

УДК 539.2 : 538.915+621.315.592

© 1992

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ $3d$ -ИОНОВ В ИХ ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ В АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Е. С. Демидов

В предположении диэлектрического поляризационного подавления кулоновского взаимодействия d -электронов плазмой кристалла и изменения с заполнением n $3d^n$ -оболочки эффективного числа электронов остова $N_{0\text{эф}}$, экранирующих заряд ядра Z_e $3d$ -иона, исследованы закономерности в трансформации потенциалов ионизации свободных $3d$ -ионов в их энергетические примесные уровни перезарядки $E_{n, n-1}$ в кристаллах алмазоподобных полупроводников. Найдено, что наиболее достоверные экспериментально определенные акцепторные и донорные уровни в узкозонных и широкозонных соединениях A^3B^5 (от InSb до GaP), A^2B^6 (CdSe), кремнии и германии для примесей замещения и внедрения после исключения расщепления кристаллическим полем с хорошей точностью укладываются на единое семейство кривых. Семейство получено редукцией в $\epsilon_{\text{эф}}^3$ раз экспериментальных потенциалов ионизации свободных ионов, представленных в аналитической форме на основе гамильтониана с учетом кулоновского и обменного взаимодействия и вариацией $N_{0\text{эф}}$. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных уровней получено в приближении линейной зависимости $N_{0\text{эф}}$ и квадрата эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{эф}}^2$ от n и Z .

1. Достигнутые успехи в решении проблемы глубоких центров в кристаллах [1^{–10}] пока не позволяют со сравнимой с экспериментальной точностью определять число и положение энергетических уровней перезарядки $E_{n, n-1}$, соответствующих одноэлектронному изменению d^n -оболочки многозарядных примесных ионов переходных элементов в полупроводниках. Наилучшее согласие с опытом получено в микроскопической теории Зангера с сотрудниками [7^{–9}], связь которой с общей теорией Халдана и Андерсона [1], Флёрва и Кикоина [2] показана в [10]. Теория Зангера объясняет немонотонный ход зависимости уровней $E_{n, n-1}$ от атомного номера Z примесных $3d^n$ -ионов в запрещенной зоне и ее окрестностях в одноэлектронном спектре полупроводников, в некоторых случаях позволяет рассчитать $E_{n, n-1}$ с погрешностью, близкой к экспериментальной. Например, это первые акцепторные уровни $-/0$ (в обозначениях [8, 9]) для междоузельных Ti и V в Si, первые акцепторные уровни Fe, Ni в GaP [8, 9]. Тем не менее согласие оставляет желать лучшего. Это можно видеть из сравнения результатов наиболее полного (с микроскопическим расчетом расщепления кристаллическим полем и многочастичных поправок) рассмотрения, проведенного для $3d$ -примесей внедрения Me, от Sc до Co в кремнии, с наиболее надежно экспериментально определенными с использованием ЭПР уровнями междоузельных Ti, V, Cr, Mn и Fe на фиг. 17 в [8]. Уже для первых донорных уровней ($0/+$) расхождение существенно превышает экспериментальную погрешность. Для Ti, V и Cr расхождение достигает 0.15–0.25 эВ. Расхождение возрастает для следующих донорных уровней. Теория

неправильно предсказывает число возможных уровней и зарядовых состояний. Опыт надежно выявляет один акцепторный ($-/0$) и два донорных уровня ($0/+$, $+/2+$) Ti, V и Mn, а теория, кроме этих уровней, предсказывает донорный $2+/3+$, причем у Mn, Fe и Co предсказывает инверсию донорных уровней, которая никем не наблюдалась. Так, из данных недавней работы [11] с тщательным исследованием ЭПР и эффекта Холла в Si: Mn следует, что у Mn_i есть только три уровня $E_{-m} = E_c - 0.13$ эВ, $E_{0/+} = E_c - 0.45$ эВ и $E_{+,2+} = E_v + 0.13$ эВ без какой-либо инверсии. Особенно велико расхождение теории и опыта для Cr в Si. Согласно фиг. 17 в [8], теория предсказывает три уровня: $0/+$, $+/2+$, $2+/3+$ и инверсию двух последних. Из опыта надежно установлено существование лишь одного уровня $E_{0/+} = E_c - 0.22$ эВ. Нами [12] наблюдался спектр ЭПР Cr⁺ в кремнии с уровнем Ферми $E_v + 0.09$ эВ, что исключает какие-либо уровни выше $E_v + 0.09$ эВ, предсказываемые на фиг. 17 в [8], кроме $0/+$.

В случае расчетов (с эмпирическими данными расщепления состояний кристаллическим полем) [8, 9, 13] $3d$ -примесей в GaP велико расхождение (от 0.12 до 0.37 эВ) для уровня $-/0$ замещающих (Me_c) галлий Cr, Mn, Co в таблице XVII в [9]. А следующее из этой же таблицы блестящее согласие для уровней $-/2-$ Cr и Fe в GaP на самом деле еще спорно. Для Cr этот уровень у самого автора [9] в таблице VII под вопросом. Данные для Fe основаны на одном частном сообщении (см. ссылку [259] на с. 444 [9]) с результатом, отличающимся от полученных предыдущими исследователями. Спектр ЭПР с $g = 2.133$, который в таблице III [9] связывается с состоянием $2-$, якобы возникающим в результате второй акцепторной ионизации с уровнем вблизи дна зоны проводимости GaP, оспаривается Мастеровым с сотрудниками (см. примечание к табл. III в [9]), которые получили экспериментальные свидетельства того, что этот спектр принадлежит межузельным центрам $Fe_i^0 (3d^8)$. Другие подтверждения точки зрения Мастерова получены нами в [14].

Отметим, что и в случае свободных $3d$ -ионов результаты расчетов из первых принципов нуждаются в улучшении. Так, расхождение расчетных значений Зангера, сделанных на основе теории Слэтера [15], и экспериментальных значений $E_{n, n-1}$, следующее из фиг. 2 в [8] или фиг. 10 в [9], с ростом n достигает 6—11 эВ или 20—25 % от энергии ионизации. Наклон зависимостей $E_{n, n-1}$ от Z в два раза больше экспериментального.

