

СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф.

Сформулирован самосогласованный метод расчета электронной структуры примесных центров переходных элементов в полупроводниках. Получены общие соотношения для полной электронной энергии основного состояния и для энергии переходов, связанных с изменением чисел заполнения одноэлектронных состояний в кристалле. Показано, что основное состояние примесного центра марганца соответствует эффективной конфигурации d^5 с резонансным уровнем для спина «вверх» глубоко в валентной зоне и с делокализованным дырочным уровнем со спином «вниз» вблизи края валентной зоны. Для примесного центра железа получены энергии перехода из валентной зоны на резонансный уровень спина «вниз» и энергия внутрицентрального перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$. Результаты указывают на качественное, а в ряде случаев и на количественное согласие с экспериментом.

Изучение и прогнозирование свойств полупроводниковых материалов с различными типами дефектов стимулируют развитие новых подходов к расчету их электронной структуры, сочетающих традиционные методы теоретической физики с квантово-химическим описанием состояний электрона. Конечно, такое сочетание должно быть не механическим, а иметь основание в самой природе конкретного объекта исследования. Когда речь идет о примесных центрах, создаваемых элементами с частично заполненной $3d$ -оболочкой в полупроводниках с достаточно широкой запрещенной зоной, решающее значение имеет следующее обстоятельство. Сильное кулоновское и обменно-корреляционное взаимодействие d -электронов ограничено областью вблизи примесного атома, и для описания этого взаимодействия можно использовать «внутриатомные» члены гамильтониана Андерсона [1]. Корреляция же движения электронов в межатомной области ковалентной матрицы, как показано в работах Инглесфильда [2] и Баллита [3], правильно передается с помощью экранированного потенциала, которому можно придать существенно одноэлектронный вид, используя локализованные орбитали того или иного типа. Такое разделение «внутриатомной» и «межатомной» корреляций позволяет, как показано далее, естественно включить гамильтониан Андерсона в схему рекурсивного расчета одноэлектронного спектра [4].

Особое внимание в данной работе уделено расчету полной электронной энергии примесного центра, что необходимо для понимания данных по оптическим переходам в рассматриваемых системах. Показано, что в рамках нашей аппроксимации полной энергии выполняется теорема Слэтера—Янека [5], фундаментальное значение которой было понято сравнительно недавно в связи с развитием метода функционала плотности. Это позволяет однозначно построить основное состояние примесного центра и простым образом рассчитывать изменения полной энергии, учитывая изменения положения только тех уровней в кристалле, между которыми совершается переход электронов.

1. *Модель $3d$ -оболочки в свободном атоме переходного элемента.* Исходя из уравнения Хартри—Фока, запишем одноэлектронную энергию спин-поляризованного d -состояния $|dm\sigma\rangle (m=1..5)$

$$\epsilon_{d\sigma}^m = \epsilon_d^0 + U(N_d - n_{m\sigma}) - J(N_{d\sigma} - n_{m\sigma}), \quad (1)$$

где $n_{m\sigma}$ — число заполнения состояния $|dm\sigma\rangle$, $N_d = \sum_{\sigma} N_{d\sigma} = \sum_{m\sigma} n_{m\sigma}$; ϵ_d^0 — электростатическая энергия взаимодействия d -электронов с «эффективным остовом» (включающим также и $4s$ -оболочку, заполненную у атомов марганца и железа), U и J — кулоновский и обменный интегралы соответственно.

Полная энергия $3d$ -оболочки равна

$$\epsilon_d = \epsilon_d^0 N_d + 1/2 \left[U N_d^2 - J \sum_{\sigma} N_{d\sigma}^2 - (U - J) n_{m\sigma}^2 \right]. \quad (2)$$

Проводя усреднение по состояниям с одинаковым направлением спина, получаем

$$\epsilon_{d\sigma} = \epsilon_d^0 + U N_d - W N_{d\sigma}, \quad (3)$$

$$\epsilon_d = \epsilon_d^0 N_d + 1/2 \left[U N_d^2 - W \sum_{\sigma} N_{d\sigma}^2 \right]. \quad (4)$$

Формально $W = (U + 4J)/5$. Но, согласно общему анализу, проведенному Слэтером [6], параметры U и W целесообразно считать независимыми. Параметр U описывает усредненное отталкивание d -электронов, а параметр W — обменно-корреляционные эффекты. Выражения (3) и (4) означают по существу выход за пределы приближения Хартри—Фока, так как в этом случае теорема Купмэнса заменяется более общей теоремой Слэтера—Янека

$$\partial \epsilon_{d\sigma} / \partial N_{d\sigma} = \epsilon_{d\sigma}, \quad (5)$$

которая допускает нецелочисленные значения для $N_{d\sigma}$.

