

УДК 537.311.322

©1995

О ПРИРОДЕ УРОВНЕЙ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА A^4B^6

Б.А.Волков, В.В.Шаповалов

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук,
117924, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 5 июля 1994 г.
В окончательной редакции 21 мая 1995 г.)

Исследованы условия, при которых наблюдаемые в полупроводниках A^4B^6 уровни дефектов возможно описать как принадлежащие электрически активным комплексам точечных дефектов. В модели зонного спектра полупроводников A^4B^6 в приближении сильной связи аналитически рассмотрена задача об энергетическом спектре локализованных состояний с глубокими уровнями комплекса из двух точечных дефектов и исследовано их зарядовое состояние.

1. Специфика полупроводников A^4B^6 (соединений IV и VI групп) состоит в том, что концентрация и тип носителей заряда в этих полупроводниках практически всегда определяются наличием в них точечных дефектов с глубокими уровнями, главным образом вакансий, причем вакансии элемента IV группы являются акцепторами, а халькогена — донорами [1–3]. Но окончательно природа наблюдаемых в соединениях A^4B^6 уровней дефектов до сих пор не выяснена. В начале 80-х годов предпринимались попытки, опираясь на результаты теоретических работ [5–11], связать эти уровни с точечными дефектами. Но в последнее время в ряде работ (см., например, обзор [4]) были сделаны предположения о существенном влиянии на свойства полупроводников A^4B^6 (в том числе и на концентрацию носителей заряда) более сложных электрически активных дефектов-комплексов.

При слишком больших концентрациях нестехиометрических дефектов подавляющее число комплексов будет образовываться двумя точечными дефектами, поэтому мы будем рассматривать комплексы из двух точечных дефектов.

2. Модель зонного спектра полупроводников A^4B^6 , построенного из атомных p -орбиталей (p -модель), позволяет аналитически рассмотреть задачу о глубоких уровнях, используя представление о металлической «прафазе» — кристалле с простой кубической решеткой и электронным спектром из трех квазиодномерных зон

$$\xi_{ik} = \xi_0 [\cos k_i + \xi_{\perp} (\cos k_j + \cos k_l)], \quad (1)$$

где индексы $i(j, l) = x, y, z, j \neq l, l \neq i$ нумеруют зоны, построенные из трех наборов $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ атомных p -орбиталей. Для простейшей модели $[10]$ комплекса из двух точечных дефектов матрица возмущений $\hat{V}_{n'n''}$ диагональна по зонным и спиновым индексам и имеет только два отличных от нуля матричных элемента $V_{\nu\nu}, V_{\nu+\mathbf{n}\nu+\mathbf{n}}$, соответствующих узлам простой кубической решетки ν и $(\nu + \mathbf{n})$. Для того чтобы придать получаемым выражениям более простой вид, будем считать (без ограничений общности), что $\nu = 0$ и в четных узлах решетки ($n_x + n_y + n_z$ четно) находятся атомы металла; тогда потенциал ионности, характеризующий различие атомов А и В $[9]$, положителен, поскольку потенциал ионизации металла А меньше потенциала ионизации халькогена В. Для безразмерных констант связи, описывающих дефект, введем обозначения $g_n = V_{n\mathbf{n}}/\xi_0, g_0 = V_{00}/\xi_0$.

Для решения задачи удобно использовать аппарат одночастичных функций Грина $G_{n'n''}^i(\omega)$. В приближении ближайших соседей p -модель сводится к квазиодномерной $[10]$: уравнения для энергетического спектра и волновых функций распадаются на независимые уравнения для каждой из трех p -зон. Уравнение для энергетического спектра локальных состояний имеет вид

$$(1 - G_{00}^i(\omega)V_{00})(1 - G_{nn}^i(\omega)V_{nn}) - V_{00}V_{nn}G_{n0}^i(\omega)G_{0n}^i(\omega) = 0. \quad (2)$$

Используя выражение для функции Грина в узельном представлении, полученное в $[11]$, из (2) получаем, что локальные состояния будут существовать только при выполнении некоторых условий, имеющих простой физический смысл (см. далее). Энергетический спектр локализованных состояний для четных $n_x + n_y + n_z$ определяется выражением

$$\omega_{\pm}^i = \Delta \frac{1 - [g_{\pm}^{ie}(\omega_{\pm}^i)]^2}{1 + [g_{\pm}^{ie}(\omega_{\pm}^i)]^2}, \quad (3)$$

где индекс e (*even*) означает, что $n_x + n_y + n_z$ четно; эффективная константа связи равна

$$g^{ie} = \frac{2g_0g_n(1 - \alpha^i)}{g_0 + g_n \pm [(g_0 + g_n)^2 - 4g_0g_n(1 - \alpha^i)]^{1/2}}, \quad (4)$$

безразмерный параметр α^i характеризует взаимодействие между дефектами и равен

$$\alpha^i \equiv \alpha_{n_x n_y n_z}^i = [J_{|n_x|}(\xi_{\perp}|n_x|)J_{|n_y|}(\xi_{\perp}|n_y|)\exp(-\kappa|n_z|)]^2, \quad (5)$$

$J_n(x)$ — функция Бесселя первого рода, $\kappa^2 = (\Delta^2 - \omega^2)/\xi_0^2$.