В связи с изложенным для совершенствования количественного описания и углубления понимания природы d -состояний представляется необходимым дальнейшее исследование закономерностей в полученных из эксперимента свойствах примесных $3d$ -ионов. Наиболее важным из отмеченного в литературе является предположение о том, что глубокие уровни, создаваемые примесями переходных элементов, представляют собой просто перенормированные атомные уровни электронов из d -оболочки [1, 2], подобие зависимостей $E_{n, n-1}$ от атомного номера Z свободных $3d$ -ионов и $3d$ -ионов в кристалле и близость зависимостей $E_{n, n-1}(Z)$ относительно вакуума в широкозонных полупроводниках A^3B^5 (GaAs, GaP, InP) или A^2B^6 [6, 8]. Отметим также, что характерным отличием $3d$ -ионов в кристалле является сгущение спектра уровней $E_{n, n-1}$, которые, располагаясь относительно вакуумного нуля покоя электрона на глубине вблизи работы выхода электрона из вещества порядка 3—7 эВ, отстоят на малых — порядка десятых долей эВ — энергетических интервалах $\Delta^2 E_n = E_{n, n-1} - E_{n-1, n-2}$ друг от друга при существенном — порядка нескольких эВ — кулоновском отталкивании U электронов в d -оболочке. В то же время у свободных ионов, у которых $U \approx 20$ эВ, уровни $E_{n, n-1}$ с интервалами $\Delta^2 E_n \approx 20$ эВ довольно равномерно заполняют энергетическую шкалу (рис. 1). Прямым свидетельством существенной величины корреляционной энергии U для примесных $3d$ -ионов являются экспериментальные результаты Барановского, Аллена, Пирсона [16, 17], Лангера и Барановского [18], согласно которым параметр Рака B , линейно связанный с U , для Ni^{2+} и Co^{2+} в GaP и ряде

соединений A^2B^6 , Ti^{2+} и V^{2+} в $CdSe$ меньше лишь в 1.5—4 раза по сравнению с B свободного иона. Исходя из $U \approx 20$ эВ для свободных $3d$ -ионов, следует ожидать, что в кристаллах и U меньше 1.5—4 раза (т. е. порядка 5—14 эВ).

Цель настоящей статьи — обратить внимание на то, что наиболее надежные экспериментальные уровни $E_{n, n-1}(Z)$ относительно вакуума примесных ионов группы железа после исключения расщепления уровней кристаллическим полем могут быть с малой погрешностью размещены на едином универсальном семействе кривых. Причем это имеет место как для акцепторных, так и донорных уровней разной степени ионизации многозарядных $3d$ -ионов внедрения и замещения в кристаллах Ge , Si , узкозонных и широкозонных A^3B^5 , соединений A^2B^6 . Семейство кривых получено путем масштабной редукции потенциалов ионизации свободных ионов, представленных в определенной аналитической форме, выведенной на основе гамильтониана с учетом кулоновского и обменного взаимодействия электронов из анализа экспериментальных данных для этих потенциалов. Основанием для такой перенормирующей редукции является тот факт, что в кристалле энергия связи d -электронов $E_{n, n-1}$ (порядка 5 эВ) существенно меньше плазменной частоты ≈ 15 эВ, которая, согласно расчетам для Ge и Si [19], практически пол-

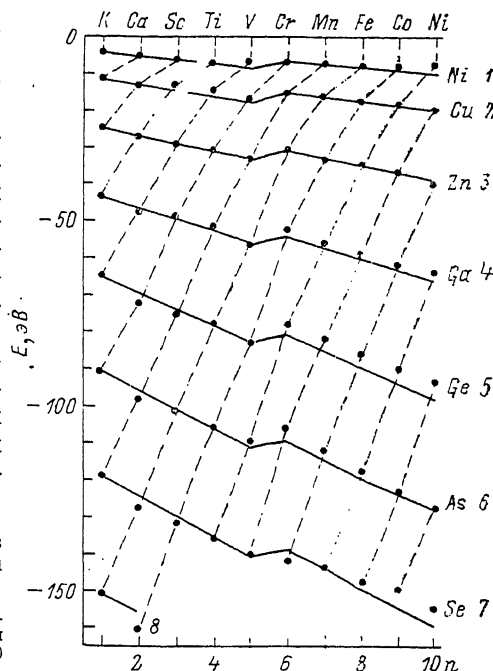


Рис. 1. Потенциалы ионизации элементов $E_{n, n-1}$, связанные с изменением заполнения электронами $3d$ -оболочки.

Точки — экспериментальные значения из [22]. Сплошные ломаные линии рассчитаны по аппроксимирующим экспериментальные значения формулам (4)–(9) в тексте.

ностью определяется валентными электронами полупроводника. Поэтому предполагается, что главным фактором, отличающим потенциалы ионизации примесных ионов, является поляризационный механизм — диэлектрическое плазменное экранирование кулоновского взаимодействия. Вводится эффективная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{эф}$, являющаяся функцией n — числа электронов $3d$ -оболочки и степени или номера ионизации N_i . Энергия связи электрона с остовом с эффективным зарядом $Z_{эф}$, кулоновское U и обменное \mathcal{J} взаимодействия в кристалле уменьшаются в $\epsilon_{эф}^2$ раз как за счет уменьшения в $\epsilon_{эф}$ раз непосредственно кулоновского взаимодействия, так и за счет вызванного экранировкой поля ядра увеличения в $\epsilon_{эф}$ раз пространственной протяженности $3d$ -волновых функций. Размещение электронов на оболочках иона в кристалле определяем в согласии с хорошо проверенной на опыте феноменологической моделью Людвиг и Вудбери [3].

Сгущение спектра $E_{n, n-1}(Z)$ $3d^n$ -ионов в кристалле при таком подходе связано не только с редукцией U , но и с линейным уменьшением с ростом n эффективного числа электронов остова $N_{0,эф} = Z - Z_{эф}$. Вычисленная из экспериментальных данных величина редукции U и \mathcal{J} примесного $3d$ -иона хорошо согласуется с вышеотмеченным уменьшением в [16–18] параметра Рака B .

2. Вначале рассмотрим свободные ионы на основе атомной части гамильтониана Хаббарда [20], которую удобно представить в виде, данном [21],

$$H = \sum_{\alpha, \sigma} E_d n_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \sigma} (U_{\alpha\beta} - \mathcal{J}_{\alpha\beta}) n_{\alpha\sigma} n_{\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \sigma} U_{\alpha\beta} n_{\alpha\sigma} n_{\beta, -\sigma}, \quad (1)$$

где α и β нумеруют d -орбитами и пробегают значения от 1 до $2l+1=5$, σ — спиновое квантовое число, E_d — одночастичная энергия электрона на d -орбиталях, $n_{\alpha\sigma}$ — операторы чисел заполнения d -состояний. Два последних слагаемых есть корреляционный член, включающий в себя кулоновский $U_{\alpha\beta}$ и обменный $\mathcal{J}_{\alpha\beta}$ интегралы. Согласно (1), энергия иона в основном состоянии может быть представлена в виде

$$E_n = \sum_{m=1}^n [E_d + (m-1)(U_m - \mathcal{J}_m) + 5\theta(n-5)\mathcal{J}_m], \quad (2)$$

где $\theta(x)=0$ при $x \leq 0$ и $\theta(x)=1$ при $x > 0$, U_m и \mathcal{J}_m определяют взаимодействие m -го электрона со всеми предыдущими в $3d$ -оболочке и усреднены по их несферическим вкладам.

