

Расчет резонансных состояний двухвалентного кулоновского акцептора в узкозонном твердом растворе HgCdTe

© М.С. Жолудев^{1,2}, Д.В. Козлов^{1,2}, С.В. Морозов^{1,2}, А.А. Янцер^{1,2}

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: zholudev@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 24 августа 2023 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2023 г.

Принята к публикации 1 сентября 2023 г.

Проведены расчеты энергий локализованных и резонансных состояний двухвалентного кулоновского акцептора в узкозонном твердом растворе HgCdTe. Расчеты проведены в приближении сферической симметрии с помощью метода матрицы рассеяния в рамках трехзонной модели Кейна, учитывающей зону проводимости и две верхние валентные зоны. Показано, что формирование одночастичного состояния мало вероятно, если двухчастичное состояние является резонансным.

Ключевые слова: двухвалентный акцептор, резонансные состояния, кадмий-ртуть-теллур.

DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56471.37k

1. Введение

Твердый раствор кадмий-ртуть-теллур (КРТ) привлекает постоянный интерес исследователей благодаря ряду специфических фундаментальных эффектов [1–4] и возможностей прикладного применения в области инфракрасной оптоэлектроники [5], включая перспективу создания лазерных диодов [6,7]. Своими выдающимися свойствами данный материал обязан особенностям зонной структуры. В CdTe дно зоны проводимости образовано волновыми функциями с симметрией Γ_6 , а потолок валентной зоны — волновыми функциями с симметрией Γ_8 . Ширина запрещенной зоны при низких температурах в этом материале составляет ~ 1.6 эВ. Полупроводник HgTe имеет инвертированную зонную структуру, при которой дно зоны проводимости, и потолок валентной зоны образованы волновыми функциями с симметрией Γ_8 , а зона с симметрией Γ_6 располагается на ~ 0.3 эВ ниже по энергии. Поэтому иногда говорят, что данный материал имеет отрицательную ширину запрещенной зоны. Фактически теллурид ртути является бесщелевым, так как в силу одинаковой симметрии волновых функций зоны проводимости и валентной зоны, для снятия вырождения в точке их касания требуется нарушение симметрии кристалла, например одноосная деформация. Таким образом, в зависимости от состава твердого раствора может быть получен материал с инвертированной или нормальной зонной структурой с шириной запрещенной зоны от 0.3 до 1.6 эВ.

При изучении свойств данного материала в среднем инфракрасном и терагерцовом диапазонах важную роль играют примесные состояния. В частности, для КРТ естественным акцептором являются вакансии ртути, возникающие из-за высокой степени сегрегации ато-

мов Hg. Данный дефект является двухвалентным, т.е. в полностью ионизованном состоянии имеет заряд $-2e$. В узкозонных и бесщелевых материалах, где ширина запрещенной зоны меньше энергии ионизации акцепторов, возникают резонансные состояния. Эти уровни приводят к появлению особенностей в спектрах, которые хорошо заметны на фоне соответствующих межзонных переходов. Такие линии, приписываемые вакансиям ртути [8], уже наблюдались в КРТ экспериментально [9].

В теоретическом изучении дискретного спектра вакансий ртути в последнее время был достигнут существенный прогресс [8,10]. Однако моделирование резонансных состояний осложнялось необходимостью решения неустойчивых уравнений для волновых функций непрерывного спектра [11]. Разработанный для таких задач метод расчета на основе матрицы рассеяния успешно применялся ранее для изучения локализованных и резонансных состояний однозарядных акцепторов [12–14], а в данной работе он используется для описания двухзарядного кулоновского акцептора. Изучение данной модели, не требующей подгоночных параметров, является естественным предварительным шагом для исследования структуры резонансных состояний вакансий ртути, поскольку позволяет сделать ряд качественных выводов.

2. Метод расчета

При описании акцепторных состояний часто используется „дырочная“ зонная структура, в которой валентная зона располагается сверху и имеет положительную массу. Однако при изучении резонансных состояний в зоне проводимости, а также межзонных переходов более удобной является „электронная“ зонная структура. При этом, однако, следует учитывать, что чисто электронный

формализм подходит только для качественного описания акцепторных состояний и переходов. Для количественного исследования такой системы необходимо использовать понятие дырки как квазичастицы, являющейся возмущением распределения электронов в валентной зоне.

