_2	Γ_2
Γ_3	Γ_3	Γ_1	Γ_1	Γ_1
Γ_4	Γ_4	Γ_2	Γ_2	Γ_2
Γ_5	Γ_5	$\Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_3 + \Gamma_4$
M_1	Γ_1	Γ_2	Γ_4	Γ_3
M_2	Γ_2	Γ_1	Γ_3	Γ_4
M_3	Γ_3	Γ_2	Γ_4	Γ_3
M_4	Γ_4	Γ_1	Γ_3	Γ_4
M_5	Γ_5	$\Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2$	$\Gamma_1 + \Gamma_2$
Σ_1	$\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$
Σ_2	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$
U_1	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5$	$2\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$2\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$2\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$
U_2	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$
X_1	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$\Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$
X_2	$\Gamma_2 + \Gamma_4$	$\Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_2 + \Gamma_4$
X_3	Γ_5	$2\Gamma_1$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$\Gamma_1 + \Gamma_4$
X_4	Γ_5	$2\Gamma_2$	$\Gamma_2 + \Gamma_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
T_1	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5$	$2\Gamma_2 + 2\Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3$
T_2	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$2\Gamma_1 + 2\Gamma_3$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_4$

Λ и F большой зоны Бриллюэна. В табл. 1 приведены соотношения совместности представлений в этих точках с представлениями в точке Γ малой зоны Бриллюэна в обозначениях из книги Ковалева [12]. Эти соотношения позволяют качественно проанализировать вклады различных состояний исходного кристалла в вакансионные состояния.

Для идеальной сверхрешетки (AlAs)₁(GaAs)₃ (001) в системе координат, совпадающей с системой координат для GaAs(AlAs), в качестве базисных векторов трансляции можно выбрать следующие: $\alpha_1 = a/2(110)$, $\alpha_2 = a/2(\bar{1}10)$, $\alpha_3 = a/2(002)$. Соответствующие векторы обратной решетки имеют вид: $\beta_1 = 2\pi/a(110)$, $\beta_2 = 2\pi/a(\bar{1}10)$, $\beta_3 = 2\pi/a(00\frac{1}{2})$. Высокосимметричные точки в зоне Бриллюэна сверхрешетки даются векторами: $k_\Gamma = 0$, $k_M = 1/2(\beta_1 + \beta_2)$, $k_\Sigma = 1/4(\beta_1 + \beta_2)$, $k_U = 1/4(\beta_2 + \beta_3)$, $k_X = 1/2\beta_2$, $k_Z = 1/2\beta_3$, $k_T = 1/4(\beta_1 + 2\beta_2 + 2\beta_3)$, $k_R = 1/2(\beta_2 + \beta_3)$. Пространственной группой симметрии сверхрешетки является группа D_{2d}^5 . Объем ее элементарной ячейки в 4 раза больше объема ячейки GaAs или AlAs, а зона Бриллюэна соответственно в 4 раза меньше зоны Бриллюэна сфалерита. В точку Γ малой зоны Бриллюэна сворачиваются 16 точек зоны Бриллюэна сверхрешетки из звезд Γ , M , X , Δ , U , T . Соотношения совместности для представлений групп симметрии T_d^2 и D_{2d}^5 также приведены в табл. 1. При этом принято во внимание, что группа D_{2d}^5 также приведены в табл. 1. При этом принято во внимание, что группа D_{2d}^5 в [12] описана в системе

координат, повернутой относительно системы координат сфалерита так, что ось X направлена вдоль вектора α_1 , а ось Y — вдоль вектора α_2 . Чтобы начало координат в этих двух кристаллах совпадало, мы в случае сфалерита поместили его в узел, занятый катионом. В случае же сверхрешетки (AlAs)₁(GaAs)₃ описание группы D_{2d}^5 в [12] соответствует выбору начала координат в атоме Al или в атоме Ga, находящемся в среднем слое, равно удаленном от слоев Al. Из табл. 1 видно, что верхний валентный уровень Γ_{15} в GaAs(AlAs) расщепляется в сверхрешетке на двукратный уровень Γ_5 и однократный Γ_3 . Уровни Γ_1 , X_1 и X_3 нижней зоны проводимости GaAs в сверхрешетке переходят в уровни Γ_1 , $\Gamma_1 + M_1 + M_4$ и $\Gamma_3 + M_5$ соответственно, а дополнительный экстремум L_1 зоны проводимости GaAs(AlAs) расщепляется на два уровня $X_1 + X_3$. В нижней зоне проводимости сверхрешетки имеется также конкурирующая долина вблизи точки Z , состояния которой происходят из сфалеритных уровней на линии Δ .

При изучении дефектных состояний в сверхрешетке (AlAs)₁(GaAs)₃ мы сохранили взаимное расположение дефектов, заданное с помощью векторов A_i . Помещая начало координат в узел, занимаемый дефектом, мы получаем пять различных возможных структур сверхрешетки с дефектами. В этих кристаллических структурах базисные векторы A_i описывают группу трансляций, а выбор положения дефекта определяет точечную симметрию. Если дефект, с которым связано начало отсчета системы координат, помещен в узел Al или в узел среднего из

Ga слоев (av), то группа симметрии сверхрешетки с дефектом есть D_{2d}^9 , если же дефект помещен в узел As (в средний слой av или в ближайшие к Al слои ed) или в узел Ga в слоях, ближайших к слою Al(ed), то группа симметрии есть C_{2v}^{20} . В табл. 2 приведены соотношения совместности представлений групп для состояний, отвечающих центру зоны Бриллюэна сверхрешетки с дефектами, при различном расположении дефектных узлов. Как видно, понижение точечной симметрии потенциала приводит к расщеплению объемных дефектных уровней t_2 . Для вакансий Al и Ga(av) он расщепляется на однократный уровень Γ_3 и двукратный уровень Γ_5 , а для вакансий As и Ga(ed) вырождение снимается полностью ($\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$).

