

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中 3d 过渡金属杂质的 电子结构*

顾一鸣 黄明竹 汪克林

(中国科学技术大学物理系)

1987 年 3 月 6 日收到

提 要

本文推广了 Vogl 等人的理论方法,将其用于对 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中 3d 过渡金属杂质电子结构的研究.文中就不同的合金成份 x ,预言了不同 3d 杂质的受主能级、施主能级、局域电荷和自旋密度.理论预言与实验数据符合,并且揭示了它们的主要化学趋势.文中还就与理论和实验结果变化趋势有关的物理机制进行了讨论.

一、引 言

近十年来化合物半导体在技术上得到广泛的应用,对这些半导体中的杂质和晶格缺陷引入的深能级的研究也越来越引起人们的重视,其中对过渡金属杂质的研究占了相当重要的地位,而目前这些研究中的大部分又是对具有 3d 电子的铁族元素(简称 3d 杂质)进行的.

就化合物半导体中的 3d 杂质而言,实验结果显示了两种迥然不同的性质^[1-3].一种是类杂质原子的特性,例如:ESR 数据显示了 3d 杂质的自旋与自由离子自旋相对应并满足 Hund 规则;杂质的总角动量可以用受到弱扰动的 3d 离子来解释^[24];3d 杂质激发态多重光谱结构也可以用杂质与主体半导体的弱杂化来解释^[2].另一种是类主体的特性,例如:与自由离子相比 g 因子发生了明显的变化;ENDOR 数据显示了 $\text{CdS}:\text{Ti}$ 系统在离杂质中心第七 Cd 层上依然有杂质波函数存在^[4];多达 4 种不同的带电 3d 离子(例如 GaP 中的 Cr^+ , Cr^0 , Cr^- , Cr^{--})都能在带隙中引入能级,这说明自由离子约为 10eV 的电离能在半导体中降了一个数量级,这是杂质受主体半导体强烈影响的又一明证.面对这些丰富多彩的实验结果,理论工作就显得比较贫乏.近几年发展起来的几种理论方法^[5-7]尽管都能说明部分实验事实,但还不能同时给出以上两种实验现象满意的解释,还没有达到能够预言不同的荷电杂质引入的深能级的地步.值得注意的是,不久前 Vogl 和 Baranowski^[8,9]提出了一个新理论,该理论对以上两种不同的实验现象给出了一个可

* 中国科学院科学基金资助的课题.

能的理解;该理论还预言了3d杂质电子结构的变化趋势,例如:自旋密度、多重激发态等等;特别值得一提的是该理论成功地给出了不同荷电杂质能级位置的变化趋势,并且还预言了当时尚未见报道的几个能级,而这些能级分别被以后的实验证实^[10]. Vogl 方法在研究中显示出明显的优点:一没有大的计算工作量,二容易从整体上揭示3d杂质电子结构的变化趋势.

本文的目的是发展 Vogl 方法,将其用到对重要的半导体合金 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中的3d杂质进行研究. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中3d杂质的研究目前还主要限于实验工作^[11,12],还未见有这方面理论工作的详细报道. 我们的理论计算及有关的物理讨论将有助于进一步的实验与理论研究.

二、理论方法简介

化合物半导体中的3d杂质已被实验确认是取代阳离子的代位型杂质. 本文采用自旋极化的 Hartree-Fock 模型来描述3d杂质原子,主体半导体用紧束缚格林函数计算,并且用一个自洽过程来体现半导体与杂质原子的相互作用.

1. 自由的和固体中的3d杂质原子

由于本文注重于3d杂质电子结构的化学趋势,故对自由原子采用文献[8,9]类似的近似,即1)仅对3d和4s电子作动态处理. 2)忽略相对而言较小的自旋-轨道相互作用. 3)仅考虑3d原子多重结构的平均能量,即对总自旋 S 一定的不同总角动量 L 的谱项进行平均. 作了上述近似,并借助起源于 Anderson 模型^[13]的 Parmenter 哈密顿量^[14],用自旋极化的 Hartree-Fock 方法便可得到如下自由原子的3d和4s轨道能量:

$$E_{d_{i\sigma}} = E_d + U_{dd} \left(\sum_{j\sigma} n_{d_{j\sigma}} - n_{\text{imp}} + 3 \right) + U_{sd} \left(\sum_{\sigma} n_{s\sigma} - 2 \right) - \frac{2}{3} J_{dd} \left(\sum_i n_{d_{i\tau}} - \frac{1}{2} \sum_i n_{d_{i-\sigma}} \right) + J_{dd} n_{d_{i-\sigma}}, \quad (1)$$

$$E_{s\sigma} = E_s + U_{ss}(n_{s-\sigma} - 1) + U_{sd} \left(\sum_{j\sigma} n_{d_{j\sigma}} - n_{\text{imp}} + 2 \right), \quad (2)$$

