

Зарядовое состояние примеси переходного металла в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$

© А.В. Лукоянов^{*,**}, И.А. Некрасов^{*}, В.И. Соколов^{*}, В.И. Анисимов^{*}

^{*} Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

^{**} Уральский государственный технический университет (УПИ), 620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: lukoyanov@optics.imp.uran.ru

Обсуждаются результаты расчетов электронной структуры полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}:3d$ ($A=Zn$; $B=S, Se, Te$; $3d=Sc-Cu$) с малым содержанием $3d$ -примеси. Избыточный заряд примесного иона по сравнению с зарядом иона Zn определен для всего ряда $3d$ -примесей. Обнаружено гладкое изменение избыточного заряда от $+0.6|e|$ для Sc до $-0.2|e|$ для примеси Cu . Фотоионизация примесного иона моделировалась добавлением одной дырки или электрона к примесному центру. При этом добавленный заряд перераспределился между примесным ионом и ближайшими соседями, уменьшив или увеличив общий избыточный заряд примесного центра на величину $\sim 0.2|e|$.

Работа частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 04-02-96094-Р2004урал_а и 04-02-16096) и РФФИ-ГФЕН-03-02-39024а, грантом президента РФ для молодых ученых МК-95.2003.02, грантом фонда „Династия“ и программой международного центра фундаментальной физики (Москва) для молодых ученых 2004 г., а также программой фонда содействия отечественной науке для молодых кандидатов наук РАН 2004 г.

Полупроводники $A^{II}B^{VI}$ с примесями $3d$ -металлов исследуются уже несколько десятилетий [1] и имеют отличные перспективы применения в спинтронике [2].

В широкощелевых полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ внесение $3d$ -примесей замещения приводит к появлению дополнительных донорных или акцепторных примесных уровней в энергетической щели. Переходы между этими уровнями называются внутрицентровыми переходами, в таких переходах состояние примеси не меняется. При достаточно больших энергиях возбуждения происходит фотоионизация примеси, сопровождающаяся переходом $3d$ -электрона в зону проводимости или $3d$ -дырки в валентную зону. Кулоновское поле примеси может захватить электрон или дырку на водородоподобную орбиту. Такие возбужденные состояния $3d$ -примесного центра называются примесным экситоном [3–5]. При замещении A -компонента $A^{II}B^{VI}$ кристалла ионом $3d$ -примеси появляется некомпенсированный избыточный заряд примеси относительно решетки. Появление заряженного примесного центра может являться причиной смещений соседних ионов, что означает новые колебания локального типа, как это было получено в модельных расчетах и эксперименте для $ZnSe:Ni$ и $ZnO:Ni$ [5]. Также сообщалось об аномальной температурной зависимости фоновой теплопроводности и структурном фазовом переходе в полупроводнике $ZnSe:Ni$ с глубоким минимумом при $T = 14.5$ К [6,7].

Для оценки величины избыточного заряда $3d$ -примеси могут быть использованы результаты расчетов электронной структуры данных соединений. В рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [8] было показано, что полупроводники хорошо описываются в наиболее универсальном приближении локальной плотности (LDA) [9]. Однако сильная ковалентность кри-

сталлов приводит к небольшой недооценке величины энергетической щели [10].

Полупроводники ZnS , $ZnSe$ и $ZnTe$ кристаллизуются в структуре цинковой обманки (пространственная группа симметрии $F-43m$). С помощью пакета программ TB-LMTO-ASA (TB-Tight Binding, LMTO — Linearized Muffin-Tin Orbitals, в приближении атомных сфер ASA) [11] электронная структура данных соединений была рассчитана в приближении локальной электронной плотности LDA в ортогональном представлении. Для чистых соединений получены величины энергетической щели (3.19, 2.70 и 1.71 eV для ZnS , $ZnSe$ и $ZnTe$ соответственно), близкие к экспериментальным значениям (3.80, 2.80 и 2.34 eV при $T = 4.2$ К). Полная и парциальная плотности состояний для чистого ZnS представлены на рис. 1, а (аналогичные результаты получены с помощью другого метода в работе [12]). Для моделирования ситуации одиночной примеси ион $3d$ -примеси был помещен в сверхячейку полупроводника с 32 атомами. На рис. 2, а представлена плотность состояний примесной зоны в близи уровня Ферми. Следует заметить, что учет магнитного упорядочения в данных соединениях может привести к изменению положения примесных уровней [13].

