

ВНУТРИЦЕНТРОВЫЕ КУЛОНОВСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ, ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СПЕКТР ПРИМЕСЕЙ III ГРУППЫ В УЗКОЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ A^4B^6

Б.А.Волков, О.М.Ручайский

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН
117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 1995 г.

Предлагается модель, объясняющая электроактивность, магнитные свойства и явление пиннинга химического потенциала, наблюдаемые в теллуридах свинца, олова и их сплавах при введении в них примесей Ga, In или Tl.

Рассматривается модель, основанная на идее о близости полных (много-электронных) энергий различных электронных конфигураций (s^2p^1 , s^1p^2 и s^0p^3) примесного атома, замещающего Pb или Sn в узле кристаллической решетки полупроводника [1]. Атомы металла (Pb или Sn) в полупроводниках A^4B^6 находятся в двухвалентном состоянии (конфигурация s^2p^2). Электроны их s -оболочек образуют глубокие полностью заполненные зоны, а валентные зоны и зоны проводимости сформированы из атомных p -орбиталей [2]. Поэтому очевидно, что атом третьей группы, замещающий двухвалентный металл в своей основной (одновалентной s^2p^1) атомной конфигурации, является однозарядным акцептором, в двухвалентной конфигурации (s^1p^2) примесный атом будет нейтрален и парамагнитен (неспаренный спин в s -оболочке), а в трехвалентной конфигурации (s^0p^3) он станет однозарядным донором. Все эти типы электрической и магнитной активности экспериментально наблюдаются в [3, 4]. Сам факт переключения валентности от 1 до 3 не удивителен. Известно, например, что существуют соединения InCl, InCl₂, InCl₃ (второе из них метастабильно и распадается на InCl и InCl₃). В этих соединениях роль параметра, вызывающего изменение валентности, играет число атомов Cl, окружающих In в молекуле. В результате выигрыш в энергии от образования дополнительной связи в молекуле компенсирует проигрыш, обусловленный изменением электронной конфигурации атома III группы. Однако в полупроводнике при переключении валентности окружение примесного атома не изменяется. Тем не менее, изменение химического потенциала электронов (дырок) меняет валентность примесей III группы. Дело в том, что в отличие от молекулы, атомный p -уровень в кристалле размывается в зоны и роль параметра, вызывающего изменение валентности, начинает играть работа выхода из кристалла, прямо связанная со значением химического потенциала.

Модельный гамильтониан. Модельный гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \varepsilon_s \sum_{\sigma} n_{s\sigma} + \sum_{\sigma, \nu, \mathbf{k}} \varepsilon^{\nu}(\mathbf{k}) \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu} + V_{ss} \hat{n}_{s\sigma} \hat{n}_{s-\sigma} + \\ & + V_{sp} \sum_{\sigma} \hat{n}_{s\sigma} \sum_{\sigma, \nu} \hat{n}_{\sigma}^{\nu} + \frac{1}{2} V_{pp} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ \sigma, \sigma'}} \hat{n}_{\sigma}^{\nu} \hat{n}_{\sigma'}^{\nu'}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\hat{n}_{\sigma}^{\nu} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu},$$

с условием электронейтральности

$$\sum_{\sigma} n_{s\sigma} + \sum_{\sigma, \nu} n_{\sigma}^{\nu} = 3. \quad (2)$$

В соответствии с генезисом валентных зон и зон проводимости из атомных p -орбиталей [2], индекс ν пробегает значения $\{x, y, z\}$, σ – спиновой индекс, $n_{s\sigma}$ – плотность, а ϵ_s – затравочная одноэлектронная энергия s -электронов с определенным спином, $\epsilon^{\nu}(\mathbf{k})$ – закон дисперсии, а $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu}$ – оператор плотности p -электронов с определенным спином и импульсом, константы V_{ss} , V_{sp} , V_{pp} аппроксимируют кулоновское взаимодействие между соответствующими орбиталями, штрих у последней суммы в (1) означает, что из суммирования исключено самодействие (исключены слагаемые с одинаковыми ν, σ). Константы в гамильтониане (1) подбираются так, чтобы с одной стороны в соответствии с экспериментальными данными [3, 4] энергии конфигураций s^2p^1 и s^0p^3 (случай In) или s^2p^1 и s^1p^2 (случай Ga) были близки, и с другой стороны хартри-фоковские энергии не слишком отличались от атомных расчетов (хартри-фоковские значения энергии для In: $\bar{\epsilon}_s = -10,12$ эВ, $\bar{\epsilon}_p = -4,69$ эВ, для Ga: $\bar{\epsilon}_s = -11,37$ эВ, $\bar{\epsilon}_p = -4,9$ эВ [5]). В качестве нулевого приближения для констант можно вместо гамильтониана (1) рассмотреть гамильтониан изолированной примеси и провести для него аналогичную процедуру подбора численных значений. Такой гамильтониан выглядит аналогично (1), но слагаемое $\sum \epsilon^{\nu}(\mathbf{k})\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{\nu}$ в нем заменяется на $\epsilon_p\hat{n}_{\sigma}^{\nu}$. Для изолированного атома получаются значения констант (для ϵ_p приведены исходное и модифицированное значение, при котором сравниваются многоэлектронные энергии), приведенные в таблице.

