

СТРУКТУРА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ $A^{III}B^V$

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

Вычислены волновые функции нейтральных центров железа и хрома в InP, GaAs и GaP в приближении метода непрерывных дробей (спин-поляризованный вариант). Полный спин центра определяется электронными состояниями в запрещенной зоне кристалла, которые сформулированы в основном из состояний центрального атома и атомов решетки из трех ближайших координационных сфер. Показано, что при определении сверхтонких полей необходимо учитывать локальную спиновую поляризацию состояний валентной зоны.

При обсуждении электронных состояний примесных центров, создаваемых переходными элементами в полупроводниках, на первом месте обычно стоят вопросы, связанные с их энергетической структурой, прежде всего с положением уровней, возникающих в запрещенной зоне. Однако по мере развития теоретических и экспериментальных методов исследования глубоких центров все большее значение приобретает информация о структуре волновых функций, описывающих различные состояния, генетически связанные с внешней ($3d^4s^m$) оболочкой переходного элемента. Первоначальная модель примесного центра с одним или двумя уровнями (t_2 и e) «глубоко» в запрещенной зоне, имеющими выраженный d -характер, в настоящее время признается весьма упрощенной, а в ряде случаев и просто неверной. В расчетах, не ограниченных кластерной моделью кристалла, преобладающий d -характер могут иметь не уровни в запрещенной зоне, а так называемые «резонансы», т. е. в сущности — резкие всплески в компонентах локальной плотности состояний, отвечающих d -орбиталям переходного элемента [1, 2]. Что касается уровней в запрещенной зоне, занятых «активными» электронами, определяющими полный спин примесного центра, то соответствующие им волновые функции характеризуются как «антисвязывающие» [3], «центрированные на лигандах» [2] и т. д. Однако большинство работ ограничивается оценкой вклада d -орбиталей переходного элемента, не приводя более детального анализа распределения электронной (зарядовой и спиновой) плотности по окружению, что важно для сопоставления с данными ЭПР и особенно ДЭЯР [4-7].

В данной работе на основе метода, развитого в [8, 9], для примесных центров, создаваемых хромом и железом в $A^{III}B^V$ (InP, GaAs, GaP), проводится анализ структуры одноэлектронных волновых функций, отвечающих уровням в запрещенной зоне, а также резонансам — в валентной. Использование самосогласованного метода непрерывных дробей позволяет проводить этот анализ на наиболее наглядном языке ЛКАО, не ограничиваясь, однако, кластерной моделью (имеющей тенденцию «выталкивать» уровни с преобладающим d -характером в запрещенную зону) и выделяя резонансные уровни на фоне квазинепрерывного энергетического спектра в разрешенных зонах.

Метод расчета

Метод расчета, применяемый в данной работе, был подробно рассмотрен нами ранее [8-10]. Здесь мы остановимся только на том аспекте метода, который связан непосредственно со структурой волновых функций.

При построении гамильтониана использован базис, состоящий из атомных спин-орбиталей $|\alpha d\sigma\rangle$ для d -элементов переходного атома ($\alpha = t_2, e$) и симметризованных орбиталей (CO) $|\alpha rs\rangle$, где r — номер координационной сферы (КС), а индекс s указывает на тип атомных орбиталей лигандов ($s\sigma, p\sigma, p\pi$), из которых составлены CO. Такие базисные функции не являются, вообще говоря, ортогональными. Но, как показано в [10], путем перехода к гамильтониану, включающему в себя так называемый «химический псевдопотенциал», вековое уравнение приобретает вид, где отсутствуют интегралы перекрывания.

