

СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. ХРОМ В АРСЕНИДЕ И ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

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

Изложены результаты самосогласованного расчета электронных состояний примесного центра хрома в GaAs и GaP с использованием метода функции Грина, включающего локальное межэлектронное взаимодействие на узле, занятом переходным элементом. Исследована зависимость зарядовых и спиновых состояний хрома от числа «активных» электронов, заполняющих уровни в запрещенной зоне. Эффективный заряд центра стабилен и равен приблизительно $+1.1 e$ (с учетом гибридизации как $3d$ -, так и $4s$ -орбиталей хрома). В одноэлектронном спектре примесного центра присутствуют уровни трех типов: резонансные (в валентной зоне для d -электронов со спином «вверх» и в зоне проводимости для d -электронов со спином «вниз»), квазимолекулярные, волновые функции которых имеют заметную амплитуду на орбиталях хрома и ближайших соседей (именно эти уровни заняты «активными» электронами), и квазизонные, волновые функции которых делокализованы по кристаллу. Получено хорошее согласие с экспериментом для энергий «внутрицентровых» переходов, рассчитанных с использованием теоремы Слэтера—Янека. Объяснено отсутствие экспериментальных данных по внутрицентровому переходу для $\text{GaP}\langle\text{Cr}^{3+}\rangle$. Проанализированы причины расхождений с экспериментальными результатами, в частности, для оптических переходов.

Состояние вопроса об электронной структуре примесного центра хрома в соединениях группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ может служить примером ситуации, когда, располагая большим количеством экспериментальных данных, полученных различными методами [1], исследователи еще не имеют достаточно адекватной модели для интерпретации этих данных. Представление о нескольких «зарядовых состояниях» хрома с уровнями «глубоко» в запрещенной зоне, которое часто используется для истолкования оптических переходов, оказывается весьма условным ввиду той роли, которую играет принцип «саморегулируемой нейтральности» примесных центров [2], и ввиду возможности образования резонансных d -уровней в валентной зоне полупроводника [3]. Не вполне ясным представляется также соотношение между зарядовым и спиновым (магнитным) состояниями примесных центров: если, например, по эффективному заряду можно приписать хромовой концентрации d^n ($n \leq 5$), то в отличие от свободного атома (иона) эффективный магнитный момент центра может быть заметно меньше, чем $\frac{1}{2}n\mu_B$.

Для рассмотрения этих и других проблем в данной работе используется самосогласованный метод функции Грина, сформулированный нами ранее [4]. Этот метод занимает промежуточное положение между заведомо упрощенными подходами, не учитывающими, например, гибридизацию d -состояний e -типа и использующими кластерную модель примесного центра [5, 6], и подходами, подобными квазизонному методу Линдефельта—Цунгера, которые включают в расчет максимально возможное число взаимодействий [7]. На наш взгляд, к основным факторам, определяющим состояние примесного центра, относятся: 1) внутриатомные взаимодействия с участием d - и s -электронов хрома; 2) гибридизация d - и s -состояний с состояниями кристалла, которые могут быть представлены в базисе локализованных орбиталей атомов матрицы [8]; 3) влияние зонной структуры кристалла, взятое «в среднем» без учета деталей, определяе-

мых дальним порядком. Другие факторы (вклад кристаллического поля, взаимодействие с колебаниями решетки, возможность не прямых переходов) оцениваются нами «отрицательно», по отклонениям результатов расчета от экспериментальных данных.

Выбор параметров взаимодействия для хрома

Обобщая соотношения, полученные в работе [4], запишем формулу, определяющую в нашем методе эффективную энергию, которая входит в одноэлектронную функцию Грина,

$$\epsilon_{l\sigma} = \epsilon_{l\sigma}^0 + \sum_{l'} [U_{ll'} (N_{l'} - N_{l'}^0) - W_{ll'} (N_{l'\sigma} - N_{l'\sigma}^0)]. \quad (1)$$

Здесь $l=d$ или s ; σ различает две проекции спина электрона; индекс «0» относится к свободному атому; $N_{l\sigma}$ — число d - или s -электронов со спином «вверх» или «вниз», если речь идет о свободном атоме (ионе), или эффективное число таких электронов на примесном центре. В последнем случае оно зависит от эффективной энергии $\epsilon_{l\sigma}$, и формула (1) представляет собой условие самосогласования. Остальные обозначения те же, что в [4].

