

ZnSe_{1-x}S_x 中 3d 过渡金属杂质施主能级

顾一鸣 黄明竹 汪克林

(中国科学技术大学物理系, 合肥)

1987 年 12 月 24 日收到

本文用一个自旋极化的自治紧束缚格林函数方法预言了 ZnSe_{1-x}S_x 合金系统中 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 等 9 个 3d 过渡金属杂质引入的施主能级。文中还就与施主能级变化趋势有关的物理问题进行了讨论。

主题词: ZnSe_{1-x}S_x, 3d 杂质, 施主能级

一、引言

近年来有一系列工作报道了半导体合金中 3d 杂质深缺陷态的实验和理论方面的研究工作^[1-3], 其中大多数与 III-V 族化合物半导体合金有关 (例如 GaAs_{1-x}P_x, Al_xGa_{1-x}As 等), 也有人涉及到 II-VI 族化合物半导体合金中的 3d 杂质^[4]。从目前的情况来看, 该领域的实验工作呈现出继续深化、拓宽的趋势, 预计今后会有越来越多的工作涉及到 II-VI 族半导体合金。为了减少实验工作的盲目性, 需要有一个关于 II-VI 族合金中 3d 杂质深能级的理论预言, 尤其是 II-VI 族半导体中研究的较多的施主能级^[5]的理论预言。另外, 了解 II-VI 族化合物半导体准二元合金中 3d 杂质深能级随合金成份的变化趋势也是半导体物理基础研究的一个组成部分。

本文用 P. Vogl 等人^[6] sp^3s^* 10 带模型的紧束缚参数和虚晶模型^[7] (Virtual Crystal model) 描述了 ZnSe_{1-x}S_x 的合金能带, 并且还用一个自旋极化的自治紧束缚格林函数方法预言了从 Sc 到 Cu 9 个 3d 杂质在 ZnSe_{1-x}S_x 中引入的施主能级, 文中还就有关的物理问题进行了讨论。

二、理论方法简介

3d 杂质在化合物半导体中被确认是取代阳离子位的代位型杂质^[10]。限于篇幅, 这里仅给出理论方法的几个要点, 详细的介绍可参阅[4, 11]。

1. 用起源于 Anderson 模型^[12]的 Parmenter 哈密顿量^[13]得到一个关于 3d 过渡金属原子的 3d 和 4s 壳层多重结构的自旋极化的 Hartree-Fock 模型。
2. 合金体系的能带采用如下方法得到: 利用文[8]中 ZnS 和 ZnSe 的紧束缚参数, 对合金采用虚晶近似, 即不同成份 x 的合金其紧束缚参数由下式求得

$$\tilde{S}^{(ZnSe_{1-x}S_x)} = S^{(ZnSe)} \cdot (1 - x) + S^{(ZnS)} \cdot x. \quad (1)$$