В соответствии с полюсами функции Грина [20] для (1) энергия удаления электрона из $3d$ -оболочки определяется разностью

$$E_{n, n-1} = E_n - E_{n-1}. \quad (3)$$

Согласно (2), (3), полагая энергию электрона в вакууме равной нулю, получаем

$$E_{n, n-1} = E_d + (n-1)(U_n - \mathcal{J}_n) + \theta(n-5)5\mathcal{J}_n. \quad (4)$$

С применением (4) был проведен численный анализ экспериментальных $E_{n, n-1}(Z)$ в справочнике [22] для номера потенциала ионизации $N_i = Z_{\text{эф}} - n$ от I до II, соответствующего изменению заполнения $3d$ -оболочки от калия до рубидия. Экспериментальные данные в эВ описываются (4) с погрешностью не больше 10 %, если считать, что E_d , как в водородоподобной задаче Кеплера, пропорциональна квадрату эффективного заряда

$$E_d = -\alpha Z_{\text{эф}}^2, \quad (5)$$

где слабо зависящий от Z коэффициент

$$\alpha = \alpha_0 [1 + \exp(-\sqrt{(Z_{\text{эф}} - 1)^2/10})]^{-1}, \quad (6)$$

$\alpha_0 = 1.86$ эВ, $N_0_{\text{эф}} = 17$,

$$U_n - \mathcal{J}_n = \frac{\alpha Z_{\text{эф}}^2 - \alpha_i (N_i + 1)}{n-1} - k, \quad (7)$$

где α_i определяется (6), если вместо $Z_{\text{эф}}$ подставить $N_i + 1$, параметр небольшой неполноты экранировки n -го электрона $(n-1)$ -м

$$k = \frac{10}{21} [7. + 5 \operatorname{th}(N_i - 4)], \text{ эВ}, \quad (8)$$

$$U_n = \mathcal{J}_n / 25. \quad (9)$$

На рис. 1 приведены экспериментальные данные до $N_i = 7 \div 8$ и рассчитанные по (4)–(9) $E_{n, n-1}$. Предполагается, что у свободных атомов первый (включая калий и кальций) и второй (включая кальций) потенциалы ионизации соответствуют удалению $3d$ -электронов.

3. Как и у свободного иона, за нуль отсчета $E_{n, n-1}$ $3d$ -иона в кристалле возьмем энергию покоя электрона в вакууме; будем обозначать номера ионизации $N_i = 1, 2, \dots$ для первой, второй и т. д. донорной ионизации, тогда $N_i = 0, -1, \dots$ для первой, второй и т. д. акцепторной ионизации. Потенциалы иони-

зации свободных ионов, очевидно, нужно сравнивать с нерасщепленными уровнями $E_{n, n-1}$ переходами между центрами тяжести расщепленных кристаллическим полем мультиплетов $3d$ -ионов в кристалле. Несмотря на разброс данных различных исследователей, в величине параметра расщепления кристаллическим полем Δ^{2+} проявляются некоторые закономерности для $3d$ -ионов Me_s^{2+} (A) в зарядовом состоянии $2+$, замещающих компоненту A в соединениях A^3B^5 и A^2B^6 .

На рис. 2 приведены данные для Me_s^{2+} (A) в CdSe из [18], в GaAs и GaP для Cr^{2+} из [23-25], для Co^{2+} из [26], остальные — из обзора [3]. Как видно, зависимости $\lg \Delta$ от n близки к прямолинейным, и мы использовали значения, определяемые сплошными линиями по рис. 2. Наиболее надежно идентифицированные уровни $3d$ -ионов: первые донорные уровни $N_i=1$ (d_1 -уровни) в CdSe и первые акцепторные $N_i=0$ (d_0 -уровни) в GaAs, InP и GaP, которые мы рассмотрим в первую очередь, соответствуют перезарядке $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$. К сожалению, надежных данных для Δ^{3+} нет. Будем считать, что для каждого $3d$ -иона $\Delta^{3+} = \Delta^{2+}$, т. е. параметр расщепления не меняется при перезарядке.

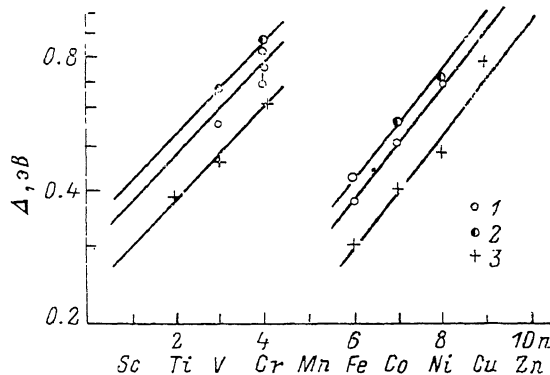


Рис. 2. Зависимость параметра расщепления Δ кристаллическим полем d -оболочки $3d$ -ионов замещения Me^{2+} (A) в GaAs (1), GaP (2) и CdSe (3) от числа электронов n или сорта иона.

На рис. 3, 4 приведены уровни $E_{n, n-1}$, которые получены из экспериментальных d_0 -уровней в GaAs, InP и GaP и из экспериментальных d_1 -уровней в CdSe добавлением величины (как и в [27])

$$\delta_{n, n-1} = \delta^x(n) - \delta^{x'}(n-1), \quad (10)$$

где $\delta^x(n)$ — энергетический интервал между центром тяжести и нижним термом расщепленного кристаллическим полем мультиплета иона Me^x ($3d^n$); в рассматриваемом случае $x=2+$, $x'=3+$. В слабом тетраэдрическом поле [28] у ионов замещения $\delta^x(n) = 0, 0.4 \Delta, 1.2 \Delta, 0.8 \Delta, 0.6 \Delta$ соответственно при $n=0.5, 10, 4.9, 2.7, 1.6$. Для Mn^{3+} ($3d^4$) мы взяли Δ в 1.5 раза больше, чем у Fe^{2+} ($3d^6$) ($\Delta=0.37$ эВ), исходя из приблизительно такого же соотношения для этих ионов в ZnS и ZnSe на рис. 4 в [16]. Для InP использованы данные Δ в GaAs на рис. 2; измененные в 0.35 эВ/ 0.37 эВ раз — отношение Δ для Fe_s^{2+} (A) в InP и GaAs из [29].