式中 i, j 脚标指的是5个d轨道, $\sigma = \pm 1/2$ 指的是自旋. U_{dd}, U_{sd}, U_{ss} 和 J_{dd} 分别表示3d壳层内、3d和4s壳层之间、4s壳层内电子的库仑相互作用积分和d电子的交换相互作用积分,这些相互作用积分已经对总角动量 L 进行了平均,这些积分均可用 Slater 的 F 积分^[15]表示. U_{dd} 在推导过程中还包括了平均交换相互作用 $-J_{dd}/3$. 单电子积分 E_d 和 E_s 是原子 d^ns^2 组态对 L 和 S 平均的轨道能量,其中 $n+2 \equiv n_{\text{imp}}$ 是中性原子价电子的总数. (1)和(2)式中的 $n_{d_{i\sigma}}$ 和 $n_{s\sigma}$ 分别表示占有数.

以上 $E_d, E_s, U_{dd}, U_{sd}, U_{ss}$ 和 J_{dd} 六个单中心和双中心积分并没有从 F 积分的计算中得到,而是把它们作为参数去拟合中性的,一价的和二价的3d正离子的原子数据,拟合得到的这些参数均能很好地再现实验得到的3d原子和离子的 L 平均谱项^[9].

一旦3d原子置于固体之中,这时(1)和(2)式自由原子的轨道能量将变为

$$\begin{aligned} \varepsilon_{d_j\sigma} = & \varepsilon_d(\text{imp}) + \bar{U}_{dd} \left(\sum_{j\bar{\sigma}}' \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle - n_{\text{imp}} + 3 \right) \\ & + \bar{U}_{sd} \left(\sum_{\bar{\sigma}} \langle n_{s\bar{\sigma}} \rangle - 2 \right) - \frac{2}{3} \bar{J}_{dd} \left(\sum_j' \langle n_{d_j\sigma} \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle n_{d_j-\sigma} \rangle \right) \\ & + \bar{J}_{dd} \langle n_{d_j-\sigma} \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{s\sigma} = \varepsilon_s(\text{imp}) + \bar{U}_{dd} (\langle n_{s-\sigma} \rangle - 1) + \bar{U}_{sd} \left(\sum_{j\bar{\sigma}} \langle n_{d_j\bar{\sigma}} \rangle - n_{\text{imp}} + 2 \right). \quad (4)$$

(3)和(4)式中的 $\varepsilon_d(\text{imp})$ 和 $\varepsilon_s(\text{imp})$ 分别由以下二式来定:

$$\varepsilon_d(\text{imp}) - \varepsilon_s(\text{imp}) = \tilde{E}_d(\text{imp}) - E_s(\text{imp}), \quad (5)$$

$$\varepsilon_s(\text{imp}) - \varepsilon_s(\text{host}) = \beta_s(E_s(\text{imp}) - E_s(\text{host})). \quad (6)$$

式中 $E_s(\text{imp})$ 由上面提到的拟合过程得到;由文献[16] Hjalmarson 等人的 s-p 成键模型可得 $\beta_s = 0.8$; $E_s(\text{host})$ 是被杂质取代的半导体阳离子的外层 s 轨道能量; $\varepsilon_s(\text{host})$ 在拟合 GaAs_{1-x}P_x 能带时得到; $\tilde{E}_d(\text{imp})$ 则由经验方法定出,通常由于固体中电子的屏蔽作用,其值要比以上拟合实验得到的 E_d 值小一些。(3)和(4)式中的 $\bar{U}_{dd}$ 等分别为

