

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ДВОЙНЫХ АКЦЕПТОРОВ В КУБИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ: СФЕРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

П. Е. Дышловенко, А. А. Копылов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 197376, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 июля 1992 г. Принята к печати 15 июля 1993 г.)

Рассчитаны энергии основных состояний двойного акцептора в кубическом полупроводнике в сферическом приближении. Рассмотрен случай сильного спин-орбитального взаимодействия, справедливый для многих кубических полупроводников, предполагающий, что акцепторные состояния формируются из состояний, принадлежащих зонам легких и тяжелых дырок, а влияние зоны, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, пренебрежимо мало.

Энергетический спектр однозарядных акцепторов в кубических полупроводниках подробно рассматривался в приближении эффективной массы, в том числе в сферическом приближении [1, 2]. Аналогичные расчеты для двойных акцепторов, учитывающие сложную структуру валентной зоны, не проводились. В данной работе рассчитаны энергии основных состояний двойного акцептора в кубическом полупроводнике в сферическом приближении. Рассмотрен случай сильного спин-орбитального взаимодействия, справедливый для многих кубических полупроводников, предполагающий, что акцепторные состояния формируются из состояний, принадлежащих зонам легких и тяжелых дырок, а влияние зоны, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, пренебрежимо мало.

### 1. Теоретическая модель

Рассмотрим два типа энергетических уровней двойного акцептора: основное двухчастичное состояние, когда в поле дважды заряженного атомного остова находятся две дырки, и основное одночастичное состояние, когда в поле акцепторного центра имеется только одна дырка.

Следуя сферическому приближению [1], одночастичные состояния двойного акцептора будем описывать гамильтонианом

$$H(r) = k^2 \left( 1 + \frac{5}{4} \mu \right) - \mu (\mathbf{k} \cdot \mathbf{J})^2 - \frac{4}{r}, \quad (1)$$

при этом единицами измерения являются эффективный ридберг  $R_0$  и радиус Бора

$$R_0 = \frac{m_0 e^4}{2 \hbar \epsilon_s^2 \gamma_1}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_s \gamma_1}{m_0 e^4}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла,  $m_0$ ,  $e$  — масса и заряд электрона.

Кинетическая энергия дырки в (1) описывается сферически симметричной частью гамильтониана Латтинджера [3] для свободной дырки. При этом используются параметры  $\gamma_1$  и  $\mu$ , введенные в [1] и связанные с параметрами Латтинджера соотношениями

$$\mu = 2\gamma/\gamma_1, \quad \gamma = (3\gamma_3 + 2\gamma_2)/5. \quad (3)$$

При  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$  валентная зона в точности сферически симметрична и параметр  $\mu$  характеризует отношение масс легкой и тяжелой дырок:  $m_{lh}/m_{hh} = (1-\mu)/(1+\mu)$ . Роль анизотропии закона дисперсии валентной зоны обсуждается в [1, 2].

Гамильтониан (1) можно формально рассматривать как гамильтониан для частицы со спином 3/2. Он инвариантен относительно произвольных поворотов группы вращений. Волновая функция основного состояния имеет вид [4, 5]

$$\left| \psi_{m_j}^{(3/2)} \right\rangle = \sum_{l=0}^3 \sum_{m=-l}^l \left| \varphi_{m_l}^{(l)} \right| \chi_{m_s}^{(3/2)} \left\langle l, m_l; \frac{3}{2}, m_s \left| \frac{3}{2}, m_j \right. \right\rangle. \quad (4)$$

В этом выражении  $\langle l, m_l; \frac{3}{2}, m_s | j, m_j \rangle$  — коэффициенты Клебша-Гордана группы вращений (коэффициенты Вигнера); функции  $\chi_{m_s}^{(3/2)} \left( m_s = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right)$  — собственные векторы матрицы  $J_z$ , образующие базис спинового пространства. Функции координат  $\varphi_{m_l}^{(l)}$  имеют вид

$$\varphi_{m_l}^{(l)}(r) = R_l(r) Y_{m_l}^{(l)}(\theta, \varphi), \quad (5)$$

где  $Y_{m_s}^{(l)}$  — сферические функции,  $R_l(r)$  — радиальная часть волновой функции.