Волновую функцию $|\alpha\sigma\rangle$, соответствующую i -му собственному значению энергии электрона $E_{i\sigma}^*$ (полюсу функции Грина, определенной в [8]), представим в виде

$$|\alpha\sigma\rangle = C_{i\sigma}^{\alpha}(0)|\alpha d\sigma\rangle + \sum_{r,s} C_{i\sigma}^{\alpha}(r,s)|\alpha rs\rangle \chi_{\sigma}, \quad (1)$$

причем

$$|C_{i\sigma}^{\alpha}(0)|^2 + \sum_{r,s} |C_{i\sigma}^{\alpha}(r,s)|^2 = 1. \quad (2)$$

Коэффициент $C_{i\sigma}^{\alpha}(0)$ учитывает вклад d -орбиталей (e и t_2) переходного атома, коэффициенты $C_{i\sigma}^{\alpha}(r,s)$ — вклад орбиталей атомов матрицы; χ_{σ} — собственная функция матрицы Паули σ_x для спина «вверх» или «вниз».

Для характеристики пространственного распределения спина электронов, занимающих уровень $E_{i\sigma}^*$, введем обозначения

$$S_{i\sigma}^{\alpha}(d) = \frac{1}{2} \lambda_{i\sigma}^{\alpha} |C_{i\sigma}^{\alpha}(0)|^2, \quad (3)$$

$$S_{i\sigma}^{\alpha}(r,s) = \frac{1}{2} \lambda_{i\sigma}^{\alpha} |C_{i\sigma}^{\alpha}(r,s)|^2, \quad (4)$$

где $\lambda_{i\sigma}^{\alpha}$ — число электронов на уровне $E_{i\sigma}^*$.

Вклад в полный спин примесного центра со стороны d -орбиталей типа e или t_2 дается соотношением

$$S_d^{\alpha} = \sum_i [S_{i\uparrow}^{\alpha}(d) - S_{i\downarrow}^{\alpha}(d)], \quad (5)$$

а со стороны орбиталей лигандов

$$S_r^{\alpha} = \sum_i \sum_s [S_{i\uparrow}^{\alpha}(r,s) - S_{i\downarrow}^{\alpha}(r,s)]. \quad (6)$$

Если нас интересует полный вклад d -орбиталей, находим $S_d = \sum_{\alpha} S_d^{\alpha}$; вклад r -й КС определяется соотношением $S_r = \sum_{\alpha} S_r^{\alpha}$.

Исно, что сумма $S_d + \sum_r S_r$ должна равняться спину активных электронов на уровнях в запрещенной зоне ($5/2$ для Fe^{3+} и $3/2$ для Cr^{3+}), так как суммарная поляризация валентной зоны равна нулю. Однако пространственное распределение спина чувствительно не только к структуре волновых функций, отвечающих уровням в запрещенной зоне, но и к структуре волновых функций уровней, составляющих валентную зону, что необходимо учитывать при сопоставлении с экспериментом.

Результаты и обсуждение

Результаты расчета приведены в табл. 1, 2, отражающих положение как уровней в запрещенной зоне, так и резонансных уровней в валентной зоне, характер волновых функций для этих уровней и распределение спина в пределах трех КС.

Состояние примесного центра железа можно обозначить, вслед за Цунгером [1], как $[\text{Fe}^{3+}, d^5, A^0, e^2 t_2^3, {}^6S]$. Основные характеристики этого центра отражены в табл. 1. В запрещенной зоне расположены уровень e (вблизи центра зоны) и уровень t_2 (в верхней половине). Соответствующие волновые функции имеют

Характеристики резонансных уровней и уровней в запрещенной зоне для центров железа и хрома. Положение уровней указано относительно верха валентной зоны.