以 $x = 0.5$ 为例, 图 1 中画出了由(1)式得到的紧束缚参数算得的 $ZnSe_{0.5}S_{0.5}$ 的能带结构。

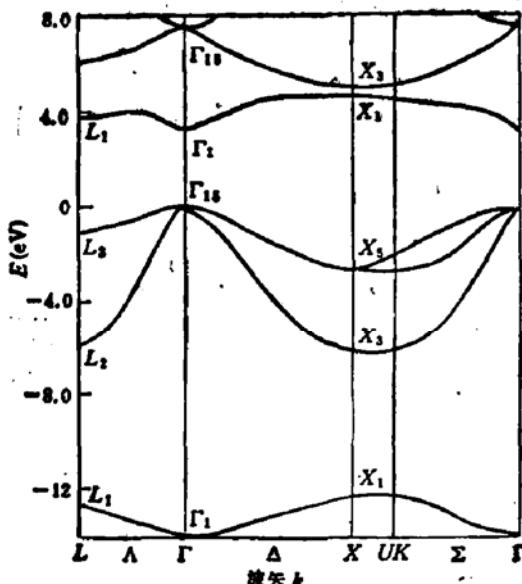


图 1 $ZnSe_{0.5}S_{0.5}$ 的能带结构

与文[7]中 ZnS 和 $ZnSe$ 的能带相比, $ZnSe_{0.5}S_{0.5}$ 的能带分别带有它们各自的特征。另外, 下一节给出的计算结果中可以看到导带底随合金的变化和实验结果^[7]也符合的相当好。总之, 在有实验数据可资比较的情况下, 虚晶近似所得 $ZnSe_{1-x}S_x$ 的能带的确是一种较好的近似。

这里我们要强调一点, 为什么一个不考虑合金细节的简单的虚晶近似就能较好地描述合金能带? 一个关键的物理原因就是形成合金价带和导带的电子波函数本质上是非局域的, 具体原子位置上与合金细节有关的物理性质对能带的影响是次要的。故对本文这样一个旨在揭示 $3d$ 杂质深能级随合金成份变化趋势的模型, 以上

的合金能带描述是可行的。但一旦要了解合金细节对深能级的影响, 本文的主体哈密顿量就不一定合适了。不久前, 文[3]的作者指出 $GaAs_{1-x}P_x$ 合金的具体细节将导致 Cu 深能级有几十个 meV 的分裂, 包含这些细节的理论工作有待人们进一步的努力。

3. 受微扰半导体合金的 Schrödinger 方程用格林函数方法求解, 方程中的缺陷势由微扰前后体系的哈密顿量差决定。定缺陷势用到了二条基本假设: 一是在位 (on-site) 矩阵元正比于原子能量差, 二是离位 (off-site) 矩阵元遵从是键长普遍函数的 Harrison 规则^[14], 合金的键长由 Vergard 定理^[15]决定。缺陷势随合金成份而异体现在, 进入缺陷势矩阵的体参数随成份不同, 并且对应不同成份 x 有不同的自治过程。所得到 Schrödinger 方程用群论的方法加以简化。

4. 不同带电杂质的影响, 用一个类似于文[16]的自治过程来描述。

5. 由于 d 电子间的关联, 单电子轨道不能正确预言杂质能级, 正确的杂质能级必须从体系的总能量差得到。对不同的合金成份 x , 施主能级为:

$$E_D(x) = \Delta E_{tot}^+(x) + E_{cond}(x) - \Delta E_{tot}^0(x) \quad (2)$$

其中 $\Delta E_{tot}^+(x)$ 、 $\Delta E_{tot}^0(x)$ 分别表示在一定的合金成份 x 下用一价正的和中性的 $3d$ 杂质取代半导体合金阳离子所引起体系的能量变化, $E_{cond}(x)$ 为相同成份下的导带底能量, 价带顶通常取为能量参考点。计算结果表明, 满足 Hund 规则得到的 $3d$ 杂质的能级 E_D 确实是系统的基态。

6. 理论方法中采用的主要近似是 i) 忽略相对而言较小的轨-旋相互作用; ii) 仅考虑了 $3d$ 原子多重结构的平均能量, 即对总自旋一定的不同角动量的谱项进行了平均; iii) 忽略了围绕杂质的晶格弛豫, 缺陷势的非零影响仅限于最近邻; iv) 忽略了合金细节对深能级的影响。

三、计算结果和讨论

图 2 到 4 给出了 $ZnSe_{1-x}S_x$ 中 9 个 $3d$ 杂质引入的施主能级随合金成份 x 变化的详细数值计算结果, 图中还用“▲”标出了部分杂质在 ZnS 和 $ZnSe$ 中施主能级的实验值。注意到实验值往往随不同的报道有一定的差别。图中导带 L 和 Γ 点随合金成份的变化是