Основное состояние (4) четырехкратно вырождено:  $m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ .

Двухчастичные состояния двойного акцептора будем описывать гамильтонианом

$$H(r_1, r_2) = H(r_1) + H(r_2) + \frac{2}{|r_1 - r_2|}, \quad (6)$$

где  $H(r_i)$  является гамильтонианом соответствующей одночастичной задачи (1). Третье слагаемое в (6) описывает кулоновское взаимодействие дырок между собой.

Гамильтониан (6) инвариантен относительно произвольных преобразований группы вращений. Волновую функцию основного состояния построим из волновых функций вида (4) одночастичной задачи, каждая из которых преобразуется по неприводимому представлению  $D^{(3/2)}$  группы вращений. Раскладывая прямое произведение  $D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)}$  в сумму неприводимых представлений и ограничиваясь только антисимметричными членами, получаем

$$\{D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)}\} = D^{(0)} \oplus D^{(2)}. \quad (7)$$

Таким образом, в сферическом приближении основное состояние двойного акцептора расщепляется на два состояния: невырожденное, преобразующееся по представлению  $D^{(0)}$ , и пятикратно вырожденное, преобразующееся по представлению  $D^{(2)}$ . Волновые функции этих состояний имеют вид

Таблица 1

Результаты расчета для одночастичного  
основного состояния двойного  
акцептора в кубическом  
полупроводнике

$\mu$	$E_1/R_0$	$\alpha$	$\beta$	$c$
0.00	-4.00	2.00	—	0
0.05	-4.01	2.01	2.94	-0.10
0.10	-4.03	2.02	2.93	-0.20
0.15	-4.08	2.05	2.97	-0.31
0.20	-4.14	2.09	3.02	-0.43
0.25	-4.23	2.14	3.08	-0.56
0.30	-4.34	2.21	3.16	-0.70
0.35	-4.48	2.30	3.27	-0.87
0.40	-4.65	2.41	3.39	-1.07
0.45	-4.86	2.54	3.55	-1.32
0.50	-5.12	2.71	3.75	-1.63
0.55	-5.45	2.92	4.00	-2.04
0.60	-5.86	3.19	4.31	-2.58
0.65	-6.40	3.54	4.72	-3.34
0.70	-7.10	4.01	5.26	-4.44
0.75	-8.06	4.65	6.00	-6.18
0.80	-9.43	5.57	7.07	-9.09
0.85	-11.54	6.99	8.72	-14.61
0.90	-15.19	9.46	11.58	-27.08
0.95	-22.88	14.62	17.58	-65.23

Таблица 2

Результаты расчета для двухчастичного  
основного состояния двойного  
акцептора в кубическом  
полупроводнике

$\mu$	$E_2/R_0$	$\alpha$	$\beta$	$c$
0.00	-5.70	1.69	—	0
0.05	-5.71	1.69	2.35	-0.064
0.10	-5.75	1.71	2.38	-0.13
0.15	-5.81	1.73	2.40	-0.20
0.20	-5.90	1.77	2.45	-0.28
0.25	-6.03	1.81	2.50	-0.36
0.30	-6.19	1.87	2.57	-0.46
0.35	-6.39	1.95	2.66	-0.57
0.40	-6.63	2.04	2.77	-0.71
0.45	-6.94	2.16	2.91	-0.88
0.50	-7.32	2.31	3.08	-1.09
0.55	-7.80	2.49	3.29	-1.37
0.60	-8.40	2.72	3.57	-1.74
0.65	-9.17	3.03	3.92	-2.28
0.70	-10.19	3.43	4.38	-3.06
0.75	-11.59	3.98	5.02	-4.28
0.80	-13.58	4.77	5.94	-6.36
0.85	-16.65	5.98	7.35	-10.32
0.90	-21.94	8.08	9.79	-19.24
0.95	-33.10	12.52	14.95	-47.09

