

ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ДОМІШОК ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГРУПИ ЗАЛІЗА У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ A_2B_6

У рамках моделі Андерсона з урахуванням резонансної та потенціальної взаємодії домішкових електронів із зонними станами отримано енергетичний спектр домішок $3d$ -елементів у ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$ та $CdTe$. На основі отриманих у одноелектронному наближенні енергій e - і t_2 -рівнів побудовані багатоелектронні стани домішок. Чисельні розрахунки підтверджують роль ковалентних ефектів. Урахування мультиплетної структури глибоких рівнів дає можливість отримати енергії іонізації $3d$ -домішок, які добре узгоджуються з відомими експериментальними даними. Описані хімічні тенденції у положеннях глибоких рівнів $3d$ -елементів у залежності від атомного номера домішки та кристалічної матриці, досліджена роль потенціального розсіяння у формуванні домішкових рівнів.

The deep level position for ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$ and $CdTe$ doped by transition metal impurities was calculated in a framework of resonance model. The numerical calculations includes the many-electron corrections to the mean-field approximations and gives the structure of excited terms. Comparison with the experiment shows that: a) contrary to the standard assumption of the crystal field theory the covalent bonding between the impurity and ligand electrons gives the main contribution to d -level splitting; b) the resonance model including the potential scattering gives a good numerical description of experimental electronic transitions for all $3d$ -impurities in considering materials. The chemical trends in the deep levels position depended on the atomic number of impurity are shown. The role of potential scattering in the impurity level formation was researched.

Використання в електронній техніці напівпровідникових сполук типу A_2B_6 зумовлює широкі експериментальні і теоретичні дослідження цих матеріалів. Проблема створення напівпровідників з визначеними параметрами спонукає до вивчення домішкових станів у кристалах та їх вплив на фізичні властивості вказаних систем.

Характерною особливістю домішок перехідних елементів групи заліза є наявність незаповненої $3d$ -оболонки. Замішуючи атом металу A у сполуках A_2B_6 , така домішка попадає в оточення атомів B , які створюють кристалічне поле симетрії T_d . Це призводить до розщеплення п'ятикратно виродженого стану $3d$ -електрона домішки на дублет e та триплет t_2 [1]. У результаті ковалентної гібридизації із станами t_2 -симетрії кристалічної матриці дане розщеплення суттєво зростає, енергетичні рівні d -електронів домішки виштовхуються вверх по спектру, утворюючи у забороненій зоні напівпровідника глибокі енергетичні рівні (ГР), на відміну від ізовалентних домішок, рівні яких утворюються у забороненій

зоні шляхом відщеплення їх від валентної зони або зони провідності й які, як правило, мілкі.

Для опису домішкових рівнів $3d$ -елементів використовується резонансна теорія, яка була розвинута у роботах Кікоїна і Фльорова [2-7]. Ця теорія дає можливість у рамках однієї моделі описати наявність глибоких і мілких рівнів, обумовлених однією і тією ж домішкою. Вона дозволяє отримати аналітичні вирази для рівнянь, які визначають ГР, що надає можливість зробити якісні висновки і полегшує чисельні розрахунки, необхідні для кількісного аналізу ГР для конкретних матеріалів і домішок. Вказана теорія вимагає знання електронного спектра чистого кристала у довільній точці зони Брілюена і домішкових потенціалів заміщення.

Для послідовного опису спектра $3d$ -домішок, при розрахунках зонної структури нелегованого кристалу необхідно врахувати наявність у валентній зоні напівпровідника вузької енергетичної зони, яка утворена повністю заповненими d -рівнями металу [8-10], оскільки, згідно з резонанс-

ною теорією, взаємодія $3d$ -станів домішки з зонними станами кристалічної матриці є суттєвою.

Енергетична структура досліджуваних сполук розраховувалася методом сильного зв'язку, який дозволяє найбільш повно відтворити саме валентні зони, з урахуванням d -станів металу. Знання електронного спектра кристала дозволяє обчислити густину станів, тобто кількість електронних станів, які припадають на певний інтервал енергій. На основі отриманої густини станів можна розрахувати дійсну та уявну частини функції Гріна ідеального кристала і в моделі Костера-Слетера знайти положення домішкових рівнів, зумовлених неперехідними ізовалентними домішками, а також енергетичні рівні зв'язаних та резонансних станів нейтральної вакансії у досліджуваних матеріалах. Основні результати проведених розрахунків відображені у роботах [11-13].