Полная энергия внешних d - и s -электронов свободного атома (иона), рассмотренная в LS -приближении и усредненная по пяти d -орбиталям, связана с энергией электрона соотношением

$$\partial \mathcal{E} / \partial X_{l\sigma} = \epsilon_{l\sigma}, \quad (2)$$

где $X_{l\sigma} = N_{l\sigma} - N_{l\sigma}^0$. Используя (1) и (2), можно получить изменения $\Delta \mathcal{E}$ для переходов $X_{l\sigma} \rightarrow X_{l\sigma} \pm 1$, сопоставимые с экспериментальными значениями потенциалов ионизации и энергий сродства [9], а следовательно, оценить элементы симметричных матриц U и W . Для однозначного выбора элементов матриц взаимодействия мы используем также расчетные значения $\epsilon_{l\sigma}^0$ из спин-поляризованного расчета Манна и др. [10]. Как показано в [4], уровни свободного атома $\epsilon_{l\sigma}^0$ играют роль «затравочных уровней» при вычислении полюсов функции Грина и слабо влияют на результаты самосогласованного расчета (см. рис. 1 в [4]). Пренебрегая обменно-корреляционным ds -взаимодействием ($W_{ds} = 0$), получаем следующие значения параметров взаимодействия для хрома: $U_{dd} = 15.55$, $W_{dd} = 0.98$, $U_{ds} = 6.99$, $U_{ss} = 8.67$, $W_{ss} = 1.05$ (все в эВ).

Гибридизация d - и s -орбиталей с орбиталями окружения входит в собственно энергетическую часть функции Грина (см. разложение (22) в [8]) непосредственно через параметр b_1^2 , который характеризует перескок электрона с примесного атома на ближайших соседей и обратно. Рассчитанный с помощью псевдопотенциала, определенного в [8], этот параметр равен 3.46 эВ^2 для d -орбиталей типа t_2 и 1.14 эВ^2 для d -орбиталей типа e . Поэтому для пренебрежения гибридизацией орбиталей последнего типа нет достаточных оснований.

В целом расчет одноэлектронного спектра и энергий переходов идет по схеме, детально изложенной нами в [4].

Результаты и обсуждение

Определим «зарядовое» состояние Cr^{2+} как состояние, в котором примесный центр хрома располагает $6-q$ «активными» электронами (по терминологии, предложенной Цунгером [7]). Тем самым учтено, что три из шести внешних электронов свободного атома хрома ($3d^5 4s^1$) уходят на компенсацию «дырок», возникающих в валентной зоне после удаления галлия ($4s^2 4p^1$). Активные электроны занимают спин-поляризованные уровни e_{\uparrow} и $t_{2\uparrow}$, лежащие выше потолка валентной зоны. Разное число электронов на этих уровнях соответствует разным зарядовым состояниям хрома; различные распределения одного и того же числа активных электронов по этим уровням характеризуют состояния, связанные «внутрицентровыми» переходами. Сразу отметим, что эти уровни имеют типично «молекулярный» характер с заметной амплитудой волновой функции как на $3d$ -орбиталях хрома, так и на ближайшем окружении. Что касается

наиболее локализованных уровней, в волновой функции которых явно преобладает вклад $3d$ -орбиталей, то они располагаются ниже потолка валентной зоны (для спина вверх) или выше дна зоны проводимости (для спина вниз), т. е. имеют резонансный характер. В первом случае эти уровни являются заполненными, во втором — пустыми. Отметим, что учет $4s$ -орбиталей приводит к возникновению аналогичных резонансных уровней типа a_{1s} , но расположенных выше дна зоны проводимости и для спина вверх, и для спина вниз. Эти уровни, естественно, не заняты в основном состоянии, но нельзя исключить возможности появления своеобразных внутрицентровых ds -переходов с их участием.