2. Метод расчета

В методе РЭЯ задача о нахождении электронных состояний в кристалле с одиночным дефектом сводится к определению зонного спектра кристалла с периодически расположенными дефектами. Гамильтониан такого кристалла можно представить в виде суммы гамильтониана идеального кристалла H_0 и потенциала дефектной подрешетки V . Тогда его спектр определится из одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$(H_0 + V) \Psi_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{q}},$$

$$V = \sum_1 v_d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1), \quad (1)$$

где v_d — потенциал одиночного дефекта, \mathbf{R}_1 — векторы прямой решетки, построенные на базисных векторах \mathbf{A}_i , \mathbf{q} — волновой вектор внутри малой зоны Бриллюэна. Решение этого уравнения наиболее эффективно может быть выполнено с использованием базиса из блоховских функций идеального кристалла $\varphi_{n\mathbf{k}}$, которые в свою очередь разложены по плоским волнам:

$$H_0 \varphi_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \varphi_{n\mathbf{k}}$$

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1 / \sqrt{V_0} \sum_{\mathbf{g}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g})\mathbf{r}}, \quad (2)$$

где n — номер зоны, \mathbf{k} , \mathbf{g} , V_0 — волновой вектор, вектор обратной решетки и объем идеального кристалла соответственно. Представим функцию $\Psi_{\mathbf{q}}$ в виде суперпозиции симметризованных комбинаций состояний $\varphi_{n\mathbf{k}}$:

$$\Psi_{\mathbf{q}}^{\alpha,j} = \sum_{n\mathbf{k}_i} B_{n\mathbf{k}_i}^{\alpha,j} O_{jm}^{\alpha} \varphi_{n\mathbf{k}_i}. \quad (3)$$

Здесь Q_{jm}^{α} — оператор проектирования на подпространство, преобразующееся по j -й строке m -го столбца α -го неприводимого представления пространственной группы кристалла с дефектом, \mathbf{k}_i — волновые векторы, удовлетворяющие уравнению $\mathbf{k}_i = \mathbf{q} + \mathbf{G}$, \mathbf{G} — векторы обратной решетки, соответствующие РЭЯ, суммирование ведется по одному из представителей каждой звезды.

Подстановка (3) в (1) приводит к системе уравнений, порядок которой определяется числом учетных зон и числом звезд векторов \mathbf{k}_i . Операция проектирования обеспечивает, вообще говоря, ортогональность спроектированных функций, поэтому в возникающих случаях проводилась их ортогонализация по методу Шмидта. Благодаря согласованному заданию фаз симметризованные комбинации блоховских функций могут быть достаточно хорошо локализованными в пределах небольших областей РЭЯ, что является еще одним преимуществом данного базиса при изучении дефектных материалов.

Расчет зонного спектра идеальных кристаллов AlAs, GaAs и сверхрешетки (AlAs)₁(GaAs)₃ проводился в базисе из плоских волн с псевдопотенциалами из [11] в соответствии с принятыми в этой работе параметрами решетки, способом обрыва кинетической энергии и факторов псевдопотенциала, и с учетом зависимости псевдопотенциала мышьяка от сорта атомов ближайшего окружения.

Электронные состояния кристаллов с вакансиями рассчитывались с РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$). В базисе из функций кристалла со структурой сфалерита (GaAs, AlAs) число неприводимых звезд \mathbf{k}_i в этом случае равно 10, а разложение (3) обеспечивает быструю сходимость по числу учетных зон начальной задачи. При учете 30 таких зон порядки матриц не превышают 400 для всех представлений. Для получения глубоких уровней вакансий в бинарных кристаллах с точностью около 0.1 эВ достаточно взять около 15 зон. При переходе к сверхрешетке за счет понижения симметрии число базисных симметризованных функций возрастет. Для их построения мы использовали в качестве $\varphi_{n\mathbf{k}}$ блоховские функции GaAs для 15 нижних зон. В таком базисе зонные энергии идеальной сверхрешетки вблизи запрещенной зоны получаются с точностью не хуже 0.02 эВ.

Псевдопотенциалы [11] соответствуют нейтральным атомам. Рассматривая эти потенциалы (взятые с обратным знаком) как затравочные потенциалы возмущения, создаваемые удаляемыми атомами, мы учли релаксацию электронной плотности с помощью функции диэлектрической проницаемости идеального кристалла в модели Пэнна, рассчитанной в [13] с учетом поправок на обмен и корреляцию в приближении Хаббарда–Шэма [14]. Построенные таким образом потенциалы нейтральных вакансий находятся, как будет показано далее, в хорошем соответствии с потенциалами, полученными в самосогласованных расчетах.

На положение глубоких уровней могут также влиять эффекты, связанные с релаксацией и дисторсией решетки [4]. Для вакансий в GaAs, однако соответствующие им сдвиги оказываются небольшими [15]. Поэтому в данной работе мы изучаем только нейтральные, нерелаксированные вакансии с целью выявления основных особенностей в индуцированных ими глубоких уровнях в сверхрешетке по сравнению с ее бинарными компонентами.