Из результатов расчета электронной структуры в приближении атомных сфер была получена величина интегральной зарядовой плотности на атомной сфере. Данная величина может рассматриваться как разностная характеристика по сравнению с величиной заряда иона цинка, который замещает примесь. Зависимость данной характеристики от вида примеси представлена на рис. 2, а. Максимальные значения избыточного заряда $+0.6|e|$ и $-0.2|e|$ получены для примесей Sc и Cu соответственно.

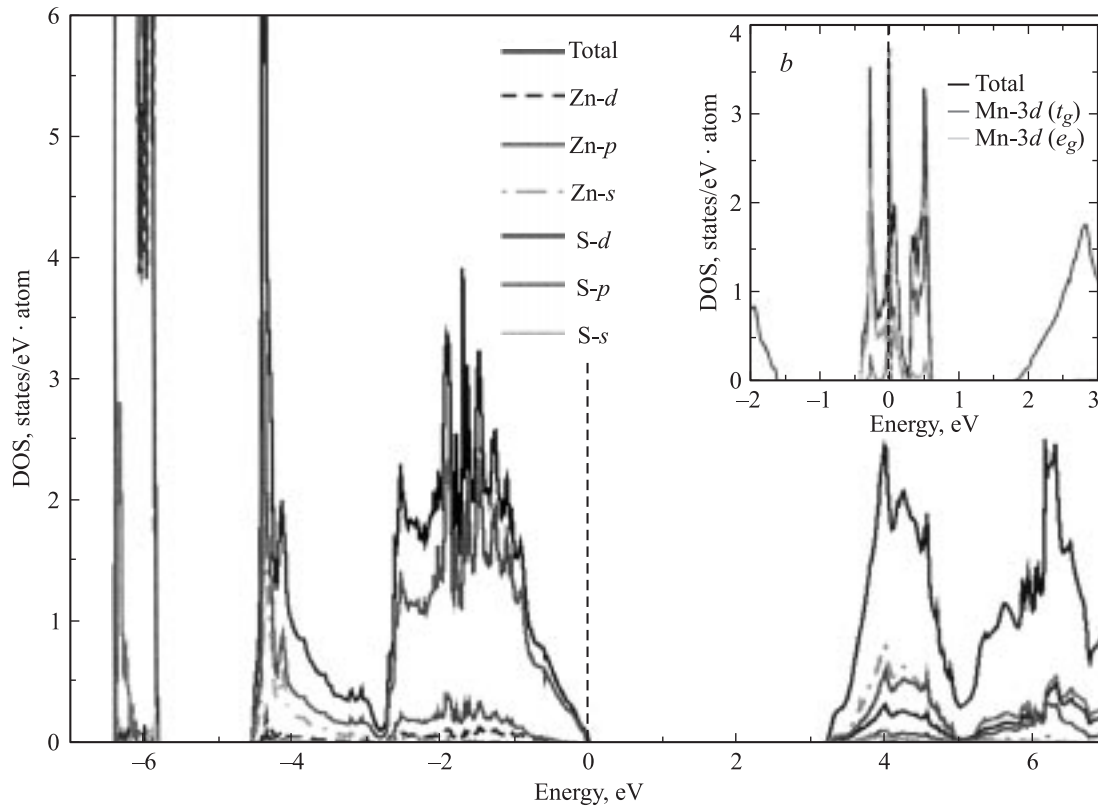


Рис. 1. *a* — полная и парциальные плотности состояний ZnS, *b* — полная и парциальные Mn 3*d*-плотности состояний ZnSe:Mn вблизи уровня Ферми.