Используя (4), можно определить значения параметров U и W по экспериментальным значениям потенциалов ионизации для марганца и железа [7], что дает $U = 18.854$ эВ и $W = 1.324$ эВ.

2. Самосогласованный расчет локальной плотности состояний и эффективных параметров примесного центра. Переходя к расчету электронной структуры примесного центра в кристалле, построим набор функций Грина вида

$$G_{d\sigma}^{\alpha}(E) = [E - \epsilon_{d\sigma}^{\alpha} - \Sigma_{\alpha}(E)]^{-1}. \quad (6)$$

Здесь индекс α характеризует неприводимое представление, по которому преобразуется $3d$ -орбиталь в тетраэдрическом окружении ($\alpha = e$ или t_2). Зависимость от спина входит только в эффективную энергию d -электрона $\epsilon_{d\sigma}^{\alpha} = \langle d\alpha\sigma | \hat{H} | d\alpha\sigma \rangle$, но не в собственно энергетическую часть $\Sigma_{\alpha}(E)$. Это связано с основным предположением нашего расчета о локализации межэлектронного взаимодействия на примесном атоме. Исходя из обычного представления этого взаимодействия в методе Хартри—Фока [ср. формулу (4)], которое включает теперь суммирование по занятым состояниям электрона в кристалле, мы заменяем волновые функции этих состояний $|i\alpha\sigma\rangle$ на $c_{i\sigma}^{\alpha} |d\alpha\sigma\rangle$, где $c_{i\sigma}^{\alpha}$ — амплитуда состояния электрона в кристалле на спин-орбитали $|d\alpha\sigma\rangle$. Проводя далее то же усреднение, что и при построении модели свободного атома, получаем окончательно для эффективной энергии d -электрона в кристалле

$$\epsilon_{d\sigma}^{\alpha} = \epsilon_d^{\alpha} + U N_d - W N_{d\sigma}. \quad (7)$$

Здесь параметр ϵ_d^{α} содержит все одноэлектронные взаимодействия с участием d -электрона, в том числе и с потенциалами атомов ближайшего окружения. Однако эффективные числа заполнения существенно отличаются от атомных чисел, которые входят в формулу (3) (в дальнейшем мы будем обозначать их $N_{d\sigma}^0$) и даются соотношением

$$N_{d\sigma} = \sum_{\alpha i} \lambda_{i\sigma}^{\alpha} a_{i\sigma}^{\alpha}. \quad (8)$$

Индекс i нумерует полюса $E_{i\sigma}^{\alpha}$ функции (6), т. е. состояния $|i\alpha\sigma\rangle$; $\lambda_{i\sigma}^{\alpha}$ — число электронов на уровне $E_{i\sigma}^{\alpha}$; $a_{i\sigma}^{\alpha} = |c_{i\sigma}^{\alpha}|^2$. В силу формул (6)—(8) расчет принимает самосогласованный характер, а именно, выбирая произвольно начальные значения $N_{d\sigma}$ (например, равные числам $N_{d\sigma}^0$ для свободного атома), вычисляем

по (7) эффективные энергии $\epsilon_{d\sigma}^{\alpha}$ и далее находим полюса функций (6) (детали расчета $\Sigma_{\alpha}(E)$ изложены в работе [4]). После этого $a_{i\sigma}^{\alpha}$ вычисляются по формуле

$$a_{i\sigma}^{\alpha} = \left[1 - \frac{d\Sigma_{\alpha}}{dE} \right]_{E=E_{i\sigma}^{\alpha}}^{-1}, \quad (9)$$

по формуле (8) определяются новые эффективные числа $N_{d\sigma}$, и так далее.