$$\begin{aligned} \bar{U}_{dd} &= \alpha_{dd} U_{dd}, \quad \bar{U}_{ss} = \alpha_{ss} U_{ss}, \\ \bar{U}_{sd} &= \alpha_{sd} U_{sd}, \quad \bar{J}_{dd} = \alpha_J J_{dd}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\alpha_{dd} = \alpha_{ss} = 0.5$, $\alpha_{sd} = 0.4$, $\alpha_J = 1.5$. 从物理上定性地看, U_{dd} 等的减小是由 d-d 电子和 s-d 电子的库仑作用受到主体半导体电子屏蔽所致,而 J_{dd} 的增加则意味着翻转一个电子的自旋在固体中要比自由原子困难, α_{dd} , α_{ss} , α_{sd} , α_J , $\tilde{E}_d(\text{imp})$ 作为整个理论中的 5 个参数,而这 5 个参数的选择定性地与通常的物理理解相符合,并且选定之后的参数是普适的,并不随主体半导体的不同,杂质的不同和杂质带电情况的不同而有所改变。

(3)和(4)式中的自旋轨道占有数 $\langle n_{d_j\sigma} \rangle$ 和 $\langle n_{s\sigma} \rangle$ 将由缺陷引入的微扰势和主体半导体的性质来决定,在本文采用的紧束缚格林函数方法框架下,可以证明

$$\langle n_{\lambda\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \langle 0, \lambda\sigma | \hat{G}(E) | 0, \lambda\sigma \rangle, \quad (8)$$

其中 $\lambda = d_j$ 或 s , 由 Dyson 方程可知

$$\hat{G} = \frac{\hat{G}_0}{1 - \hat{G}_0 \hat{V}}, \quad (9)$$

其中 G_0 和 V 分别为半导体的自由格林函数和 3d 杂质引入的微扰势。

2. 受微扰的主体半导体

1) 对于不同成份 x 的 GaAs_{1-x}P_x 的哈密顿量,我们采用以下方法得到:基于 Vogl 等人^[17]的 sp³s* 紧束缚模型之上,用类似虚晶近似^[16]的方法得到与阴离子 s 和 p 轨道能量有关的 $E(s, a)$ 和 $E(p, a)$ 两个参数,其余的参数则用完全类似于 Vogl 等人的方法去拟合文献[25]中 GaAs_{1-x}P_x 的能带实验数据得到。为了进一步改进所得能带,通过拟合能带 L 点能量,引入了 4 个次近邻矩阵元 $\varepsilon(s_s, p_{x\sigma'})$, $\varepsilon(p_{x\sigma}, p_{y\sigma'})$, $\varepsilon(p_{x\sigma}, p_{y\sigma'})$ 和 $\varepsilon(s_c, p_{x\sigma'})$ 。用以上方法得到的能带,在有实验数据可资比较的情况下要比虚晶近似能带

好。

在主体半导体受微扰前后,体系的哈密顿矩阵元分别为 $\langle W_i^0 | H_0 | W_i^0 \rangle$ 和 $\langle W_i | H | W_i \rangle$, W_i^0 , W_i 分别对应微扰前后局域的,以原子为中心的类 Wannier 函数。当处理 s-p 成键杂质的时候, W_i^0 和 W_i 分别张成同样的函数空间,可以直接使用格林函数技术。而在 3d 杂质情况下,则需要采用加空间 (adspace) 方法^[18],即 H_0 和 H 分别在缺陷位加上 d 态和 p 态能量

$$\hat{H}_0 = \begin{vmatrix} \epsilon_d & 0 \\ 0 & H_0 \end{vmatrix}, \quad \hat{H} = \begin{vmatrix} \epsilon_p & 0 \\ 0 & H \end{vmatrix}, \quad (10)$$

式中 ϵ_d , ϵ_p 值的选择是任意的。由此便可在 $\{W_i^0, W_i^0\}$ 为基的空间中,按照物理问题所涉及的群不可约表示分解由四面体法^[19]从能带求得的态密度,进而得到格林函数矩阵 $G^0(E)$ 。

2) 缺陷势 V . 3d 杂质的缺陷势由加空间后受微扰前后的哈密顿量之差而定。由于深能级的短程势性质,这里仅考虑了最近邻的影响。定缺陷势用到了两条基本假设,一是在位矩阵元正比于原子能量差,二是离位矩阵元遵从键长的普适函数的 Harrison 规则^[19]。 V 随 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 不同合金成份 x 的变化体现在:进入缺陷势矩阵中的体参数(由不同的能带拟合过程得到)随 x 而异;不同成份合金的能带差异将导致态密度的差异,进而得到不同的 $G^0(E)$,不同的 $G^0(E)$ 对应不同的迭代过程而使缺陷势 V 的对角元随 x 而异。加空间后,缺陷势 $\hat{V}$ 和自由格林函数 $\hat{G}_0(E)$ 均为 25×25 的矩阵。假设我们涉及的 3d 点缺陷问题具有 T_d 对称性,则可用群论方法将问题简化为与我们所讨论物理有关的 3 个,等价的 5×5 的 T_2 矩阵, 2 个等价的 2×2 的 E 矩阵, 1 个实际上只有 1 个非零对角元的 3×3 的 A_1 矩阵。