Положение края E_v валентной зоны полупроводников относительно вакуумного нуля определено из данных по порогу фотоэмиссии $h\nu_0$ в справочнике [22], для GaP — путем совмещения нерасщепленного уровня железа $E_p+0.72$ эВ в GaAs и $E_p+0.946$ эВ в GaP, для CdSe — по $h\nu_0=5.9$ эВ у CdTe в [26] и разнице 0.84 эВ в положении E_v в этих соединениях на рис. 3 в [6]. Экспериментальные энергетические уровни взяты из [3, 6, 8, 26]. Первый акцепторный уровень хрома в GaAs $E_v+0.6$ эВ взят согласно недавним данным [30, 31].

И для примесных $3d$ -ионов в кристалле предполагаем возможным свести электронный гамилтониан к форме (1), но с измененным $N_{0\phi}$ в (5)–(10) для E_d , U и \mathcal{J} с уменьшенными этими тремя последними величинами в ϵ_{ϕ}^2 раз. Представляется естественным, что каждому m -слою $3d$ -оболочки соответствует

своя пара значений N_0 эф m и $\epsilon_{эф m}$. Тогда вместо (2) можно записать выражение для энергии примесного $3d$ -иона

$$E_n = \sum_{m=1}^n \{E_d(N_0 \text{ эф } m) + (m-1)[U_m(N_0 \text{ эф } m) - \mathcal{J}_m(N_0 \text{ эф } m)] + 5\theta(n-5)\mathcal{J}_m(N_0 \text{ эф } m)\} \epsilon_{эф m}^{-2}, \quad (11)$$

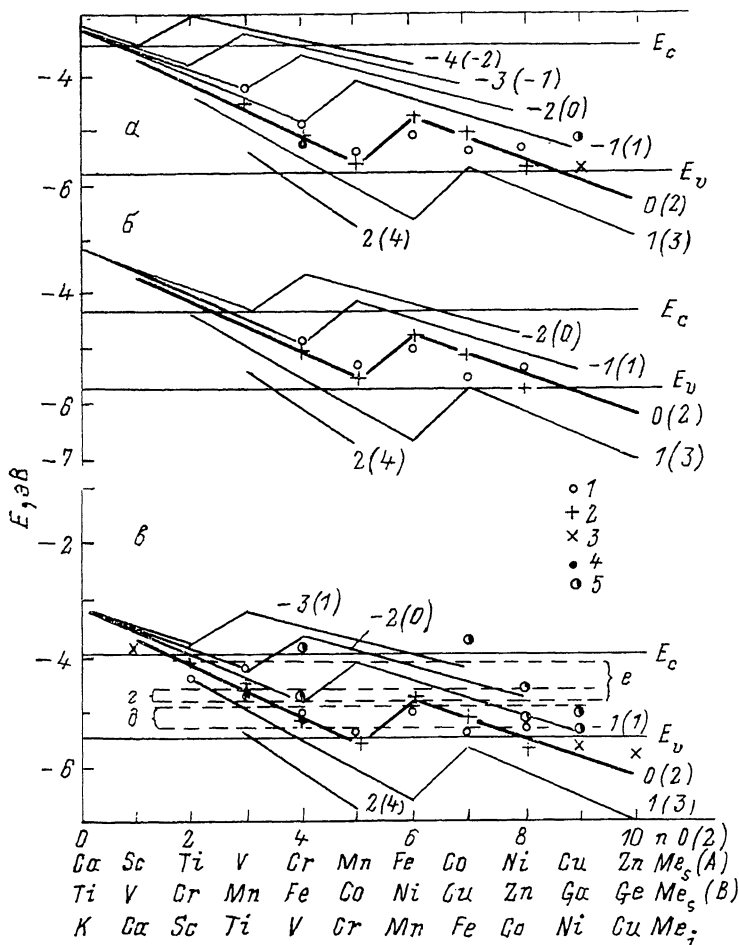


Рис. 3. Положение экспериментальных и расчетных примесных энергетических уровней на одночастичной зонной диаграмме соединений A^3B^5 .

Точки 1 — экспериментальные первые акцепторные d_0 -уровни; 2 — нерасщепленные d_0 -уровни, полученные из точек 1 с поправкой (10) в тексте; 3 — предсказываемые d_0 -уровни в GaAs; 4 — донорные экспериментальные уровни (d_+ -уровни); 5 — другие экспериментальные акцепторные уровни. Жирные ломаные линии — нерасщепленные d_0 -уровни, рассчитанные по (12) с $N_0 \text{ эф} = 18$, $\epsilon_{эф}^2 = 3.2$; тонкие — для других значений N_i по (12), (14), (15), (17) в тексте. Номера у кривых — значения номера ионизации N_i для Me_s , в скобках — для Me_i ; а — GaP; б — InP; в — GaAs, InSb, InAs, GaSb. Горизонтальные штриховые линии — края запрещенной зоны InSb (ε), InAs (δ), GaSb (ε).

и с учетом (3) вместо (4) имеем для энергии одноэлектронной перезарядки

$$E_{n,n-1} = \{E_d(N_0 \text{ эф } n) + (n-1)[U_n(N_0 \text{ эф } n) - \mathcal{J}_n(N_0 \text{ эф } n)] + 5\theta(n-5)\mathcal{J}_n(N_0 \text{ эф } n)\} \epsilon_{эф n}^{-2}. \quad (12)$$

Кроме того, нет оснований считать, что N_0 эф и $\epsilon_{эф}$ не зависят от Z . В результате вариации N_0 эф и $\epsilon_{эф}$ в (12) для d -уровней во всех трех (GaAs, InP и

GaP) определены $N_{0\text{эф}}=18$, $\epsilon_{\text{эф}}^2=3.2$. Жирные ломаные линии на рис. 3 показывают нерасщепленные d_0 -уровни. Та же процедура для d_1 -уровней в CdSe дала также $N_{0\text{эф}}=18$, $\epsilon_{\text{эф}}^2=2.67$ и жирную ломаную линию на рис. 4. Во всех случаях расчетная ломаная линия хорошо согласуется с наиболее надежно

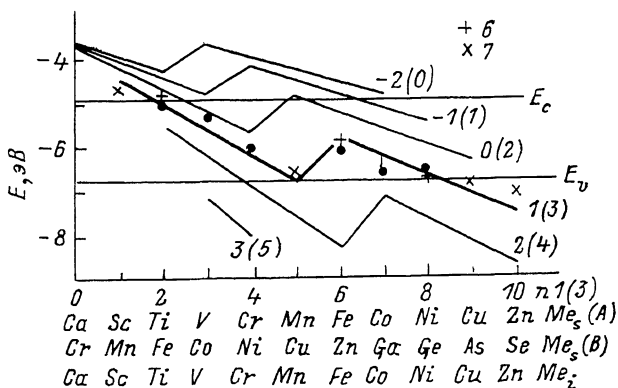


Рис. 4.