V_{ss} , эВ	V_{sp} , эВ	V_{pp} , эВ	$-\epsilon_s$, эВ	$-\epsilon_p$, эВ	$E_1 - E_0$, эВ	$E_2 - E_0$, эВ
In						
14,7	12,1	9,0	37,8	28,9	2,3	4,1
				31,0	0,3	~ 0
Ga						
15,5	12,0	8,55	38,9	29,1	2,8	5,6
				31,9	~ 0	0,1

Стабилизация химического потенциала. Переключение валентности происходит в тот момент, когда термодинамические потенциалы двух конфигураций оказываются равными. Из экспериментальных данных (см., например, [4]) известно, что пиннинг происходит в окрестности запрещенной зоны, поэтому при переключении валентности электроны переходят в окрестность L -точки. С хорошей точностью можно считать, что термодинамический потенциал валентной зоны и зоны проводимости меняется только за счет изменения заполнения в окрестности L -точек, которые таким образом играют роль резервуаров для электронов с s -уровня. Условия пиннинга тогда можно определить, рассматривая термодинамический потенциал системы " s -уровень + L -точка". Термодинамический потенциал s -уровня в силу (1) определяется формулой

$$\Omega_s(n_s, \mu) = (\epsilon_s - \mu)n_s + V_{ss}n_{s\sigma}n_{s-\sigma} + V_{sp}n_s \sum n_{\sigma}^{\nu} + \frac{1}{2}V_{pp} \sum n_{\sigma}^{\nu}n_{\sigma'}^{\nu'}$$

а термодинамический потенциал L -точки

$$\Omega_L = \int_0^{\mu} (\epsilon - \mu) n_L(\epsilon) d\epsilon. \quad (3)$$

Термодинамический потенциал s -уровня в различных электронных конфигурациях имеет вид:

$$\begin{aligned} \Omega_{s,0} &= 2(\epsilon_s - \mu) + V_{ss} + 2V_{sp} \sum n_0 + \frac{1}{2} V_{pp} \sum' n_0 n_{0'}, \\ \Omega_{s,1} &= (\epsilon_s - \mu) + V_{sp} \sum n_1 + \frac{1}{2} V_{pp} \sum' n_1 n_{1'}, \\ \Omega_{s,2} &= \frac{1}{2} V_{pp} \sum' n_2 n_{2'}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь μ – химический потенциал, $n_0, (n_1, n_2)$ – число частиц на узле примеси при заполненном (соответственно однократно и двукратно ионизованном) s -уровне (индексы σ и ν для краткости опущены), $n_L(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$ – плотность состояний в окрестности L -точки (отсчет ведется от дна зоны проводимости), μ определяется из условия

$$(2 - n_s) c = \int_0^{\mu} n_L(\epsilon) d\epsilon, \quad (5)$$

где c – число атомов примеси, перешедших в возбужденное состояние. Стабилизация происходит при таких значениях μ , при которых $\Delta\Omega_{tot} = 0$, где

$$\Delta\Omega_{tot} = \begin{cases} \Omega_L + c(\Omega_{s,2} - \Omega_{s,0}) & (\text{In}) \\ \Omega_L + c(\Omega_{s,1} - \Omega_{s,0}) & (\text{Ga}) \end{cases}, \quad (6)$$

$$\Omega_L = -\frac{2}{5} \mu c (2 - n_s) = \begin{cases} -\frac{4}{5} \mu c & (\text{In}) \\ -\frac{2}{5} \mu c & (\text{Ga}) \end{cases} \quad (7)$$

Путем незначительного изменения энергии затравочного s -уровня и констант V_{ss}, V_{sp}, V_{pp} можно добиться, чтобы значения

$$\mu_{pin} = \begin{cases} \frac{(\Omega_{s,2} - \Omega_{s,0})_{\mu=0}}{1,2} & (\text{In}) \\ \frac{(\Omega_{s,1} - \Omega_{s,0})_{\mu=0}}{0,6} & (\text{Ga}) \end{cases} \quad (8)$$

лежали в запрещенной зоне (для Ga), и у дна зоны проводимости (для In).