Остановимся сначала на общем характере зарядовых и спиновых состояний примесных центров хрома в GaAs и GaP. В табл. 1 представлены самосогласо-

Таблица 1

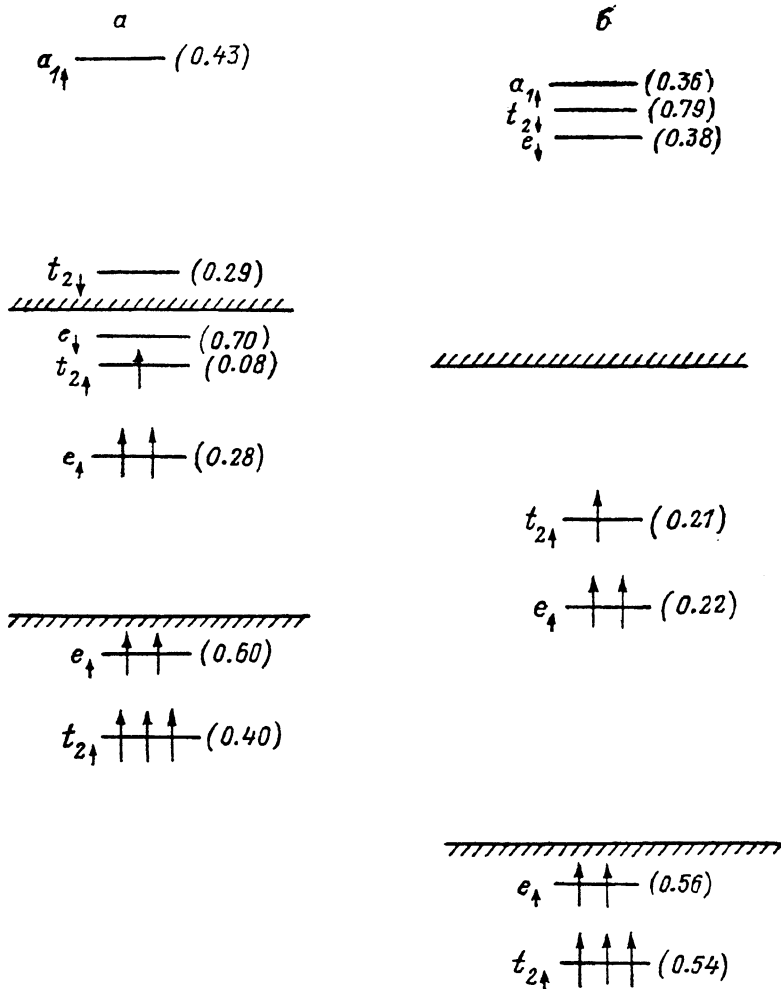
Эффективное число электронов (N)
и эффективный магнитный момент (M в единицах μ_B)
без учета (a) и с учетом (b) $4s$ -орбиталей атома хрома
для различных зарядовых состояний хрома (S — полный спин)

Ион	GaAs				GaP				S
	N		M		N		M		
	a	b	a	b	a	b	a	b	
Cr ⁴⁺	4.47	4.89	3.06	3.24	4.43	4.84	3.30	3.40	1
Cr ³⁺	4.48	4.89	3.28	3.36	4.44	4.84	3.50	3.60	3/2
Cr ²⁺	4.48	4.89	3.36	3.42	4.45	4.84	3.66	3.76	2
Cr ⁺	4.49	4.90	3.42	3.48	4.46	4.89	3.76	3.82	5/2

