

© 2001р. А.В. Константинович, С.В. Мельничук, П.І. Савицький*,
К.І. Бабан**, І.М. Раренко, І.А. Константинович

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

* Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці

** Ясський університет ім. А.І. Куза, Ясси, Румунія

ЕНЕРГЕТИЧНІ РІВНІ МІЛКИХ ДОНОРІВ У АНІЗОТРОПНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

Енергії іонізації мілких донорів в анізотропних кристалах у наближенні теорії збурень подані у вигляді рядів за степенями фактора анізотропії. Проведено порівняння отриманих співвідношень із результатами Деверіна, Герлаха і Полмана, результатами варіаційних розрахунків Фолкнера, а також експериментальними даними. Проаналізовано межі застосовності різних методів розрахунку енергії іонізації. У рамках водневоподібної моделі проведено розрахунки енергії іонізації мілких донорів у Ge, Si, InSe, CdSe, CdS та ZnO.

The ionization energies of shallow donors in anisotropic semiconductors calculated in the approximation of perturbation theory are presented as series with respect to the degrees of anisotropy factor. The obtained relationships are compared to the results of Déverin, Gerlach and Pollmann, the variational calculations of Faulkner as well as the experimental data. We have analyzed the ranges for the application of the various calculations methods of ionization energy. In the framework of the hydrogen-like model the calculations of ionization energy are carried out for shallow donors in Ge, Si, InSe, CdSe, CdS and ZnO.

Вступ

Енергії іонізації мілких донорів в анізотропних кристалах можуть бути визначені у рамках водневоподібної моделі, яка вперше була застосована для дослідження енергетичного спектру і хвильових функцій екситонів [1-3]. Розв'язок рівняння Шредінгера, отриманий Деверінім [4], дозволяє визначити енергетичні рівні основного та збуджених станів як екситонів так і мілких донорів в одноосьових кристалах. Введення ефективного зарядового фактора та вдалий вибір нульового гамільтоніану дозволили Герлаху і Полману [5-7] отримати більш точний розв'язок даної задачі. Актуальною та важливою у теоретичному плані є задача визначення області застосовності різних апроксимацій при розв'язуванні рівняння Шредінгера для мілких донорів.

У даній роботі досліджуються області застосовності розв'язків рівняння Шредінгера для електрона мілких донорів в одноосьових кристалах залежно від величини фактора анізотропії. З цією метою отримано співвідношення для енергії іонізації мілких донорів у вигляді степеневих рядів (до α^6) фактора анізотропії, а також наведені основні співвідношення для енергії іоніза-

ції основного і збуджених станів мілких донорів в апроксимації Деверіна [4] і Герлаха і Полмана [5-7]. Проведено кількісне порівняння результатів, отриманих за допомогою рядів, з результатами розрахунків за співвідношеннями Деверіна [4] і Герлаха-Полмана [5-7] для фактора анізотропії $\alpha > 0$ і $\alpha < 0$, а при $\alpha > 0$ виконано порівняння з результатами варіаційних розрахунків Фолкнера [8]. Досліджено вплив анізотропії на енергію іонізації мілких збуджених $2S$ і $2P$ рівнів.

Кількісні розрахунки енергії іонізації донорів в Ge, Si, InSe, CdSe, CdS, ZnO виконанні з використанням експериментальних даних [3, 9-19].

Перший порядок теорії збурень в анізотропних кристалах

Гамільтоніан донорного електрона в одноосному кристалі у наближенні ефективних мас має вигляд [1-2]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - Ze^2 \left[\varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp} (x^2 + y^2) + \varepsilon_{\perp}^2 z^2 \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

де Ze , e – відповідно абсолютні значення зарядів іона й електрона, m_{\perp}^* , m_{\parallel}^* , ε_{\perp} , ε_{\parallel} – ефективні маси і діелектричні проникності матеріалу у напрямках перпендикулярно і паралельно C -осі, вздовж якої направлена вісь OZ . Використовуючи перетворення Уілера і Діммока [2]

$$x=x', \quad y=y', \quad z=z' \left(\frac{m_{\perp}^*}{m_{\parallel}^*} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

запишемо рівняння Шредінгера:

$$(H_0 + H_{\alpha})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (3)$$

де

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) - \frac{Ze^2}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}} \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \quad (4)$$

$$H_{\alpha} = -\frac{Ze^2}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}}} \left(\frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} (1-\alpha)} - \frac{1}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} \right), \quad (5)$$

$$\alpha = 1 - \gamma, \quad \gamma = \frac{m_{\perp}^* \varepsilon_{\perp}}{m_{\parallel}^* \varepsilon_{\parallel}}. \quad (6)$$

Як правило, γ називають параметром анізотропії, а α – фактором анізотропії.