Домішкові потенціали заміщення розраховані за методикою [14] з використанням атомних хвильових функцій Германа-Скілмана [15]. Розрахунки показали сильну локалізацію домішкових потенціалів $3d$ -домішок [16].

Розгляд у рамках резонансної теорії одноелектронних рівнів $3d$ -домішок та їх хвильових функцій показав, що основний внесок у параметр кристалічного поля дає ковалентна складова, яка виникає внаслідок гібридизації домішкових d -рівнів з зонними станами матриці і яка зростає по ряду домішок від Sc до Cu. Показано також, що хвильова функція домішки частково делокалізується і дістає "шлейф", створений збуреною зарядовою густиною кристалічної матриці, протяжністю в декілька координаційних сфер. Причому внесок зонної складової в електронну густину для ГР e -симетрії незначний, а для рівнів t_2 -симетрії він тим більший, чим мілкіший рівень [16].

Експериментальними дослідженнями встановлено існування ряду універсальних хімічних тенденцій у властивостях напівпровідників, легуваних домішками перехідних металів у залежності від атомного номера домішки Z [17,18]. Зокрема виявилось, що положення ГР у забороненій зоні визначається універсальними "W"-подібними залежностями. Одночастинкові розрахунки дають монотонне заглиблення рівня домішки із зростанням її атомного номера.

Загальна теорія ГР встановила, що основна особливість поведінки електронних характеристик d -іонів у напівпровідниках у залежності від Z визначається спіновими ефектами – внеском від обмінної взаємодії у енергію зв'язку електро-

нів у d -оболонці. Цей внесок змінює знак при заповненні оболонки наполовину, і тому на усіх залежностях електронних характеристик від Z спостерігається злам при Z , що відповідає конфігурації d^5 -іона (у випадку домішки заміщення в A_2B_6 – це Mn). Тому для опису вищевказаних тенденцій необхідно врахувати міжелектронну кулонівську взаємодію електронів d -оболонки, що зводиться до обчислення енергії іонізації нейтрального $3d$ -атома.

Проведені розрахунки енергій іонізації донорних рівнів нейтральних $3d$ -домішок дали якісний, а для легких домішок кількісний збіг з експериментом [18]. На залежностях $E_I(Z)$ спостерігається характерний "провал" для марганцю, але для домішок, які знаходяться у перехідному ряді після Mn, теорія дає занижені положення ГР, особливо для Co.

Така відмінність, очевидно, зумовлена тим, що розрахунки базувалися на одноелектронному підході в рамках резонансної теорії, яка не враховує потенціальної частини розсіяння на домішці. Ця модель дещо перебільшує внесок d -компоненти у домішкову хвильову функцію і відповідно зменшує ковалентний внесок у положення ГР, який визначається взаємодією d -орбіталей домішкового атома з p -орбітальями валентної зони і збільшується з ростом Z . Отже, для важких домішок неточність резонансної моделі стає помітнішою. Роль ковалентних ефектів зводиться до збільшення частки p -станів матриці у домішковій хвильовій функції і до додаткового "виштовхування" ГР у заборонену зону. Тому потенціальне розсіяння суттєве, особливо для важких домішок.

При врахуванні потенціального розсіяння необхідно розв'язати рівняння

$$(\hat{T} + U + \delta V + U_\gamma - E)\Psi_{b\gamma\mu}(\vec{r}) = 0, \quad (1)$$

де $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ – оператор кінетичної енергії електрона, U – повний кристалічний потенціал, $\delta V = V_d(\vec{r} - \vec{R}_0) - V_h(\vec{r} - \vec{R}_0)$ – потенціал заміщення, $U_\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = W(\vec{r})|\gamma\mu\rangle\langle\gamma\mu|W(\vec{r}')|$, $U_\gamma\Psi(\vec{r}) = \int U_\gamma(\vec{r}, \vec{r}')\Psi(\vec{r}')d\vec{r}'$, γ – номерує незвідні представлення групи T_d , μ – рядки незвідного представлення.

$$\Psi_{b\gamma\mu}(\vec{r}) = \sum_{ka} F_{ka}^{\gamma\mu} \tilde{\varphi}_{ka}^-(\vec{r}) \quad (2)$$