Следует отметить, что в нашем расчете структура собственно энергетической функции $\Sigma_{\alpha}(E)$ в процессе самосогласования не меняется. Таким образом, речь идет о локальном самосогласовании по эффективным числам заполнения d -состояний при заданной функции отклика кристалла на вносимое возмущение.

3. *Расчет полной электронной энергии и энергии переходов.* Полная энергия электронов, волновые функции которых гибридизованы с $3d$ -орбиталями примесного атома, дается выражением

$$\mathcal{E} = \sum_{\alpha\sigma i} \lambda_{i\sigma}^{\alpha} E_{i\sigma}^{\alpha} - \mathcal{E}'_d, \quad (10)$$

где $\mathcal{E}'_d = \frac{1}{2} \left(UN_d^2 - W \sum_{\sigma} N_{d\sigma}^2 \right)$ вычитается из суммы одноэлектронных энергий, чтобы не учитывать дважды межэлектронное взаимодействие на примесном атоме.

Используя соотношение, получаемое из (6) и (9),

$$dE_{i\sigma}^{\alpha} = a_{i\sigma}^{\alpha} d\epsilon_{d\sigma}^{\alpha}, \quad (11)$$

нетрудно убедиться, что полный дифференциал энергии \mathcal{E} дается выражением

$$d\mathcal{E} = \sum_{\alpha\sigma i} E_{i\sigma}^{\alpha} d\lambda_{i\sigma}^{\alpha}, \quad (12)$$

т. е.

$$\partial\mathcal{E}/\partial\lambda_{i\sigma}^{\alpha} = E_{i\sigma}^{\alpha}. \quad (13)$$

Таким образом, полная энергия, определенная соотношением (10), удовлетворяет теореме Слэтера—Янека для состояний электрона в кристалле.

Рассматривая переход электрона с уровня $E_{i\sigma'}^{\alpha'}$ на уровень $E_{i\sigma}^{\alpha}$, получаем изменение полной энергии

$$\Delta\mathcal{E} = \int (E_{i\sigma}^{\alpha} - E_{i\sigma'}^{\alpha'}) d\lambda_{i\sigma}^{\alpha}. \quad (14)$$

Здесь интегрирование проводится между начальным и конечным числами электронов на уровне $E_{i\sigma}^{\alpha}$. Выражение (14) позволяет избежать накопления ошибок при вычислении полной энергии непосредственно с помощью формулы (10).

4. *Результаты и обсуждение.* Из представленной на рис. 1 зависимости видно, что при перемещении «затравочного» уровня d -электрона свободного атома от положения «высоко в зоне проводимости» до положения «глубоко в валентной зоне» зарядовое состояние рассматриваемых центров остается почти нейтральным. Эффективная энергия $\epsilon_{d\uparrow}$ практически не меняется для железа, а для марганца попадает в сравнительно узкую полосу в верхней части валентной зоны. Таким образом, положение уровней d -электрона в кристалле определяется, в первую очередь, энергетической структурой самого кристалла, а не положением уровней d -электрона в свободном атоме относительно «вакуума» [8, 9].

Условия, при которых существует самосогласованное решение, нетрудно понять, обратившись к зависимости $N_{d\sigma}$ от $\epsilon_{d\sigma}$, представленной на рис. 2. Решения уравнения (7) определяются пересечением функции $N_{d\sigma}(x)$ и линейной функции $L(N_d, x)$, параметрически зависящей от эффективного числа d -электронов примесного атома ($x \equiv \epsilon_{d\sigma}$). Очевидно, что уменьшение значения N_d перемещает прямую L влево, т. е. в область состояний с заполненной d -оболочкой ($N_d=10$), а при увеличении N_d (сравнительно со значением в свободном атоме) прямая перемещается вправо, т. е. в область пустой d -оболочки ($N_d=0$). Чтобы этого не произошло, уровень $\epsilon_{d\uparrow}$ должен «зацепиться» за об-

ласть быстрого изменения $N_{d\uparrow}$ в кристалле, лежащую на границе валентной и запрещенной зон.