У сферичній системі координат H_0 і H_{α} мають вигляд:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} \bar{\nabla}^2(r, \theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}} r}, \quad (7)$$

$$H_{\alpha} = -\frac{Ze^2}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}} r} (f(\alpha, \theta) - 1), \quad (8)$$

де

$$f(\alpha, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha \cos^2 \theta}}. \quad (9)$$

Тоді радіальне рівняння Шредінгера нульової задачі записується як

$$\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right) \chi(\rho) = 2\varepsilon \chi(\rho), \quad (10)$$

де

$$\rho = \frac{r}{a_H}, \quad \varepsilon = \frac{E}{E_a}, \quad a_H^* = \frac{\hbar^2 \sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}}}{m_{\perp}^* Ze^2},$$

$$E_a = \frac{Ze^2}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}} a_H} = \frac{Z^2 e^4 m_{\perp}^*}{\hbar^2 \varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}}. \quad (11)$$

Хвильові функції і енергетичні рівні незбуреного рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (7) мають вигляд:

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} \chi_{lnr} \left(\frac{r}{a_H} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (12)$$

$$\varepsilon_{nlm}^0 = -\frac{1}{2n^2}, \quad E_{nlm}^0 = -\frac{E_a}{2n^2} = -\frac{E_0}{n^2},$$

$$E_0 = Z^2 E_H \frac{m_{\perp}^*}{\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel} m_e}, \quad E_H = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}. \quad (13)$$

У випадку малих α розв'язок рівняння Шредінгера (3) знаходимо за допомогою теорії збурень. Енергія іонізації мілких донорів у першому її наближенні визначаються співвідношенням

$$E_{nlm} = E_{nlm}^0 + \langle \Psi_{nlm} | H_{\alpha} | \Psi_{nlm} \rangle. \quad (14)$$

У випадку малих α оператор збурення H_{α} можна подати у вигляді рядів

$$H_{\alpha} = -\frac{Ze^2}{\sqrt{\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}} r} \left(\frac{1}{2} \alpha \cos^2 \theta + \frac{3}{8} \alpha^2 \cos^4 \theta + \frac{5}{16} \alpha^3 \cos^6 \theta + \frac{35}{128} \alpha^4 \cos^8 \theta + \frac{63}{256} \alpha^5 \cos^{10} \theta + \frac{231}{1024} \alpha^6 \cos^{12} \theta + \dots \right). \quad (15)$$

Підставляючи (15) в (14) з урахуванням радіальної і сферичної частин водневоподібних функцій [20], отримуємо енергії іонізації мілкого донора з точністю до α^6 :

$$E_{1S}^{(6)} = -E_0 \left(1 + \frac{1}{3} \alpha + \frac{3}{20} \alpha^2 + \frac{5}{56} \alpha^3 + \frac{35}{576} \alpha^4 + \frac{63}{1408} \alpha^5 + \frac{231}{6656} \alpha^6 \right), \quad (16)$$

$$E_{2S}^{(6)} = -\frac{E_0}{4} \left(1 + \frac{1}{3} \alpha + \frac{3}{20} \alpha^2 + \frac{5}{56} \alpha^3 + \frac{35}{576} \alpha^4 + \frac{63}{1408} \alpha^5 + \frac{231}{6656} \alpha^6 \right), \quad (17)$$

$$E_{2Px}^{(6)} = E_{2Py}^{(6)} = -\frac{E_0}{4} \left(1 + \frac{1}{5}\alpha + \frac{9}{140}\alpha^2 + \frac{5}{168}\alpha^3 + \frac{35}{2112}\alpha^4 + \frac{189}{18304}\alpha^5 + \frac{231}{33280}\alpha^6 \right), \quad (18)$$

$$E_{2Pz}^{(6)} = -\frac{E_0}{4} \left(1 + \frac{3}{5}\alpha + \frac{9}{28}\alpha^2 + \frac{5}{24}\alpha^3 + \frac{105}{704}\alpha^4 + \frac{189}{1664}\alpha^5 + \frac{231}{2560}\alpha^6 \right). \quad (19)$$

Вирази (16)-(19) зручні для числового розрахунку енергії іонізації. Вони також дозволяють аналізувати вплив анізотропії на енергію іонізації і визначити область застосовності розкладів за фактором анізотропії.

При збереженні квадратичних членів по α у (16)-(19) отримуємо співвідношення, наведені в [2, 9] для нульового магнітного поля, а при збереженні кубічних доданків по α – співвідношення роботи [21].