Взаимодействие электронов в L -точке с дырками на s -уровне. Если атом примеси в полупроводнике находится в несобственной конфигурации ($s^1 p^2$ или $s^0 p^3$), то для зонных электронов возникает притягивающий потенциал, обусловленный их взаимодействием с глубокими дырками на s -уровне примеси. При достаточной силе взаимодействия можно ожидать возникновения отщепленного от дна зоны проводимости в L -точке состояния в запрещенной зоне.

При наличии притягивающего потенциала на узле примеси функция Грина электронов в окрестности L -точки определяется обычным уравнением:

$$\tilde{G}_{kk'} = G_k \delta_{kk'} - G_k \sum_{k'' \in L} U_0 \tilde{G}_{k''k'}. \quad (9)$$

Здесь все импульсы лежат в окрестности L -точки в k -пространстве, символ $\sum_{k \in L}$ обозначает суммирование по k в окрестности L -точки ($|k| < \Lambda$). Чтобы определить отщепленный уровень, надо решать уравнение, учитывая, что окрестность L -точки описывается уравнением Дирака (см., например, [6]). Тогда, учтя во втором порядке теории возмущений переходы типа " L -точка \rightarrow другие точки зоны Бриллюэна", спектр которых носит квазиодномерный характер [7], нетрудно получить

$$U_0 = g + g^2/\xi \quad (10)$$

(знак U_0 здесь уже учтен), где $\xi \sim 6 \div 10$ эВ - ширина зоны, g - величина притягивающего потенциала в модели квазиодномерных зон, определяемого далее.

Зная U_0 и функцию Грина, описывающую окрестность L -точки, можно посчитать отщепленный уровень:

$$\begin{pmatrix} \Delta_g - U_0 \delta(r) & v \vec{\sigma} p \\ v \vec{\sigma} p & -\Delta_g \end{pmatrix} \Psi = E \Psi. \quad (11)$$

Здесь v - матричный элемент размерности скорости ($v \sim 10^8$ см/с), для краткости обозначено: $\Delta_g = 1/2 \epsilon_g$ - полуширина запрещенной зоны в A^4B^6 ($\epsilon_g \approx 0,1 \div 0,2$ эВ), короткодействующий притягивающий потенциал аппроксимирован δ -функцией (импульсы ограничены условием $|p| < \Lambda$ и такая аппроксимация не приведет к расходимости).

После введения потенциала U_0 возникают матричные элементы, перебрасывающие электрон из окрестности данной L -точки в окрестность любой другой (до сих пор предполагалось, что 4 различные L -точки не перемешиваются). Так как перемешивающее их возмущение приблизительно совпадает с $U_0 \delta(r)$, уравнения типа (11) для всех L -точек можно преобразовать в уравнение (11) с перенормированной в 4 раза константой U .

Самосогласованное определение константы g . Для определения константы g достаточно пользоваться моделью квазиодномерных зон [7]. Дело в том, что, как будет видно ниже, g определяется полной плотностью электронов на узле примеси. Объем же окрестности L -точки в фазовом пространстве (и, соответственно, вклад в плотность) составляет приблизительно $10^{-2} \div 10^{-3}$ от полного объема зоны Бриллюэна.

Вводя притягивающий потенциал вида $V_{ij} = -g \delta_{i0} \delta_{j0} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\nu\nu'}$, где σ, σ' - спиновые индексы, ν, ν' - индексы зон, i, j - номера узлов, $g > 0$ (задача аналогична работе Костера и Слэтера [8], но полупроводник описывается другой моделью), нетрудно найти плотность электронов на узле примеси как функцию от g (см., например, [9]) и, зная ее, самосогласованно определить (используя гамильтониан (1)) эффективный потенциал взаимодействия дырки на глубоком s -уровне с электронами зоны.