– зонний "шлейф" домішкової хвильової функції, $\tilde{\varphi}_{ka}^-(\vec{r})$ – зонні функції ідеального кристала орто-

гоналізовані до локалізованих станів

$$\tilde{\varphi}_{\bar{k}a}(\vec{r}) = \varphi_{\bar{k}a}(\vec{r}) - \sum_{\gamma\mu} \langle \gamma\mu | \bar{k}a \rangle \varphi_{\bar{k}a}(\vec{r}). \quad (3)$$

Розв'язуючи (1) з допомогою методу функцій Гріна, отримуємо рівняння

$$E - E_\gamma - M_\gamma(E) - \sum \frac{g_{\gamma\tau}^2}{E - E_{\kappa\tau}} = 0, \quad (4)$$

яке визначає полюси функції Гріна і дає енергетичний спектр домішок, отриманий з урахуванням як резонансного, так і потенціального розсіювання.

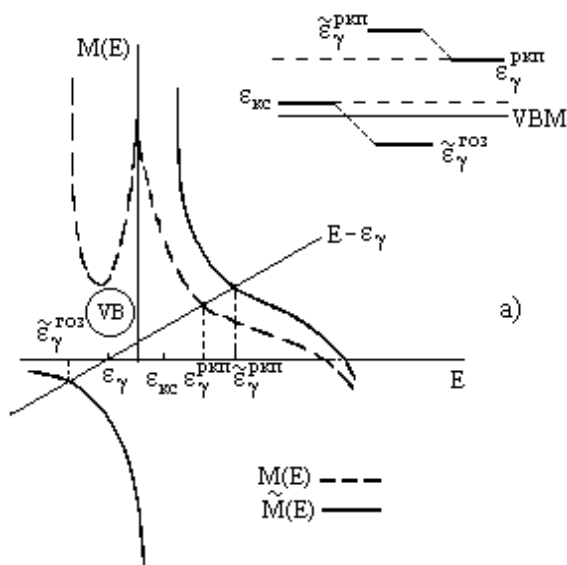
$$M_\gamma(E) = \sum_{\bar{k}a} \frac{|V_{\bar{k}a}^{\gamma\mu}|^2}{E - E_{\bar{k}a}}, \quad (5)$$

$$g_{\gamma\tau} = \langle \kappa\tau | W | \varphi_{\gamma\mu} \rangle. \quad (6)$$

На рис.1 наведена схема рівнів для випадку одного костер-слетерівського рівня, який лежить нижче і вище чисто резонансного. На рис.1 одночасне врахування обох типів розсіювання призводить до взаємного відштовхування затравочних рівнів.

Хвильову функцію домішки можна представити у вигляді

$$\Psi_{i\gamma\mu}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{A_\gamma}} \left\{ \Psi_{d\gamma\mu}(\vec{r}) - \sum_{\bar{k}a} \frac{\langle \bar{k}a | W | \gamma\mu \rangle \langle \bar{k}a |}{E_{i\gamma\mu} - E_{\bar{k}a}} - \frac{\langle \kappa\tau | W | \gamma\mu \rangle \langle \kappa\tau |}{E_{i\gamma\mu} - E_{\kappa\tau}} \right\} \quad (7)$$



У залежності від взаємного розміщення затравочних рівнів, домішкові рівні, що виникають, будуть мати характер "гібриду обірваних зв'язків" (ГОЗ) у яких переважають костер-слетерівські стани, або "резонансу кристалічного поля" (РКП) з переважанням резонансних станів. Як було зазначено вище, енергія одночастинкових резонансних рівнів зменшується по ряду домішок від Sc до Cu в усіх сполуках, що досліджуються.

При наявності тільки потенціального розсіювання локальні рівні у забороненій зоні отримуються з розв'язку рівняння Костера-Слетера

$$\text{Re}G_0(E) = \frac{1}{U_p}. \quad (8)$$

Представимо аналогічно з [19] U_p у вигляді

$$U_p = \alpha(\epsilon_h^p - \epsilon_i^d), \quad (9)$$

де α - підгоночний параметр; ϵ_h^p та ϵ_i^d - енергії атомних p -орбіталей катіона та d -орбіталей домішкового атома відповідно. При деяких порогових значеннях α у забороненій зоні напівпровідника виникає локальний рівень (рис.2), який гібридується з резонансним. Для легких домішок резонансний рівень знаходиться вище костер-слетерівського і у результаті ковалентної гібридизації йому відповідає "антисполучна" орбіталь (7), а костер-слетерівському - "сполучна" і згідно з рис.1а у забороненій зоні опиняється рівень типу РКП, а рівень типу ГОЗ заглиблюється у валентну зону.