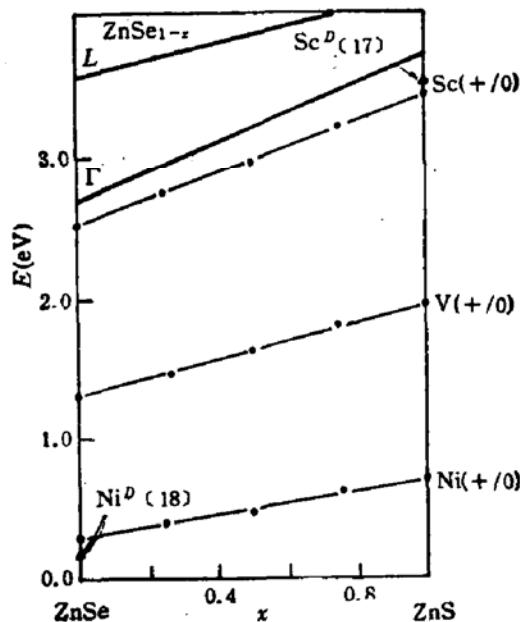


图 2

$ZnSe_{1-x}S_x$ 中 Sc, V, Ni 施主能级的理论预言。“▲”是实验值, Sc^D [17] 表示从文[17]中引得的 Sc 的施主能级实验值, 其余类似