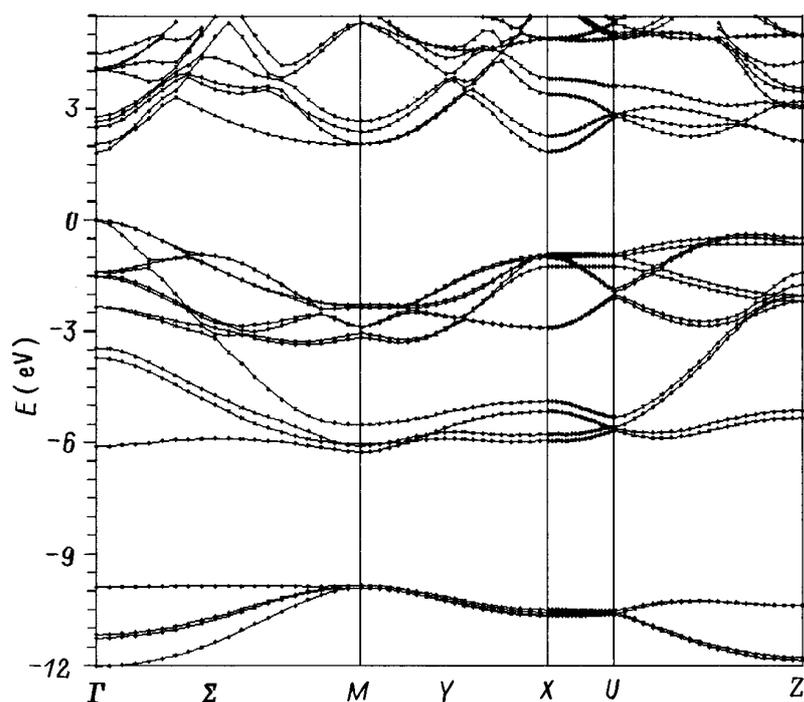


Рис. 1. Зонный спектр сверхрешетки $(AlAs)_1(GaAs)_3$.

3. Результаты расчета

Вычисленные зонные энергии GaAs и AlAs (табл. 3) хорошо согласуются с экспериментальными данными. В абсолютной шкале энергии разрыв валентной зоны двух соединений равен 0.50 эВ. Результаты расчета зонного спектра сверхрешетки $(AlAs)_1(GaAs)_3$ приведены в табл. 4 и на рис. 1. Как видно, данная сверхрешетка является прямым полупроводником с энергией запрещенной зоны $E_g(\Gamma_1^c - \Gamma_3^v) = 1.79$ эВ, что на 0.1 эВ меньше энергии, получаемой из линейной интерполяции между $E_0(\Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v)$ в GaAs и AlAs. Это связано с влиянием тетрагональной компоненты кристаллического потенциала, которая приводит также к многолинному характеру нижней зоны проводимости. Близко по энергии к долине Γ в зоне проводимости расположены долины около точек X , M и Z . Состояния сверхрешетки X_3 и X_1 в согласии с соотношениями совместности (табл. 1) происходят из сферического состояния L_1 , состояния M_5 (двукратно вырожденного) и Γ_3 (второй зоны проводимости) — из X_3 уровней, а состояния Z_3 и Z_1 — из уровней на линии Δ в GaAs и AlAs.

Таким образом, данная сверхрешетка представляет интерес для наблюдения явлений, связанных с междолинным характером электронного спектра.

Перейдем теперь к обсуждению результатов расчета дефектных кристаллов. На рис. 2 в качестве примера показаны фурье-образы взятых с обратным знаком и оборванных, согласно [11], при $q > 3.53$ ат.ед. форм-факторов исходного и экранированного (с параметрами для GaAs) по ранее описанному способу атомного псевдопотенциала Ga вместе со сферически усредненным

потенциалом вакансии Ga в GaAs, найденным в [16] из самосогласованного расчета. Анизотропия дефектного потенциала [16] относительно невелика ($\sim 10\%$). Видно, что потенциалы вакансий достаточно хорошо согласуются друг с другом. Особенно следует отметить их почти идентичное, асимптотическое поведение в области $r > 2$ ат.ед., где ионный псевдопотенциал переходит в кулоновский потенциал и уже практически не зависит от неоднозначности, присущей ему в области центральной ячейки. Этот "хвост" потенциала вакансии сильно влияет на положение глубокого уровня t_2 . Совпадение же двух потенциалов свидетельствует о линейном характере экранирования атомного потенциала в данной области. Имеющееся некоторое отличие потенциалов дефектов в

Таблица 3. Зонные энергии в GaAs, AlAs относительно потолка валентной зоны Γ_{15}^v (эВ)

	AlAs	GaAs
Γ_1^v	-11.69	-12.13
Γ_1^c	3.03	1.52
Γ_{15}^c	4.21	4.01
X_1^v	-9.51	-10.01
X_3^v	-5.79	-6.25
X_5^v	-2.29	-2.34
X_1^c	2.24	2.00
X_3^c	3.04	2.31
L_1^v	-10.15	-10.66
L_1^c	-5.53	-5.96
L_3^v	-0.94	-0.97
L_1^c	2.87	1.80

