---- مجلة علوم الرافدين، المجلد 19، العدد 3، ص 174-181، 2008 ----

نموذج نظري لأيون النيكل Ni^{2+} في شبه الموصل GaP

هبة محمد طاهر الحبيطي **عدنان محمد الشيخ**

قسم الفيزياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2008/4/14 ؛ تاريخ القبول 2008/6/9)

الملخص

الدراسات حول مركبات III-V المطعمة بالنيكل، اظهرت لنا أهمية صياغة نموذج نظري لمنظومة GaP:Ni. يعد نموذج المطاوعة متعامد المحاور مدخلا واعدا لاحتساب مستويات الطاقة لهذه المنظومة ووضع تفسيرات نظرية للنتائج التجريبية باستخدام تأثير زيمان. إذ أن الحالة الدركية لمنظومة $GaP:Ni^{2+}$ هي (^3F) تنشطر في المجال البلوري رباعي الأوجه إلى الحالة المتهيجة ($^3T_2$) والحالة الأرضية ($^3T_1$).

Theoretical Model for Semiconductor System GaP: Ni^{2+}

Heba M.T.AL-Hubaity **Adnan M.AL-Sheikh**

Department of Physics
College of Scienc
Mosul University

ABSTRACT

Studies of III-V semi-conducting compounds doped with Ni shows the need to introduce a theoretical model for GaP:Ni system.

A theoretical model using orthorhombic strain have been constructed with represent a promising approach to evaluate the energy levels for this system and interpret the experimental data of Zeeman studies of $GaP:Ni^{2+}$ which have ground term ^3F split with in tetrahedral crystal field into excited state $^3T_2$ and ground state $^3T_1$.

المقدمة

1. النيكل في مركبات III-V

يلعب النيكل (Ni) دوراً أساسياً في نبائط مركبات III-V. فقد وجد أن النيكل سريع الانتشار فـي كل من GaP, GaAs عند معاملته معهما في درجات الحـرارة العاليـة (Ennen and Kaufmann, 1980).

من المعروف أن وجود النيكل في GaAs يضعفُ خصائص حـاملات الشـحنة الثانويـة لمـواد نوع - n في GaAs (Hamilton and Parker, 1978)، في حين أن النيكل في GaP يخفض الفـيض الكمي في المادة نتيجة إعطائه تألقاً للأشعة تحت الحمراء. هذه التأثيرات استوجبت دراسة منهجية للعيوب الناشئة عن وجود Ni في كل من GaP, GaAs.