3. 自洽过程

从(8)式可见,定 $\langle n_{i\sigma} \rangle$ 需要 $\hat{G}$, 而(9)式告诉我们定 $\hat{G}$ 又牵涉到 $\hat{V}$ 和 $\hat{G}_0$, 而 $\hat{V}$ 的在位矩阵元又是由固体中杂质轨道能量(3)和(4)式决定的,而轨道能量又由 $\langle n_{i\sigma} \rangle$ 决定,故在一定的 $\hat{G}_0$ 下构成了一个自洽迭代过程。为了加速迭代过程的收敛,格林函数关于能量的积分选择了一条复路径^[20]。

4. 杂质能级

由于 d 电子之间的关联,仅用(3)和(4)式单电子轨道不能预言杂质能级,正确的杂质能级必须从总能量差得到。例如:施主能级被定义为移动一束缚电子至导带底 E_{cond} 所需要的能量,即

$$E(D) = \Delta E_{\text{tot}}(+) + E_{\text{cond}} - \Delta E_{\text{tot}}(0), \quad (11)$$

式中 $\Delta E_{\text{tot}}(+)$, $\Delta E_{\text{tot}}(0)$ 分别表示用一价正的 3d 离子和中性 3d 原子取代半导体阳离子所引起体系的能量变化,受主及双受主能级可类似地给出。 ΔE_{tot} 可用类似文献[13]的方法得到。我们在计算中还注意到满足 Hund 规则的高自旋解 $E(D)$ 等确实是体系的基态。

三、计算结果与讨论

图 1 给出了从 Ti 到 Cu 8 个 3d 杂质在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中引入的施主和受主能级的理论计算值,为了便于比较,图 1 中还给出了目前可以找到的有关实验结果^[3,9,11,12](有个别实验点的值还没有最后肯定)。从图 1 可见,除了个别点理论与目前的实验值差别稍大以外,我们的理论计算成功地给出了杂质能级随合金成份的变化趋势,除了给出已有完整实验结果 [(e) 和 (h) 两图] 的理论证明以外,还预言了众多的尚未了解的 3d 杂质在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中的行为。图 1 中所涉及的 3d 杂质都可以在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中引入一个受主能级,这一点和目前人们对 GaAs 和 GaP 中 3d 杂质的了解相一致。就目前我们的了解,Cr 是唯一被确认能在 GaAs 中引入施主能级的杂质^[3],图 1 (c) 指出这个能级合金中和 GaP 中仍然可以存在,当然最终还需实验证实。至于图 1(a) 和 (e) 中 Ti 和 Fe 在合金中的施主能级,即使在 GaAs 和 GaP 中,还没有见到肯定的报道,故需要进一步的实验研究。

为了更清楚地了解合金中 3d 杂质的化学变化趋势,即能级随不同杂质原子的变化情况,图 2 中给出了 $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 中不同杂质的受主能级。图中用虚线连接了不同杂质的计算结果,以便使变化趋势一目了然,用实线连接的结果分别由 GaAs 和 GaP 获得。从图 2 可见,合金中不同 3d 杂质受主能级的化学变化趋势与 GaAs 中或 GaP 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 杂质原子的 d 电子电离能的变化趋势相对应^[9]。随着 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 合金成份的变化,3d 杂质的受主能级将在图 2 中两条实线所夹的曲折狭区中变化。