ванные значения эффективного числа электронов $N = \sum_{l\sigma} N_{l\sigma}$ и эффективного числа «магнитных» электронов $M = \sum_l (N_{l\uparrow} - N_{l\downarrow})$ примесных центров, рассчитанные как с учетом $4s$ -орбиталей свободного атома хрома ($l=s, d$), так и без него ($l=d$). Определяя эффективный заряд центра соотношением $Q=6-N$ (с учетом $4s$ -орбиталей) или $Q=5-N$ (с учетом только $3d$ -орбиталей), мы получаем для всех зарядовых состояний с различным числом активных электронов значение Q , близкое к 1.1 в первом случае и близкое к 0.5 — во втором. Таким образом, наш расчет дает несколько большее отклонение от «электронейтральности» центра хрома, чем, например, расчет [5], в котором не учитывались вклад $4s$ -электронов и делокализация $3d$ -электронов на орбиталях типа e . Вместе с тем наблюдается очевидная стабильность эффективного заряда примесного центра по отношению к изменению формального зарядового состояния. С другой стороны, эффективный магнитный момент центра (пропорциональный M) заметно растет с увеличением числа активных электронов: для фосфида галлия это возрастание достигает 15 % при переходе от Cr⁴⁺ к Cr⁺. Очевидно, что «локальный спин» хрома $S_{\text{лок}} = 1/2 M$. Эта величина должна играть важную роль при исследовании сверхтонкого взаимодействия на атоме хрома. Однако для определения полного спина центра следует учесть, что валентная зона полностью заполнена, т. е. число состояний со спином вверх и со спином вниз в ней одинаково. Поэтому спиновая поляризация валентной зоны отсутствует; речь идет только о перераспределении спиновой плотности в координатном пространстве. Разумеется, в том случае, когда уровни делокализованных активных электронов находятся очень близко от валентной зоны (или попадают в нее), как это наблюдается у центра Mn²⁺ [4], именно их спин компенсируется состояниями со спином вниз валентной зоны. Однако в рассматриваемом случае хрома уровни активных электронов находятся достаточно далеко от верха валентной зоны. Поэтому в первом приближении можно считать, что полный спин S примесного центра определяется активными электронами, т. е. электронами на «молекулярных» орбиталях. Как известно [11], делокализация электронов на центральном атоме не влияет на величину спинового магнитного момента во внешнем магнитном поле, но существенно уменьшает матричные элементы орбитального

момента из-за различия $3d$ -орбиталей атома и молекулярных t_2 - и e -орбиталей. Последнее обстоятельство и является причиной малости вклада орбитального движения в g -фактор, что наблюдается в экспериментах по ЭПР центров хрома ($g_{\parallel}=1.974$, $g_{\perp}=1.997$ в $\text{GaAs}\langle\text{Cr}^{2+}\rangle$; $g=1.993\div 1.995$ в $\text{GaAs}\langle\text{Cr}^{4+}\rangle$ [12]).

Теперь кратко рассмотрим структуру одноэлектронного спектра зарядового состояния Cr^{3+} в GaAs . Из рисунка видно, что три активных электрона занимают уровни в запрещенной зоне, создавая в основном состоянии конфигурацию $e_{\uparrow}^2 t_{2\uparrow}$. Этой конфигурации соответствует кубический терм 4T_1 , но этот же терм



Энергетический спектр электрона для примесных центров $\text{GaAs}\langle\text{Cr}^{3+}\rangle$ (а) и $\text{GaP}\langle\text{Cr}^{3+}\rangle$ (б). В скобках указан квадрат амплитуды одноэлектронной волновой функции на d -орбиталях хрома.

можно получить и для конфигурации $e_{\uparrow}^2 t_{2\uparrow}$. В общем случае кубический терм основного состояния имеет вид [11]

$$\cos \alpha |{}^4T_1(e^2 t_{\frac{1}{2}})\rangle + \sin \alpha |{}^4T_1(e^1 t_{\frac{3}{2}})\rangle,$$

где $\cos \alpha$ и $\sin \alpha$ — соответствующие амплитуды.

Тогда можно предположить, что низшее возбужденное состояние центра Cr^{3+} связано с конфигурацией $e_{\uparrow}^2 e_{\downarrow}$ (см. рисунок), которой соответствует кубический терм 2E . Расчетная энергия такого перехода равна 0.55 эВ (табл. 2). Вообще говоря, этот переход запрещен по спину, поэтому он не может наблюдаться в поглощении. Однако авторы [13] именно переходу ${}^2E \rightarrow {}^4T_1$ приписывают линию в спектре люминесценции при $\hbar\omega=0.57$ эВ в $\text{GaAs}\langle\text{Cr}^{3+}\rangle$. Что касается аналогичного спектра в GaP , то, как видно из рисунка, сильно локализованный