Таблица 4. Зонные энергии в сверхрешетке $(\text{AlAs})_1(\text{GaAs})_3$ вблизи запрещенной зоны относительно потолка валентной зоны Γ_5^v (эВ)

Γ_3^v	-0.013	M_5^v	-2.33	U_2^v	-0.67
Γ_1^c	1.79	M_2^v	-2.27	U_1^v	-0.62
Γ_3^c	2.05	M_5^c	2.05	U_1^v	-0.55
Γ_4^c	2.49	M_4^c	2.38	U_2^v	-0.49
Γ_3^c	2.64	M_1^c	2.58	U_1^c	2.31
X_2^v	-0.98	Z_5^v	-0.64	U_1^c	2.52
X_3^v	-0.94	Z_5^v	-0.47		
X_2^v	-0.90	Z_3^c	2.14		
X_4^v	-0.90	Z_1^c	2.15		
X_3^c	1.86				
X_1^c	2.20				

области центральной ячейки может быть связано как с разницей в выборе формы псевдопотенциалов в работах [11] и [16], так и с эффектами нелинейного экранирования [3]. Ранее в [17] расчеты глубоких уровней вакансий проводились без экранирования атомных псевдопотенциалов, что приводило к завышенным значениям энергий этих уровней.

Использованная нами РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$) уменьшает дисперсию примесной зоны уровней t_2 примерно в 2 раза по сравнению с дисперсией, которая была получена в расчете [18] с ячейкой ($3 \times 3 \times 3$). При этом энергия среднего уровня примесной зоны, вычисленная как и в [18] по двум точкам Γ и X малой зоны Бриллюэна, у нас отличается от энергии уровня в точке Γ не более чем на 0.1 эВ. Поэтому далее все результаты приводятся только для точки Γ ($\mathbf{q} = 0$).

Мы рассмотрели сходимость энергий глубоких уровней в зависимости от числа учтенных симметризованных функций. На рис. 3 такая зависимость показана на примере уровня t_2 для вакансии мышьяка в AlAs. Здесь 300 симметризованных функциям соответствуют около 30 нижних состояний зонной структуры идеального AlAs. Видно, что приемлемая точность (около 0.1 эВ) достигается уже при учете 15 зон начальной задачи. Для более мелких по энергии вакансий катионов такая точность получается с несколько меньшим числом зон (~ 10). Ясно, что при учете слишком малого числа зон, как это зачастую делается при использовании метода сильной связи, правильное положение локальных уровней может быть получено лишь за счет искажения потенциала дефекта (в данном случае за счет его ослабления).

В табл. 5 приведены рассчитанные с учетом 30 зон энергии глубоких уровней t_2 , расположенных в запрещенной зоне GaAs и AlAs. В скобках для характеристики точности расчета даны также энергии этих уровней, полученные с учетом 15 нижних зон начальной задачи. Все уровни отсчитаны от энергии вершины валентной зоны идеальных кристаллов. Ближайшие к ним состояния a_1 находится в валентной зоне и являются резонансами. Уровни t_2 вакансий Ga и Al заполнены наполовину, а на уровне t_2 вакансии As находится лишь один электрон.

Поэтому такие состояния являются неустойчивыми по отношению к эффекту Яна-Теллера [3]. Согласно [19], однако, величина энергии ян-теллеровского расщепления в GaAs невелика (< 0.03 эВ). В табл. 5 для сравнения приведены также результаты других расчетов, выполненных с использованием разных методов. Как следует из сопоставления, расхождение между ними достигает 0.5 эВ, что отражает заметную зависимость глубоких уровней от способа параметризации дефектного потенциала. Для AlAs прежние расчеты проводились только в рамках метода сильной связи [6,20]. Для GaAs наши результаты наиболее близки к самосогласованному псевдопотенциальному расчету [16], выполненному в

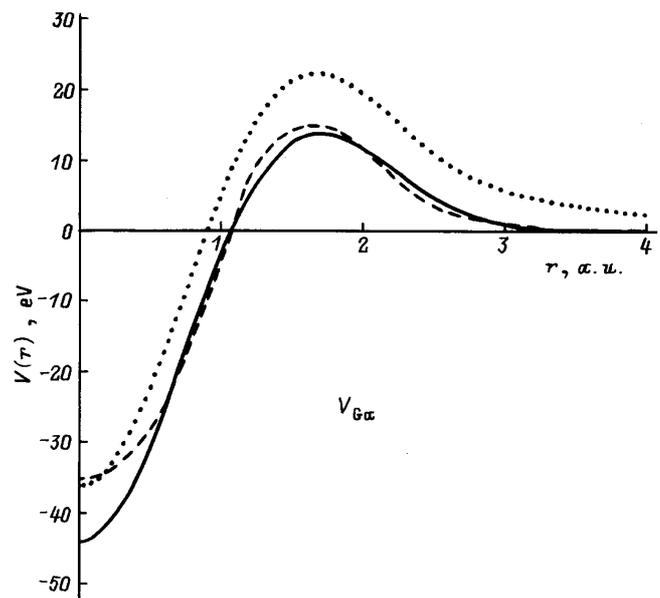


Рис. 2. Потенциал вакансии Ga в GaAs: точная кривая — исходный атомный псевдопотенциал Ga из [11] (с обратным знаком), сплошная линия — этот же потенциал, но экранированный как описано в тексте, пунктирная линия — сферически усредненный самосогласованный потенциал из [16].

