

примесей в условиях комплексообразования, так как появляется возможность исследования процессов развала комплексов в той области, из которой электрическим полем уже вытянуты свободные ионы. Отметим также, что результаты относятся не только к случаю дрейфа лития, а легко могут быть обобщены на случай других примесей, например водорода [4, 5].

Список литературы

- [1] Peil E. M. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 2. P. 291—302.
- [2] Юскеселиева Л. Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. В. 2. С. 255—259.
- [3] Антонов А. С., Юскеселиева Л. Г. Дрейф ионов лития в электрическом поле $p-n$ -перехода в кремнии и германии. София, 1972. 132 с.
- [4] Seager C. H., Anderson R. A. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 13. P. 1181—1183.
- [5] Tavendale A. J., Alexiev D., Williams A. A. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 3. P. 316—318.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 31.10.1989
Принято к печати 14.11.1989

ФТП, том 24, вып. 3, 1990

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕНДЕНЦИИ ДЛЯ ГЛУБОКИХ $3d$ -УРОВНЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $A^{IV}B^{VI}$

Кикоин К. А., Курек И. Г., Мельничук С. В.

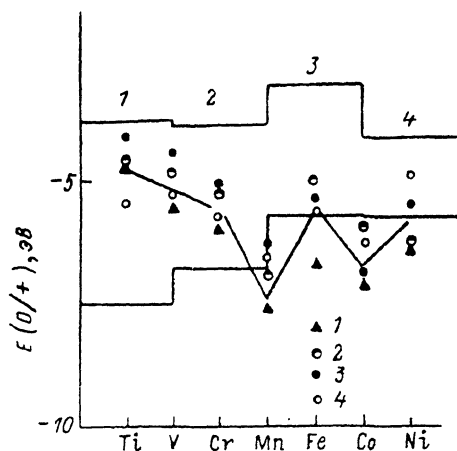
Экспериментальные исследования последних лет позволили установить существование ряда универсальных химических тенденций в свойствах полупроводников, легированных примесями переходных металлов, в зависимости этих свойств от атомного номера примеси Z или типа матрицы [1, 2]. В частности, оказалось, что положение глубоких уровней (ГУ) в запрещенной зоне определяется универсальными « W -образными» зависимостями $E_i(Z)$, единными для всех матриц $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. Подобные зависимости наблюдаются и для других физических величин (ковалентных радиусов $3d$ -элементов, параметра кристаллического поля и т. д.).

Общая теория ГУ установила, что одноэлектронное приближение среднего поля для энергий ГУ не дает удовлетворительного описания химических тенденций и основная особенность зависимости электронных характеристик d -ионов в полупроводниках от атомного номера определяется спиновыми эффектами — вкладом от обменного взаимодействия в энергию связи электрона в d -оболочке. Этот вклад меняет знак при заполнении оболочки наполовину, и поэтому зависимости всех электронных характеристик от Z имеют излом при Z , отвечающем конфигурации примесного d^5 -иона (в случае замещения в A^2B^{8-x} — это Mn) [3, 4]. Эта закономерность проявляется уже на уровне зависимости от Z потенциалов ионизации свободных d -атомов. Более тонкие особенности химических тенденций связаны в основном с ковалентными эффектами — вкладом от химических связей примесь—лиганд в энергию примесного состояния.

Хотя основные закономерности, определяющие химические тенденции в ряду $3d$ -примесей в полупроводниках, установлены, до настоящего времени отсутствуют последовательные расчеты зависимостей $E_i(Z)$ для систем $A^{IV}B^{VI}$, учитывающие как зонные (ковалентные) эффекты, так и поправки на мультиплетность (МП). В работе [4] разработана схема расчета МП, но одноэлектронные энергии среднего поля, к которым делаются эти поправки, фактически восстанавливаются из эксперимента. В данной работе на основе одноэлектронного расчета по методу ЛКАО в рамках «резонансной модели» глубоких d -уровней, методика которого описана в [5] и с учетом МП по методу Фаццио и др., предлагается количественное описание химических тенденций для $E_i(Z)$ в ряду соединений $A^{IV}B^{VI}$, легированных $3d$ -примесями.

На рисунке приведены результаты расчета энергии ионизации $E(0) +$ донорных уровней нейтральных $3d$ -примесей в соответствии с реакцией $d^n \rightarrow d^{n-1} + e_c$. Полученная картина находится в качественном (а для легких примесей и в количественном) согласии с экспериментально наблюдаемыми тенденциями [2, 4, 6]. В зависимости $E_i(Z)$ наблюдается характерный провал для Mn, связанный с упомянутым выше эффектом «хундовской» стабилизации полузаполненной оболочки, но в некоторых отношениях теоретическая кривая не вполне согласуется с экспериментальными тенденциями: в частности, эффект фиксации ГУ для данной примеси во всех матрицах, который нередко интерпретируется как результат привязки уровня к энергии вакуума в теоретическом расчете выражен слабее, чем в эксперименте. Кроме того, теория дает несколько заниженные значения положений ГУ для тяжелых примесей, особенно Co.

Эти различия, по-видимому, связаны с тем, что расчеты базировались



Зависимость энергии ионизации примесей $3d$ -элементов в различных матрицах $A^{II}B^{VI}$ от атомного номера примеси.

1 — ZnS, 2 — ZnSe, 3 — ZnTe, 4 — CdTe.

на одноэлектронном описании в рамках «резонансной» модели ГУ [7, 8], не учитывающей потенциальной части рассеяния на примеси. Эта модель преувеличивает долю d -компоненты в примесной волновой функции и соответственно преуменьшает ковалентный вклад в положение ГУ. Ковалентный вклад определяется в основном гибридизацией d -орбиталей с p -электронами валентной зоны и возрастает с ростом Z , так что для тяжелых примесей неточность резонансной модели становится более заметной. Роль ковалентных эффектов сводится к возрастанию доли p -состояний в примесной волновой функции и к дополнительному «выталкиванию» ГУ в запрещенную зону [9]. Поэтому можно ожидать, что учет потенциального рассеяния приведет как к уменьшению разброса E для данной примеси в различных матрицах, так и к общему повышению кривой $E_i(Z)$ для тяжелых $3d$ -элементов.

Таким образом, приведенные расчеты показывают, что резонансная модель ГУ с учетом МП дает качественное, а для легких $3d$ -элементов и количественное описание химических тенденций в положении ГУ $3d$ -элементов в соединениях $A^{II}B^{VI}$, но поле лигандов (ковалентные эффекты) также играет заметную роль в формировании этих тенденций, причем его роль возрастает для тяжелых примесей $3d$ -ряда. То же самое можно сказать и о механизме фиксации ГУ: наряду с тем обстоятельством, что атомные d -уровни привязаны к уровню вакуума, существенными оказываются эффекты взаимодействия d -электронов примеси с валентными электронами матрицы.

Список литературы

- [1] Zunger A. // Solid State Physics / Ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull. N. Y., 1986. V.39 P. 275—413.
- [2] Sokolov V. I., Kikoin K. A. // Sov. Sci. Rev. A. 1989. V. 12. N 3. P. 147—285.
- [3] Kikoin K. A., Fleurov V. N. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 13. P. 2357—2374.
- [4] Fazzio A., Caldas M. J., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 6. P. 3430—3455.
- [5] Кикоин К. А., Курек И. Г., Мельничук С. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 12. С. 2153—2158.
- [6] Соколов В. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 6. С. 1848—1852.
- [7] Haldane F. D. M., Anderson P. W. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 6. P. 2553—2559.
- [8] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C. 1976. V. 9. N 9. P. 1673—1683.
- [9] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 6. P. 887—898.