То же, что и на рис. 3, для GdSe. Точки 6 — нерасщепленные d_1 -уровни, полученные из первых донорных экспериментальных уровней с поправкой (10) в тексте; 7 — предсказываемые первые донорные расщепленные уровни. Жирная ломаная линия — нерасщепленные d_1 -уровни Me_s (A), рассчитанные по (12) с $N_{0\text{эф}}=18$, $\epsilon_{\text{эф}}^2=2.67$. Остальные обозначения — те же, что и на рис. 3.

идентифицированными уровнями от Ti до Ni в GaAs, от Cr до Co в InP и GaP, для V, Cr, Fe и Co в CdSe. С теми же $N_{0\text{эф}}$ и $\epsilon_{\text{эф}}$, что и для CdSe, можно получить неплохое согласие аналогичного расчета d_1 -уровней для других A^2B^6 соединений ZnS, CdS, ZnSe и CdTe, используя данные на рис. 3 в [6].

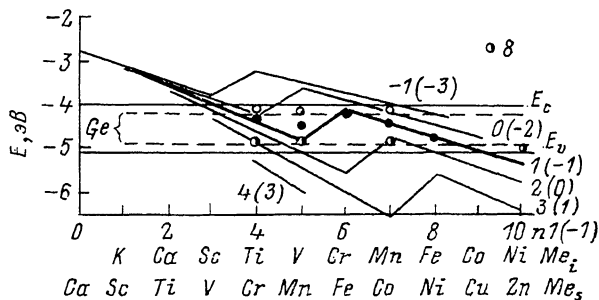


Рис. 5.

То же, что и на рис. 3, для Si, Ge. Точки s — вторые экспериментальные донорные уровни для ионов внедрения Me_i в Si. Жирная ломаная линия — нерасщепленные d_1 -уровни Me_i в Si, рассчитанные по (13) $N_{0\text{эф}}=16$, $\epsilon_{\text{эф}}^2=3.74$. Номера у кривых — значения N_i для Me_i , в скобках — для Me_s . Горизонтальные штриховые линии — края запрещенной зоны Ge. Остальные обозначения — те же, что и на рис. 3.

В кремнии наиболее надежно экспериментально определены уровни межузельных $3d$ -ионов Me_i от Ti до Fe, которые приведены из [3, 8, 32] на рис. 5. Уровни $E_{n, n-1}$ из (12) вычислялись для первых донорных d_1 -уровней ($N_i=1$) на рис. 5. Данных для ΔMe_i в Si, чтобы определить $\delta_{n, n-1}$ из (10), в литературе нет. Поэтому, кроме $\epsilon_{\text{эф}}$ и $N_{0\text{эф}}$, варьировалось и Δ . В качестве опорных использовались уровни $E_c = -0.45$ эВ для перезарядки $V^0(3d^5) \rightarrow V^+(3d^4)$ и $E_c = -0.22$ эВ $Cr^0(3d^6) \rightarrow Cr^+(3d^5)$. С учетом преобладающего октаэдрического действия кри-

сталлического поля для $3d$ -ионов внедрения в Si $[^{33}]$ в (10) имеем δ^+ (4) = 0.6 Δ^+ и δ^0 (6) = 0.4 Δ^0 . Было принято $\Delta^+ = 1.5 \Delta^0$ для V^+ ($3d^4$) и Cr^0 ($3d^6$) по аналогии с принятым выше соотношением $\Delta^{3+} = 1.5 \Delta^{2+}$ для ионов замещения Mn^{3+} ($3d^4$) и Fe^{2+} ($3d^6$) в A^3B^5 и A^2B^6 . На рис. 5 жирная ломаная линия соответствует расчетным d_1 -уровням $E_{n, n-1}$ при $\Delta^0 = 0.385$ эВ, $\Delta^+ = 0.58$ эВ, $N_{0 \text{ эф}} = 16$, $\epsilon_{\text{эф}}^3 = 3.74$. Величина $N_{0 \text{ эф}} = 16$ показывает, что у Me_i в Si перешедшие из $4s$ -оболочки в $3d$ -оболочку электроны частично вытесняют $3s$ - и $3p$ -орбитали из области остова.

Перед рассмотрением узкозонных полупроводников отметим характерную для примесных ионов переходных элементов возможность перехода перед ионизацией в возбужденное состояние вида

$$3d^{n-1} \rightarrow 3d^n s_p^1, \quad (13a)$$

$$3d^n \rightarrow 3d^{n-1} s_p^1, \quad (13b)$$

где s_p^1 — водородоподобное связанное состояние дырки, s_p^1 — водородоподобное связанное состояние электрона. Эта возможность следует из простого рассуждения. Пусть $3d^{n-1}$ -ион в результате акцепторной ионизации принял электрон в сильно локализованную оболочку $3d$. В результате он, заряжаясь отрицательно, своим далекодействующим кулоновским полем, притягивая дырки, формирует s_p^- -состояние из блоховских функций валентной зоны кристалла по известному механизму Кона—Латтинжера (КЛ) и оказывается снова в нейтральном состоянии $3d^{n-1} s_p^1$, которое энергетически ниже, чем ионизированное $3d^n s_p^0$, и выше, чем исходное $3d^{n-1}$. Аналогично при удалении электрона из $3d$ -оболочки в результате донорной ионизации исходного нейтрального дефекта $3d^n$ его положительный заряд формирует s_p^+ состояние КЛ из функций зоны проводимости, при заполнении которого электроном образуется нейтральное состояние $3d^{n-1} s_p^1$ с энергией ниже ионизированного состояния $3d^{n-1} s_p^0$ и выше исходного $3d^n$. Энергия возбуждения в (14) будет меньше при переходе из состояния с нулевым или замороженным кристаллическим полем орбитальным моментом $3d$ -оболочки в орбитальное вырожденное, так как энергия последнего понижается из-за расщепления кристаллическим полем. Поиску и исследованию таких возбуждений посвящены наши работы [14, 34–38]. Необходимость включения состояний КЛ, наведенных далекодействующим кулоновским полем $3d$ -иона в полупроводнике, в общую схему состояний подчеркивалась Кикоиным и Флёровым [2]. Здесь важны случаи, когда акцепторный d -уровень $3d$ -иона оказывается в валентной зоне или когда донорный d -уровень $3d$ -иона попадает в зону проводимости полупроводника. В первом случае акцепторный d -уровень заполнен с самого начала (при $T=0$ или отсутствии внешнего возбуждения) и примесный ион наводит акцепторный водородоподобный s_p^- -уровень КЛ над потолком валентной зоны, например уровень цинка в GaAs и других A^3B^5 и, возможно, первый уровень меди в GaAs на рис. 3. Во втором случае донорный d -уровень пуст с самого начала и ион наводит s_p^+ -уровень КЛ под дном зоны проводимости, например скандий в CdSe на рис. 4 или K, Ca и, возможно, Se в Si на рис. 5.