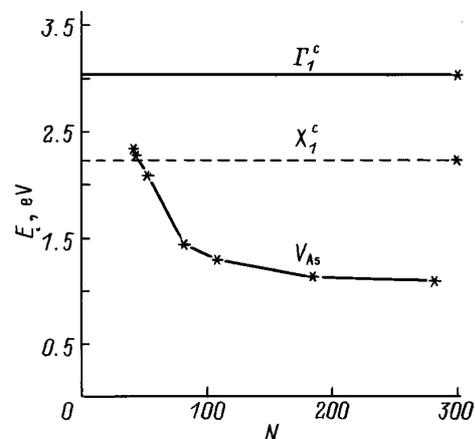


Рис. 3. Зависимость энергии глубокого уровня t_2 , созданного вакансией As в AlAs, от числа учтенных симметризованных блоховских функций (N) идеального кристалла.

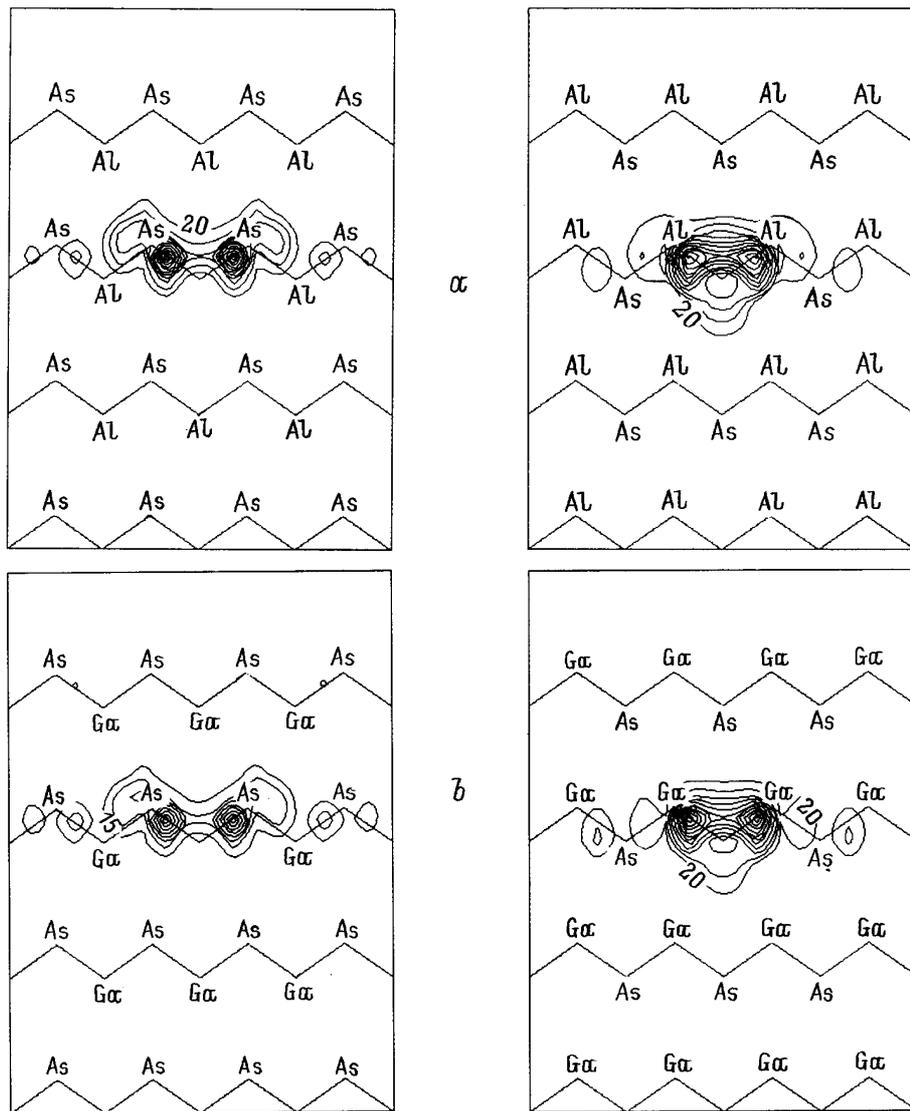


Рис. 4. Контуры зарядовой плотности состояний глубоких уровней t_2 в: a — $AsAs$, созданные V_{Al} (слева) в плоскости (110) и V_{As} (справа) в плоскости $(1\bar{1}0)$ в единицах e/Ω_0 (Ω_0 — объем элементарной ячейки), b — $GaAs$, созданные V_{Ga} (слева) и V_{As} (справа) в тех же единицах и плоскостях. Зигзагообразные линии показывают направления связей.

рамках метода функций Грина. Это связано с ранее уже отмеченной корреляцией между потенциалами вакансий. Для интерпретации экспериментальных данных [24,25] необходимо знать зависимость глубокого уровня от зарядового состояния. Для исключения возникающей при этом неоднозначности в объяснении наблюдаемых спектров [19] еще требуются дополнительные исследования.