Для двухзарядного акцептора характерны три вида состояний [10]: двукратно ионизованное (A_2^{-2}), однократно ионизованное (A_2^{-1}) и нейтральное (A_2^0). Для расчета энергий и волновых функций носителей в этих состояниях необходимо понимать, каким является потенциал дефекта в каждом из трех случаев. Поскольку акцептор является дефектом кристаллической решетки, его потенциал, естественно, представляет собой разность между потенциалом кристалла с дефектом и без него. В случае двухвалентного кулоновского акцептора этот потенциал равен потенциалу двойного отрицательного точечного заряда:

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{2e}{\epsilon_0 r}. \quad (1)$$

Суммарный потенциал, действующий на электрон, складывается из поля ионов и поля других электронов. Если распределение электронов будет равномерным, как в идеальном кристалле (рис. 1, *b*), то поле дефекта не компенсируется, и суммарный потенциал будет определяться выражением (1). Это соответствует случаю двукратно ионизованного акцептора A_2^{-2} .

Поскольку масса электронов в валентной зоне отрицательна, отталкивающий потенциал (1) создаст вблизи дефекта локализованные состояния, энергия которых будет выше потолка валентной зоны. Эти уровни следует трактовать как уровни дырок, т.е. волновая функция наиболее глубокого состояния — это волновая функция дырки, которая возникнет после ухода одного электрона из области отталкивающего потенциала (рис. 1, *c*). Полученная в результате структура — это однократно ионизованный акцептор A_2^{-1} . Энергия, высвобождающаяся при уходе первого электрона и волновая функция получившейся в результате дырки подчиняются уравнению Шредингера с потенциалом (1):

$$(\hat{H}_0 + e\varphi_0(\mathbf{r}))\psi_0(\mathbf{r}) = E_0\psi_0(\mathbf{r}). \quad (2)$$

В случае A_2^{-1} -центра его поле складывается из потенциала полностью ионизованного акцептора (1) и потенциала первой захваченной дырки, который удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon_0} |\psi_0(\mathbf{r})|^2.$$

Этот потенциал по-прежнему является отталкивающим и может спровоцировать уход еще одного электрона, что эквивалентно захвату второй дырки с образованием A_2^0 -центра. Вторая дырка в свою очередь будет влиять на первую и изменит ее состояние так, что оно будет отличаться от решения уравнения (2). Обе дырки тождественны и потому должны иметь одинаковые энергии и

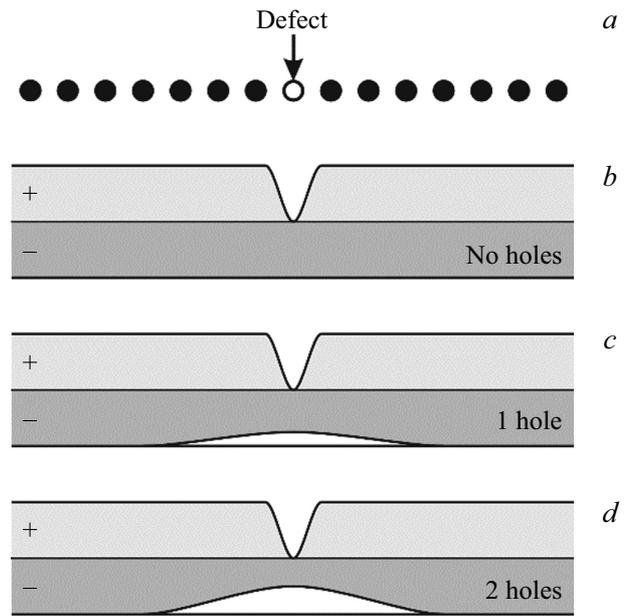


Рис. 1. Схема распределения плотности заряда в различных состояниях двухвалентного акцептора: *a* — расположение дефекта; *b* — полностью ионизированный акцептор; *c* — однократно ионизованный акцептор; *d* — нейтральный акцептор. Знаками „+“ и „-“ отмечена плотность заряда, создаваемая ионами и электронами соответственно.