Т а б л и ц а 2
Расчетные энергии переходов

Тип перехода	GaAs			GaP		
	$l = d$	$l = s, d$	эксп.	$l = d$	$l = s, d$	эксп.
$Cr^{3+}(^4T_1 \rightarrow ^2E)$	0.50	0.55	0.57	(2.40)	(2.45)	—
$Cr^{2+}(^5T_2 \rightarrow ^5E)$	0.48	0.54	0.82	0.42	0.45	0.87
$Cr^{4+}(^3A_2)/Cr^{3+}(^4T_1)$	1.24	1.24	0.32—0.45	1.75	1.70	0.5
$Cr^{3+}(^4T_1)/Cr^{2+}(^5T_2)$	1.26	1.30	0.74	1.74	1.76	1.12
$Cr^{2+}(^5T_2)/Cr^{+}(^6A_1)$	1.85	1.83	1.57	2.04	1.96	1.85

уровень e_{\downarrow} попадает в зону проводимости, а ближайший незанятый уровень e_{\downarrow} , на который может перейти электрон с $t_{2\uparrow}$, является практически зонным. Такая структура одноэлектронного спектра центра GaP $\langle Cr^{3+} \rangle$ позволяет понять, почему для него не наблюдается внутрицентрового перехода, подобного переходу в GaAs $\langle Cr^{3+} \rangle$ (табл. 2).

Центр Cr^{2+} имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $e_{\uparrow}^2 t_{2\uparrow}^3$, что соответствует кубическому терму 5T_2 . Низшее возбужденное состояние 5E формируется из электронной конфигурации $e_{\uparrow}^1 t_{2\uparrow}^4$. Внутрицентровые переходы $^5T_2 \rightleftharpoons ^5E$ в GaAs $\langle Cr^{2+} \rangle$ хорошо изучены (см., например, [13]). Для кубического центра Cr^{2+} энергия этого перехода равна 0.82 эВ. Заниженное расчетное значение 0.54 эВ обусловлено скорее всего тем, что Cr^{2+} в $A^{11}B^V$ является янтеллеровским центром, а наш подход не учитывает взаимодействие электрона с колебаниями решетки.

Результаты расчета энергий оптических переходов с переносом заряда указывают на весьма существенные расхождения с экспериментом по сравнению с энергиями внутрицентровых переходов (табл. 2). Этого и следовало ожидать, так как наш метод учитывает только «внутриатомный» вклад в межэлектронное взаимодействие. Это отразилось, в первую очередь, на положении уровней, занятых активными электронами, по отношению к верху валентной зоны; в нашем расчете это положение меняется значительно меньше, чем экспериментальные значения энергии уровней, связанных с захватом электронов из валентной зоны (табл. 2). Для правильного описания оптических переходов необходим выход за пределы «локального» самосогласования, что, однако, существенно усложняет схему расчета по сравнению с изложенной в [4].

Список литературы

- [1] Clerjaud B. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1980. V. 18. N 19. P. 3615—3661.
- [2] Schulz H. // J. Mater. Chem. Phys. 1987. V. 15. N 5-6. P. 373—384.
- [3] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N 6. P. 887—898.
- [4] Васильев А. Э., Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1253—1257.
- [5] Picoli G., Chomette A., Lannoo M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 12. P. 7138—7147.
- [6] Hemstreet L. A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 10. P. 4590—4599.
- [7] Zunger A. // Sol. St. Phys. 1986. V. 39. P. 275—464.
- [8] Ильин Н. П., Мастеров В. Ф. // Спектроскопия кристаллов. Л., 1985. С. 184—194.
- [9] Радциг А. А., Смирнов В. М. Параметры атомов и атомных ионов. М., 1986. 344 с.
- [10] Slater J. C., Mann J. B., Wilson T. M., Wood J. H. // Phys. Rev. 1969. V. 184. N 3. P. 672—694.
- [11] Абрагам А., Блини Б. ЭПР переходных ионов. Т. 2. М., 1973. 350 с.
- [12] Krebs J. J., Stauss G. H. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 2. P. 971—977.
- [13] Goswami N. K., Newmann R. C., Whitehouse J. E. // Sol. St. Commun. 1980. V. 36. N 10. P. 897—900.