Енергію іонізації можна отримати і без розкладу (15), підставляючи (8), (12) і (13) в (14). В результаті отримуємо

$$E_{1S}^{Dev} = -E_0(2I_1(\alpha)-1) = -E_0(2Z_{00}(\alpha)-1), \quad (20)$$

$$E_{2S}^{Dev} = -\frac{E_0}{4}(2I_1(\alpha)-1) = -\frac{E_0}{4}(2Z_{00}(\alpha)-1), \quad (21)$$

$$E_{2Px}^{Dev} = E_{2Py}^{Dev} = -\frac{E_0}{4} \left\{ 3 \left[\left(1 - \frac{1}{2\alpha} \right) I_1(\alpha) + \frac{1}{2} I_2(\alpha) \right] - 1 \right\} = -\frac{E_0}{4} (2Z_{1\pm 1}(\alpha) - 1). \quad (22)$$

$$E_{2Pz}^{Dev} = -\frac{E_0}{4} \left\{ 3 \left[\frac{1}{2} I_1(\alpha) - I_2(\alpha) \right] - 1 \right\} = -\frac{E_0}{4} (2Z_{10}(\alpha) - 1). \quad (23)$$

$$I_1(\alpha) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \arcsin \sqrt{\alpha}, & \alpha > 0, \\ 1, & \alpha = 0, \\ \frac{1}{\sqrt{|\alpha|}} \ln \left[\sqrt{|\alpha|} + \sqrt{1+|\alpha|} \right], & \alpha < 0. \end{cases} \quad (24)$$

$$I_2(\alpha) = \frac{\sqrt{1-\alpha}}{\alpha}. \quad (25)$$

Зауважимо, що співвідношення, аналогічні (20)-(25), вперше отримав Деверін [4] для енергії зв'язку екситонів Ваньє в анізотропних кристалах.

Співвідношення (20)-(23) можна узагальнити, якщо ввести ефективний зарядовий фактор $Z_{lm}(\alpha)$ [6]:

$$Z_{lm}(\alpha) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \frac{Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi)}{\sqrt{1-\alpha \cos^2 \theta}}. \quad (26)$$

В результаті для енергії іонізації отримуємо співвідношення:

$$E_{nlm}^{Dev}(\alpha) = -\frac{E_0}{n^2} (2Z_{l|m}(\alpha) - 1). \quad (27)$$

Введення зарядового фактора $Z_{l|m}(\alpha)$ дає можливість ввести характеристики анізотропії матеріалу в ефективний заряд дефекту.

Модифікована теорія збурень Герлаха-Полмана

Окрім наведених методів визначення енергії іонізації мілких донорів відомий також метод Герлаха-Полмана [5-7], який дозволяє отримати прийнятні результати у більш широкому інтервалі зміни фактора анізотропії. Основна ідея цього методу полягає у тому, що залежність від фактора анізотропії α вводиться у нульовий гамільтоніан за допомогою усереднення по кутових змінних.

Гамільтоніан (1) у сферичних координатах перепишемо у вигляді

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} \bar{\nabla}^2(r, \theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{\sqrt{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}} r} f(\alpha, \theta). \quad (28)$$

Після усереднення по кутових змінних отримуємо [6]

$$H = H_0^{lm} + H_p^{lm}, \quad (29)$$

де

$$H_0^{lm} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} \bar{\nabla}^2(r, \theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{\sqrt{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}} r} Z_{lm}(\alpha), \quad (30)$$

$$H_p^{lm} = \frac{Ze^2}{\sqrt{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}} r} [Z_{lm}(\alpha) - f(\alpha, \theta)], \quad (31)$$

$$f(\alpha, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1-\alpha \cos^2 \theta}},$$

$$Z_{lm}(\alpha) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} d\varphi \int d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) f(\alpha, \theta) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (32)$$

Власні функції гамільтоніану H_0^{lm} , які враховують залежність від фактора анізотропії, мають вигляд [6]:

$$\Psi_{(nl)m}(\vec{r}, \alpha) = R_{nl}(Z_{lm}(\alpha), r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (33)$$

Власні значення H_0^{lm} параметрично залежать від фактора анізотропії

$$E_{(nl)m}^{GP}(\alpha) = -\frac{E_0}{n^2} Z_{|m|}^2(\alpha). \quad (34)$$

У першому порядку теорії збурень по H_p^{lm} енергетичний зсув дорівнює нулю [6]. Внесок другого порядку теорії збурень малий [5-6]. Тому достатню точність забезпечує нульове наближення (34).

Співвідношення для енергії іонізації мілких донорів (16)–(19), (20)–(23) і (34) в однаковій мірі можна застосувати і для екситонів Ваньє в одноосних кристалах.

Для інтерпретації експериментальних даних важливою є задача визначення області застосовності різних методів розрахунку.

Порівняння результатів розрахунків енергії іонізації мілких донорів, отриманих різними методами

За співвідношеннями (16)–(19), (20)–(23) та (34) розраховано енергії іонізації мілких донорів в анізотропних кристалах. На рис.1 наведені залежності енергії іонізації рівня E_{1S} від γ для області $\alpha < 0$, які враховують ряди по степенях фактора анізотропії α^2 та α^6 (криві 1 і 2). Видно, що ці криві монотонно наближаються до даних Деверіна (крива 3). Нижче даних Деверіна розташовані залежності енергії іонізації, отримані методом Герлаха-Полмана (крива 4) і дані варіаційних розрахунків Фолкнера (крива 5).