На рис. 3 показаны края запрещенной зоны InSb, InAs и GaSb с привязкой потолка валентной зоны к вакуумному нулю по порогу фотоэмиссии из [22]. Предполагаем, что и в этих полупроводниках A^3B^5 $3d$ -ионы занимают преимущественно положение Me_s (A). Оказалось, что расчетная зависимость d_0 -уровней $E_{n, n-1}(Z)$, выведенная для GaAs, InP и GaP, позволяет объяснить и для узкозонных A^3B^5 имеющиеся в литературе экспериментальные данные. Так, согласно рис. 3, d_0 -уровни марганца в InAs, InSb и GaSb, железа в InSb и GaSb в валентной зоне, т. е. Mn и Fe, должны наводить s_p^- акцепторный мелкий уровень. Действительно, Mn в InAs и InSb, Fe в InSb [3], Fe в GaSb [39] — мелкие акцепторы. У железа только в InAs может быть d_0 -уровень в запрещенной зоне

по рис. 3, что подтверждается тем, что в этом полупроводнике наблюдался авторы [40, 41] спектр ЭПР нейтральных Fe_0^{3+} (In) в состояний $3d^5$.

В заключение этого раздела отметим, что как для свободных ионов, так и во всех трех случаях примесных ионов Me_s (A) в A^3B^5 , A^2B^6 и Me_s в Si имеет место соотношение

$$N_i = Z - 17 - n - n_p, \quad (14)$$

где n_p — число электронов, отданных примесью на образование ковалентных связей кристалла ($n_p = 0$ для иона в вакууме), только для примесных ионов

$$N_{0\text{эф}} = Z - 2 - n. \quad (15)$$

4. Рассмотрим другие N_i $3d$ -ионов в полупроводниках. С ростом N_i будет возрастать положительный заряд иона и электронная часть плазмы будет все более смещаться к ядру примеси, что скажется в росте $N_{0\text{эф}}$ из-за протекания электронного заряда сквозь $3d$ -оболочку при деформации $3s$ -, $3p$ -орбиталей иона и валентных орбиталей кристалла. Будем предполагать, что при увеличении N_i на единицу $N_{0\text{эф}}$ также увеличивается на единицу, т. е. при любых N_i сохраняются соотношения (14) и (15). С ростом N_i остающиеся d -электроны являются все более сильно связанными с большим импульсом и, следовательно, с меньшим $\epsilon_{\text{эф}}$. Зависимость $\epsilon_{\text{эф}}^2$ от N_i будем рассматривать в линейном приближении

$$\epsilon_{\text{эф}}^2 = -\lambda N_i + \epsilon_{\text{эф}0}^2. \quad (16)$$

Согласно результатам предыдущего раздела для Me_s (A) в A^3B^5 , $\epsilon_{\text{эф}0} = 3.2$. Коэффициент λ в (18) определим по положению первого донорного уровня хрома в GaAs $E_p + 0.45$ эВ [26], соответствующего ионизации $Cr^{3+} (3d^3) \rightarrow Cr^{4+} (3d^2)$. Из (10) находим $\delta_{3,2} = 0.6 \Delta = 0.45$ эВ с $\Delta = 0.75$ эВ для Cr на рис. 2. Таким образом, нерасщепленный d_1 -уровень хрома $E_{3,2} = E_p = -5.5$ эВ. Из (12), (15) с учетом $N_i = 1$, $Z = 24$, $n = 3$ находим $\epsilon_{\text{эф}}^2 = 2.714 \approx 2.7$ и из (16) $\lambda = 0.5$. Оказалось, что если и для Me_s (A) в CdSe взять $\lambda = 0.5$, то с учетом определенного выше для этого случая $\epsilon_{\text{эф}}^2 = 2.67$ при $N_i = 1$ $\epsilon_{\text{эф}0}^2 = 3.17 \approx 3.2$, что практически совпадает с $\epsilon_{\text{эф}0}^2$ в GaAs. Наконец, расчет для Me_s в Si с использованием в качестве опорного надежно идентифицированного в [11] второго донорного d_2 -уровня Mn $E_p + 0.25$ эВ, соответствующего перезарядке $Mn^+ (3d^5) \rightarrow Mn^{2+} (3d^6)$, дал $\lambda = 0.47 \approx 0.5$ практически то же, что и в GaAs, и $\epsilon_{\text{эф}}^2 = 4.21 \approx 4.2$ (как у d_1 -уровня хрома $Cr^0 (3d^6) \rightarrow Cr^+ (3d^5)$ в (10), взято $\delta_{6,5} = 0.4 \Delta = 0.15$ эВ). Для всех рассмотренных случаев можно записать общее выражение

$$\epsilon_{\text{эф}}^2 = \lambda (n_+ - N_i) + \epsilon_{\text{эф}0}^2, \quad (17)$$

где $n_+ = 2$ для Me_s , $n_+ = 0$ для Me_s , $\lambda = 0.5$, $\epsilon_{\text{эф}0}^2 = 3.2$.