На рис. 4 показаны контуры плотности заряда, распределенного вокруг вакансий Ga, Al и As в $GaAs$ и $AlAs$ для локальных состояний t_2 в плоскости (110) для катионов и в плоскости $(1\bar{1}0)$ для мышьяка в пределах блоков периодичности РЭЯ в этих сечениях. Видно, что размеры РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$) уже достаточны для того, чтобы исключить сколь-нибудь заметное перекрытие состояний дефектов из соседних больших элементарных ячеек. Волновые функции глубоких уровней в основном локализованы

на оборванных связях вакансий с атомами ближайшего окружения, причем более глубокие по энергии состояния V_{As} и V_{Al} в широкозонном $AlAs$ локализованы несколько сильнее, чем V_{As} и V_{Ga} в $GaAs$. В направлении связей наблюдается также и наибольшее "расплывание" волновой функции дефекта. Для $GaAs$ построенные нами контуры плотности заряда хорошо согласуются с результатами [16]. Анализ коэффициентов $B_{nk_i}^{\alpha,j}$ в разложении (3) показывает, что волновые функции вакансий в основном построены из состояний верхней валентной зоны с наибольшим вкладом от центральной Γ -долины. Однако даже для наиболее мелкого из рассмотренных уровня t_2 , созданного вакансией галлия в $GaAs$, для которого вес состояния Γ_{15}^v в разложении (3) достигает 0.8, роль зон проводимости в определении положения данного уровня оказывается существенной, так что пренебрежение

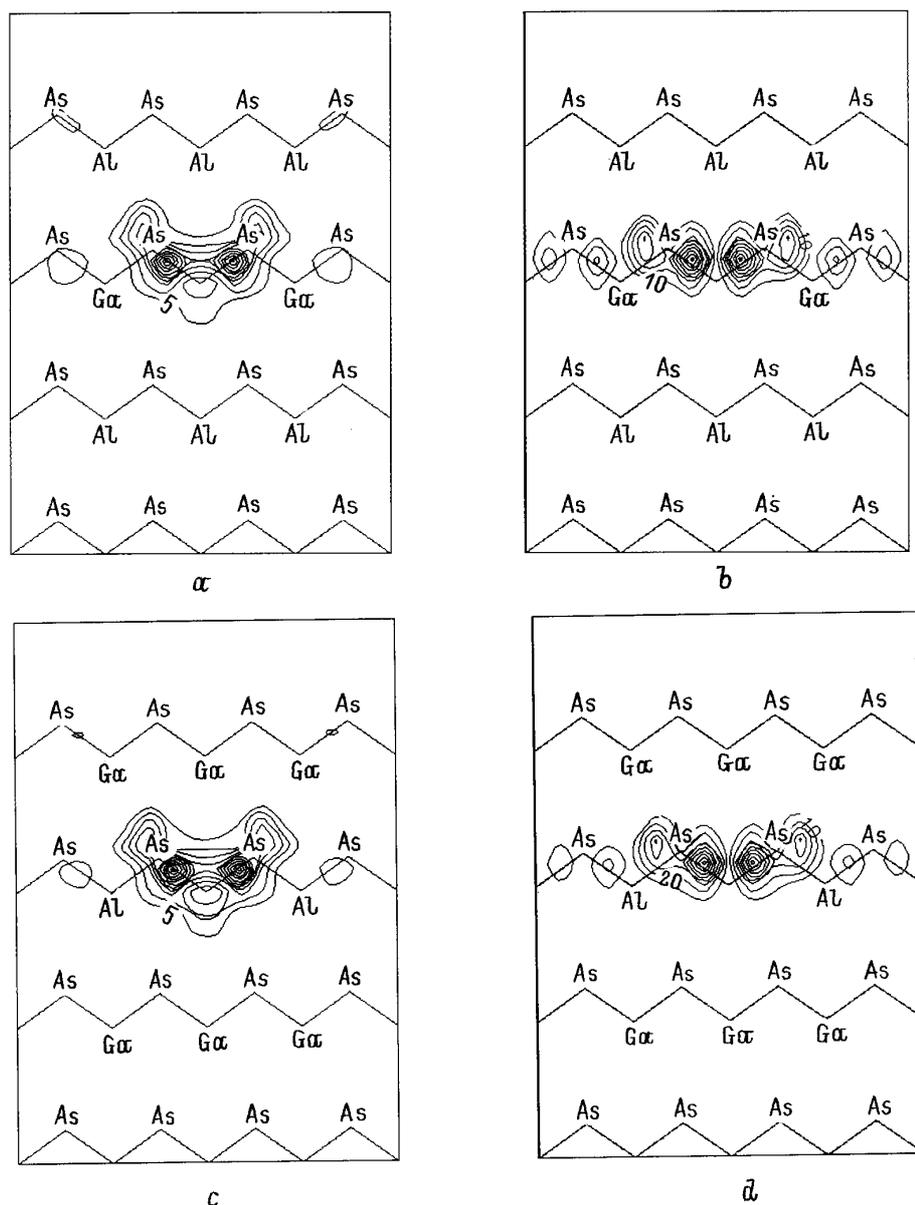


Рис. 6. Контуры зарядовой плотности в плоскости (110) состояний глубоких уровней в сверхрешетке, созданные вакансиями $Ga(av)$ (*a, b*) и Al (*c, d*): *a, c* — для представления Γ_3 в единицах e/Ω_0 ; *b, d* — для представления Γ_5 в единицах $e/(2\Omega_0)$.

совместности (табл. 2), практически не проявились. Это же имеет место и для всех состояний с одинаковой симметрией для двух вакансий As . В последнем случае, однако, более высокие состояния (Γ_3 или Γ_4) локализованы в плоскостях, в которых расположены атомы Al , имеющие псевдопотенциалы с более отталкивательной сердцевиной, чем у атомов Ga .