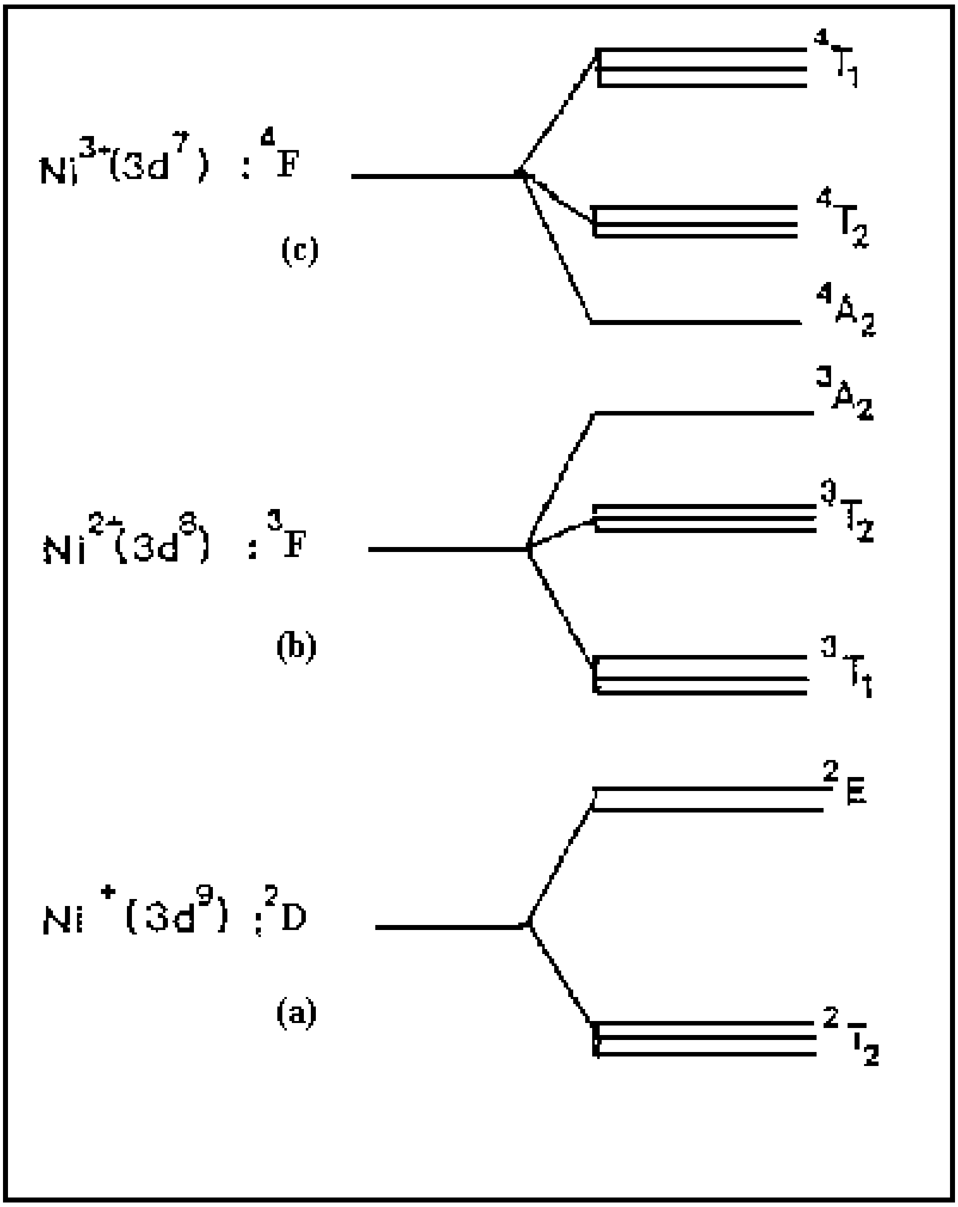
إذا كانت دراسات رنين برم الإلكترون قد أظهرت أن بعض أيونات 3d تظهر خصائص قابلة وأنها يمكن أن تعمل أيضاً كقانصة لإلكترونين في مواد نوع - n (Kaufmann and Schneider, 1976); (Kaufmann and Schneider, 1978) فإن القياسات التجريبية الضوئية وقياسات رنين برم الإلكترون للنيكل في GaAs قد أظهرت أنه يقتنص إلكترونين في GaAs نوع – n. أما في GaP فـإن تشـخيص النيكل في هذا المركب تكتسب أهمية من كون Ni لا يمكن التخلص منه في أعلى درجـات نقـاوة GaP (Kaufmann and Schneider, 1977) يظهر النيكل ميلاً واضحاً للمشاركة مع المسـتويات الضـحلة المانحة للزمرتين VI , IV في كل من GaAs , GaP (Ennen *et al.*, 1981).

رغم المحاولات التي اجريت لدراسـة ايونـات Ni فـي InP (Kaufmann and Schneider, 1978); (Skolnick *et al.*, 1984) إلا أنه لم يتم الحصول على نتائج تستحق الذكر. في هذا البحث تم صياغة نموذج المطاوعة المتعامدة لمنظومة $GaP:Ni^{2+}$ ليكون صيغة لاحتساب مستويات الطاقـة لهـذه المنظومة ومقارنتها بالنتائج التجريبية.

