Краткие сообщения по физике № 1 январь 1972

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ МЕЛКИХ АКЦЕПТОРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В АНТИМОНИДЕ ИНДИЯ

В. Н. Мурзин, Л. М. Умаров

В настоящей работе проведен расчет волновых функций и собственных значений энергии основного и возбужденных состояний мелких акцепторных примесей в антимониде индия. Расчет выполнен в приближении эффективной массы вариационным методом, предложенным Латтинжером и Шехтером /1-3/. Этот метод, учитывающий конкретную зонную структуру полупроводника, использовался ранее при вычислении примесных состояний в германии и кремнии и дал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по измерению примесных спектров поглощения указанных кристаллов в далекой ИК области /3-5/. Антимонид индия, как известно, обладает близкой к германию симметрией и отличается лишь отсутствием центра инверсии. Однако для структуры акцепторных примесей это, по-видимому, не должно играть заметной роли, так как глубина "гнезда" на вершине валентной зоны InSb, возникающего из-за снятия вырождения, незначительна ($\sim 10^{-4}$ эв) по сравнению с энергией ионизации примеси ($\sim 10^{-2}$ эв) /6/.

Уравнение Шредингера для дырки, движущейся в поле акцепторной примеси в кристалле типа германия, согласно /1,3,4/ может быть преобразовано в так называемое уравнение эффективной массы

$$H_{jj'}(r)F_{j'}(r) = EF_j(r), \qquad (1)$$

где $F_j(r)$ - медленно меняющаяся водородоподобная огибающая функция, а j - индекс вырождения, который с учетом большого спин-орбитального расщепления в InSb имеет значения $j = 1,2,3,4$. В уравнении (1), записанном в матричной форме,

$$\hat{H}(r)\vec{F}(r) = E\vec{F}(r), \tag{2}$$

гамильтониан принимает конкретный вид /2,4/

$$\hat{H}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2\right)\nabla^2 + \frac{\hbar^2}{m}\gamma_2\left[J_x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + J_y^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + J_z^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] + \frac{2\hbar^2}{m}\gamma_3\left[\{J_xJ_y\}\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + \{J_yJ_z\}\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} + \{J_zJ_x\}\frac{\partial^2}{\partial z\partial x}\right] - \frac{e^2}{\varkappa r}, \tag{3}$$

где e и m - заряд и масса свободного электрона, $\varkappa$ - диэлектрическая проницаемость, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ - параметры валентной зоны, которые непосредственно определяются через зонные константы A,B,C /2,4/; J_x, J_y, J_z - четырехмерные матрицы

$$J_x = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix},$$

$$J_z = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{bmatrix}. \tag{4}$$

Собственные значения энергии и волновые функции системы определяются из условия минимума вариационного функционала L

$$\delta L = \delta \int \vec{F}^{*}(r)[\hat{H}(r) - E]\vec{F}(r)d^3x = 0 \qquad (5)$$

при использовании пробных функций для $\vec{F}(r)$, выбранных с учетом их свойств симметрии. В кристаллах типа германия вырожденные волновые функции, соответствующие каждому энергетическому уровню, образуют базис одного из возможных неприводимых представлений Γ_6, Γ_7 или Γ_8. При этом огибающие функции характеризуются определенной четностью (+ или –). Поскольку, как показали исследования в случае германия /5/, наиболее интенсивные линии примесного поглощения соответствуют переходам $\Gamma_{8+} \to \Gamma_{8-}$, мы ограничились рассмотрением только состояния симметрии Γ_{8+} и наинизших возбужденных состояний симметрии Γ_{8-}. Пробные функции брались того же вида, как и в расчетах для германия /3/, т.е. типа

$$\vec{F}(r) = \sum_i \tilde{c}_i \vec{A}(\vec{r})\exp(-r/r_i), \qquad (6)$$

где $\vec{A}(\vec{r})$ – столбцевая четырехрядная матрица, учитывающая симметрию состояния, $\tilde{c}_i$ и r_i – вариационные параметры. Ниже приводится выражение для вариационного функционала L, полученного в результате матричного перемножения и интегрирования по пространству (в сферических координатах) пробных функций симметрии Γ_{8+} и Γ_{8-}

$$L = \mathrm{Const}\left\{[1]d_1 + [2]d_2 + [3]d_3 + [4]d_4 + [5]d_5\right\}. \qquad (7)$$