Розрахунки енергії іонізації мілких донорів, проведені варіаційним методом у [8], добре узгоджуються з експериментальними даними для Ge і Si. Як видно з рис.1, для $0,7 < \gamma < 1,3$ енергії іонізації E_{1S} , розраховані різними методами, практично збігаються. Для $\gamma < 0,7$ більш прийнятний варіаційний метод.

На рис.2 наведені аналогічні залежності для області $\alpha < 0$. Для цієї області маємо немонотонне наближення енергії іонізації, яка виражена степеневими рядами по фактору анізотропії, до результатів Деверіна (крива 7).

Як видно з рис.3, має місце перетин кривих, отриманих за допомогою степеневих рядів з даними, отриманими із співвідношення Герлаха-Полмана (34). Зі збільшенням парного степеня фактора анізотропії точки перетину кри-

вих, які представляють ряди, зміщуються в бік зростання значення γ .

Із рис.2, 3 слідує, що для $1 \leq \gamma \leq 1,3$ енергії іонізації, отримані різними методами, практично збігаються. При $\gamma > 1,3$ близькі результати дають методи Деверіна, Герлаха-Полмана. Дані, наведені на рис.1-3, стосуються основного рівня 1S.

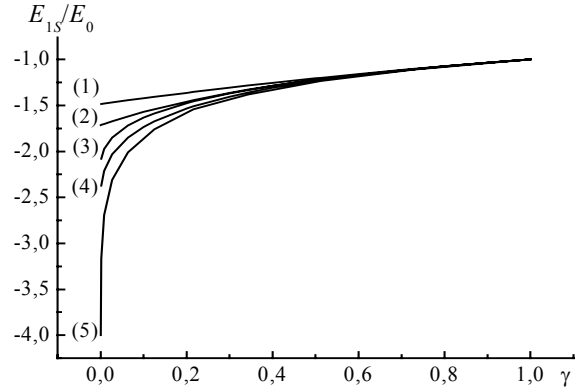


Рис. 1. Енергії іонізації рівня E_{1S} для області $\alpha < 0$ із збереженням α^2 (1), α^6 (2), метод Деверіна (3), метод Герлаха-Полмана (4), варіаційний розрахунок Фолкнера [8] (5).

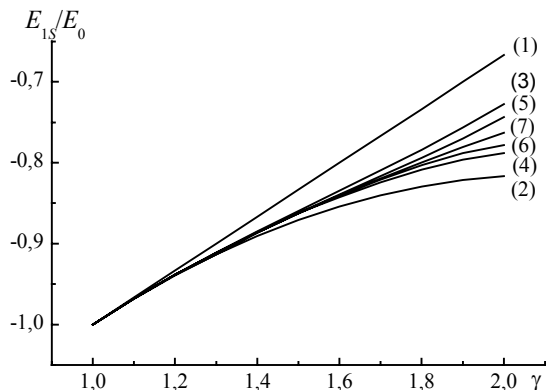


Рис. 2. Енергії рівня E_{1S} в області $\alpha < 0$. Розраховані за формулою (16) криві 1–6 враховують члени до α^1 (1), α^2 (2), α^3 (3), α^4 (4), α^5 (5), α^6 (6). Крива 7 розрахована за формулою Деверіна (20).

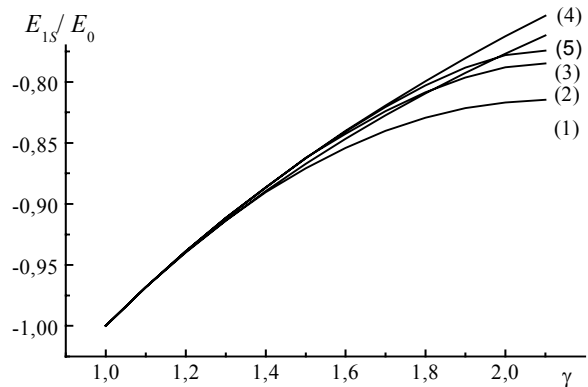


Рис. 3. Енергії іонізації рівня E_{1S} при $\alpha < 0$ із збереженням α^2 (1), α^4 (2), α^6 (3), метод Деверіна (4), метод Герлаха-Полмана (5).

Цікавим є вивчення впливу анізотропії на збуджені $2S$ та $2P$ рівні та порівняння різних методів розрахунку цих рівнів.

На рис.4 наведені енергії іонізації збуджених рівнів, отриманих за допомогою рядів (17)-(19) і методом Деверіна, а на рис.5 – за методом Герлаха-Полмана і дані Фолкнера [8].

Як показують розрахунки для сполук, у яких фактор анізотропії додатній, енергетичні рівні $2S$, $2P_x$, $2P_z$ розташовані так: $E_{2P_z} < E_{2S} < E_{2P_x} = E_{2P_y}$, а для сполук, у яких фактор анізотропії від'ємний, порядок їх розташування обернений: $E_{2P_x} = E_{2P_y} < E_{2S} < E_{2P_z}$ (рис.4).