2. منظومة GaP:Ni

يحل النيكل في GaP، محل Ga. ويمكن أن يأخذ الحالات التأكسدية Ni^{3+} $(3d^7)$ القابلة المتعادلة. وباقتناصه إلكتروناً واحدا يصبح $Ni^{2+}$$(3d^8)$ أو حتـى Ni^{1+} $(3d^9)$ فـي حالـة اقتناصـه الكتـرونين (Radwanski and Ropka, 2003).

الشكل (1.a-c) يوضح الانحلالية الاوربيتالية لرمز الحالة الدركية لكل من الأيونـات Ni^{1+}, Ni^{2+} and Ni^{3+}، بتأثير المجال البلوري ذي التناظر رباعي الأوجه T_d (Tetrahedral Symmetry). وفيما يأتي مسحاً للأعمال السابقة عن النيكل في GaP.



الشكل 1.a-c: انشطار الحالات الدركية لأيونات النيكل Ni^{1+} Ni^{2+} and Ni^{3+} في المجال البلوري رباعي الأوجه T_d (Radwanski and Ropka, 2003)

1-2 أيون Ni^{3+}

في عام 1979 شخص هذا الأيون من قبل (Kaufmann *et al.*, 1979) باستخدام تقنية رنين برم الإلكترون (ESR). إذ أظهرت نتائجهم إشارة قوية تشتمل على انشطارات دقيقة يعتقد أنها نتيجة اقتـران البرم الإلكتروني لأيون Ni^{3+} مع البرم النووي لليكاندات p^{31}.

2-2 أيون Ni^{2+}

عند إجراء قياسات الامتصاص. عزى (Jungwirth *et al.*, 2003) حزم الامتصاص في المنظومة GaP:Ni الى الانتقال $^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$ لأيون Ni^{2+}.

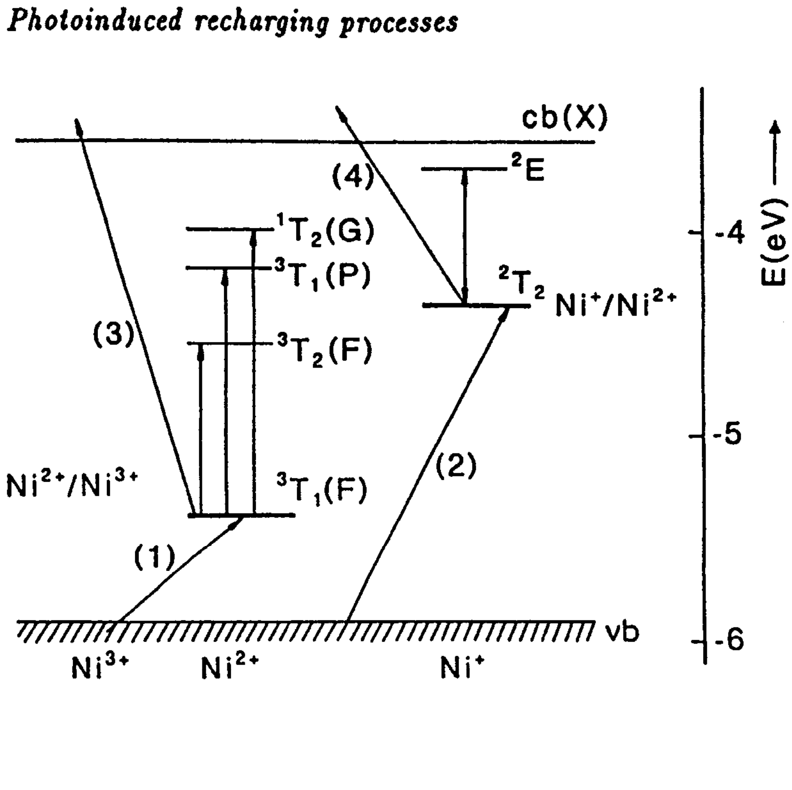
هذا الاعتقاد وجد له سند في دراسة سابقة باستخدام الإجهاد أحادي المحور وتأثير زيمان (Liro and Baranowski, 1982).