Переходя к результатам расчета (см. таблицу), отметим прежде всего, что эффективные энергии d -электронов со спином «вверх» лежат существенно ниже потолка валентной зоны. В спектре кристалла им соответствуют заполненные резонансные уровни со значительной локализацией волновой функции на при-

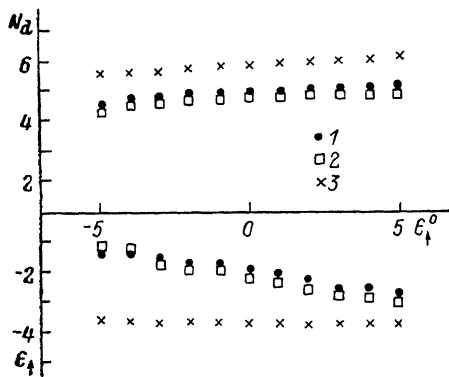


Рис. 1. Зависимость эффективного числа d -электронов и эффективной энергии $\epsilon_{d\uparrow}^0$ от положения «затравочного» уровня $\epsilon_{d\uparrow}^0$ (относительно края валентной зоны).

1 — Mn⁽¹⁾, 2 — Mn⁽²⁾, 3 — Fe.

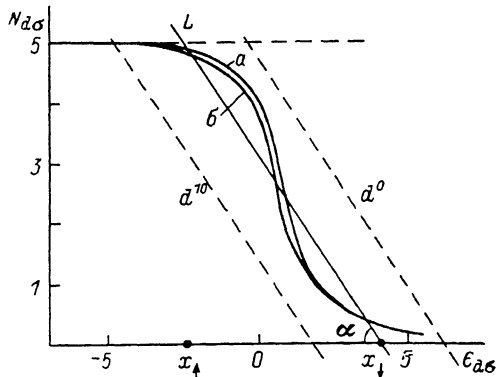


Рис. 2. Зависимость $N_{d\sigma}$ от $\epsilon_{d\sigma}$ (a — спин «вверх», b — спин «вниз») для GaAs<Mn>.

Сплошная прямая $L(N_d, x)$ определяет самосогласованные решения уравнения (7). $\text{tg } \alpha = W^{-1}$.

месном атоме. Эти состояния дают основной вклад в локальный магнитный момент центра. В то же время у потолка валентной зоны имеются «вытолкнутые» делокализованные уровни e^* и t_2^* , на которых можно различным образом распределить «избыточные» электроны примесного центра (по сравнению с замещаемым атомом галлия). Сравним для примесного центра марганца два возможных распределения электронов по этим уровням. В одном случае мы компенсируем «дырку» в валентной зоне (возникшую после удаления p -электрона атома галлия), а четыре оставшихся электрона марганца поместим на верхние уровни в конфигурации $(e^*)^2(t_2^*)^2$ (Mn⁽¹⁾ в таблице). Во втором случае мы создаем на этих уровнях конфигурацию $(e^*)^2(t_2^*)^3$, сохраняя «дырку» со спином «вниз» в валентной зоне (Mn⁽²⁾ в таблице). Поскольку речь идет о распределении электронов по делокализованным уровням (локализованные резонансные уровни лежат ниже и заполнены), оно мало влияет на «средний спин» и на структуру

Эффективные параметры примесных центров; два возможных положения затравочного уровня выбраны по данным спин-поляризованных расчетов [12, 13] (все энергии указаны относительно края ВЗ)

Примесь	$\epsilon_{d\uparrow}^0$	$\epsilon_{d\uparrow}$	$\epsilon_{d\downarrow}$	N_{\uparrow}	N_{\downarrow}	N
Fe	2.32	-3.74	1.65	4.90	0.78	5.68
	-4.00	-3.74	1.29	4.90	1.11	6.01
Mn ⁽¹⁾	2.52	-1.58	4.03	4.56	0.20	4.76
	-4.00	-2.63	3.27	4.76	0.30	5.06
Mn ⁽²⁾	2.52	-1.64	4.00	4.58	0.15	4.73
	-4.00	-2.96	3.06	4.79	0.25	5.04