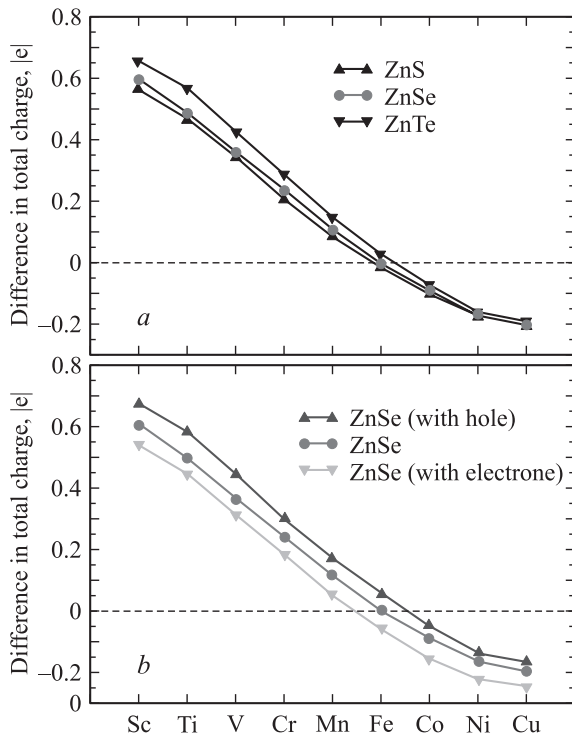


Рис. 2. *a* — разница полного заряда примесного иона в сравнении с зарядом иона Zn (избыточный заряд) для ZnS:3*d*, ZnSe:3*d* и ZnTe:3*d*. *b* — разница полного заряда примесного иона в сравнении с зарядом иона Zn (избыточный заряд) для ZnSe и изменение данной величины при добавлении электрона или дырки к примесному центру.

Также были рассмотрены случаи добавления и удаления к примесному центру заряда, равного заряду электрона (рис. 2, *b*). Экспериментально эти изменения электронной конфигурации примеси соответствуют фотоионизации примесного центра. Для избыточного заряда примесного центра это приводит к сложному перераспределению электронной плотности между примесным центром и ближайшими соседями, и избыточный заряд примесного иона уменьшается или увеличивается на $\sim 0.2|e|$ соответственно. Такое малое изменение избыточного заряда в процессе фотоионизации должно приводить к тому, что частоты локальных колебаний мало изменяются по сравнению с фоновыми частотами, т.е. имеют место резонансные колебания. Это наблюдалось в эксперименте [3–5] и именно это необычно в предположении изменения заряда на целое число электронов или дырок при фотоионизации примесного центра.

Итак, в настоящей работе оценено зарядовое состояние одиночной 3*d*-примеси в полупроводниках $A^{II}B^{VI}:3d$ ($A=\text{Zn}$; $B=\text{S, Se, Te}$; $3d=\text{Sc-Cu}$) на основе результатов расчетов электронной структуры в приближении локальной электронной плотности LDA в ортогональном представлении в рамках пакета программ TB-LMTO-ASA. Спонтанный избыточный заряд примеси сильно зависит от атомного номера примесного иона и равномерно увеличивается от $-0.6|e|$ в случае Sc до $+0.2|e|$ в случае примеси Cu. Добавление в электронную систему при-

месного центра заряда одного электрона или дырки, что соответствует фотоэмиссионному возбуждению примесного иона, приводит к перераспределению этого заряда между ионом примеси и ближайшими соседями. На примесном ионе электронная плотность изменяется на величину порядка $0.2|e|$. Поэтому фотоиндуцированные локальные колебания в решетке имеют резонансный характер.

Список литературы

- [1] L.A. Kikoin, V.N. Fleurov. Transition Metal Impurities in Semiconductors (Electronic Structure and Physical Properties). Singapore, World Scientific (1994).
- [2] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma. Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- [3] V.I. Sokolov. Semiconductors **28**, 329 (1994).
- [4] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, И.А. Фарина. ФТТ **45**, 9, 1560 (2003).
- [5] В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Е.А. Широков, А.И. Кислов. ФТТ **44**, 1, 33 (2002).
- [6] В.И. Соколов, А.Т. Лончаков. Письма в ЖЭТФ **73**, 12, 708 (2001).
- [7] V.I. Sokolov, S.E. Dubinin, S.G. Teploukhov, V.D. Parkhomenko, A.T. Lanchakov, V.V. Gudkov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, N.B. Gruzdev. Solid State Commun. **129**, 8, 507 (2004).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 3B, B864 (1964).
- [9] R.O. Jones, O. Gunnarsson. Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [10] O. Gunnarson, K. Schönhammer. Phys. Rev. Lett. **56**, 18, 1968 (1986).
- [11] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 8, 3060 (1975).
- [12] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan. Phys. Rev. B **60**, 15, 10754 (1999).
- [13] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **79**, 7, 988 (2001).