волновые функции (это возможно, поскольку основное состояние акцептора вырождено четырехкратно). Таким образом, энергия и волновая функция каждой из частиц должны удовлетворять самосогласованной системе уравнений Шредингера–Пуассона:

$$(\hat{H}_0 + e\varphi_0(\mathbf{r}) + e\varphi_h(\mathbf{r}))\psi_h(\mathbf{r}) = E_h\psi_h(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\Delta\varphi_h(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon_0} |\psi_h(\mathbf{r})|^2. \quad (4)$$

Система уравнений (3) и (4) решалась итерационным методом с помощью следующих рекурсивных уравнений:

$$\varphi_{h,0}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$(\hat{H}_0 + e\varphi_0(\mathbf{r}) + e\varphi_{h,i}(\mathbf{r}))\psi_{h,i}(\mathbf{r}) = E_{h,i}\psi_{h,i}(\mathbf{r}),$$

$$\Delta\varphi_{h,i+1}(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon_0} |\psi_{h,i}(\mathbf{r})|^2.$$

Для упрощения вычислений мы считали все потенциалы сферически симметричными, а при вычислении плотности заряда волновые функции усредняли по углу. Тогда по теореме Гаусса можем записать

$$\varphi_{h,i+1}(r) = \frac{e}{\epsilon_0 r} \int_{r' \leq r} |\psi_{h,i}(\mathbf{r}')|^2 d^3 r'.$$

По аналогии с работой [13] мы используем трехзонный гамильтониан Кейна в приближении сферической симметрии. В рамках данного подхода волновая функция

представляется в сферической системе координат в виде суммы базисных „угловых“ решений с коэффициентами, зависящими от радиальной координаты:

$$\begin{aligned} \psi_M^{(J,L)}(\mathbf{r}) = & f_1^{(J,L)}(r)(-i|\Gamma_6, L, J, M\rangle) \\ & + f_2^{(J,L)}(r)|\Gamma_8, L+1, J, M\rangle + f_3^{(J,L)}(r)|\Gamma_8, L-1, J, M\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

или

$$\psi_M^{(J,L)}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} -i|\Gamma_6, L, J, M\rangle \\ |\Gamma_8, L+1, J, M\rangle \\ |\Gamma_8, L-1, J, M\rangle \end{pmatrix} \cdot \mathbf{f}^{(J,L)}(r).$$

В этом случае гамильтониан однородного полупроводника при заданных значениях J и L имеет вид:

$$\hat{\mathbf{H}}_0^{(J,L)} = \begin{pmatrix} E_g + A_c \hat{K}_-^{(L+1)} \hat{K}_+^{(L)} & P_- \hat{K}_-^{(L+1)} & P_+ \hat{K}_+^{(L-1)} \\ P_- \hat{K}_+^{(L)} & -\gamma_+ \hat{K}_-^{(L+2)} \hat{K}_+^{(L+1)} & -v_2 \hat{K}_+^{(L)} \hat{K}_+^{(L-1)} \\ P_+ \hat{K}_-^{(L)} & -v_2 \hat{K}_-^{(L)} \hat{K}_-^{(L+1)} & -\gamma_- \hat{K}_-^{(L)} \hat{K}_+^{(L-1)} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{K}_+^{(L)} &= -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{L}{r}, \\ \hat{K}_-^{(L)} &= \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L+1}{r}. \end{aligned}$$

Параметры материала в гамильтониане (6) вычисляются на основе параметров анизотропного четырехзонного гамильтониана Кейна [15]:

$$\begin{aligned} P_{\pm} &= P w_{\pm}^{(J,L)}, \\ \gamma_{\pm} &= \gamma \pm w^{(J,L)} v, \\ v_2 &= v w_2^{(J,L)}, \\ P &= \hbar \sqrt{\frac{E_p}{2m_0}}, \\ A_c &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(1 + 2F + \frac{E_p}{3(E_g + \Delta)} \right), \\ \gamma &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1, \\ v &= 2 \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{2\gamma_2 + 3\gamma_3}{5}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} w_-^{(J,J-1/2)} &= \sqrt{\frac{2J+3}{12J}}, \\ w_+^{(J,J-1/2)} &= \sqrt{\frac{2J-1}{4J}}, \\ w^{(J,J-1/2)} &= -\frac{2J-3}{4J}, \end{aligned}$$