примесного центра в целом (см. таблицу). Однако энергетически более выгодным оказывается второе распределение (со спином «вниз» у «дырки»), что соответствует известным экспериментальным данным (см., например, [10]), согласно которым d^5 -состояние марганца и «дырка» связаны антиферромагнитно. Изменение полной энергии при переходе от Mn⁽¹⁾ к Mn⁽²⁾, рассчитанное по формуле (14), дает значение 0.25 эВ. По порядку величины это соответствует энергии перехода, трактуемого как переход «валентная зона—акцепторный уровень» (0.1 эВ в GaAs<Mn> [11]). Таким образом, результаты расчета указывают на то, что марганец в соединениях A^{III}B^V находится в состоянии d^5 с резонансным уровнем спина «вверх» в валентной зоне и с делокализованным «дырочным» уровнем

вблизи края валентной зоны. При этом переход «дырки» из валентной зоны на уровень $t_{2\uparrow}^*$ происходит с переворотом спина, что позволяет объяснить относительно большое значение энергии акцепторных уровней в этих соединениях. Необходимо добавить, что, согласно полученным результатам, наиболее локализованные состояния со спином «вниз» оказываются незанятыми и создают «резонансы» в зоне проводимости.

Расчет изменения полной энергии позволяет также оценить энергию оптических переходов для примесного центра железа, обозначаемых в литературе $d^5 \rightarrow d^6$ или $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Мы понимаем их как переходы электрона со спином «вниз» с верхнего занятого уровня валентной зоны на один из пустых резонансных уровней e_{\downarrow} или $t_{2\downarrow}$. Вычисленные энергии переходов оказываются, как и в случае марганца, завышенными примерно в 2—3 раза (1.50 и 1.85 эВ), но разница между ними практически совпадает с энергией внутрицентрального перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в GaAs $\langle Fe \rangle$ (0.35 эВ) [11].

Отметим, что, по данным таблицы, основное состояние железа в арсениде галлия оказывается близким к d^6 . Дело в том, что состояния со спином «вниз» дают заметный вклад в эффективное число d -электронов за счет гибридизации. Это приводит к некоторому снижению локального магнитного момента по сравнению со значением $5/2$. Можно ожидать, однако, что вклад в полный магнитный момент со стороны ближайшего окружения примесного атома в основном компенсирует его локальное размагничивание [14]. Такая сложная структура центра, по-видимому, ответственна за аномально большой сдвиг g -фактора, наблюдаемый в спектрах ЭПР центров Fe^{3+} в соединениях $A^{III}B^V$. Однако окончательные выводы можно будет сделать после анализа структуры центров железа в ряду этих соединений.

Л и т е р а т у р а

- [1] Klein A. P., Heeder A. J. — Phys. Rev., 1966, v. 144, N 2, p. 458—468.
- [2] Inglesfield J. E. — Mol. Phys., 1979, v. 37, N 3, p. 873—903.
- [3] Bullett D. W. — Sol. St. Phys., 1980, v. 35, p. 129—214.
- [4] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. — В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л., 1985, с. 184—194.
- [5] Janak J. F. — Phys. Rev. B, 1978, v. 18, N 12, p. 7165—7168.
- [6] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М., 1978. 672 с.
- [7] Радциг А. А., Смирнов В. М. Параметры атомов и атомных ионов. М., 1986. 344 с.
- [8] Caldas M. J., Fazzio A., Zunger A. — Appl. Phys. Lett., 1984, v. 45, N 6, p. 671—673.
- [9] Hasegawa H. — Sol. St. Commun., 1986, v. 58, N 3, p. 157—160.
- [10] Мастеров В. Ф. — ФТП, 1984, т. 18, в. 1, с. 3—23.
- [11] Clerjand B. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1985, v. 18, N 19, p. 3615—3661.
- [12] Slater J. C., Mann J. B., Wilson T. M., Wood J. H. — Phys. Rev., 1969, v. 184, N 3, p. 672—694.
- [13] Bruhn R., Schmidt E., Schröder H., Sonntag B. — Phys. Lett. A, 1982, v. 90A, N 1-2, p. 41—44.
- [14] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. — ФТП, 1982, т. 16, в. 6, с. 1097—1099.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Получена 28.07.1987
Принята к печати 26.01.1988