$$|\Psi_{m_j}^{(j)}\rangle = \sum_{m_{j1}, m_{j2}} |\psi_{m_{j1}}^{(3/2)}(r_1)\rangle |\psi_{m_{j2}}^{(3/2)}(r_2)\rangle \langle \frac{3}{2}, m_{j1}; \frac{3}{2}, m_{j2} | j, m_j \rangle, \quad j = 0, 2, \quad (8)$$

где  $|\psi_{m_{j1}}^{(3/2)}(r_1)\rangle$  и  $|\psi_{m_{j2}}^{(3/2)}(r_2)\rangle$  — волновые функции одночастичной задачи, имеющие вид (4).

## 2. Численный расчет

Расчет основных состояний двойного акцептора проводился вариационным методом. Радиальные части волновых функций в (5) без учета нормировки выбирались в виде

$$R_0(r) = e^{-\alpha r}, \quad R_2(r) = cr^2 e^{-\beta r}, \quad (9)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $c$  — вариационные параметры. В гамильтониане (6) использовалось разложение функции  $1/|r_1 - r_2|$  в ряд по сферическим функциям [6]. Численная минимизация проводилась методом Давидона-Флетчера-Пауэлла [7].

Для одночастичного гамильтониана (1) и волновых функций (5)

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_{m_j}^{(3/2)} | H | \psi_{m_j}^{(3/2)} \rangle = \\ &= - \frac{8\alpha^3 \beta^7}{2\beta^7 + 45c^2 \alpha^3} \left[ \frac{4 - \alpha}{4\alpha^2} - 12\mu c \frac{\alpha(5\alpha + \beta)}{(\alpha + \beta)^5} + \frac{15c^2(4 - 3\beta)}{8\beta^6} \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Для двухчастичного гамильтониана (6) и волновых функций (8) для  $j = 0, 2$

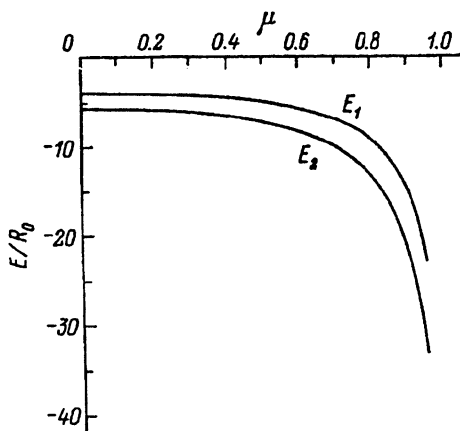


Рис. 1. Зависимость энергии основных одночастичного и двухчастичного состояний двойного акцептора в кубическом полупроводнике от параметров валентной зоны в сферическом приближении.

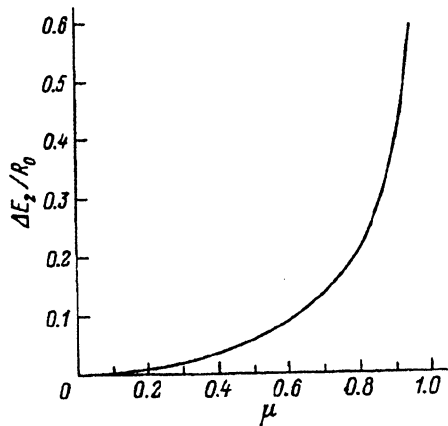


Рис. 2. Зависимость величины расщепления основного уровня двухчастичного состояния двойного акцептора от параметров валентной зоны.

$$E_2^{(0)} = \langle \Psi_0^{(0)} | H | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_2 + \frac{2}{3} \Delta E_2, \quad E_2^{(2)} = \langle \Psi_{mj}^{(2)} | H | \Psi_{mj}^{(2)} \rangle = E_2 - \frac{1}{3} \Delta E_2, \quad (11)$$