$$w_2^{(J,J-1/2)} = \frac{\sqrt{3(2J-1)(2J+3)}}{4J},$$

$$w_-^{(J,J+1/2)} = \sqrt{\frac{2J+3}{4(J+1)}},$$

$$w_+^{(J,J+1/2)} = \sqrt{\frac{2J-1}{12(J+1)}},$$

$$w^{(J,J+1/2)} = \frac{2J+5}{4(J+1)},$$

$$w_2^{(J,J+1/2)} = \frac{\sqrt{3(2J-1)(2J+3)}}{4(J+1)}.$$

Уравнения для радиальных функций будут следующими:

$$(\hat{\mathbf{H}}_0^{(J,L)} + e\varphi_0(r))\mathbf{f}_0^{(J,L)}(r) = E_0 \mathbf{f}_0^{(J,L)}(r),$$

$$\varphi_{h,0}(r) = 0,$$

$$(\hat{\mathbf{H}}_0^{(J,L)} + e\varphi_0(r) + e\varphi_{h,i}(r))\mathbf{f}_{h,i}^{(J,L)}(r) = E_{h,i} \mathbf{f}_{h,i}^{(J,L)}(r),$$

$$\varphi_{h,i+1}(r) = \frac{4\pi e}{\epsilon_0 r} \int_0^r |\mathbf{f}_{h,i}^{(J,L)}(r')|^2 r'^2 dr'.$$

При решении этих уравнений использовался метод матрицы рассеяния с вычислением степени локализации волновой функции [13]. Таким образом были получены энергии основных состояний акцептора с одной и двумя дырками.

Следует помнить, что в случае A_2^0 -центра энергия отрыва дырки не совпадает с энергией E_h в уравнении (3). Действительно, при уходе одной из частиц ее отталкивающее поле перестает действовать на вторую, которая вследствие этого переходит на более высокий уровень энергии. Таким образом, если обозначить за E_1 энергию отрыва первой дырки от A_2^0 -центра, а за E_2 — энергию отрыва второй дырки от A_2^{-1} -центра, то энергия E_h будет их средним арифметическим:

$$E_h = \frac{E_1 + E_2}{2}.$$

3. Результаты и обсуждение

В ходе расчетов нами были получены энергия отрыва первой дырки от нейтрального акцептора и энергия отрыва второй дырки от однократно ионизованного акцептора. Расчеты проводились для твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с содержанием кадмия x от 0 до 0.2. Эта область составов покрывает случаи как инвертированной, так и нормальной зонной структуры. Температура предполагалась равной нулю. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Наиболее интересным является диапазон составов, где происходит пересечение энергий отрыва (захвата) дырок с шириной запрещенной зоны. Здесь можно выделить три области, которые более детально показаны на рис. 3.

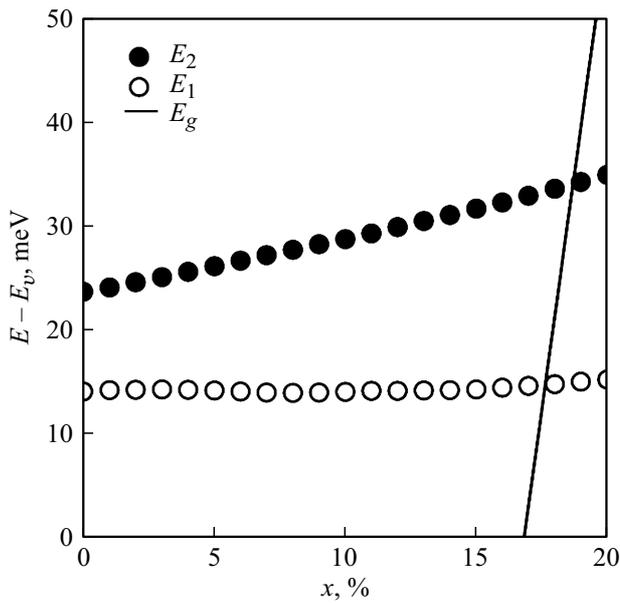


Рис. 2. Энергии отрыва первой дырки от нейтрального акцептора (E_1) и энергии отрыва второй дырки от однократно ионизованного акцептора (E_2) в твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$.