عام 1989 تم تفسير قياسات نتائج التأثيرات الحرارية على التوصيلية في منظومة $GaP:Ni^{2+}$ بوجود تأثيرات جان-تيلر متعامد المحاور (Orthorhombic) في الحالة الأرضية لأيون Ni^{2+}.

عام 2003 تم دراسة GaP:Ni باستخدام تقنية الامتصاص الضوئي (Dunbar *et al.*, 2003). إذ لوحظ حزماً جديدة عند الطاقة 0.85 eV فضلا عن الحزمتين التي سبق رصدهما عام 1959 (Liehr and Ballhausen, 1959).

3-2 أيون Ni^{+}

الحالة الدركية لأيون Ni^{+} ($3d^9$)، ^2D ينشطر في المجال البلوري ذي التناظر T_d الى الحالة المتهيجة ^2E والحالة الأرضية $^2T_2$ الشكل (2).



الشكل 2: مخطط مستويات الطاقة لايون Ni في شبه الموصل GaP (Erramli *et al.*, 1991)

3. النمذجة النظرية لمنظومة GaP:Ni

الدراسات النظرية التي تناولت صياغة نماذج نظرية لمركبات III-V المطعمة بأيونـات العناصـر الانتقالية(AL-Sheikh *et al.*, 1998; Bates and Dunn, 1989) ، أجمعت على أهمية احتساب تـأثيرات جان – تيلر (Jahn – Teller effect) وتأثيرات المطاوعـة العشـوائية (Random Strain) فـي هـذه المنظومات. إلا أن ما يلفت النظر أن دراسة منظومة $GaP:Ni^{2+}$ باسـتخدام الإجهـاد أحـادي المحـور وتأثيرات زيمان (Liro and Baranowski, 1982) فسرت النتائج التي حصلت عليها على أنهـا انتقـال $^3T_1(F)\rightarrow{}^3T_1(P)$ الشكل (2) دون الإشارة الى أي من تأثيرات جان – تيلر وهذا باعتقادنا أمر يسـتوجب الوقوف عنده.

في هذا البحث نقدم نموذجاً نظرياً مقترحاً مستندين الى التحليلات النظرية التـي تناولـت دراسـة مركبات III-V المطعمة بأيونات العناصر الانتقالية ليكون مدخلاً لاحتساب مستويات الطاقة والانتقـالات في منظومة GaP:Ni بشكل عام والمقارنة مع تحليلات (Liro and Baranowski, 1982) لفهـم كيفيـة وصولهم الى تلك التحليلات في منظومة $GaP:Ni^{2+}$.

3.1 صياغة مؤثر الطاقة الفعال لمنظومة $GaP:Ni^{2+}$

الحالة الأرضية لأيون Ni^{2+} في المجال البلوري رباعي التناظر هي $^3T_1$ شكل (1.b) . وإذا تتبعنا التحليلات النظرية لمنظومة $GaAs:Cr^{3+}$ (Parker et al ., 1990) والتحـليلات النظريـة لمنظومـة $GaP:V^{2+}$ (AL-Sheikh ,2005) and (الشيخ وعبد ا , 2005) .

فإن تأثيرات جان – تيلر ذات تناظر متعامد المحاور Orthorhombic Symmetry يمكن اعتمادهـا لصياغة مؤثر الطاقة للمنظومة قيد البحث .

لصياغة النموذج النظري للحالة الأرضية $^3T_1$. يلزمنا احتساب التشويشات ضمن الحالة $^3T_1$ وجمعهـا في مؤثر الطاقة الفعال Effective Hamiltonian .