值得注意的是,图 1 中所有的计算结果随合金成份的变化几乎都是形如

$$E(x) = E_0 + \alpha x \quad (12)$$

的直线。尽管直线的斜率对不同的杂质有些不同,但在我们这样一个着重了解能级化学变化趋势的理论框架里,应该说它们没有什么本质的区别。那么究竟是什么物理原因导致上述类似的变化趋势呢? 不久前, Zunger^[21] 建议用一种 VRBE (vacuum referred binding energies) 方法^[22]来解释类似图 1(e) 和 (h) 中的实验结果。该方法的基本思想是以真空作为能量参考点,用一个简单的二能级模型来讨论杂质能级的变化趋势。相对真空分别给出表征杂质的有效能级 ϵ_i 和表征主体半导体的能级 ϵ_H^v (通常在价带顶附近)。只要 ϵ_i 和 ϵ_H^v 的对称性相同,并且相距不远,这两个能级就可象双原子分子一样产生成反键组合。由于 ϵ_i 位于 ϵ_H^v 之下,故带隙中出现的应该是类主体的反键能级,即:

$$E_{\text{imp}} = \epsilon + [\Delta^2 + V^2]^{1/2}, \quad (13)$$

其中 $\epsilon = (\epsilon_i + \epsilon_H^v)/2$, $\Delta = (\epsilon_i - \epsilon_H^v)/2$, $V = \langle I | \Delta V | H \rangle$ 。Zunger 等人认为(13)式中 ϵ 和能级排斥 $R = [\Delta^2 + V^2]^{1/2}$ 在真空能级参考系中有互相抵消变化的趋势。在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 的情况,随 x 变大 ϵ_H^v 逐步变深(相对真空而言,阴离子 P 的 ϵ_H^v 要比 As 深^[22]),即 ϵ 变深,但 Δ 随之变小而 $R = [\Delta^2 + V^2]^{1/2}$ 变大。这种 ϵ 和 R 互相抵消变化的趋势导致 E_{imp} 相对真空而言几乎是一不随合金成份 x 变化的常数,而合金的价带顶相对真空却是随 x 增加而下降的直线。由于图 1 和图 2 中的能级是相对价带顶画出的,故类似的