Для нечетных $n_x + n_y + n_z$ спектр определяется выражением

$$\omega_{\pm}^i = \Delta \frac{-g'[g^{io}(\omega_{\pm}^i)]^2 \pm \{1 + [g^{io}(\omega_{\pm}^i)]^2 - [g'g^{io}(\omega_{\pm}^i)]^2\}^{1/2}}{1 + [g^{io}(\omega_{\pm}^i)]^2}, \quad (6)$$

где индекс o (*odd*) означает, что $n_x + n_y + n_z$ нечетно,

$$g' = (g_0 - g_n)/(g_0 + g_n), \quad (7)$$

$$g^{io} = (g_0 + g_n)/[1 - g_0g_n(1 + \alpha^i)]. \quad (8)$$

Энергетический спектр локализованных состояний комплекса из двух точечных дефектов существенно анизотропен, что обусловлено малостью взаимодействия между p -зонами, которое характеризуется параметром ξ_{\perp} . Рассматривая, например, случай $\mathbf{n} = (2, 0, 0)$, видим, что ветви ω_{\pm}^x заметно сдвинуты относительно положений, соответствующих невзаимодействующим вакансиям, а ветви $\omega_{\pm}^y, \omega_{\pm}^z$ близки к этим положениям в меру малости ξ_{\perp} .

Выражения (3), (6) еще не являются окончательными выражениями, описывающими спектр комплекса: в правых частях (3), (6) содержатся величины, зависящие от ω ($\exp(-\kappa/|n_i|)$, где $\kappa = \kappa(\omega)$). Поскольку для реальных систем $\beta \equiv \Delta/\xi_0 \sim 0.2-0.3$ и нас интересует область энергий внутри щели ионности $|\omega| < |\Delta|$, то величина κ мала, и можно решать (3), (6) методом итераций по степеням κ при не слишком больших $|n_i|$ и по степеням $\exp(-\kappa/|n_i|)$ при больших. Из указанных выражений для ω_{\pm}^i необходимо оставлять только те, для которых $\text{sign}(\omega_{\pm}^i + \Delta g^i) = -\text{sign}(g^{i0})$ при нечетных $n_x + n_y + n_z$ и $g_{\pm}^{ie} < 0$ при четных. В результате получаем, что для четных $n_x + n_y + n_z$ в первой четверти координатной плоскости (g_0, g_n) решений нет, во второй четверти необходимо оставить только ω_{-}^i , в третьей четверти — ω_{\pm}^i , а в четвертой — ω_{-}^i . Для нечетных $n_x + n_y + n_z$ в первой четверти координатной плоскости необходимо оставить ω_{+}^i при $g_n > g_0/(1+\alpha)^i$ и ω_{-}^i при $g_n < g_0/(1+\alpha)^i$ (при этом получающееся решение непрерывно и имеет непрерывные производные), во второй четверти необходимо оставить ω_{\pm}^i , в третьей — ω_{+}^i при $g_n > g_0/(1+\alpha)^i$ и ω_{-}^i при $g_n < g_0/(1+\alpha)^i$, в четвертой четверти решений нет.

Выражения (3)–(8) имеют простой физический смысл. Потенциал вакансии всегда имеет отталкивающий характер. Дно зон проводимости сформировано из p -орбиталей металла, а дно валентных зон — из p -орбиталей халькогена. Поэтому потенциал дивакансий А–А (металл–металл) не может отщепить состояния внутри щели (на состояния валентной зоны он не действует, а состояния зоны проводимости отталкивает). Потенциал дивакансии В–В выталкивает внутрь щели состояния из валентных зон. Сложнее ситуация с А–В-дивакансией. Здесь энергия локализованного состояния, находящегося внутри щели, определяется влиянием потенциала поля сил отталкивания вакансии А на состояния изолированной вакансии В. Поскольку этот потенциал имеет отталкивающий характер, то уровень поднимается в верхнюю половину щели.