З переходом до важких домішок резонансний рівень опиняється нижче костер-слетерівського і

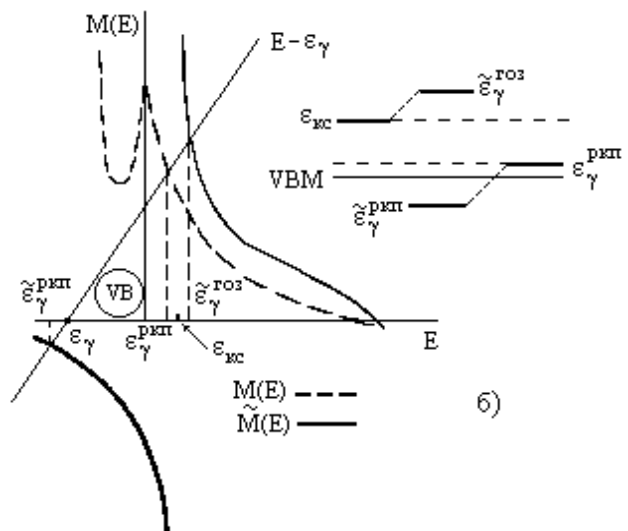


Рис.1. Одночастинкові енергетичні рівні $3d$ -домішок при врахуванні резонансного та потенціального розсіювання: а) $\epsilon_{rc} > \epsilon_\gamma$; б) $\epsilon_{rc} < \epsilon_\gamma$.

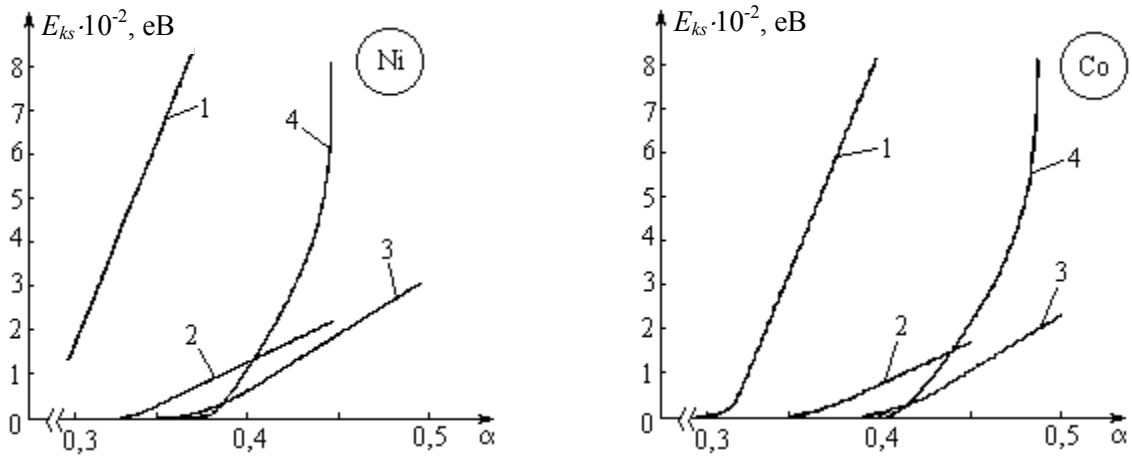


Рис.2. Залежність енергії костер–слетерівського рівня від величини параметра α (9): ZnS (1), ZnSe (2), ZnTe (3), CdTe (4).