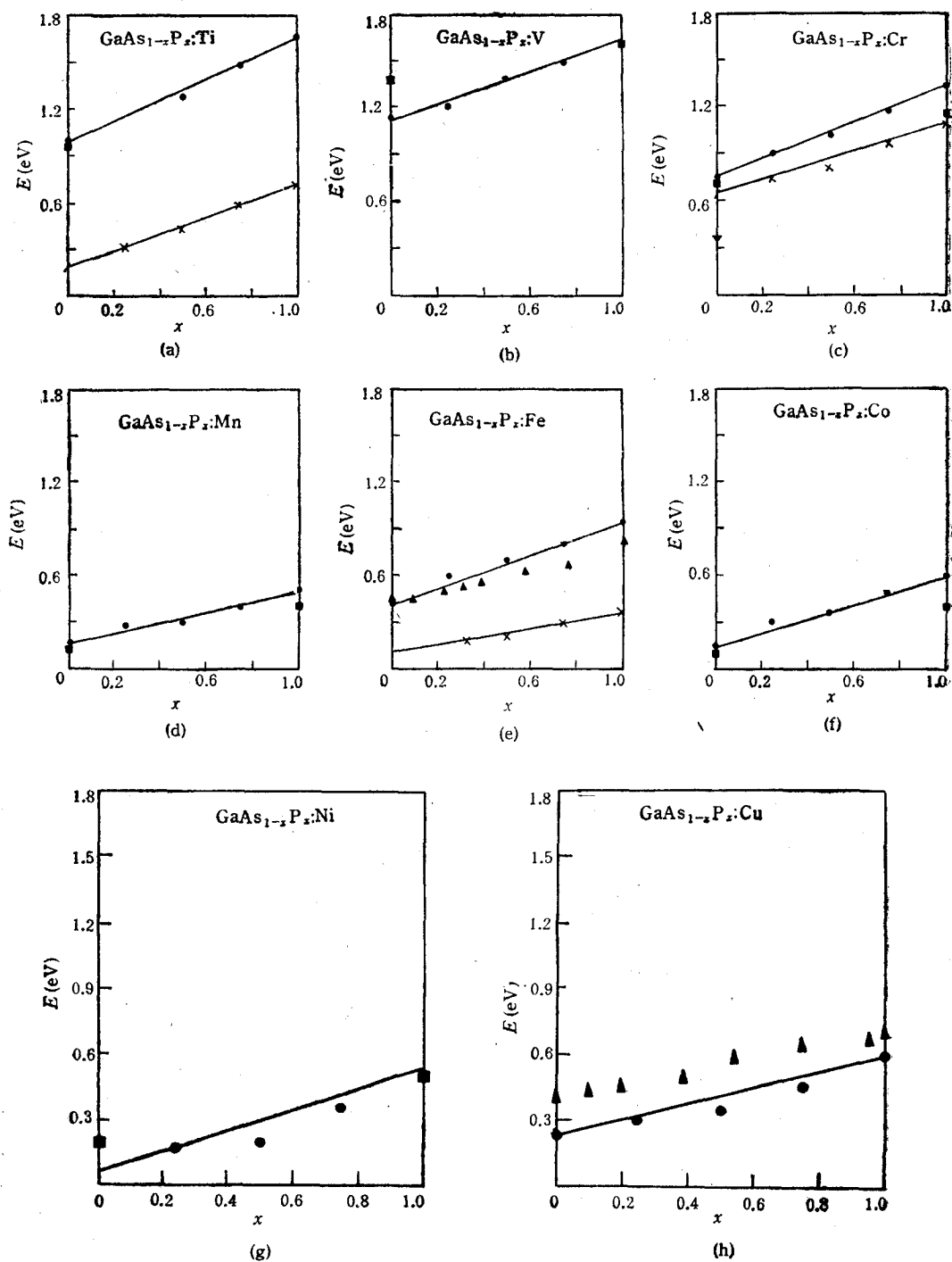


图 1

纵坐标的能量零点为价带顶;横坐标为合金组份 x 。用实线连接的 $\bullet$ 为 $(0/-)$ 受主能级的理论值;用实线连接的 $\times$ 为 $(+/0)$ 施主能级的理论值; $\blacksquare$ 和 $\blacktriangledown$ 为受主和施主能级的实验值,取自文献[3]和[9]; $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中 Fe 和 Cu 的完整实验数据 $\blacktriangle$ 取自文献[11]和[12]

(12)式的变化趋势实际上是价带顶变化的间接反映。以上 VRBE 方法对图 1 的解释基于杂质能级的类主体反键特性之上,这个解释对除了 Fe, Co 以外其它杂质可能是对的。但对 Fe 和 Co, 实验^[1,2]和理论^[9,23]都间接或者直接地指出它们在四面体半导体中引入的受主能级没有所谓的类主体反键特性。

图 3 中给出的缺陷分子模型定性地显示了我们理论计算得到的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: Fe^0 的电子组态。因为 Fe^0 的 4s 态和最近邻悬挂键组合成的 a_1 态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^+ 成键态, a_1^- 总是被 2 个电子占有而 a_1^+ 则总是空着。除了填充 a_1^- 的 2 个电子之外, Fe^0 和最近邻悬挂键上还有 $8 + 5 - 2 = 11$ 电子需要填充在图 3 诸能级上。由图 3 可见, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: Fe 系统的受主过程是电子组态从 $e^2 \uparrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \uparrow e^0 \downarrow t_2^0 \downarrow$ ($S = 5/2$) 到 $e^2 \uparrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \uparrow e^1 \downarrow t_2^0 \downarrow$ ($S = 2$) 的变化过程(括号中指的是总自旋),所以受主态是 e 对称 3d 轨道(类 $d_{x^2-y^2}$)。由于 e 对称 d 态在四面体半导体中不能与近邻构成 σ 键^[24], 故仍然保持了类杂质的特性。另一不同例子是 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: Mn 系统, Mn^0 比 Fe^0 少一个 d 电子, 其受主过程对应于从 $e^2 \uparrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \uparrow e^0 \downarrow t_2^0 \downarrow$ ($S = 2$) 到 $e^2 \uparrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \downarrow t_2^1 \uparrow e^0 \downarrow t_2^0 \downarrow$ ($S = 5/2$), 所以受主能级是类主体的反键 t_2 能级。因此, 基于杂质能级是类主体反键特性的 VRBE 解释, 只能证明 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: Mn 而不能说明 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: Fe 的受主能级。杂质 Co 的情况与 Fe 是类似的。就 Fe, Co 而言, 我们认为图 1(e) 和 (f) 中受主能级随合金成份 x 的变化趋势可以用 e 对称态的类杂质特性来解释, 即由于 e 对称 d 态不与半导体最近邻耦合而相对于真空维持其几乎不变的能量, 一旦以价带顶为参考点, 就显示出图 1(e) 和 (f) 的变化趋势。尽管 Zunger 等人的 VRBE 方法和我们 e 对称态的类杂质特性都能定性地说出图 1 中类似的变化趋势, 但所用的物理概念却是完全不同的。