Взаимодействию s - и p -электронов в (1) отвечают слагаемые

$$V_{sp} \sum_{\sigma} n_{s\sigma} \sum_{\nu, \sigma} n_{\sigma}^{\nu} + \frac{1}{2} V_{pp} \sum' n_{\sigma}^{\nu} n_{\sigma'}^{\nu'}. \quad (12)$$

В приближении Хартри-Фока из (12) получается искомое уравнение самосогласования на g :

$$g = (2 - n_s) V_{sp} - 5V_{pp} (n_{\sigma}^{\nu} - n_{0\sigma}^{\nu}) \quad (n_s = 0, 1) \quad (13)$$

($n_{0\sigma}^{\nu}$ - невозмущенная плотность). Из (13) определяется как плотность электронов на узле, так и значение эффективной константы взаимодействия g .

Определение отщепленного уровня. Из (11) с учетом решения (13) получается уравнение на E :

$$U \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{E + \Delta_g}{E^2 - \Delta_g^2 - v^2 p^2} = -1. \quad (14)$$

В (14) интегрирование ведется по области $|p| < \Lambda$, $U = \frac{(2\pi)^3}{V_B} 4U_0$, U_0 определено в (10). Минимальное значение U , при котором существует решение (14):

$$U_{min} = \frac{(2\pi)^3 v^2}{4\pi \Lambda \epsilon_g} V_B. \quad (15)$$

При произвольной энергии

$$\frac{4\pi U}{(2\pi)^3} \frac{(\Delta_g + E)}{v^2} \left(\Lambda - \frac{\pi \sqrt{\Delta_g^2 - E^2}}{v} \right) = 1. \quad (16)$$

При $U \sim U_{min}$ уровень лежит вблизи дна зоны проводимости. Тогда

$$E - \Delta_g = \Delta_g \frac{(U - U_{min})^2}{2\lambda^2 U^2}. \quad (17)$$

Считая $\epsilon_g \approx 0$, $v \sim 10^8$ см/с, $\Lambda^3 \sim 10^{-2} \div 10^{-3} V_B$, энергия отщепленного уровня $\epsilon = E - \Delta_g \approx 5 \div 10$ мэВ. Радиус этого состояния $r \approx v/2\sqrt{\epsilon_g \epsilon} \approx 10^3$ Å. Эти значения подтверждают предположение, высказанное в [3], о наличии в запрещенной зоне РbТе мелкого связанного уровня с энергией порядка 60 К.

В заключение следует отметить существенную роль, которую в данной модели играют внутрицентровые кулоновские корреляции (описываемые константами V_{ss} , V_{sp} , V_{pp}). Только при их наличии энергия как функция чисел заполнения имеет локальные минимумы в точках, соответствующих целым числам (конфигурации $s^2 p^1$, $s^1 p^2$ и $s^0 p^3$). При этом данные конфигурации разделены потенциальными барьерами. Предполагается, что именно наличием барьеров обусловлены явления долговременной релаксации [4], если деформационные эффекты в окрестности примеси при ее перезарядке считать малыми. Кроме того, зависимость зарядовых состояний, в основном, от работы выхода наводит на мысль об использовании явления пиннинга для экспериментального определения работы выхода из материалов с различным химическим составом (существует, например, возможность, исследуя положение пиннинга относительно зон в L -точке, определить контактную разность потенциалов в ряду РbТе-SnTe).

Настоящая работа выполнена частично благодаря финансированию по гранту РФФИ 93-02-14700 и Фонду Сороса.

1. Б.А.Волков, В.В.Тугушев, Письма в ЖЭТФ **46**, 193 (1987).
2. Б.А.Волков, О.А.Панкратов, ЖЭТФ **75**, 1362 (1978).
3. А.М.Васильев, Б.А.Волков, Т.М.Волошок и др., Письма в ЖЭТФ **61**, 768 (1995).
4. В.И.Кайданов, Ю.И.Равич, УФН **145**, 51 (1985).
5. F.Herman and S.Skillman, *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
6. Г.Л.Бир, Г.Е.Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. М.: Наука, 1972.
7. Б.А.Волков, О.А.Панкратов, А.В.Сазонов, ЖЭТФ **85**, 1395 (1983).
8. G.F.Koster and J.C.Slater, *Phys. Rev.* **94**, 1392 (1954); **95**, 1165 (1954).
9. Б.А.Волков, О.А.Панкратов, ЖЭТФ **88**, 280 (1985).