На рис. 3—5, кроме уже обсужденных, тонкими ломаными линиями изображены зависимости $E_{n, n-1} (Z)$ по (12), (14), (15), (17) для нескольких N_i . Рассмотрим дополнительные к уже отмеченным свидетельства правильности построенной картины сначала для Me_s (Ga) в GaAs. В соответствии с кривой 1 на рис. 3 с учетом (10) у ванадия V_s (Ga), кроме акцепторного d_0 -уровня $E_c - 0.2$ эВ, должен быть донорный d_1 -уровень $E_p + 0.8$ эВ. Такой уровень наблюдался [42] и показан на рис. 3, т. е. ванадий, как и хром, должен компенсировать как n -, так и p -типа GaAs. Тем же свойством на рис. 3 должен обладать титан; кроме d_0 -уровня $E_p + 1.1$ эВ, у него должен быть донорный d_1 -уровень около $E_p + 0.9$ эВ. Согласно кривой -1 , у хрома должен быть второй акцепторный d_1 -уровень $E_p + 0.8$ эВ, который наблюдался во многих работах [3]. Согласно кривой -2 на рис. 3, у хрома должен быть третий акцепторный d_2 -уровень несколько выше E_c в резонансе с зоной проводимости. В [43, 44] наблю-

дался такой уровень $E_c + (0.045 - 0.055)$ эВ. У железа должен быть второй акцепторный d_{-1} -уровень около $E_v + 0.8$ эВ, остальные d_{-2} , d_{-3} и d_{-4} — в резонансе с зоной проводимости, причём d_{-2} около $E_c + 0.1$ эВ. Уровень $E_v + 0.8$ эВ наблюдался в некоторых экспериментах [3]. У кобальта, кроме d_{-1} - и d_{-2} -уровней, в верхней части запрещенной зоны должен быть уровень d_{-3} около E_c в резонансе с зоной проводимости. В [45] наблюдался резонансный уровень $E_c + 0.155$ эВ. У никеля должны быть три уровня d_0 , d_{-1} , d_{-2} .

На рис. 3, кроме $E_v + 0.22$ эВ, который мы полагаем как d_0 -уровень, показаны еще два, которые в литературе указываются как наиболее достоверные $E_v + 0.35$ эВ [3] и $E_v + 0.9$ эВ [6]. У меди, кроме уже упомянувшегося s_p -уровня $E_v + 0.15$ эВ, должен быть d_{-1} -уровень. В [3, 46] приводится акцепторный $E_v + 0.44$ эВ. В InAs у Cr(In), если взять Δ как в GaAs в соответствии с (11) и кривой 1 на рис. 3, должен быть уровень d_1 — донорный около $E_c - 0.15$ эВ. Это прекрасно согласуется с тем, что хром компенсирует InAs с примесью цинка и уровень хрома есть $E_c - 0.15$ эВ [47]. В кремнии у Mn, акцепторный уровень d_0 должен располагаться на кривой O (рис. 5), приблизительно так же, как уровень d_1 —Fe, на кривой 1, что хорошо согласуется с экспериментальным, надежно идентифицированным в [43] уровнем $E_c - 0.11$ эВ. У железа должен быть акцепторный d_0 -уровень в верхней половине запрещенной зоны. Авторы [35, 48] наблюдают акцепторный уровень $E_c - 0.29$ эВ. Те же кривые на рис. 3—5, что были рассчитаны для $Me_s(A)$ в A^3B^5 и CdSe и для Me_s в Si, годятся для $Me_s(B)$ и Me_s в A^3B^5 и CdSe и для Me_s в Si и Ge, если элементы расположить так, как показано на этих рисунках. Кривые с N_i в скобках на рис. 5 позволяют предвидеть, например, у $Mn_s(Si)$ при достаточно большом Δ один донорный и два акцепторных уровня. Это подтверждается наблюдением Людвигом и Вудбери ЭПР Mn_s^{5+} и Mn_s^{2+} [3] (Mn_s^+ и Mn_s^{2-} — в обозначениях [3]). В германии потолок валентной зоны выше, чем в кремнии, поэтому донорный d_1 -уровень Mn_s , скорее, в резонансе с валентной зоной и по рис. 5 у Mn_s в Ge возможны лишь акцепторные d_0 - и d_{-1} -уровни в согласии с опытом. Известны акцепторные уровни $E_v + 0.16$ эВ и $E_c - 0.37$ эВ, наблюдался спектр ЭПР Mn_s^{2+} ($3d^5$) [3]. Аналогично можно убедиться в хорошем согласии предсказаний возможных d_0 - и d_{-1} -уровней на рис. 5 с данными по наиболее изученным Fe, Co, Ni, и Cu, в Ge, приведенными в [3, 46]. Так, Cu, в Ge должна иметь мелкий s_p -уровень и глубокие d_{-1} и d_{-2} -уровни. Наблюдалось три акцепторных уровня: $E_v + 0.04$ эВ, $E_v + 0.33$ эВ и $E_c - 0.26$ эВ [46].

5. В заключение отметим, что из-за тождественности электронов не запрещено различие одноэлектронных d -состояний в d -оболочке. Особенностью рассмотренной выше феноменологии является приближение слоистой $3d$ -оболочки с почти полной экранировкой от ядра данного d -электрона предыдущими и в d -оболочке. При этом E_n как функция n , согласно (2) или (11), есть с учетом (5)—(9), (14)—(17) и параметрами в тексте, монотонная кривая, а не парабола с экстремумом, как у Хаббарда [20].

Рассмотрение для примесных $3d$ -ионов проведено в высокоспиновом приближении. Можно показать, что результаты не существенно, порядка неопределенности в кристаллическом расщеплении, отличаются в низкоспиновом приближении. Разумеются дальнейшие уточнения с учетом эффекта Яна—Теллера, энергии стабилизации ТКП и релаксации решетки, модификации ТКП для слоистой d -оболочки.

Из (14) и (15) следует, что в кристалле $Z_{3d} = n + 2 = Z - N_i - 15 - n_p$. Т. е. перетекание электронного заряда плазмы кристалла при перезарядке дефекта приводит к почти не зависящей от атомного номера примесного $3d$ -иона величины его эффективного заряда, а с ростом ионизации N_i , как в теории Халдане—Андерсона [1], — к уменьшению его на величину прироста N_i .