يعبر عن مؤثر الطاقة الفعال بالصيغة :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = \hat{\mathcal{H}}^{(1)\text{-So}} + \hat{\mathcal{H}}^{(2)\text{-So}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Strian}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Z}} \qquad \ldots\ldots.(1)$$

إذ أن

$\hat{\mathcal{H}}^{(1)\text{-So}}, \hat{\mathcal{H}}^{(2)\text{-So}}$ **/** تمثلان اقتران برم – اوربيتال من المرتبتين الأولى والثانية ، ويعبر عنهما بالصيغ (Bates and Stevens , 1986) .

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)\text{-so}}\, k_1^{T_1} = K(T_1)\lambda\,(l \cdot S) \qquad \ldots\ldots (2)$$

$$= K(T_1)\lambda\, k_1^{T_1}(l_x S_x + l_y S_y + l_z S_z)$$

$$= K(T_1)\lambda\, k_1^{T_1}\left[\frac{1}{2}(l_+ S_- + l_- S_+) + (l_z S_z)\right]$$

إذ أن

$K(T_1)$ / معامل التحويل للمرتبة الأولى وتعتمد قيمته على طبيعة وشدة الاقتران.

$k_1^{T_1}$ / معامل التشاكل .

λ / ثابت اقتران برم - اوربيتال

في حين أن اقتران برم – اوربيتال من المرتبة الثانية بالصيغة العامة.

$$\hat{\mathcal{H}}^{(2)\text{-so}} = \lambda^2 \, [b(l \cdot S)^2 + c\,(E_\theta\, E_\theta^s + E_\varepsilon\, E_\varepsilon^s) + d\,(T_{yz}S_{yz} + T_{zx}S_{zx} + T_{xy}S_{xy})] \;\ldots\ldots\; (3)$$

$$E_\theta = \frac{1}{2}\left[3l_z^2 - l(l+1)\right]$$

$$E_\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{4}(l_+^2 + l_-^2)$$

$$T_{xy} = \frac{\sqrt{3}}{2}(l_x l_y + l_y l_x)$$

$$T_{yz} = \frac{\sqrt{3}}{2}(l_y l_z + l_z l_y)$$

$$T_{zx} = \frac{\sqrt{3}}{2}(l_z l_x + l_x l_z)$$

مع ملاحظة ان E_θ^s هي مرادفة ل E_θ وأن مع ابدال مؤثرات l بمؤثرات s وأن المعاملات c,b&d تعتمد على طبيعة ومقدار الاقتران ولذا فان

$$\ldots\ldots.(4)\; E_\theta E_\theta^s + E_\varepsilon E_\varepsilon^s = \left(\frac{1}{4}\left[\{3l_z^2 - l(l+1)\}\{3S_Z^2 - S(S+1)\}\right] + \frac{3}{16}(l_+^2 + l_-^2)(S_+^2 + S_-^2)\right)$$

$$(\hat{l}.\hat{s})^2 = l_z^2\, s_z^2 + \frac{1}{2}\left[l_z s_z l_+ s_- + l_z s_z l_- s_- + l_+ s_- l_z s_z + l_- s_+ l_z s_z\right] + \frac{1}{4}\left[l_+^2 s_-^2 + l_-^2 s_+^2 + l_- s_+ + l_+ s_- + l_- s_+ + l_+ s_-\right] \;\ldots\ldots..(5)$$

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Strian}}$ / تمثل المطاوعة , ويعبر عنها بالصيغة .

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Strian}} = V\,(E_\theta \pm E_\varepsilon\, T_{xy}) \;\ldots\ldots(6)$$

V /ثابت اقتران

$\hat{\mathcal{H}}_Z$ / تمثل تأثير زيمان .