4. Заключение

В данной работе показано, что при учете симметрии в методе РЭЯ могут применяться достаточно большие ячейки, позволяющие описывать локализованные состояния в дефектных кристаллах с приемлемой точ-

ностью. Для использованной здесь РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$) эта точность составляет около 0.1 эВ. Учет релаксации электронной плотности вокруг вакансии в рамках линейной теории диэлектрического экранирования при соответствующем выборе затравочного потенциала дает потенциал дефекта, который в наиболее существенной области близок к самосогласованному потенциалу. Как и в бинарных компонентах, в рассмотренной сверхрешетке $(AlAs)_1(GaAs)_3$ энергии глубоких уровней вакансий зависят от зонной структуры идеального кристалла и потенциала дефекта, а их функции локализованы на оборванных связях с ближайшими атомами. Помимо этого в сверхрешетке возникает зависимость от геометрического положения дефекта (его локальной симметрии), которая проявляется в расщеплении (частичном или полном)

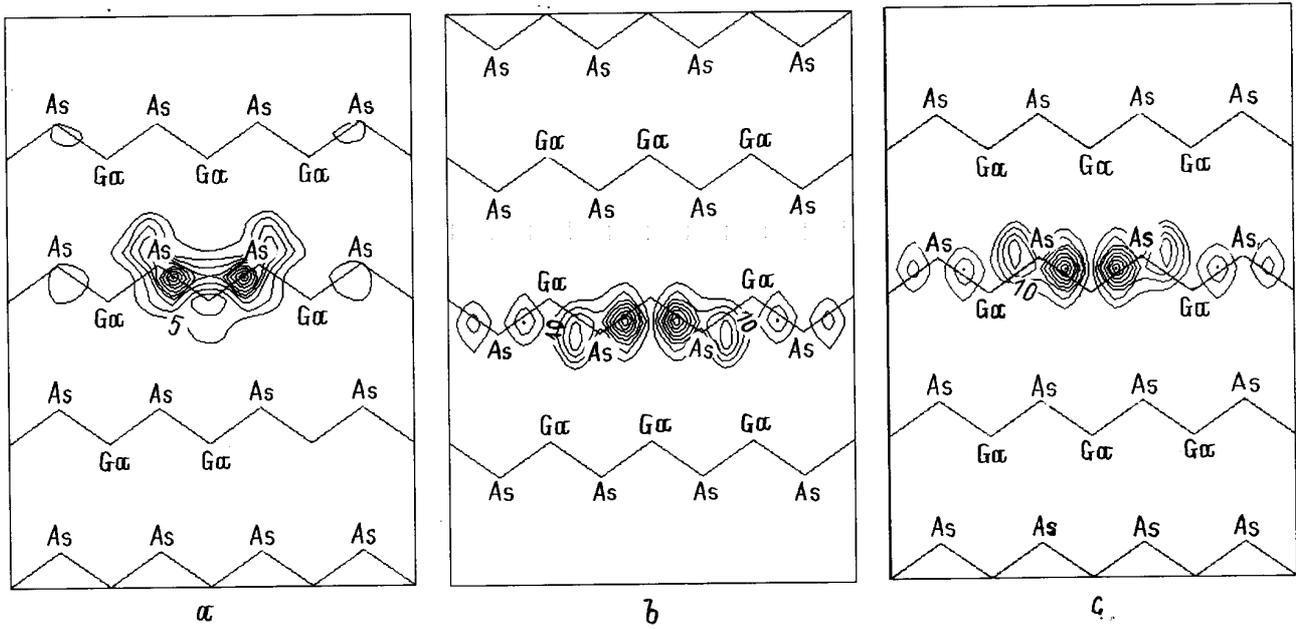


Рис. 7. Контуры зарядовой плотности (в единицах e/Ω_0) состояний глубоких уровней в сверхрешетке, созданных вакансией Ga(ed) для представлений: $a - \Gamma_1(110)$, $b - \Gamma_2(1\bar{1}0)$, $c - \Gamma_4(110)$. В скобках указана ориентация плоскостей.