Як видно з рис.4,5, розташування енергетичних рівнів, отриманих різними методами, якісно збігаються, хоча має місце кількісне розходження.

Отримані результати цікаві для дослідження енергетичного спектра мілких донорів та переходів між енергетичними рівнями. Вони дозволяють встановити області застосовності методів, розроблених різними авторами.

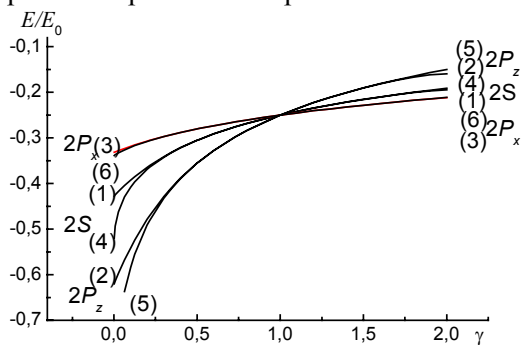


Рис. 4. Залежність енергії іонізації рівнів $2S$, $2P_x$ та $2P_z$ від γ . Криві 1-3 розраховані за співвідношеннями (17)–(19): $E_{2S}^{(6)}$ (1), $E_{2P_z}^{(6)}$ (2), $E_{2P_x}^{(6)}$ (3). Криві 4-6 розраховані за співвідношенням Деверіна (21)-(23): E_{2S}^{Dev} (4), $E_{2P_z}^{Dev}$ (5), $E_{2P_x}^{Dev}$ (6).

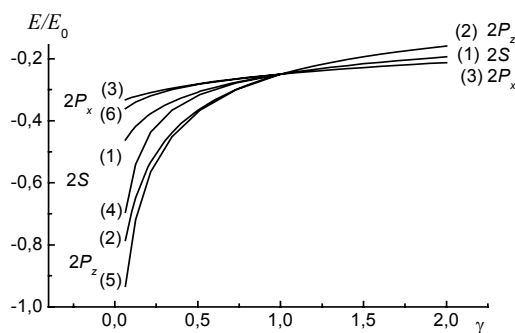


Рис. 5. Залежність енергії іонізації рівнів $2S$, $2P_x$ та $2P_z$ від γ : розрахунок за співвідношеннями Герлаха-Полмана (1)-(3), результати варіаційних розрахунків Фолкнера [8] (4)-(6).

Для малих значень фактора анізотропії, $|\alpha| < 0,3$, усі наведені методи забезпечують прийнятний ступінь точності. При $|\alpha| > 0,3$ виникають проблеми вибору адекватного методу розрахунку.

Результати конкретних розрахунків

Оскільки найнадійніші експериментальні дані і результати теоретичних розрахунків отримані для германію і кремнію [8], то доцільно провести розрахунки енергії іонізації мілких донорів наведеними вище методами саме для цих матеріалів (таблиця 1). Фактори анізотропії для них достатньо великі ($\alpha_{Ge} = 0,94867$, $\alpha_{Si} = 0,7921$), тому, як видно з таблиці 1, методи теорії збурень неточні. До найкращих результатів приводить варіаційний метод [8,22]. Наведені в таблиці 1 результати варіаційних розрахунків Фолкнера [8] $\Delta E = E_{2P_x} - E_{2P_z}$ для домішки сурми у Ge, а також літію та миш'яку у Si добре узгоджуються з експериментальними даними.

Особливості кристалічної структури та енергетичного спектра шаруватих кристалів напівпровідникової групи A^2B^2 зумовлюють специфічну поведінку мілких донорів у таких матеріалах. Зокрема, у InSe домішки однієї групи періодичної системи елементів виступають як акцептори (Pb) та як донори (Sn) [14]. Крім того, внаслідок інтеркаляції домішок в міжшарові простори виникають нові мілкі та глибокі рівні. Коли концентрація домішок у селеніді індію перевищує певну величину, в міжшаровому просторі можливі процеси самоорганізації із утворенням молекул або ланцюжків [15].

Для InSe фактор анізотропії α від'ємний. Як видно з таблиці 2, різні методи розрахунку дають близькі результати для двох наборів ефективних мас. Зазначимо, що енергії іонізації, які розраховані з використанням ефективних мас, визначених в [17], добре узгоджуються з даними експериментальними робіт [14, 19].

У кристалах CdSe, CdS і ZnO фактор анізотропії ($\alpha > 0$) є малою величиною, причому отримані співвідношення (16)-(19), (20)-(23) і (34) енергії іонізації мілких донорів практично співпадають. Спостерігається добре узгодження енергії іонізації з даними досліджень двоелектронних переходів, що спостерігаються при розпаді зв'язаних екситон-донорних комплексів в CdSe [12].

Визначення енергії іонізації мілких донорів п'єзоелектричних кристалів ускладнюється особливостями поведінки діелектричних проникностей ϵ_{\perp} і ϵ_{\parallel} . Автори [9] подали ϵ_{\perp} і ϵ_{\parallel} у вигляді:

Таблиця 1. Енергії іонізації (меВ) мілких донорів в Ge і Si.