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = \mu_B \hat{B}\cdot(a\hat{l}' + 2\hat{S}) + \mu_B \left\{2c(\hat{B}\cdot\hat{S}) + (E_\theta\, E_\theta^{SB} + E_\varepsilon\, E_\varepsilon^{SB}) + b\left[(\hat{l}'\cdot\hat{S})(\hat{l}'\cdot\hat{B}) + (\hat{l}'\cdot\hat{B})(\hat{l}'\cdot\hat{S})\right]\right\} \ldots\ldots.(7)$$

إذ أن

μ_B / مغنيط بور (Bohr Magneton)
B / المجال المغناطيسي
بينما

a $=\left(K(T_1)\lambda\, K_1^{T_1}\right)$

وإن

$$\hat{B}.(a\hat{l}'+2\hat{S})=B_z\,(a\hat{l}'_z+2\hat{S}_z)+\frac{1}{2}\left[B_+\,(a\hat{l}'_-+2\hat{S}_-)+(B_-\,(a\hat{l}'_+ +2\hat{S}_+)\right] \quad ....(8)$$

$\because\ B_+ = B_x + iB_y$

$\therefore B_- = B_x - iB_y$

$$\hat{B}.\hat{S}=B_z\,S_z+\frac{1}{2}[B_+\,S_-+B_-\,S_+] \quad ....(9)$$

$$E_\theta E_\theta^{SB}+E_\varepsilon E_\varepsilon^{SB}=\frac{1}{4}[3l'^2_z-2][2B_zS_z-\frac{1}{2}(B_+S_-+B_-S_+)]+\frac{3}{16}[l'^2_+ + l'^2_-][S_+B_+ + S_-B_-] \quad ....(10)$$

إن احتساب التأثيرات الكمية للعوامل المختلفة في هذا النموذج ومن ثم احتساب انتقالات الطاقة مقارنة مع نتائج قياسات الإجهاد أحادي المحور وتأثيرات زيمان (Liro and Baranowski , 1982) وتكون سبيلا لإيجاد تفسيراً لما طرحته تلك القياسات .

4. المناقشة

من خلال استقصاء المعلومات عن منظومة GaP:Ni وجدنا أن منظومة $GaP:Ni^{2+}$ ($3d^8$) (Radwanski and Ropka, 2003) تكون في الحالة الدركية ^3F ولها مستويات طاقة عمية الشكل (2). النموذج المقترح يتيح لنا احتساب هذه المستويات ومقارنتها مع النتائج التجريبية خاصة تلك الواردة في المصدر (Liro and Baranowski, 1982) والتي لاتزال تحتاج لتأويل نظري نأمل ان يكون هذا البحث مدخلا لإيجاد تفسيرا علميا لتلك النتائج.

المصادر العربية

الشيخ، عدنان محمد وعبد ا ، ابتسام يحيى، 2005، حساب مستويات الطاقة لشبه الموصل GaAs المطعم بالفاناديوم V^{2+} باستخدام النموذج النظري ذي المطاوعة متعامدة المحاور، مجلة التربية والعلم, مجلد 18، العدد 1 ص66-78.

المصادر الاجنبية

AL–Sheihk, A.M., 2005, Theoretical Model for Vanadium Doped Gallium Arsenide, Raf. J. Sc., Vol. 16, Phys. Special issure, No. 1, pp.7-14.

AL–Sheihk, A.M.; Qiu, Q.C.; Roura, P.; Ulrici, W.; Clerjaud, B.; Bates, C.D., and Dunn, J.L., 1998, Effects of Uniaxial Stress on the $^2E\rightarrow{}^2T_2$ Absorption Line of $GaP:Ti^{3+}$

and the Nature of the Jahn – Teller Coupling, J. Phys.: Condens. Matter 10, pp.3367 – 3386.

Badran, R.I., 1997, A Theoretical Study for the Excited $^3T_2$ Vibronic State of the V^{3+} Ion in GaP:V:S Under Uniaxial Stresses, Mu' tah Journal for Research and Studice Vol. 12, No. 3, pp.79 – 95.