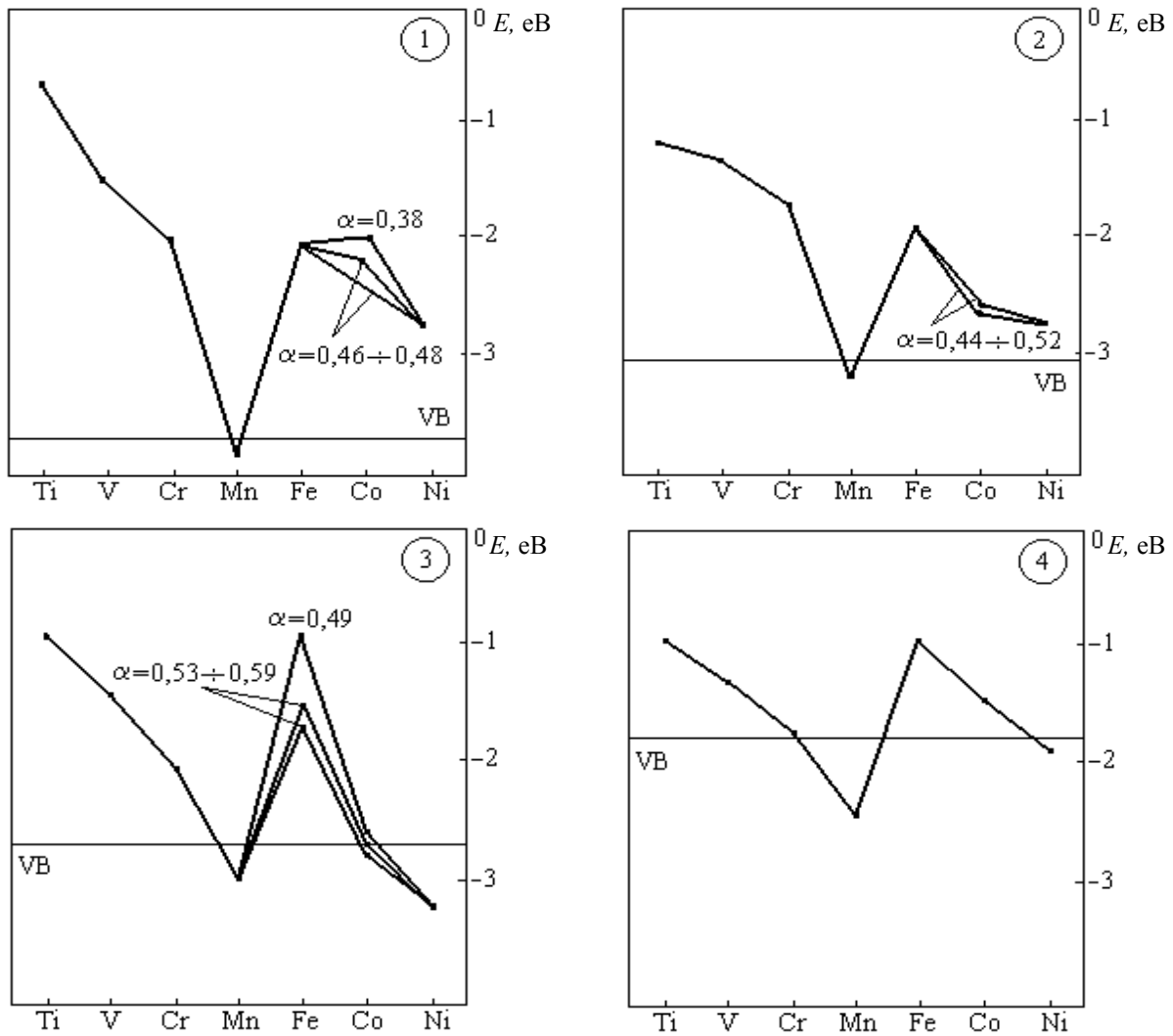


Рис.3. Енергії іонізації $3d$ -домішок для різних значень параметра α у ZnS (1), ZnSe (2), ZnTe (3), CdTe (4).

йому відповідає "сполучна" хвильова функція, а сам рівень опиняється у резонансі з валентною зоною. У забороненій зоні знаходиться рівень типу ГОЗ з "антисполучною" хвильовою функцією (рис.1б). Іншими словами, при переході від легких домішок до важких має місце перехід від "антисполучних" РКП до "антисполучних" ГОЗ станів.

Урахування цієї обставини дозволяє суттєво покращити узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними. На рис.3 шеф наведені енергії іонізації $3d$ -домішок $E_i(Z)$ у ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe для різних значень параметра α . Видно, що енергії іонізації легких домішок практично не залежать від α , тобто, як і очікувалося, їх рівні визначаються в основному резонансним розсіянням.