Для системы уровней симметрии Γ_{8+}

$$d_1 = r_1(Er_1^2 + r_1 - 1),\ d_3 = \frac{3}{2} r_2^5(3Er_2^2 + r_2 - 3),$$

$$d_5 = \frac{48}{5} r_1^3 r_2^4 \frac{(r_1 + 5r_2)}{(r_1 + r_2)^5},\ d_2 = d_4 = 0,\ [1] = -c_1^2, \qquad (8)$$

$$[3] = -2c_2^2 - c_3^2,\quad [5] = 4\frac{\gamma_2}{\gamma_1}c_1c_2 - 2\sqrt{3}\frac{\gamma_3}{\gamma_1}c_1c_3,$$

$$[2] = [4] = 0, \quad c_n = \tilde{c}_n (n=1), \quad c_n = \frac{\tilde{c}_n}{a^2} \; (n=2,3),$$

$$a = \frac{2e^2 m}{\varkappa \hbar^2 \gamma_1}. \tag{8}$$

Для системы уровней симметрии Γ_{8-}

$$d_1 = r_1^3 (2Er_1^2 + r_1 - 2), \; d_2 = \frac{8\sqrt{3}}{5} r_1^3,$$

$$d_3 = 3\cdot 7\cdot 9 \; r_2^7 (4Er_2^2 + r_2 - 4),$$

$$d_4 = 4\cdot 8\cdot 9 \; r_2^7, \; d_5 = 6\cdot 8\cdot 8 \; r_1^5 r_2^6 \frac{(r_1 + 7r_2)}{(r_1 + r_2)^7},$$

$$[1] = -\frac{3}{2} c_1^2 - 2c_2^2, \quad [2] = -2\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_1 c_2 - \sqrt{3}\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_2^2,$$

$$[3] = -\frac{1}{4} c_3^2 - \frac{2}{5} c_4^2 - 2c_5^2 - \frac{6\cdot 13}{5\cdot 7\cdot 7} c_6^2, \tag{9}$$

$$[4] = \frac{3}{5}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_3 c_4 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_3 c_5 + \frac{3}{5}\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_3 c_6 + \frac{3\cdot 11}{50}\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_4^2 +$$

$$+ 2\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_4 c_5 + \frac{6\cdot 31}{5\cdot 5\cdot 7}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_4 c_6 + 3\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_5^2 + \frac{6\cdot 6}{5\cdot 7}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_5 c_6 +$$

$$+ \frac{9}{2\cdot 7}\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_6^2, \qquad [5] = -3\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_1 c_3 + \frac{4\cdot 6}{5\cdot 7}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_1 c_4 -$$

$$- \frac{6\cdot 6}{7}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_1 c_6 + \frac{4\sqrt{3}}{7}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_2 c_3 - \frac{8\sqrt{3}}{5}\frac{\gamma_3}{\gamma_1} c_2 c_4 -$$

$$\frac{4\cdot 6\cdot 13\sqrt{3}}{5\cdot 7\cdot 7}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} c_2 c_6, \quad c_n = \tilde{c}_n (n = 1,2), \quad c_n = \frac{\tilde{c}_n}{a^2} \; (n = 3,4,5,6).$$

Минимизация функционала по параметрам c_i и r_i по-существу сводилась к нахождению решений системы нелинейных уравнений $\partial L/\partial r_i = \partial L/\partial c_i = 0$. Эта часть задачи была выполнена с помощью электронно-вычислительной машины. Окончательные результаты по определению основного и возбужденных состояний мелкой акцепторной примеси в кристаллах германия и антимонида индия представлены в таблице 1. Мы приводим здесь также данные по германию, так как в ранее выполненных аналогичных расчетах для германия /3/ содержится ошибка при вычислении матричных элементов симметрии Γ_{8-}, о чем, в частности, упоминается в примечании при корректуре статьи /3/. Как следует из наших расчетов, энергетическое положение примесных уровней в германии мало изменилось, однако волновые функции имеют существенно другой вид.