Взаимное расположение уровней ω_{\pm}^i определяется значением величины α^i . Легко видеть, что в областях малых $|n_i|$ и больших $|n_i|$ (т.е. когда (3), (6) можно решать методом итераций) при четном $n_x + n_y + n_z$ уровень ω_{-}^i с большим α^i будет лежать выше уровня ω_{+}^i с меньшим α^i , уровень ω_{+}^i с большим α^i будет лежать ниже уровня ω_{-}^i с меньшим α^i ; при нечетном $n_x + n_y + n_z$ величина $|\omega_{\pm}^i(g_n = -g_0)|$ будет увеличиваться с ростом α^i . Чтобы более подробно проанализировать взаимное расположение уровней, рассмотрим частные случаи. Исследуем сначала взаимное расположение ветвей $\omega_{+}^i, \omega_{-}^i$ с одинаковым i и $n_j = n_l = 0$.

Рассмотрим случай, когда точечные дефекты находятся в узлах одной четности. Тогда при фиксированных $g_0, g_n, g_n = g_0$ уровень ω_+ всегда лежит ниже уровня ω_- . При $g_n \rightarrow g_0$ уровни ω_+ и ω_- совмещаются, у системы появляется центр инверсии. Поскольку

$$\begin{pmatrix} |g_+^{ie}| \\ |g_-^{ie}| \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{при } \xi_{\perp} |n_i| \rightarrow \infty} \begin{cases} \begin{pmatrix} |g_0| \\ |g_n| \end{pmatrix}, & \text{при } |g_0| < |g_n|, \\ \begin{pmatrix} |g_n| \\ |g_0| \end{pmatrix}, & \text{при } |g_n| < |g_0|, \end{cases} \quad (9)$$

то, если развести дефекты достаточно далеко и затем сближать, уровень ω_+^i возникает из локализованного состояния того дефекта, у которого оно лежит ниже; ω_-^i возникает из локализованного состояния второго дефекта. Проследим, что будет происходить с уровнями по мере сближения дефектов. При малых ξ_{\perp} и не слишком больших расстояниях между дефектами для g_{\pm}^{ie} получаем

$$\begin{pmatrix} g_+^{ie} \\ g_-^{ie} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} 0 \\ g_0 + g_n \end{pmatrix}, & \text{при } g_0 > 0, \\ \begin{pmatrix} g_0 + g_n \\ 0 \end{pmatrix}, & \text{при } g_0 < 0. \end{cases} \quad (10)$$

Отсюда следует, что по мере сближения дефектов уровень более удаленный от того края энергетической щели, от которого отщепились уровни, будет продолжать отдаляться, стремясь к предельному положению, соответствующему ситуации, когда оба дефекта находятся на одном узле; уровень более близкий к указанному краю щели будет приближаться к этому краю, и при не слишком больших расстояниях между дефектами величина его отщепления будет характеризоваться параметром малости $(\xi_{\perp}/\xi_0)^2$.

Рассмотрим теперь случай, когда дефекты находятся в узлах разной четности (по-прежнему исследуем взаимное расположение уровней ω_{\pm}^i с одинаковыми $i, n_j = n_i = 0$). Структура полученного для энергетического спектра выражения станет более ясной при $g' \rightarrow 1$. При этом получим выражение для энергетического спектра одиночного дефекта. Чтобы охарактеризовать поведение ω_{\pm} каким-то одним параметром, рассмотрим частный случай $g_n = -g_0$; при этом ω_{\pm} принимает вид

$$\omega_{\pm}^i \Big|_{g_n = -g_0} = \pm |\Delta| [1 - (g' g^{i0})^2]^{1/2}. \quad (11)$$

Отсюда следует, что

$$\omega_{\pm}^i \Big|_{g_n = -g_0} \xrightarrow{\alpha^i \rightarrow 0} \pm |\Delta| (1 - g_0^2) / (1 + g_0^2). \quad (12)$$

При $\alpha^i \rightarrow 1$ выражение $\omega_{\pm}^i / |\Delta|$ имеет минимальное значение $1/\sqrt{2}$.

Рассматривая случай $n_i = n_l = 0$, получаем, что уравнение (2) для ω_{\pm}^i распадается на независимые уравнения для отдельных точечных дефектов.

3. Зарядовое состояние комплекса из двух точечных дефектов может отличаться от зарядового состояния системы двух невзаимодействующих дефектов, если какие-либо локализованные состояния опустятся в нижнюю половину щели. Такая ситуация может реализоваться только в том случае, если константы связи обоих дефектов комплексов дивакансий (A-A, A-B, B-B) только дивакансия типа B-B имеет зарядовое состояние, отличающееся от зарядового состояния невзаимодействующих вакансий (причем только в случае, если размер дивакансии порядка нескольких периодов решетки и только одна компонента n отлична от нуля), что вытекает из приведенных далее оценок. В этом случае одно локализованное состояние глубоко опускается в нижнюю половину щели и дивакансия будет поставлять только два электрона в зону проводимости, в то время как две невзаимодействующие вакансии халькогена будут поставлять четыре электрона [5].