В работе Фаулера и Эллиота [49] приводятся убедительные доводы Стоунхэма и Сангстера и самих авторов [49] о преобладающем по сравнению с гибридиза-

цпей вкладе поляризации кристалла в подавлении кулоновского отталкивания локализованных на дефекте электронов; по крайней мере для широкозонных неметаллов дано обобщение микроскопической модели Халдана и Андерсона [1] с учетом этой поляризации. Тот факт, что с помощью одного набора кривых на рис. 3—5 настоящей работы определяются $E_{n, n-1}$ акцепторных и донорных $3d$ -ионов замещения и внедрения в различных зарядовых состояниях в ковалентных и существенно ионных кристаллах с большим диапазоном изменения ширины запрещенной зоны от InSb — почти металла до GaP, CdSe — почти диэлектриков, свидетельствует о едином механизме формирования примесных d -состояний, в котором поляризация, видимо, играет решающую роль и для узкозонных материалов, а гибридизация важна в той части модели Людвиг — Вудбери, в которой говорится о модификации части $3d$ -электронов иона замещения в $4s$ и их участии в формировании ковалентных связей кристалла. С другой стороны, нечувствительность механизма к ширине запрещенной зоны показывает, что вклад в виртуальные поляризационные переходы вносят состояния валентной зоны и зоны проводимости, энергетически существенно удаленные от краев запрещенной зоны кристалла; вероятно, важны виртуальные переходы валентная зона—вакуум. Представляется, что с учетом этих выводов и сложности d -оболочки обобщение [49] перспективно в микроскопическом количественном решении проблемы глубоких d -центров.

Выведенные закономерности в подавлении кулоновского отталкивания ($\Delta^2 E_n \approx 0$) или даже возможной его перекомпенсации ($\Delta^2 E_n < 0$ — центры с отрицательной корреляционной энергией Андерсона), слабо зависящие от ионности кристалла, могут пригодиться при раскрытии природы ВТСП, содержащих элементы, подобные Ca, Sc, Cu. При малых n , как видно из рис. 3—5, имеет место поляризационное сближение уровней $E_{n, n-1}$ в сторону калия (калиевое схлопывание уровней перезарядки). При n около 4 или 9 пересечение уровней $E_{n, n-1}$ возможно из-за больших Δ на рис. 2.

Автор благодарен П. В. Павлову, участникам семинара ИПФ АН СССР за полезное обсуждение результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Haldane F. D. M., Anderson P. W. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 2553—2559.
- [2] Кикоин К. А., Флёров В. Н. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 3. С. 1062—1075.
- [3] Омельяновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Металлургия, 1983. 192 с.
- [4] Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В. И. Фистуля. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- [5] Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М.: Мир, 1984. 264 с.
- [6] Vogl P., Baranowski J. M. // Acta Phys. Polonica. A. 1985. V. 67. N 1. P. 133—142.
- [7] Lindenfelt U., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 10. P. 5913—5931.
- [8] Zunger A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1985. V. 15. P. 411—453.
- [9] Zunger A. // Sol. State Phys. 1986. V. 39. P. 275—464.
- [10] Flerov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N 6. P. 887—898.
- [11] Szaputa R., Feichtinger H., Oswald J. // Sol. St. Commun. 1983. V. 47. N 4. P. 223—226.
- [12] Павлов П. В., Демидов Е. С., Зорина Г. В. // ФТП. 1987. Т. 21. № 6. С. 984—988.
- [13] Singh V. A., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 6. P. 3729—3759.
- [14] Демидов Е. С., Ежевский А. А. // ФТП. 1985. Т. 19. № 9. С. 1629—1632.
- [15] Слэтер Д. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 664 с.
- [16] Baranowski J. M., Allen J. M., Pearson G. L. // Phys. Rev. 1967. V. 160. N 3. P. 672—682.
- [17] Baranowski J. M., Allen J. W., Pearson G. L. // Phys. Rev. 1968. V. 167. N 3. P. 758—760.
- [18] Langer J. M., Baranowski J. M. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 44. N 1. P. 155—166.
- [19] Плацман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 99.
- [20] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 277. N 1369. P. 237—259.
- [21] Moriya T. // Progr. Theor. Phys. 1965. V. 33. N 2. P. 157—183.

- [22] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Мир, 1976. С. 419—428, 451.
- [23] Krebs J. J., Stauss G. H. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 2. P. 795—800.
- [24] Williams P. J., Eaves L., Simmonds P. E., Henry M. O., Lighthowles E. S., Uihlein Ch. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 1337—1343.
- [25] Hennel A. M. // Phys. St. Sol. (b). 1975. V. 72. N 1. P. K9—K12.
- [26] Kaufman U., Schneider J. // Adv. in Electronics and Electron Phys. 1982. V. 58. P. 81—141.
- [27] Allen J. W. // Physics of semiconductors. Proceedings of the 7th international conference. Paris, 1964. P. 781—784.
- [28] Берсукер И. В. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. С. 81.
- [29] Wang Zhang—Guo, Ledebro L. A., Grimmeiss H. G. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 10. P. 2762—2767.
- [30] Deveaud B., Hennel A. M., Szuskiewicz W., Picoli G., Martine G. // Rev. Phys. Appl. 1980. V. 15. N 3. P. 671—674.
- [31] Leyral P., Litty F., Loualiche S., Nouailhat A., Guillot G. // Sol. St. Commun. 1981. V. 38. N 4. P. 333—336.
- [32] Weber E. R., Wiehl N. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. V. 14. P. 19—32.
- [33] Ройцин А. Б., Фирштейн Л. А. // ЖЭТФ. 1966. Т. 2. № 6. С. 747—756.
- [34] Демидов Е. С., Усков В. А. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 3. С. 963—964.
- [35] Демидов Е. С., Усков В. А. // ФТП. 1974. Т. 8. № 7. С. 1406—1408.
- [36] Демидов Е. С. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 175—180.
- [37] Демидов Е. С., Ежевский А. А., Карзанов В. В. // ФТП. 1983. Т. 17. № 4. С. 661—663.
- [38] Демидов Е. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1896—1898.
- [39] Круковская Л. П., Миронов И. Ф., Титков А. Н. // ФТП. 1978. Т. 12. № 4. С. 689—692.
- [40] Estle T. L. // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. N 6. P. 1702—1704.
- [41] Luttinger J. M. // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 4. P. 1030—1041.
- [42] Ning T. N., Sah C. T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 10. P. 3468—3481.
- [43] Hennel A. M., Martinez G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 2. P. 1039—1045.
- [44] Guimaraes P. S. S., Duncan K. R., Eaves L. et al. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 7. P. 1431—1437.
- [45] Wasik D., Hennel A. M., Baj M. // Acta Phys. Polonica A. 1985. V. 67. N 1. P. 129—132.
- [46] Милиц А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. Гл. 2, 3.
- [47] Балагуров Л. А., Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. // ФТП. 1977. Т. 11. № 12. С. 2387—2388.
- [48] Золотухин А. А., Коваленко А. К., Милевский Л. С. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 10. С. 3119—3121.

Нижегородский исследовательский
физико-технический институт

Поступило в Редакцию
6 мая 1991 г.