В отличие от германия, параметры валентной зоны антимонида индия измерены с гораздо меньшей точностью. Приведенные в таблице 1 данные по расчету примесных состояний в антимониде индия получены на основании последних экспериментальных работ по определению γ_1, γ_2 и γ_3 /7/. Как видно из табл. 1, вычисленное значение энергии основного состояния Γ_{8+}, т.е. энергии ионизации акцепторной примеси в InSb, как и в случае германия, оказалось несколько меньше величины, определенной из электрических измерений ($\varepsilon_{InSb} \simeq$ $\simeq -7 \div 8$ мэв) /6,10/. Более точными являются результаты расчета возбужденных примесных состояний. Следует отметить, что использованный метод в приближении эффективной массы учитывает вклад только от валентной зоны /11/. Однако, неточность теоретических расчетов определяется пока главным образом неоднозначностью существующих данных о зонных параметрах антимонида индия. В табл. 2 для сравнения приведены результаты расчета основного состояния примеси Γ_{8+} с использованием различных экспериментальных и теоретических значений γ_1, γ_2 и γ_3 /7-9/.

Таблица 1

Результаты вариационного расчета акцепторных примесных состояний в германии и антимониде индия

Кристалл	Параметры валентной зоны	Примесные состояния	ε, мэв	r_1, Å	r_2, Å	Коэффициенты					
						c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
Ge	γ_1 = 13,2	Γ_{8+}	–9,3	42,6	32,2	1	–0,445	0,991			
	γ_2 = 4,45	Γ_{8-01}	–4,5	51,2	45,9	1	2,385	0,018	0,114	0,008	0,082
	γ_3 = 5,73 /3/	Γ_{8-02}	–2,7	71,6	62,8	1	–0,288	0,097	–0,028	0,015	–0,017
InSb	γ_1 = 25,0	Γ_{8+}	–6,6	55	42	1	–1,27	2,41			
	γ_2 = 10,5	Γ_{8-01}	–3,6	59	54	1	1,64	0,09	0.13	0,03	0,13
	γ_3 = 11,47 /7/	Γ_{8-02}	–2,0	78	71	1	–0,43	0,25	–0,09	0,045	–0,05

Таблица 2

Результаты вариационного расчета основного Γ_{8+} состояния примеси в InSb с использованием зонных значений параметров из различных работ

Зонные параметры	γ_1 γ_2 γ_3	36 14,5 16,2 /8/ эксп.	32,5 14,3 15,4 /9/ эксп.	26,5 12,0 12,7 /7/ теор.
Результаты расчета	ε, мэв r_1, Å r_2, Å	–4,0 91 70	–7,5 46 35	–9,1 40 30

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность А. Т. Матачун за помощь при программировании задачи и Ю. А. Курскому и В. С. Виноградову за полезные обсуждения работы.

Поступила в редакцию
20 июля 1971 г.

Литература

1. J. M. Luttinger, W. Kohn. Phys. Rev., 97,869 (1955).
2. J. M. Luttinger. J. Phys. Chem. Solids, 102, 1030 (1956).
3. D. Schechter. J. Phys. Chem. Solids, 23, 237 (1962).
4. K. S. Mendelson, H. M. James. J. Phys. Chem. Solids, 25, 729 (1964).
5. R. L. Jones, P. Fisher. J. Phys. Chem. Solids, 26, 1125 (1965).
6. Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел, Москва, Наука, 1967 г.

7. C. W. Higginbotham, F. H. Pollak, M. Cardona. Труды 1X Международной конференции по физике полупроводников, Ленинград, 1969 г., стр. 61.
8. S. Zwerdling, W. H. Kleiner, J. P. Theriault. Proc. Int. Conf. Semicond. Physics, Exeter, 1962, p. 455.
9. C. R. Pidgeon, R. N. Brown. Phys. Rev., 146, 575 (1966).
10. В. Н. Мурзин, А. И. Демешина, Л. М. Умаров. ФТП, 3, 434 (1969).
11. В. И. Шека, Д. И. Шека. ЖЭТФ, 51, 1445 (1966).