Bates, C.A., and Dunn, J.L., 1989, Reduction Factors For Strongly Coupled Orbital Triplet Jahn – Teller Systems: I. T ⊗ t Jahn – Teller Systems, J. Phys.: Condens. Matter, 1, pp.2605 – 2616.

Bates, C.A., and Steven, K.W.H., 1986, Localized Electron States in Semiconductors, Rep. Prog. Phys. 49, pp.783 – 823.

Dunbar, K.R.; Schelter, E.J.; Tsukerblat, B.S.; Ostrovsky, S.M.; Mirovitsky, V.Y., and Palii, A.V., 2003, Magnetic Propeties of Complex d^1 and d^5 Ions: Crystal Field Model and Jahn – Teller Effect, Polyhedron, 22, pp.2545 – 2556.

Ennen, H., and Kaufmann, U., 1980, Nickel and Iron – Multivalence Impurities in GaP, J. Appl. Phys. 51, pp.1615 – 1618.

Ennen, H.; Kaufmann, U., and Schneider, J., 1981, Donor Acceptor Pairs in GaP and GaAs Involving the Deep Nickel Acceptor, Appl. Phys. Lett. 38, pp.355 – 357.

Erramli, A.; AL-Ahmadi, M.S.G.; Ulrici., W.; Tebal., N.; Kreissl, J.; Vasson, A., and Bates, C.A., 1991, Photoinduced Recharging Processes of Ni_{Ga} in GaP and Paramagnetic Resonance of Ni_{Ga}^{2+}, J. Phys.: Condens. Matter 3, pp.6345 – 6362.

Hamilton, B., and Peaker, A.R., 1978, Deep Level Profiles at Substrate – Epitaxial Interfaces in Gallium Phosphide, Solid – State Electron. 21, pp.1513 – 1517.

Jungwirth, T.; Sinova, J.; Kucera, J., and MacDonald, A.H., 2003, Theoretical Models of Ferromagnetic III-V Semiconductors, Current Applied Physics, 3, pp.461 – 464.

Kaufmann, U., and Schneider, J., 1976, Deep Centre Photoluminescence Spectra of GaAs (Cr, Si), Solid State Commun., 20, pp.143 – 146.

Kaufmann, U., and Schneider, J., 1977, ESR Identification of the Iron Double Electron Trap State in GaP, Solid State Commun., 21, pp.1073 – 1075.

Kaufmann, U., and Schneider, J., 1978, The Value of $Co(^4A_1)$ Ground State in InP Measured, Solid State Commun., 25, pp.1113 – 1116.

Kaufmann, U.; Koschel, W.H., and Schneider, J., 1979, Optical and EPR Study of the Nickel Two – Electron – Trap State in GaP, Phys. Rev. B 32, pp.7108 – 7115.

Liehr, A.D., and Ballhausen, C.J., 1959, Complete Theory of Ni(II) and V(III) in Cubic Crystalline Fields, Annals of Physics: 2, pp.134 – 155.

Liro, Z., and Baranowski, J.M., 1982, Identification of the $Ni^{2+}(3d^8)$ Charge State in GaP : Piezoabsorption and Zeeman Measurements, J. Phys. C.: Solid State Phys., 15, pp.4599 – 4607.

Parker, L.W.; Bates, C.A.; Dunn, J.L.; Vasson, A., and Vasson, A.M., 1990, Studies of an Orthorhombic Jahn – Teller System: Cr^{3+} in GaAs by ESR, J. Phys.: Condens Matter 2, pp.2841 – 2856.

Radwanski, R.J., and Ropka, Z., 2003, A novel Approach to The Cryatal Field Theory – The Orbital Magnetism in 3d – ion Compounds, arxiv: cond-mat 10307575 V, 1p.

Skolnick, M.S.; Foulkes, E.J., and Tuck, B., 1984, Transition Metal Diffusion in InP: Photoluminescence Investigation, J. Appl. Phys. 55, pp.2951 – 2961.

نموذج نظري لأيون النيكل Ni^{2+} في......