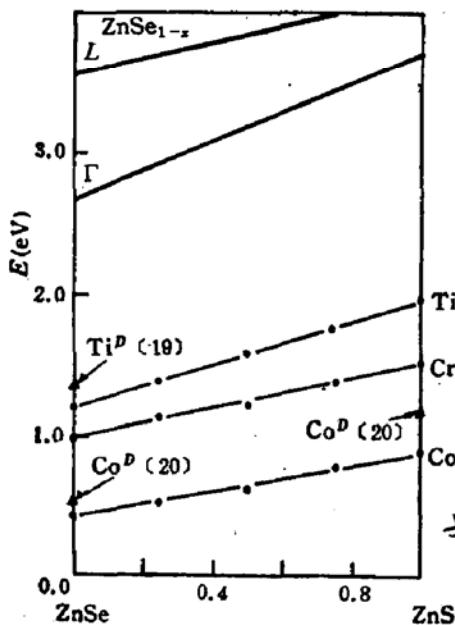


图 3

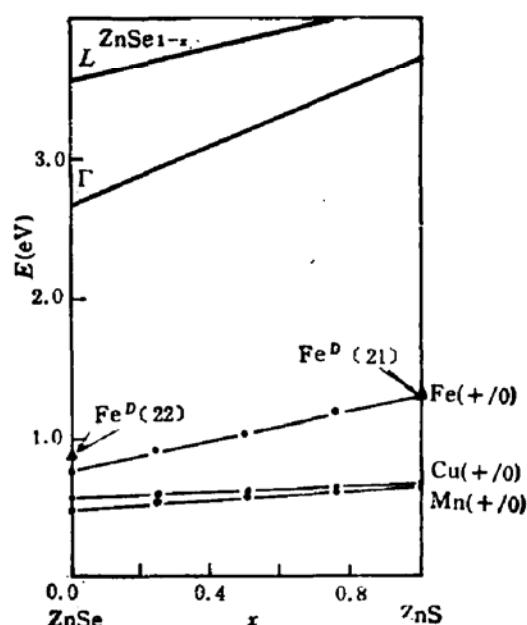


图 4

$ZnSe_{1-x}S_x$ 中 Ti, Cr, Co 施主能级的理论预言

$ZnSe_{1-x}S_x$ 中 Fe, Cu, Mn 施主能级的理论预言

虚晶近似计算得到的,其中导带底与文[7]中给出的实验结果吻合得相当好。为了更清楚地了解合金中 $3d$ 杂质施主能级的化学变化趋势,即能级随不同杂质原子的变化情况,我们在图5中给出了 $ZnSe_{0.5}S_{0.5}$ 中不同杂质的施主能级。为了使变化趋势一目了然,图中用虚线连接了计算结果,用实线连接的结果分别由 $ZnSe$ 和 ZnS 获得。由图可见,合金中不同 $3d$ 杂质施主能级的化学变化趋势与 $ZnSe$ 和 ZnS 中是类似的,它们都以一种因与半导体耦合而被减弱的形式与 $3d$ 杂质原子 d 电子电离能的变化趋势相对应^[11]。理论预言随着 $ZnSe_{1-x}S_x$ 合金成份的变化, $3d$ 杂质施主能级将在图5二条实线所夹的曲折狭区中变化。一个很有意思的结果是:对III-V族合金而言,与图5类似的化学变化趋势出现于 $3d$ 杂质的受主能级^[12],这说明 $3d$ 杂质在II-VI族合金中施主过程的能量变化情况分别与III-V族中同样杂质受主过程能量的变化情况类似(除了II-VI族中新涉及的Sc以外。)。

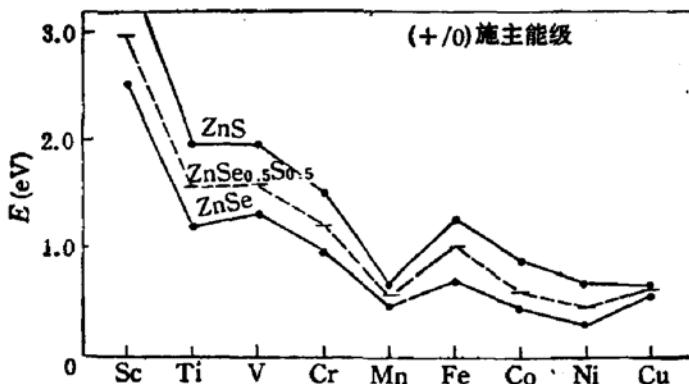


图 5

说明: 能量零点为价带顶, 3.18eV 为 $ZnSe_{0.5}S_{0.5}$ 的禁带宽度

从图2到4可以看到所有 $3d$ 杂质均可以在任何成份的 $ZnSe_{1-x}S_x$ 中引入施主能级。这些施主能级随合金成份的变化均可以表达为形如

$$E_D(x) = E_D(0) + \alpha x \quad (3)$$

的直线,只不过对不同的杂质直线的斜率 α 往往有所不同。以下围绕二个物理问题进行讨论,一个就是讨论所有 $3d$ 杂质施主能级随合金成份呈现线性变化的物理起因,另一个就是讨论影响直线变化率可能的物理原因。

与III-V族化合物半导体合金一样,II-VI族合金中替代半导体合金阳离子的 $3d$ 杂质在 T_d 对称性下,其10个 d 电子自旋轨道在晶场分裂和多电子关联分裂之后将形成二个三重简并的 $t_2\uparrow, t_2\downarrow$ 态(类 d_{z^2})和二个二重简并的 $e\uparrow, e\downarrow$ 态(类 $d_{x^2-y^2}$)。分裂后形成的 $t_2\uparrow, t_2\downarrow$ 态将与杂质周围四个最近邻阴离子悬挂键构成的 $t_2\uparrow, t_2\downarrow$ 能级产生类似双原子分子的成反键耦合;而 e 态由于在四面体半导体中不能与近邻形成 σ 键^[24],故仍然保持了类杂质的特性。进入带隙的除了有类主体的反键态 t_2 能级以外,也有类杂质的 e 态能级。图6根据数值计算结果给出了 $ZnSe_{1-x}S_x$ 中 Ti^0, Cr^0, Mn^0 三个杂质的电子组态示意图。由于 $3d$ 杂质 $4s$ 态通常和最近邻悬挂键组合成的 a_1 态产生耦合而形成一个价带深处的 a_1^- 成键态和远在带隙之上导带中的 a_1^+ 反键态, a_1^- 总是被二个电子占有而 a_1^+ 则总是空着。为了简单起见,图6中没有画出 a_1 能级,并且图中还略去了与本文