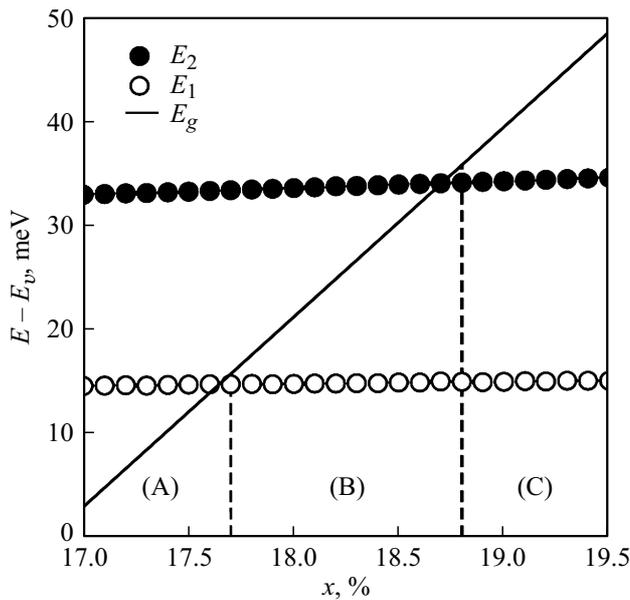


Рис. 3. Энергии отрыва первой дырки от нейтрального акцептора (E_1) и энергии отрыва второй дырки от однократно ионизованного акцептора (E_2) в твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ вблизи пересечения энергий локализованных состояний с дном зоны проводимости.

В области (A) энергии основных акцепторных уровней лежат в зоне проводимости ($E_g < E_1 < E_2$), и эти состояния являются резонансными. В области (B) резонансным является только наиболее глубокое состояние, а более мелкое является локализованным ($E_1 < E_g < E_2$). В области (C) оба состояния являются локализованными ($E_1 < E_2 < E_g$).

Система с двумя локализованными состояниями ($E_1 < E_2 < E_g$) подробно обсуждалась в работах [10,16] применительно к вакансиям ртути. Процессы отрыва дырки от A_2^{-1} -центра или захвата дырки на A_2^{-2} -центр аналогичны таковым для однозарядного акцептора с поправкой на большую глубину энергетических уровней. Процессы отрыва первой дырки от A_2^0 -центра или захвата дырки на A_2^{-1} -центр более интересны. При захвате дырки однократно ионизованным двухвалентным акцептором (рис. 4, a) высвобождается энергия, равная E_1 , а обе дырки переходят на уровень с энергией E_h . При отрыве одной дырки от нейтрального акцептора (рис. 4, b) затрачивается энергия, равная E_1 , и оставшаяся дырка переходит на более глубокий уровень с энергией E_2 .

В более узкозонных материалах дно зоны проводимости располагается между энергиями захвата первой и второй дырки ($E_1 < E_g < E_2$), т.е. наиболее глубокое состояние является резонансным, или квазилокализованным. В этом случае состояние полностью ионизованного акцептора (A_2^{-2}) неустойчиво. Действительно, мы можем считать, что зона проводимости полностью заполнена дырками, и одна из дырок с энергией E_2 может занять глубокий локализованный уровень. При