где

$$E_2 = \left[ \frac{5}{64\alpha^5} - \frac{15c^2}{8} \left( \frac{1}{\alpha^3\beta^6} - \frac{1}{\alpha^3(\alpha+\beta)^6} - \frac{3}{\alpha^2(\alpha+\beta)^7} \right) + \frac{535275}{2^{15}} \right] \times \\ \times \left( \frac{8\alpha^3\beta^7}{2\beta^7 + 45c^2\alpha^3} \right)^2, \quad \Delta E_2 = \frac{486}{5} \frac{c^2}{(\alpha+\beta)^9} \left( \frac{8\alpha^3\beta^7}{2\alpha^7 + 45c^2\alpha^3} \right)^2. \quad (12)$$

В области значений  $\mu$ , где расщепление уровней с  $j=0$  и  $2$  мало, можно считать, что энергия основного состояния дается величиной  $E_2$ . Соответственно значения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $c$  находятся из условия минимума  $E_2$ .

Результаты расчета для основных одночастичного и двухчастичного состояний приведены в табл. 1 и 2. В таблицах также приведены значения коэффициентов для волновых функций. При увеличении  $\mu$  степень локализации волновых функций увеличивается. Об этом свидетельствует рост величины параметров  $\alpha$  и  $\beta$ . На рис. 1 приведены зависимости энергий  $E_1$  и  $E_2$  от параметра  $\mu$ . Интересно отметить, что отношение  $E_2/E_1$  в пределах точности расчета не зависит от  $\mu$  и составляет  $1.43 \pm 0.01$ .

Основное состояние двойного акцептора, как указывалось выше, расщеплено. Зависимость величины расщепления от величины  $\mu$  приведена на рис. 2. Величина расщепления, которая дается одной из формул (12), равна нулю при  $\mu=0$  и увеличивается с ростом  $\mu$ . При всех  $\mu$  от 0 до 1 уровень с  $j=2$  расположен ниже по энергии, чем уровень с  $j=0$ . Отметим, что при учете кубических членов в гамильтониане Латтинджера следует ожидать расщепления основного состояния двойного акцептора не на два, а на три уровня.

### 3. Обсуждение результатов

Существует два основных источника погрешности полученных теоретических значений энергий связи. Во-первых, это выбор вида вариационных функций. Соответствующая ошибка может быть оценена для задачи, определяемой гамильтонианом (1), которая отличается от рассматривавшейся ранее сферической модели акцептора [1] только значением заряда центра. Известно [8], что точные радиальные функции  $R_0$  и  $R_2$  связаны соотношением

$$\frac{dR_0}{dr} + \left( \frac{3}{r} + \frac{d}{dr} \right) R_2 = 0. \quad (13)$$

Однако из-за необходимости рассмотрения двухчастичных состояний мы использовали для варьирования более простые по сравнению с [1] и [8] радиальные функции (9). Расхождение наших результатов с данными работы

Таблица 3

Потенциалы ионизации двойных акцепторов  
в кубических полупроводниках

Ма- териал	$\epsilon_s$	$\gamma_1$	$\mu$	$R_0$ , мэВ	$E_{i1}$ , мэВ	$E_{i2}$ , мэВ	$\Delta E_2$ , мэВ
Si	11.40	4.22	0.483	24.8	53.5	124.7	1.32
Ge	15.36	13.35	0.766	4.32	16.0	36.5	0.78
AlP	9.6	3.42	0.412	42.6	85.5	199.7	1.60
AlAs	10.3	4.04	0.621	31.7	83.5	192.7	3.08
AlSb	12.0	4.15	0.701	22.8	70.6	162.6	3.08
GaP	11.0	4.20	0.661	26.8	76.1	174.9	3.06
GaAs	12.9	7.65	0.767	10.7	39.7	90.5	1.93
GaSb	14.7	11.80	0.808	5.34	22.8	51.8	1.17
InP	12.3	6.28	0.792	14.3	57.8	131.3	2.90
InAs	14.0	19.67	0.907	3.53	25.0	56.2	1.41
InSb	17.2	35.08	0.935	1.31	11.6	26.0	0.66