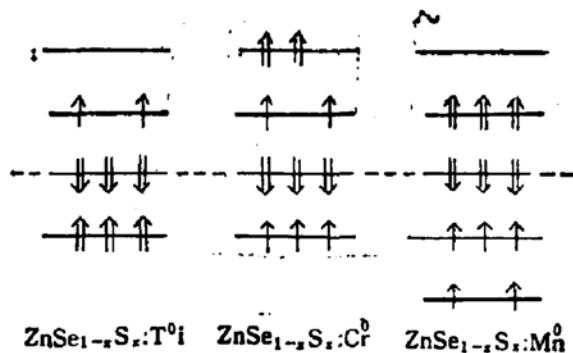


图 6

说明: $ZnSe_{1-x}S_x$ 中 Ti^0 , Cr^0 , Mn^0 杂质电子组态示意图。粗线表 ϵ 态, 细线表 t_1 态, “↑”和“↓”分别表类杂质和类主体电子。虚线以上的能级参与施主过程。

讨论基态施主能级无关的激发态。以 $ZnSe_{1-x}S_x:Cr^0$ 为例, Cr^0 的 6 个 $4s$ 和 $3d$ 电子加上最近邻悬挂键的 6 个电子, 去掉 a_1^- 态填充的 2 个电子之外, 图 6 中给出了其余 10 个电子的填充情况。从图可以看到 $ZnSe_{1-x}S_x:Cr$ 系统具有类主体的施主能级(施主过程对应电子从带隙中类主体 t_1 能级跃迁到导带底), 施主能级与 Cr 类似的杂质还有 V , Mn , Ni 和 Cu ; $ZnSe_{1-x}S_x:Ti$ 系统具有类杂质的施主能级(施主过程对应电子从带隙中类杂质 ϵ 能级跃迁到导带底.), Sc , Fe , Co 具有与 Ti 类似的施主能级。

对于具有类主体 t_1 反键性质施主能级的 V , Cr , Mn , Ni 和 Cu 而言, 图 2 至 4 中显示的变化趋势可以用 Zunger 在文 [25] 中建议的简单的 VRBE (Vacuum Referred Binding Energies) 解释^[23] 来定性说明。VRBE 解释认为由于存在二个互相抵消的物理变化因素^[23], 使得合金成份变化时杂质能级相对真空维持其几乎不变的能量, 而 $ZnSe_{1-x}S_x$ 的导带底是随合金成份的增加而升高的, 故 V , Cr , Mn , Ni 和 Cu 显示的变化趋势实际上是导带底在真空参考系变化的间接反映。但是, 作为一种简单的定性的说明, VRBE 解释不可能包括其它决定深能级位置的复杂多电子效应。例如: 不同杂质的类主体 t_1 能级的类主体程度是不一样的(表现在施主过程引起的杂质位局域 d 电子占有数的变化 $\Delta \langle n_d \rangle_{im} = \langle nd \rangle_{im}^{(0)} - \langle nd \rangle_{im}^{(+)}$, 不一样); $3d$ 原子的 d 壳层占有情况也有可能影响能级的类主体程度; 另外, 随着合金成份的变化能级的类主体程度也有可能变化。能级的类主体程度的不大变化却会引起能级位置明显的变化, 因为 d 电子间平均库仑相互作用较大, 约为 6eV 。总之, 图 2 到 4 中呈现的不同的随合金成份变化率有可能与上述的多电子效应有关, 其进一步的确切的物理原因还有待于更深入的研究。

关于 Sc , Ti , Fe 和 Co 杂质类杂质 ϵ 态施主能级的变化趋势的物理原因, VRBE 解释就不合适了, 因为 VRBE 解释能用的前提是带隙中的能级为类主体的反键态。我们认为对 Sc , Ti , Fe , Co 而言, 图 2 到图 4 显示的变化趋势是因为 ϵ 态能级不与近邻耦合而相对于真空维持其不变的能量, 所以图中显示的变化趋势也是导带底在真空参考系变化情况的间接反映。尽管二类杂质的变化趋势都是真空系导带底变化的间接反映, 但维持杂质能级相对真空几乎不变的物理起因却是完全不同的。相对而言, 类杂质 ϵ 态施主能级随合金成份的变化率受其它多电子效应的影响要比类主体施主能级小。