		Енергетичні стани				
		E_{2S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}	$E_{2P_x} - E_{2P_z}$
Германій. $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = 15,36$, $m_{\perp}^* = 0,08152m_e$, $m_{\parallel}^* = 1,588m_e$ [8], $\gamma = 0,05133$, $a_H^* = 31,7 \text{ \AA}$						
1.	α^2	-6,82	-1,71	-1,47	-2,18	0,71
2.	α^6	-7,69	-1,92	-1,53	-2,72	1,19
3.	Деверін	-8,27	-2,06	-1,54	-3,10	1,56
4.	Герлах-Полман	-8,93	-2,23	-1,57	-3,90	2,33
5.	Фолкнер [8]	-9,81	-3,52	-1,73	-4,74	3,015
6.	Експериментальні дані [8]					Sb: 3,015
Кремній. $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = 11,40$, $m_{\perp}^* = 0,1905m_e$, $m_{\parallel}^* = 0,9163m_e$ [8], $\gamma = 0,2079$, $a_H^* = 31,7 \text{ \AA}$						
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}	$E_{2P_x} - E_{2P_z}$
1.	α^2	-27,09	-6,77	-5,98	-8,36	2,38
2.	α^6	-28,90	-7,22	-6,11	-9,46	3,35
3.	Деверін	-29,24	-7,31	-6,12	-9,69	3,57
4.	Герлах-Полман	-30,32	-7,58	-6,19	-10,80	4,61
5.	Фолкнер [8]	-31,27	-8,83	-6,40	-11,51	5,11
6.	Експериментальні дані [8]					Li: 5,13 As: 5,12

Таблиця 2. Енергії іонізації (меВ) мілких донорів у n -InSe.

		Енергетичні стани			
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}
$\varepsilon_{\perp} = 10,9$, $\varepsilon_{\parallel} = 9,9$ [17], $m_{\perp}^* = 0,131m_e$, $m_{\parallel}^* = 0,081m_e$ [18], $\gamma = 1,7806$, $a_H^* = 42,0 \text{ \AA}$					
1.	α^2	-13,73	-3,43	-3,65	-3,00
2.	α^6	-13,32	-3,33	-3,61	-2,77
3.	Деверін	-13,27	-3,32	-3,61	-2,74
4.	Герлах-Полман	-13,43	-3,36	-3,62	-2,85
$\varepsilon_{\perp} = 10,9$, $\varepsilon_{\parallel} = 9,9$ [17], $m_{\perp}^* = 0,156m_e$, $m_{\parallel}^* = 0,143m_e$ [17], $\gamma = 1,2011$, $a_H^* = 35,2 \text{ \AA}$					
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}
1.	α^2	-18,47	-4,62	-4,73	-4,39
2.	α^6	-18,46	-4,61	-4,73	-4,38
3.	Деверін	-18,46	-4,61	-4,73	-4,38
4.	Герлах-Полман	-18,48	-4,62	-4,73	-4,40
5.	Експериментальні дані	In: 18,5 [14] Si: -18,1 [19] Sn: -18,8 [19] Cl: -19,0 [19]			

Таблиця 3. Енергії іонізації (меВ) мілких донорів в CdSe.

$$\varepsilon_{\perp} = 9,53, \varepsilon_{\parallel} = 10,65 [12], m_{\perp}^* = m_{\parallel}^* = 0,13m_e [2], \gamma = 0,8948, a_H^* = 41,0 \text{ \AA}$$

		Енергетичні стани			
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}
1.	Теорія	-18.,07	-4,52	-4,45	-4,65
2.	Експериментальні дані [12]	-18,0	-4,5		

Таблиця 4. Енергії іонізації (меВ) мілких донорів в CdS.

$$\varepsilon_{0\perp} = 8,37, \varepsilon_{0\parallel} = 9,00 [9], m_{\perp}^* = 0,19m_e, m_{\parallel}^* = 0,187m_e [9], \gamma = 0,9449, \sum_j \langle K_j^2 \rangle = 0,035 [13], a_H^* = 25,0 \text{ \AA}$$

		Енергетичні стани						
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}	$E_{2S} - E_{1S}$	$E_{2P_x} - E_{1S}$	$E_{2P_z} - E_{1S}$
1	Теорія	-32,64	-8,16	-8,10	-8.28	24,48	24,54	24,36
2.	Експериментальні дані [9]	Сі:-32,7 -32,0				23,88	24,36	24,19

$$\varepsilon_{0\perp} = 9.02, \varepsilon_{0\parallel} = 9,53 [3], m_{\perp}^* = m_{\parallel}^* = 0.205m_e [3], \gamma = 0,9465, \sum_j \langle K_j^2 \rangle = 0, a_H^* = 23,9 \text{ \AA}$$