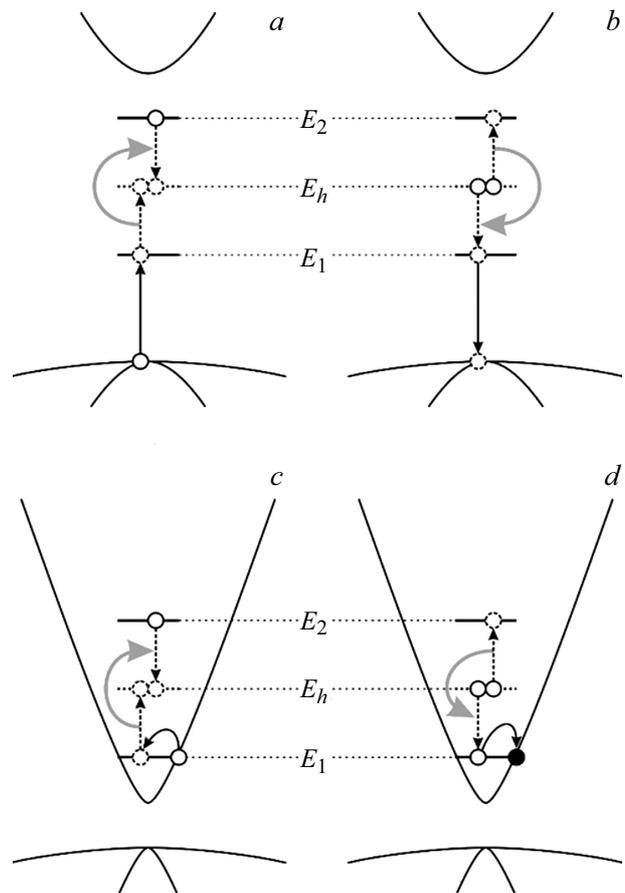


Рис. 4. Схемы переходов при захвате (a, c) и освобождении (b, d) второй дырки двухвалентным акцептором в случае локализованных (a, b) и резонансных (c, d) состояний.

этом происходит рождение электрон-дырочной пары, и в зоне проводимости появляется электрон с той же энергией E_2 . Такие резонансные уровни существенно увеличивают плотность состояний в зоне проводимости, и следует ожидать, что их вклад в фотопроводимость и фотолюминесценцию будет очень заметным. Таким образом, в данной системе можно экспериментально наблюдать как переходы с энергией E_1 , так и с энергией E_2 .

Наконец, рассмотрим случай, когда дно зоны проводимости расположено ниже энергии захвата второй дырки ($E_g < E_1 < E_2$). В этой системе помимо переходов между нижним локализованным уровнем и валентной зоной (рис. 4, *a* и *b*) возможны переходы между этим уровнем и зоной проводимости (рис. 4, *c* и *d*). При этом вероятность последних велика, так как происходит без изменения энергии квазичастиц, а сохранение квазиимпульса не требуется, поскольку трансляционная симметрия нарушена акцепторным центром.

Таким образом, в таких узкозонных материалах A_2^{-1} -центры неустойчивы из-за спонтанного заселения нижнего квазилокализованного состояния дырками из зоны проводимости (рис. 4, *c*). Поэтому для наблюдения переходов с энергией E_2 в такой системе нужно поддерживать свободным достаточное количество нижних резонансных уровней за счет интенсивного облучения. С этой точки зрения твердые растворы с содержанием кадмия $\sim 15\%$ более перспективны, чем, например, чистый HgTe. Действительно, расчеты, выполненные в работе [13], показывают, что в $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ширина резонансных уровней однозарядного акцептора уменьшается (а их время жизни растет) с ростом x . Это связано с тем, что, по мере уменьшения расстояния между зонами с симметрией Γ_6 и Γ_8 в Γ -точке, в зоне проводимости снижается доля состояний с симметрией тяжелых дырок (компонента f_3 в выражении (5)). В месте с этим уменьшается и интенсивность взаимодействия между наиболее глубокими акцепторными уровнями (которые привязаны к зоне тяжелых дырок) и состояниями континуума зоны проводимости. Следует ожидать, что резонансные уровни двухзарядного акцептора будут обладать похожими свойствами.