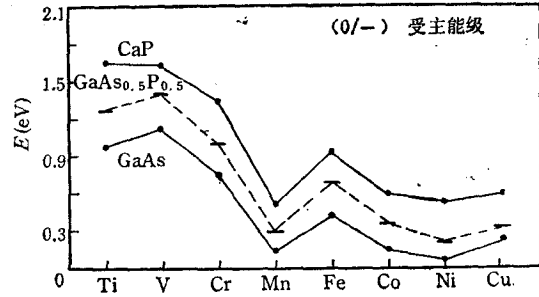


图 2

能量零点为价带顶; 2.1eV 为 $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 的禁带宽度

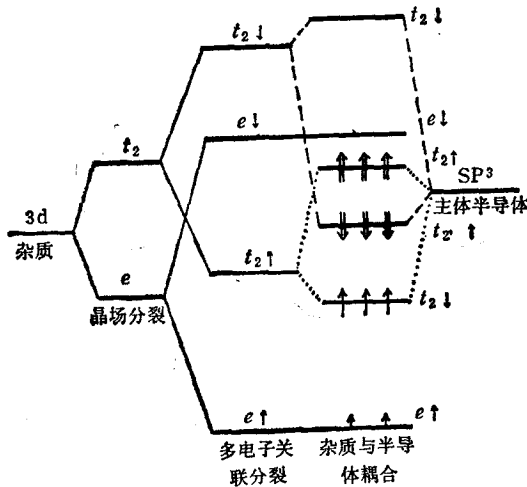


图 3

杂质 3d 轨道在晶场和多电子关联分裂之后构成的 $t_2 \uparrow$ 和 $t_2 \downarrow$ 能级与半导体中四近邻悬挂键线性组合构成的 $t_2 \uparrow$ 和 $t_2 \downarrow$ 产生成反键过程; 而 $e \uparrow$ 和 $e \downarrow$ 保持类杂质的特性; $\uparrow$ 表示类杂质电子; $\downarrow$ 表示类主体电子

我们的计算还得到了杂质位的 d 电子占有数 $\langle n_d \rangle_{\text{imp}}$ 和自旋密度 $\langle s \rangle_{\text{imp}}$, 图 4 中仍然就 Fe 和 Mn 二典型杂质给出了 $\langle n_d \rangle_{\text{imp}}$ 和 $\langle s \rangle_{\text{imp}}$, 对不同的合金成份 x 而言, 它们几乎是一个常数。在合金中从 Fe^0 到 Fe^- 和 Mn^0 到 Mn^- 恰好对应两个不同的受主过程, 前者的受主能级是类杂质的 e 对称态而后者则是类主体的 t_2 态。依照前面的讨论, 就 Fe 的

受主过程而言, 似乎 $\langle n_d \rangle_{\text{imp}}$ 应该净增 1 而 $\langle s \rangle_{\text{imp}}$ 则应净减 1/2, 而对 Mn 似乎应该有变化幅度小一些的 $\langle n_d \rangle_{\text{imp}}$ 和 $\langle s \rangle_{\text{imp}}$. 出乎意料的是图 4 中却显示了无论是 Fe 和 Mn $\langle n_d \rangle_{\text{imp}}$ 和 $\langle s \rangle_{\text{imp}}$ 的变化都不大, 这种现象可以用 3d 杂质的电中性自我调节 (self-regulating neutrality)^[9,13] 来解释. 值得注意的是, 即使存在电中性自我调节过程, 图 4 中还是显示了 Fe 的受主过程导致 $\langle n_d \rangle_{\text{imp}}$ 和 $\langle s \rangle_{\text{imp}}$ 的变化幅度比 Mn 的受主过程明显得多, 这恰好是类杂质 e 对称受主态和类主体 t_2 对称受主态的不同物理表现.