У той же час для домішок, що знаходяться правіше Fe у ZnS та правіше Mn у ZnSe, роль потенціального розсіяння виявляється суттєвою. Другий мінімум для Co на залежності $E_i(Z)$, який отримується при врахуванні тільки резонансного розсіяння і якого немає на експериментальній залежності [20], зникає. Наприклад, для $\alpha=0,38$ для ZnS, маємо збіг залежності $E_i(Z)$ з експериментальною для всього ряду домішок. Аналіз показує, що найбільш прийнятні результати отримуються при значеннях α від 0,4 до 0,6 в залежності від напівпровідникової матриці та домішки $3d$ -ряду.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition metal ions in crystal. - New York: Acad. Press, 1970.
2. Fleurov V.N., Kikoin K.A. On the theory of deep levels of transition metal impurities in semiconductors // J.Rhys.C. - 1976. - **9**, No.9. - P.1673-1683.
3. Kikoin K.A., Fleurov V.N. Impurity levels of transition metal ions in the crystal field of semiconductors // J.Rhys.C. - 1977. - **10**, No.21. - P.4295-4308.
4. Fleurov V.N., Kikoin K.A. Multiple-charge impurity states of the transition metal ions in semiconductors // J.Rhys.C. - 1979. - **12**, No.1. - P.61-77.
5. Fleurov V.N., Kikoin K.A. k-p perturbation theory for light absorption in semiconductors doped by 3d-metals // J.Rhys.C. - 1982. - **15**, No.16. - P.3523-3537.
6. Kikoin K.A., Fleurov V.N. Spectroscopy of 3d-impurities in covalent semiconductors // J.Rhys.C. - 1984. - **17**, No.13. - P.2357-2373.
7. Fleurov V.N., Kikoin K.A. Interrelation between quasisband and resonant scattering methods of calculation 3d-impurity states in semiconductors // J.Rhys.C. - 1986. - **19**, No.6. - P.887-898.

8. Ley L., Pollak R.A., McFeely F.R., Kowalczyk S.R., Shirley D.A. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from X-ray photoemission spectroscopy // Phys.Rev.B. - 1974. - **9**, No.2. - P.600-621.
9. Vesely C.J., Hengehold R.L., Langer D.W. uV photoemission measurements of the upper d levels in the II-VI compounds // Phys.Rev.B. - 1972. - **5**, No.6. - P.2296-2301.
10. Vesely C.J., Langer D.W. Electronic core levels of the II-VI compounds // Phys.Rev.B. - 1971. - **4**, No.2. - P.451-462.
11. Мельничук С.В., Курек И.Г. Расчет электронного спектра и плотности состояний полупроводниковых соединений A^2B^6 кубической симметрии с учетом d-состояний металла. - Черновцы, 1987. - Деп. в УкрНИИИТИ 23.09.87, №2663-Ук87.
12. Мельничук С.В., Курек И.Г. Зонная структура и плотность состояний ZnSe, ZnTe, CdTe с учетом d-состояний металла // ФТП. - 1988. - **22**, вып.9. - С.1719.
13. Мельничук С.В., Курек И.Г., Дейбук В.Г. Влияние d-состояний металла на некоторые физические характеристики CdTe // УФЖ. - 1989. - **34**, №7. - С.1055-1057.
14. Pantelides S.T., Sah C.T. Theory of localized states in semiconductors // Phys.Rev.B. - 1974. - **10**, No.2. - P.621-658.
15. Herman F., Skillman S. Atomic structure calculation. - New York: Prentice Hall, 1963.
16. Кикоин К.А., Курек И.Г., Мельничук С.В. Энергетический спектр примесей 3d-элементов в CdTe // ФТП. - 1989. - **23**, вып.12. - С.2153-2158.
17. Курек И.Г. Мультиплетная структура и химические тенденции для примесей 3d-элементов в полупроводниках типа A_2B_6 . - Черновцы, 1989. - Деп. в УкрНИИИТИ 04.11.89, №2477-Ук89.
18. Кикоин К.А., Курек И.Г., Мельничук С.В. Химические тенденции для глубоких 3d-уровней в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ // ФТП. - 1990. - **24**, вып.3. - С.587-588.
19. Hjalmarson H.P., Vogl P., Dow J.P. Theory of substitutional deep traps in covalent semiconductors // Phys.Rev.Lett. - 1980. - **44**, No.12. - P.810-813.
20. Соколов В.И. Универсальная тенденция изменения положения $(0/+)$ и $(0/-)$ уровней 3d-примесей в полупроводниках A_2B_6 // ФТП. - 1987. - **29**, №6. - С.1848-1852.