4. Заключение

Универсальный метод расчета непрерывного и дискретного спектра, основанный на методе матрицы рассеяния, был впервые применен для изучения состояний двухвалентного кулоновского акцептора. Были вычислены энергии основных одночастичных и двухчастичных состояний (как локализованных, так и резонансных) в зависимости от состава твердого раствора. Было показано, что в случае резонансного двухчастичного состояния формирование одночастичного состояния будет маловероятным.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда (гранты № 22-72-10111, № 22-12-00298).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Orlita, K. Masztalesz, C. Faugeras, M. Potemski, E.G. Novik, C. Brüne, H. Buhmann, L.W. Molenkamp. *Phys. Rev. B*, **83**, 115307 (2011).
- [2] B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.-C. Zhang. *Science*, **314**, 1757 (2006).
- [3] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang. *Science*, **318**, 766 (2007).
- [4] M. Orlita, D.M. Basko, M.S. Zholudev, F. Teppe, W. Knap, V.I. Gavrilenko, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretiskii, P. Negebauer, C. Faugeras, A.-L. Barra, G. Martinez, M. Potemski. *Nature Physics*, **10**, 233 (2014).
- [5] A. Rogalski. *Opto-Electron. Rev.*, **20**, 279 (2012).
- [6] S.V. Morozov, V.V. Romyantsev, M.A. Fadeev, M.S. Zholudev, K.E. Kudryavtsev, A.V. Antonov, A.M. Kadykov, A.A. Dubinov, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretiskii, V.I. Gavrilenko. *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 192101 (2017).
- [7] K.E. Kudryavtsev, V.V. Romyantsev, V.V. Utochkin, M.A. Fadeev, V.Ya. Aleshkin, A.A. Dubinov, M.S. Zholudev, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretiskii, V.G. Remesnik, F. Teppe, V.I. Gavrilenko, S.V. Morozov. *J. Appl. Phys.*, **130**, 214302 (2021).
- [8] V.V. Romyantsev, D.V. Kozlov, S.V. Morozov, M.A. Fadeev, A.M. Kadykov, F. Teppe, V.S. Varavin, M.V. Yakushev, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretiskii, V.I. Gavrilenko. *Semicond. Sci. Technol.*, **32**, 095007 (2017).
- [9] V.V. Romyantsev, S.V. Morozov, A.V. Antonov, M.S. Zholudev, K.E. Kudryavtsev, V.I. Gavrilenko, S.A. Dvoretiskii, N.N. Mikhailov. *Semicond. Sci. Technol.*, **28**, 125007 (2013).
- [10] Д.В. Козлов, В.В. Румянцев, А.М. Кадыков, М.А. Фадеев, Н.С. Куликов, В.В. Уточкин, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, В.И. Гавриленко, Х.-В. Хюберс, Ф. Теппе, С.В. Морозов. *Письма ЖЭТФ*, **109**, 679 (2019).
- [11] М.С. Жолудев, Д.В. Козлов, Н.С. Куликов, А.А. Разова, В.И. Гавриленко, and С.В. Морозов. *ФТП*, **54**, 695 (2020).
- [12] М.С. Жолудев, В.В. Румянцев, С.В. Морозов. *ФТП*, **55**, 391 (2021).
- [13] M.S. Zholudev, V.V. Romyantsev, S.V. Morozov. *Semicond. Sci. Technol.*, **37**, 025003 (2022).
- [14] М.С. Жолудев, В.В. Румянцев, С.В. Морозов. *Письма ЖЭТФ*, **116**, 307 (2022).
- [15] E.G. Novik, A. Pfeuffer-Jeschke, T. Jungwirth, V. Latussek, C.R. Becker, G. Landwehr, H. Buhmann, L.W. Molenkamp. *Phys. Rev. B*, **72**, 035321 (2005).
- [16] Д.В. Козлов, Т.А. Уаман Светикова, А.В. Иконников, В.В. Румянцев, А.А. Разова, М.С. Жолудев, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, В.И. Гавриленко, С.В. Морозов. *Письма ЖЭТФ*, **113**, 399 (2021).

Calculation of resonant states for double Coulomb acceptor in narrow-gap HgCdTe

M.S. Zholudev, D.V. Kozlov, S.V. Morozov

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Localized and resonant state energies of double Coulomb acceptor in narrow-gap HgCdTe alloys are calculated. The simulation is made with scattering matrix technique within spherically symmetric three-band Kane model taking into account conduction band and two top valence bands. It is shown that appearance one-particle state is highly unlikely when the two-particle state is resonant.