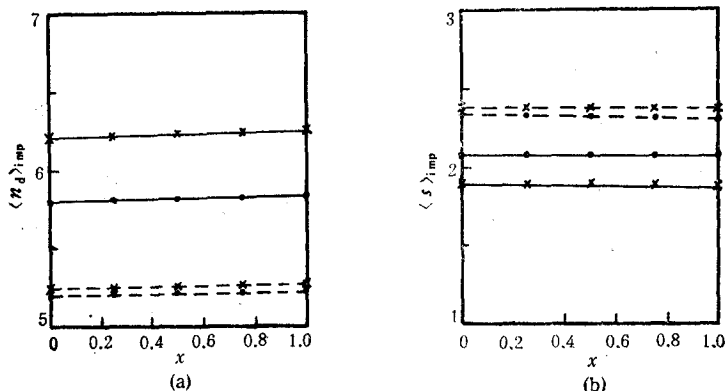


图 4

实线连接的×和●分别对应 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{Fe}^-$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{Fe}^0$ 系统; 虚线连接的×和●分别对应 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{Mn}^-$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{Mn}^0$ 系统

最后要指出一点, 本文的理论模型是以整体平均的观点处理合金对能带的影响, 至于合金的具体细节没有涉及到. 不久前, Samuelson 等人^[26]更精细的实验指出 3d 杂质周围 4 个阴离子的随机合金 (即 4As, 3As-1P, 2As-2P 等) 将导致能级有几十个 meV 的进一步分裂. 包含这些细节的理论处理有待人们进一步的努力.

衷心感谢 P. Vogl 教授和胡伟敏同志的热心帮助.

参 考 文 献

- [1] U. Kaufmann, J. Schneider, *Festkörperproblem*, 20(1979), 87; *Adv. Electronics and Electron Phys.*, 58(1982), 81.
- [2] Landolt-Börnstein, New Series, ed. O. Madelung, Springer, Berlin, (1981), Vol. 17a, 17b.
- [3] B. Clerjaud, *J. Phys. C*, 18(1985), 3615.
- [4] R. Böttcher, J. Dziesiaty and D. Heinhold, *Phys. Status Solidi*, B99(1980), 149.
- [5] L. A. Hemstreet and J. O. Dimmock, *Phys. Rev.*, B20(1979), 1527.
- [6] A. Fazio, M. J. Caldas and A. Zunger, *Phys. Rev.*, B29(1984), 5999; *ibid.*, B30(1984), 3430.
- [7] G. Picoli, A. Chomette and M. Lannoo, *Phys. Rev.*, B30(1984), 7138.
- [8] P. Vogl and J. M. Baranowski, in Proc. 17th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, San Francisco, (1984), p. 623.
- [9] P. Vogl and J. M. Baranowski, *Acta Phys. Pol. A (Poland)*, A67(1985), 129; *Phys. Rev. B*, to be published.
- [10] K. Lischka *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 72(1985), 355; W. Ulrici *et al.*, *J. Phys. C*, 19(1986), L525.
- [11] Qisheng Huang, H. G. Grimmeiss and L. Samuelson, *J. Phys. C*, 18(1985), 5445.
- [12] M. Z. Iqbal, H. G. Grimmeiss and L. Samuelson, *J. Phys. C*, 18(1985), 1017.
- [13] F. D. M. Haldane and P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, B13(1976), 2553; P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 124

- (1961), 41.
- [14] R. H. Parmenter, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 1273.
 - [15] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, New York. (1960), Vol. I and II.
 - [16] H. P. Hjalmarson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 810.
 - [17] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Sol.*, **44**(1983), 365.
 - [18] A. R. Williams, P. J. Feibelman and N. D. Lang, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 5433.
 - [19] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, (1980).
 - [20] H. Dreyse *et al.*, *J. Phys. (Paris)*, **42**(1981), 437.
 - [21] A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 849.
 - [22] M. J. Caldas, A. Fazzio and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 671.
 - [23] Nobuhiro Gemma, *J. Phys. C*, **17**(1984), 2333.
 - [24] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, *Solid State Phys.*, **13**(1962), 223; J. T. Vallin and G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 2051.
 - [25] D. J. Wolford, Ph. D. thesis (1980).
 - [26] L. Samuelson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1501.

ELECTRONIC STRUCTURES OF 3d-TRANSITION METAL IN GaAs_{1-x}P_x ALLOY SYSTEM

GU YI-MING HUANG MING-ZHU WANG KE--LING

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The theory proposed by P. Vogl *et al.* is extended to the 3d-transition metal impurities doped GaAs_{1-x}P_x alloy system. For different compositions, i.e. different x , the acceptor levels, donor levels, local charges and spin-densities of different 3d impurities are predicted. The theory agrees well with the relevant experimental data and reveals their major chemical trends. The physical mechanisms which are responsible for the variation trends of theoretical and experimental results are also discussed.