Для $r=0$ приведены значения $|C_{\downarrow}^{\tau}(0)|^2$, для $r=1, 2, 3$ — значения $\sum_s |C_{\downarrow p}^{\tau}(r, s)|^2$

Матрица	НП	Fe ³⁺ (A ⁰) для r					Cr ³⁺ (A ⁰) для r				
		E, эВ	0	1	2	3	E, эВ	0	1	2	3
InP	t_1	—	—	—	—	—	1.71	0.15	0.69	0.02	0.02
	t_2	1.10	0.01	0.58	0.06	0.20	1.07	0.04	0.17	0.07	0.36
	e	0.69	0.01	0.30	0.05	0.35	0.69	0.11	0.29	0.06	0.30
	e	-3.61	0.97	0.02	—	—	-0.30	0.30	0.05	0.17	0.10
	t_2	-3.63	0.97	0.02	—	—	-0.95	0.47	0.14	—	0.03
	e	—	—	—	—	—	-1.24	0.32	0.21	0.10	0.04
GaAs	t_2	—	—	—	—	—	1.86	0.24	0.45	0.04	0.02
	t_2	1.09	0.02	0.56	0.10	0.18	1.10	0.08	0.05	0.11	0.38
	e	0.72	0.01	0.24	0.12	0.33	0.73	0.23	0.15	0.09	0.28
	e	-3.24	0.28	0.01	0.09	0.07	-0.27	0.53	0.04	0.07	0.06
GaAs	t_2	-3.40	0.91	0.03	0.03	—	-0.70	0.53	0.29	0.03	0.02
	e	-3.48	0.57	0.07	0.08	0.04	—	—	—	—	—
GaP	t_2	—	—	—	—	—	2.38	0.27	0.44	0.03	0.01
	t_2	-1.22	0.06	0.78	0.07	0.06	1.60	0.15	0.10	0.13	0.39
	e	1.02	0.02	0.36	0.09	0.33	1.19	0.29	0.20	0.07	0.28
	e	-2.34	0.50	0.01	0.03	0.03	-0.14	0.53	0.07	0.11	0.09
	t_2	-2.54	0.81	0.08	0.05	—	0.64	0.41	0.32	0.03	0.03
	e	-2.88	0.23	0.11	0.19	0.08	—	—	—	—	—

типично «молекулярный» характер, с преобладающим вкладом s , p -орбиталей аниона из первой и третьей КС (60—80 %). Резонансные d -уровни расположены глубоко в валентной зоне (на расстоянии от 2 до 3.5 эВ от ее потолка). Наиболее глубокий резонанс в InP имеет практически чистый d -характер как для уровня e , так и для t_2 ; в GaAs и GaP имеет место заметное размывание e -резонанса, как энергетическое (группа уровней), так и пространственное (заметный вклад лигандов).

Состояние примесного центра хрома [Cr³⁺, d^3 , A⁰, $e^2t_2^1$, 4T_1] имеет ряд характерных отличий от состояний железа (табл. 1). В волновых функциях уровней, расположенных в запрещенной зоне, преобладает вклад анионов из третьей (а не первой) КС; в то же время для них более весом вклад d -орбиталей переходного элемента. Резонансные уровни расположены значительно ближе к потолку валентной зоны, при этом и e - и t_2 -резонансы сильно размывы и пространственно, и энергетически.

Следует отметить, что большинство молекулярных уровней в запрещенной зоне имеет достаточно длинный «хвост» (30—35 %) за пределами кластера из трех КС. Однако характер хвоста не экспоненциальный, а скорее «квазикристаллический», с очень малой амплитудой на всех узлах за пределами четвертой КС.



Для хрома характерно также наличие резонансных молекулярных уровней в зоне проводимости (вблизи ее дна), локализованных (на 70—85 %) в пределах первой КС. Экспериментально существование такого рода уровней было обнаружено в экспериментах по изучению оптических переходов в GaAs (Cr) [11].

На основании вышесказанного можно понять, почему и для хрома, и для железа не заметно участие резонансных уровней в так называемых «внутрицентровых» переходах. Резонансные уровни железа расположены слишком глубоко в валентной зоне; в хrome соответствующие уровни слишком размывы энергетически.