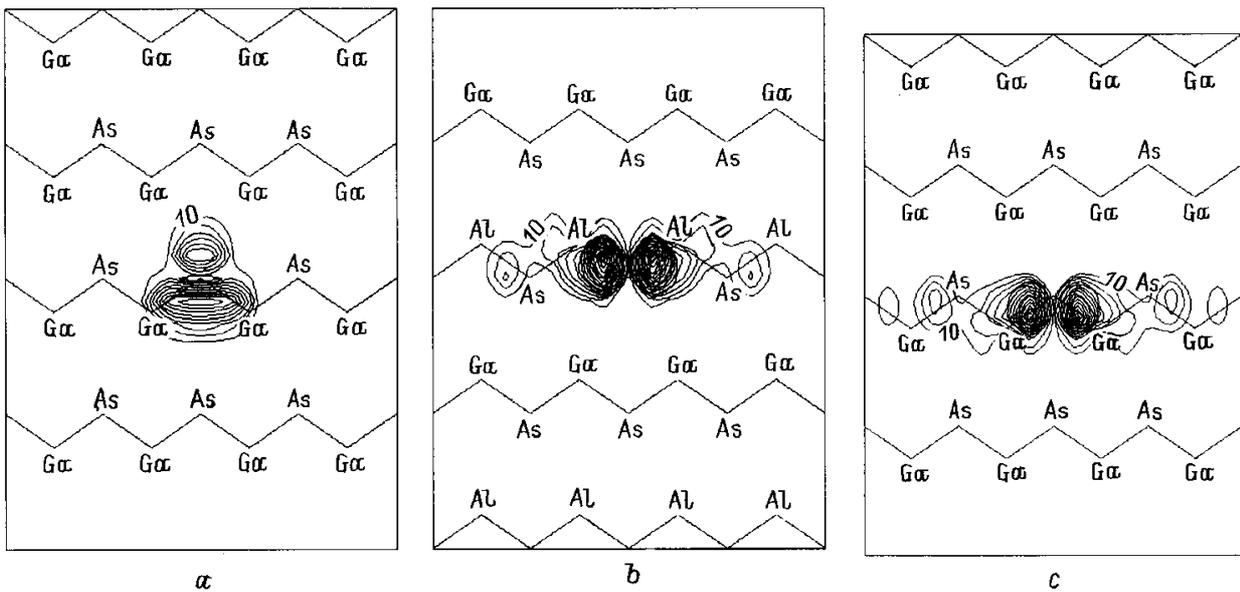


Рис. 8. Контуры зарядовой плотности (в единицах e/Ω_0) состояний глубоких уровней в сверхрешетке, созданных вакансией As(av) для представлений: $a - \Gamma_1(110)$, $b - \Gamma_3(1\bar{1}0)$, $c - \Gamma_4(110)$. Для вакансии As(av) контуры почти такие же и для получения соответствующих рисунков для тех же представлений в тех же плоскостях, достаточно заменить атомы Ga в первой (нижней) и третьей цепочках на атомы Al (a, c), и, наоборот, атомы Al на атомы Ga в таких же по порядку цепочках (b).

вырожденных состояний и различной ориентации их зарядовых плотностей. Это должно обнаруживаться в поляризационной зависимости поглощения на переходах с участием глубоких уровней и может использоваться для анализа геометрического распределения вакансий. Малость величин расщеплений глубоких уровней свидетельствует о применимости теории возмущений для учета тетрагональной компоненты кристаллического по-

тенциала, что может быть использовано для разработки упрощенных моделей дефектов и других сверхрешетках.

Для дальнейшего уточнения расчета и развития метода необходим одновременный учет всех эффектов, влияющих на положение глубоких уровней (релаксация и дисторсия решетке, учет зарядового состояния дефекта, спин-орбитального взаимодействия, самосогласованное определение электронной плотности и т.д.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 94-02-04765.

Список литературы

- [1] G.A. Baraff. Acta Phys. Polon., **A82**, 599 (1992).
- [2] M. Lannoo. Acta Phys. Polon., **A73**, 897 (1988).
- [3] M. Jaros. Adv. Phys., **28**, 409 (1980).
- [4] М. Ланно, Ж. Бургуэн. *Точечные дефекты в полупроводниках. Теория* (М., Мир, 1984).
- [5] М. Херман. *Полупроводниковые сверхрешетки* (М., Мир, 1989).
- [6] P.J. Lin-Chung, T.L. Reinecke. Phys. Rev. B, **27**, 1101 (1983).
- [7] E. Yamaguchi. J. Phys. Soc. Jap., **56**, 2835 (1987).
- [8] Р.А. Эварестов. *Квантово-химические методы в теории твердого тела* (Л., 1982).
- [9] R.W. Jansen. Phys. Rev. B, **41**, 7666 (1990).
- [10] J. Dabrowsky, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **40**, 10 391 (1989).
- [11] K.A. Mader, A. Zunger. Phys. Rev. B, **50**, 17 393 (1994).
- [12] О.В. Ковалев. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (М., Наука, 1986).
- [13] R.D. Grimes, E.R. Cowley. Can. J. Phys., **53**, 2549 (1975).
- [14] L. Sham. Proc. Roy. Soc. A, **283**, 33 (1965).
- [15] A.P. Seitsonen, R. Virkkunen, M.J. Puska, R.M. Nieminen. Phys. Rev. B, **49**, 5253 (1994).
- [16] G.B. Vachelet, G.A. Baraff, M. Schluter. Phys. Rev. B, **24**, 915 (1981).
- [17] M. Jaros, S. Brand. Phys. Rev. B, **14**, 4494 (1976).
- [18] S.G. Louie, M. Schluter, J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **13**, 1654 (1976).
- [19] C. Delarue. Phys. Rev. B, **44**, 10 525 (1991).
- [20] W. Potz, D.K. Ferry. Phys. Rev. B, **31**, 968 (1985).
- [21] J. Bernhole, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **18**, 1780 (1978).
- [22] A. Fazzio, J.R. Leite, M.L. De Siqueira. J. Phys. C, **12**, 3469 (1979).
- [23] H. Xu, U. Lindelfelt. Phys. Rev. B, **41**, 5979 (1990).
- [24] K. Saarinen, P. Hontojorvi, P. Lanki, C. Corbel. Phys. Rev. B, **44**, 10 585 (1991).
- [25] A. Jorio, A. Wang, M. Parentean, C. Carlone, N.L. Rowell, S.M. Khanna. Phys. Rev. B, **50**, 1557 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

Deep vacancy levels in a $(AlAs)_1(GaAs)_3$ superlattice

S.N. Grinyaev, G.F. Karavaev

V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute,
634050 Tomsk, Russia