Выражения для эффективной константы связи, соответствующей локализованному состоянию дивакансии типа B-B, имеют вид

$$g_{\pm}^{ie} = g(1 \pm \text{sign } g\sqrt{\alpha^i}) = 1 \pm \sqrt{\alpha^i}. \quad (13)$$

Состоянию, находящемуся глубоко в нижней половине щели, соответствует α^i такое, что $(1 - \sqrt{\alpha^i}) \ll 1$ и $\kappa = \sqrt{\Delta^2 - \omega^2}/\xi_0 \approx 2(1 - \sqrt{\alpha^i})\Delta/\xi_0 \ll \Delta/\xi_0$. Решая (5) для α^i методом итераций, получим

$$\alpha^i \approx [J_{|n_j|}(\xi_{\perp}|n_i|)J_{|n_l|}(\xi_{\perp}|n_i|)]^2. \quad (14)$$

Отсюда при $n = (2, 0, 0)$, $\xi_{\perp}/\xi_0 \sim 0.2-0.3$ находим $\alpha = (\alpha^x, 0, 0)$, $\alpha^x \sim 0.9-0.7$, $\kappa \sim 0.04-0.01$, $g_{\pm}^{ie} \sim 0.1-0.2$, $\omega = -\Delta(0.98-0.96)$.

Состоянию, находящемуся в нижней половине щели вблизи ее середины, соответствует α^i такое, что $\sqrt{\alpha^i} \ll 1$, $\kappa = \frac{\Delta}{\xi_0(1-\alpha^i/2)} \approx \frac{\Delta}{\xi_0}$. Тогда получаем

$$\alpha^i \approx [J_{|n_j|}(\xi_{\perp}|n_i|)J_{|n_l|}(\xi_{\perp}|n_i|) \exp(-|n_i|\Delta/\xi_0)]^2. \quad (15)$$

Отсюда при $n = (4, 0, 0)$ находим $\alpha^x \sim 0.1-0.02$, $\kappa = \Delta/\xi_0(0.95-0.99)$, $g_{\pm}^{ie} \sim 0.7-0.9$, $\omega \approx -\Delta(0.3-0.1)$.

Вероятность образования дивакансии атомов халькогена с расстоянием между вакансиями порядка периода кристаллической решетки полупроводника a описывается распределением Пуассона. Поэтому порядок величины средней концентрации c_d дивакансий, имеющих локализованное состояние, лежащее глубоко в нижней половине щели, при средней концентрации вакансий c определяется выражением

$$c_d = \frac{1}{2}c(ca^3)^2 \exp(-ca^3). \quad (16)$$

Это выражение дает очень малое значение c_d и справедливо только в том случае, если $ca^3 \ll 1$ и вакансии в полупроводнике возникают независимо. Однако если при температуре плавления кристалла ($\sim 10^3$ К) при данном значении химического потенциала возникновение двух вакансий на расстоянии порядка периода решетки энергетически более выгодно, чем на больших расстояниях, то величина c_d может оказаться порядка c .

В заключение отметим, что дальнейшее развитие примененного здесь подхода p -модели позволяет провести симметричную классификацию локализованных состояний комплексов, вычислить распределение электронной плотности вокруг комплекса, а также исследовать метастабильные состояния для всех возможных типов комплексов из двух точечных дефектов.

Авторы признательны за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 93-02-14700).

Список литературы

- [1] Narrow-Gap Semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics / G.Nimtz, B.Schlicht. Rd.: G.Hohler. Berlin-Heidelberg-N.Y.-Tokyo (1983). V. 98. P. 1-117.
- [2] Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН **145**, 1, 51 (1985).
- [3] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. ФТП **26**, 2, 201 (1992).
- [4] Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov D.R., Ryabova L.I. Phys. Stat. Sol. (a) **137**, 9, 9 (1994).
- [5] Parada N.J., Pratt G.W. Phys. Rev. Lett. **22**, 5, 180 (1969).
- [6] Parada N.J. Phys. Rev. **B3**, 6, 2042 (1971).
- [7] Hemstreet L.A. Phys. Rev. **B11**, 6, 2260 (1975).
- [8] Hemstreet L.A. Phys. Rev. **B12**, 4, 1212 (1975).
- [9] Волков Б.А., Панкратов О.А. ЖЭТФ **75**, 4(10), 1362 (1978).
- [10] Волков Б.А., Панкратов О.А., Сазонов А.В. ЖЭТФ **85**, 4(10), 1395 (1983).
- [11] Волков Б.А., Панкратов О.А. ЖЭТФ **88**, 1, 280 (1985).