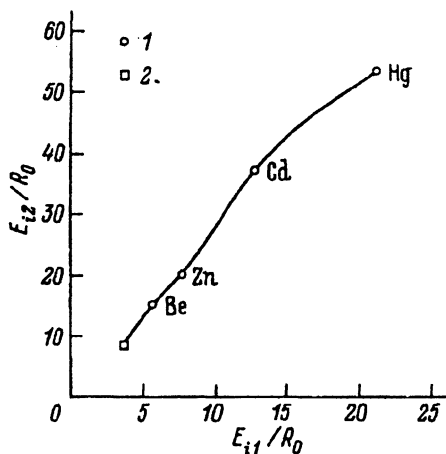


Рис. 3. Первый и второй потенциалы ионизации для двойных акцепторов в германии: 1 — экспериментальные данные, 2 — результат настоящего расчета.

[<sup>1</sup>] незначительно при малых значениях параметра  $\mu$  и нарастает с его увеличением. При  $\mu = 0.8$  расхождение составляет около 9%.

Для двухчастичных состояний существует дополнительная ошибка, возникающая из-за использования факторизованной пространственной волновой функции. Эта ошибка может быть оценена в случае  $\mu = 0$ , соответствующем классической задаче об атоме гелия: точное значение  $E_2 = -5.807$  дает величину ошибки  $\sim 2\%$ .

Для сравнения с экспериментальными данными удобно пользоваться величинами энергий ионизации. В случае двойного центра рассматривают первый и второй потенциалы ионизации  $-E_{i1} = E_1 - E_2$ ,  $E_{i2} = |E_1|$ . Заметим, что порог, соответствующий первому потенциалу ионизации, должен иметь структуру, обусловленную расщеплением  $\Delta E_2$  двухчастичного основного состояния акцептора. В табл. 3 приведены расчетные значения потенциалов ионизации двойных акцепторов кубических полупроводников IV группы и соединений  $A^{III}B^V$ . Параметры валентной зоны и значения статической диэлектрической проницаемости взяты из работ [<sup>9</sup>, <sup>10</sup>]. Вариационный расчет дает верхний предел энергии основного состояния. Поэтому приведенные значения энергий ионизации следует рассматривать как нижние пределы соответствующих величин в приближении эффективной массы.

Прямое сопоставление теории и эксперимента в рассматриваемом случае невозможно, так как для двойных акцепторов существенную роль играет химический сдвиг. Наиболее подробные экспериментальные данные по двойным акцепторам известны для германия [<sup>11</sup>]. Соответствующие данные вместе с результатами настоящего расчета показаны на рис. 3 и свидетельствуют о неплохом согласии теории и эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. Baldereschi, N. O. Lipari. Phys. Rev. B, 8, 2697 (1973).
- [2] A. Baldereschi, N. O. Lipari. Phys. Rev. B, 9, 1525 (1974).
- [3] J. M. Luttinger. Phys. Rev., 102, 1030 (1956).
- [4] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979).
- [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. (1974).
- [6] Г. Бете. Квантовая механика. М. (1965).
- [7] Б. Банди. Методы оптимизации. Вводный курс. М. (1988).
- [8] Б. Л. Гельмонт, А. В. Родина, Ал. Л. Эфрос. ФТП, 24, 198 (1990).
- [9] P. Lawaets. Phys. Rev. B, 4, 3460 (1971).
- [10] A. A. Kopylov. Sol. St. Commun., 56, 1 (1985).
- [11] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. V. 17. Physics of Group IV Elements and III—V Compounds. Ed. by O. Madelung. Berlin—Heidelberg—N. Y. (1982).

Редактор Л. В. Шаронова