		Енергетичні стани						
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}	$E_{2S} - E_{1S}$	$E_{2P_x} - E_{1S}$	$E_{2P_z} - E_{1S}$
1.	Теорія	-33.04	-8,26	-8,20	-8,38	24,78	24,84	24,66

Таблиця 5. Енергії іонізації (меВ) мілких донорів в ZnO.

$$\varepsilon_{0\perp} = 8,33, \varepsilon_{0\parallel} = 8,84 [11], m_{\perp}^* = m_{\parallel}^* = 0.32m_e [13], \gamma = 0,9423, \sum_j \langle K_j^2 \rangle = 0,074 [13], a_H^* = 15.2 \text{ \AA}$$

		Енергетичні стани			
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}
1.	Теорія	-52,27	-13,07	-12,97	-13,28
2.	Експериментальні дані [11]	-52,0			

$$\varepsilon_{0\perp} = 8,33, \varepsilon_{0\parallel} = 8,84 [11], m_{\perp}^* = m_{\parallel}^* = 0,19m_e [11], \gamma = 0,9423, \sum_j \langle K_j^2 \rangle = 0, a_H^* = 23,9 \text{ \AA}$$

		Енергетичні стани			
		E_{1S}	E_{2S}	E_{2P_x}	E_{2P_z}
1.	Теорія	-35,80	-8,95	-8,88	-9,09

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{0\perp} (1 + \sum_j \langle K_j^2 \rangle),$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{0\parallel} (1 + \sum_j \langle K_j^2 \rangle), \quad (35)$$

де $\varepsilon_{0\perp}$ і $\varepsilon_{0\parallel}$ статичні діелектричні проникності п'єзоелектриків, виміряні без урахування п'єзо-

електричного резонансу [9]; $\sum_j \langle K_j^2 \rangle$ просумована за модами електромеханічна константа зв'язку, яка усереднена по різних напрямках розповсюдження. Для CdS і ZnO величина $\sum_j \langle K_j^2 \rangle$ відповідно дорівнює 0,035 і 0,074 [13] і враховує особливості діелектричної проникності даних

п'єзоелектриків.

У таблиці 4 наведені результати розрахунку основного і збуджених станів мілких донорів у CdS. Відзначимо, що в [9] оцінена тільки енергія іонізації рівня 1S-стану. Проведені розрахунки показують, що енергії іонізації мілких донорів у CdS добре узгоджуються із даними [9], які отримані з досліджень двоелектронних переходів при розпаді екситон-донорних комплексів.

Як видно з таблиці 5, добре узгодження розрахованої енергії іонізації з експериментальними даними в ZnO [11] має місце при використанні ефективних мас $m_{\perp}^* = m_{\parallel}^* = 0,32m_e$ [13].

Значне відхилення розрахованої енергії іонізації мілких донорів $E_{1S} = 35,8$ меВ (від експериментальної $E_{1S} = 52$ меВ) в ZnO [11] при використанні в розрахунках ефективних мас $m_{\perp}^* = m_{\parallel}^* = 0,19m_e$ змусило авторів роботи [11] припустити, що стан E_{1S} не є станом, що описується наближенням ефективної маси. Нам видається, що використання ефективних мас, наведених у [13], і параметра $\sum_j \langle K_j^2 \rangle = 0,074$ дозволяє

отримати результати, які збігаються з експериментальними даними [11] в рамках водневоподібної моделі.

Висновки

В роботі отримані співвідношення для енергії іонізації мілких донорів у вигляді рядів по степенях фактора анізотропії (до α^6) для основного і збудженого станів. Показано, що для малих значень фактора ($|\alpha| < 0,3$) наш метод, методи Деверіна і Герлаха-Полмана забезпечують прийнятний ступінь точності при розрахунку енергії іонізації. Для $|\alpha| > 0,3$ виникає проблема вибору адекватного методу. Аналіз результатів, отриманих різними методами, і порівняння їх з експериментальними даними приводить до висновку, що в цьому випадку для $\alpha > 0$ прийнятну точність забезпечує варіаційний метод Фолкнера. Для від'ємних α можна використовувати також методи Деверіна і Герлаха-Полмана. Метод розкладання в ряд за степенями фактора анізотропії α має більш широку область застосовності для від'ємних значень α , ніж для додатних.

Анізотропія знімає виродження станів, яке характерне для ізотропної моделі. Для сполук з додатним фактором анізотропії енергії збудже-

них рівнів розташовані згідно з нерівностями $E_{2P_z} < E_{2S} < E_{2P_x}$, а для сполук з від'ємним фактором анізотропії – згідно з нерівностями $E_{2P_z} < E_{2S} < E_{2P_x}$.

Аналіз результатів розрахунків, отриманих різними методами, в основі яких лежить водневоподібна модель, вказує, що ця модель дозволяє адекватно описувати енергії іонізації мілких донорів анізотропних, в тому числі й одноосних кристалів.