总而言之, 本文首次利用自旋极化的自洽紧束缚格林函数方法预言了 $ZnSe_{1-x}S_x$ 中

3d 杂质的施主能级。 尽管预言的能级绝对位置可能会与实验有一定的差别, 文中涉及的有关物理问题也有待进一步的讨论, 但是文中给出的能级位置随合金成份的变化趋势却为进一步的实验和理论工作提供了一个良好的出发点。

本文作者感谢 P.Vogl 教授热情的帮助和有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] Qisheng Huang, H. G. Grimmeiss and L. Samuelson, *J. Phys. C.*, **18**, 5445(1985).
- [2] M. Z. Iqbal, H. G. Grimmeiss and L. Samuelson, *J. Phys. C.*, **18**, 1017(1985).
- [3] L. Samuelson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1501(1984).
- [4] 顾一鸣、黄明竹、汪克林, 物理学报, **37**, 11(1988).
- [5] 顾一鸣、汪克林, 科学通报, 待发表.
- [6] Hai Ying *et al.*, *J. Phys. C.*, **19**, 5405(1986).
- [7] Landolt-Börnstein, New Series, ed. O. Medelung, Springer Berlin 1981, Vol. 17b.
- [8] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 365(1983).
- [9] J. C. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors", Academic Press, 1973.
- [10] B. Clerjaud, *J. Phys. C.*, **18**, 3615(1985).
- [11] P. Vogl and J. M. Baranowski, *Acta Phys. Pol. A* (Poland), **A67**, 129(1985); in Proc. 17th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, San Francisco, 1984, p. 623.
- [12] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **124**, 41(1961). F. D. M. Haldane and P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **B13**, 2553 (1976).
- [13] R. H. Parmenter, *Phys. Rev.*, **B8**, 1273(1973).
- [14] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [15] L. Vegard, *Z. Phys.*, **5**, 17(1921).
- [16] O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B27**, 7641(1983).
- [17] M. Godlewski *et al.*, *J. Phys. C.*, **14**, 2835(1981).
- [18] V. I. Sokolov *et al.*, *Phys. Status Solidi*, **B114**, K114(1982).
- [19] K. Kocot and J. M. Baranowski, *Phys. Status Solidi*, **B81**, 529(1977).
- [20] J. M. Noras, H. R. Szawelska and J. W. Allen, *J. Phys. C.*, **14**, 3255(1981).
- [21] F. F. Kodzespirov, M. F. Bulany and J. A. Tereb, *Fiz. Tverd. Tela*, **16**, 3159(1974).
- [22] J. H. Haanstra, in "II-VI Semiconducting Compounds", edited by D. G. Thomas (Benjamin, New York, 1967), p. 207.
- [23] M. J. Caldas, A. Fazzio and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 671(1984).
- [24] G. W. Ludwig and H. H. Woodburg, *Solid State Physics*, **13**, 223(1962); J. T. Vallin and G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **B9**, 2051(1974).
- [25] A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 849(1985).

Donor Levels of 3d-Transition Metal Impurities in $ZnSe_{1-x}S_x$ Alloy System

Gu Yiming, Huang Mingzhu and Wang Kehui

(University of Science and Technology of China, Hehai)

Abstract

Using a self-consistent tight-binding Green's function method of spin-polarized version, the donor levels of 3d-transition metal impurities, including Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu, are predicted in $ZnSe_{1-x}S_x$ alloy system. The physical problems relevant to the variation trends of donor levels are also discussed.

KEY WORDS: $ZnSe_{1-x}S_x$, 3d-impurities, Donor levels