Обратимся теперь к данным табл. 2 по пространственному распределению спина примесного центра (с учетом вклада валентной зоны). Для всех центров характерна локализация основной части спина на переходном элементе. Первая КС дает заметный отрицательный вклад (спин вниз) почти исключительно за счет p -электронов аниона. Дело в том, что потенциалы ионизации

Т а б л и ц а 2

Пространственное распределение спина. Приведены значения S_z^0 и S (r , s), определенные по формулам (5), (6)

Дофект	Матрица	тип SO													
		$r = 0$		$r = 1$		$r = 2$		$r = 3$							
		de	dl_s	$s\sigma$	$p\sigma$	$p\kappa$	$s\sigma$	$p\sigma$	$p\kappa$	$s\sigma$	$p\sigma$	$p\kappa$			
$Fe^{3+}(A^0)$  $S = 5/2$	InP	0.95	1.25	—	0.27	-0.53	—	0.01	0.03	—	0.02	0.02	—	0.02	—
	GaAs	0.95	1.31	—	—	-0.16	—	0.03	0.02	—	0.01	0.02	—	0.14	—
	GaP	0.95	1.28	0.01	0.11	-0.54	—	0.02	0.02	—	0.01	0.02	—	0.26	0.01
$Cr^{3+}(A^0)$  $s = 3/2$	InP	0.86	0.61	—	-0.46	-0.11	-0.03	-0.01	-0.09	—	0.12	0.05	0.12	0.05	0.05
	GaAs	0.92	0.80	-0.01	-0.34	-0.12	-0.03	-0.03	-0.12	-0.03	-0.24	-0.42	-0.12	-0.24	-0.42
	GaP	0.86	0.80	-0.03	-0.29	-0.22	-0.02	0.01	-0.05	-0.05	-0.25	0.02	-0.05	-0.25	0.02

d -электронов этих элементов (мышьяк и фосфор) заметно больше, чем взятые по модулю эффективные энергии s -электронов, «индуцирующих» поляризацию на лигандах, поэтому поправка во втором порядке теории возмущений для s -орбиталей оказывается значительно меньшей, чем для p -орбиталей.

Вторая КС в целом дает незначительный вклад в полный спин, это согласуется со слабой гибридизацией орбиталей катионов из этой сферы с «катионными» же орбиталями примесного атома. Наконец, третья КС дает заметный вклад в полный спин (снова за счет p -электронов), который может быть, однако, как положительным, так и отрицательным. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее (на уровне модельных оценок) предположение о наличии «волн» спиновой поляризации вблизи переходного элемента в $A^{III}B^V$ [12, 13].

В целом полученные результаты согласуются по порядку величины с оценками для p -электронов, полученными на основании экспериментов по ДЭЯР [5, 7]. Что касается s -электронов, их поляризация оказывается пренебрежимо малой по причине, указанной выше. Однако следует иметь в виду, что в нашем расчете не учитывается прямое обменное взаимодействие на лигандах, которое может приводить к более заметной поляризации s -электронов.

Так или иначе несомненно, что данные ДЭЯР нельзя использовать однозначно для определения волновых функций активных электронов, занимающих уровни в запрещенной зоне (и определяющих значение полного спина); необходимо учитывать также пространственную поляризацию валентной зоны.

Список литературы

- [1] Zunger A. // Sol. St. Phys. 1986. V. 39. P. 275—464.
- [2] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. P. 887—898.
- [3] Schulz H.-J. // Mat. Chem. Phys. 1987. V. 15. P. 373—384.
- [4] Teurle W., Blaschke E., Hausmann A. // Z. Phys. 1974. V. 270. P. 37—41.
- [5] Teurle W., Hausmann A. // Z. Phys. B. 1976. V. 23. P. 11—14.
- [6] Тесленко В. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 3. С. 526—528.
- [7] Тесленко В. В. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1536—1541.
- [8] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1253—1257.
- [9] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 5. С. 804—808.
- [10] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. Спектроскопия кристаллов. Л., 1985. 256 с.
- [11] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 191 с.
- [12] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 8. С. 1635—1638.
- [13] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 1097—1099.

Ленинградский государственный
технический университет

Получена 23.03.1990
Принята к печати 10.09.1990