Зауважимо, що проблема мілких донорних рівнів домішок залишається актуальною і при дослідженні тонких напівпровідникових плівок і для гетерогенних систем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dresselhaus G. Effective-Mass Approximation for Excitons // J Phys. Chem. Solids. - 1956. - **1**, No.1-2. - P.14-22.
2. Wheeler R.G., Dimmock J.O. Exciton Structure and Zeeman Effects in Cadmium Selenide // Physical Review. - 1962. - **125**, No.6. - P.1805-1815.
3. Hopfield J.J., Thomas D.G. Fine Structure and Magneto-Optic Effects in the Exciton Spectrum of Cadmium Sulfide // Phys. Rev. - 1961. - **122**, No.1. - P.35-52.
4. Deverin J.A. Contribution a la théorie des excitons de Wannier dans les cristaux anisotropes // Helvetica phys. Acta. - 1969. - **42**, No.2. - P. 397-419.
5. Pollmann J. Improved Perturbation Treatment of Bound-State Problems with Special Applications to the Exciton // Phys. stat. sol. (b). - 1974. - **63**, No.2. - P. 501-510.
6. Gerlach B., Pollmann J. Binding Energies and Wave Functions of Wannier Excitons in Uniaxial Crystals. A Modified Perturbation Approach. I. Theory // Phys. stat. sol. (b). - 1975. - **67**, No.1. - P. 93-103.
7. Gerlach B., Pollmann J. Binding Energies and Wave Functions of Wannier Excitons in Uniaxial Crystals. A Modified Perturbation Approach. II. Application // Phys. stat. sol. (b). - 1975. - **67**, No.2. - P. 477-485.
8. Faulkner R.A. High Donor Excited States for Prolate-Spheroid Conduction Bands: A Reevaluation of Silicon and Germanium // Phys. Rev. - 1969. - **184**, No.2. - P.713-721.
9. Henry C.H., Nassau K. Magneto-Optical Studies of Excited States of the CI Donor in CdS // Physical Review. - 1972. - **B2**, No.4. - P. 997-1004.
10. Reynolds D.C., Litton C.W., Collins T.C. Excited States of Bound Exciton Complexes in CdS // Phys. Rev. - 1968. - **174**, No.3. - P. 845-849.
11. Reynolds D.C., Collins T.C. Excited Terminal States of Bound Exciton Donor Complex in ZnO // Phys. Rev. - 1969. - **185**, No.3. - P. 1099-1103.
12. Reynolds D.C., Litton C.W., Collins T.C. Excited

- Terminal States of Bound Exciton-Donor Complexes in CdSe // *Phys.Rev.*-1969. - **177**, No.3. - P.1161-1164.
13. *Hutson A.R.* Piezoelectric Scattering and Phonon Drag in ZnO and CdS // *Journal of Applied Physics. Suppl.* - 1961. - **32**, No.10. - P. 2287-2292.
14. *Segura A., Wünnel K., Chevy A.* Investigation of Impurity Levels in n-Type Indium Selenide by Means of Hall Effect and Deep Level Transient Spectroscopy // *Appl. Phys. A.* 1983. - **31**, No. - P. 139-145.
15. *Savitskii P.I., Konstantinovich A.V., Kovalyuk Z.D.* The Te Intercalation Effect on the Electrical Properties of Indium Monoselenide. *Physica status solidi (b)*. - 1989. - **154**, No.1. - P. K151-K155.
16. *Lukyanyuk V.K., Tovarnitskii M.V., Kovalyuk Z.D.* // *Physica status solidi (a)*. - 1989. - **31**, No.1. - P. 293-298.
17. *Kuroda N., Nishina Y.* Resonance Raman Scattering Study on Exciton and Polaron Anisotropies in InSe // *Solid States Communications*. - 1980. - **34**, No.6.- P. 481-484.
18. *Kress-Rogers T., Nicholas R.J., Portal J.C., Chevy A.* Cyclotron Resonance Studies on Bulk and Two-Dimensional Conduction Electrons in InSe // *Solid States Communications*. - 1982. - **44**, No.3. - P.379-383.
19. *Martinez-Pastor J., Segura A., Julien C., Chevy A.* Shallow-Donor Impurities in Indium Selenide Investigated by Means Far-Infrared Spectroscopy // *Phys. Rev.* - 1992. - **B46**, No.8. - P. 4697-4816.
20. *Flügge S.* *Practical Quantum Mechanics*. 1, II. - Berlin-Hedelberg New York: Springer-Verlag, 1971.
21. *Konstantinovich A.V., Melnychuk S.V., Rarenko I.M., Konstantinovich I.A.*. The Excited States of Shallow Donors in n-Type Indium Selenide // *Third International School-Conference. Physical Problems in Material Science of Semiconductors*. - Chernivtsi, Ukraine, 7-11th of September, 1999. - Abstract Booklet. - Chernivtsi, 1999. - P.213.
22. *Pollmann J.* Exciton Ground -State in Strongly Anisotropic Crystals // *Sol. State Comm.* - 1976. - **19**, No.6. - P. 361-364.