

УДК 621.315.592

## Физические основы реконструкции метастабильных примесных центров в полупроводниках

© Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 января 2001 г. Принята к печати 19 апреля 2001 г.)

На основе анализа характера изменения электронной структуры и химической связи регулярного кристалла при легировании, а также при изменении зарядового состояния дефекта предложена общая картина перестройки метастабильных центров, донорных и акцепторных, в различных полупроводниках: "классических" полупроводниковых соединениях III–V и II–VI, преимущественно ионном кристалле  $\text{CdF}_2$  и узкозонных соединениях IV–VI; выявлены причины, приводящие к реконструкции центра, установлены общие тенденции и специфика их проявлений для отдельных классов кристаллов и типов примесных центров.

### 1. Введение

Метастабильные примесные центры в течение многих лет привлекают к себе пристальное внимание исследователей не только в связи со сложными физическими явлениями, сопутствующими их возникновению, но и из-за того влияния, которое они оказывают на полупроводник и его свойства. В частности, наиболее важный тип таких центров —  $\text{DX}$ -центры и их акцепторные аналоги — препятствуют получению нужного типа и уровня проводимости полупроводников, являясь одной из основных причин их самокомпенсации. В последние годы кристаллы с  $\text{DX}$ -центрами, напротив, нашли практическое применение — на их основе созданы эффективные голографические среды (см., например, [1–3]).

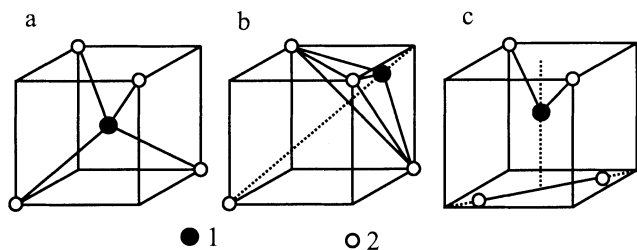
Современные методы расчета примесных центров, основанные на приближении расширенной ячейки, широко применяются для исследования метастабильных центров [4–7]. С их использованием были выяснены существенные особенности этих центров и интерпретированы основные экспериментальные результаты. Тем не менее ряд принципиальных вопросов формирования и строения метастабильных центров остается без ясного ответа, в частности: Почему  $\text{DX}$ -центр вообще испытывает радикальную реконструкцию, и почему она в одних случаях имеет тригональный, а в других — орторомбический характер? Почему в соединениях II–VI такие центры образуются легче, чем в соединениях III–V, в которых для этого, как правило, необходимы какие-то "внешние" по отношению к центру воздействия (переход к твердым растворам, гидростатическое сжатие и т.п.)? Почему тригонально реконструированные  $\text{DX}$ -центры в соединениях III–V и II–VI, будучи качественно схожими, все же заметно различаются по своему строению? Почему одни примеси образуют метастабильные центры, а другие, почти такой же химической природы — нет? Число таких вопросов может быть увеличено.

Наши исследования, выполненные в последние годы, показали, что определяющее значение для образования метастабильных центров имеет характер изменения электронной структуры и химической связи кристалла как при его легировании, так и при изменении зарядового состояния дефекта [7–10]. Было показано, что основная информация об изменении указанных параметров может быть получена даже в рамках минимального кластера и не требует рассмотрения обширного, включающего десятки атомов, фрагмента кристалла. Разумеется, такой подход не позволяет получить количественное описание центра, но он дает ясное представление о причинах, типе и вероятности реконструкции центра, т.е. позволяет получить ответы на те вопросы, которые остаются нераскрытыми в рамках кристаллического подхода.

В настоящей работе на основе кластерного подхода впервые дана общая картина перестройки метастабильных донорных и акцепторных центров в "классических" полупроводниках III–V и II–VI, в необычном, ионном, полупроводнике  $\text{CdF}_2$  (в нем возможны только донорные центры) и в узкозонных соединениях IV–VI (метастабильные центры в этих кристаллах амфотерны). В работе выявлены как общие закономерности этой перестройки, так и специфические ее особенности для конкретных классов соединений и типов примесных центров.

### 2. Катионные донорные центры в кристаллах III–V

Согласно расчетам на основе метода расширенной ячейки [4,5], нейтральное тетраэдрически симметричное состояние мелкого донорного центра  $\text{GaAs:Si}$  при упомянутых выше условиях (гидростатическое давление, переход к твердому раствору  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и т.п.) оказывается неустойчивым по отношению к изменению зарядового состояния и образованию  $\text{DX}$ -центра. Захват дополнительного электрона вызывает тригональную  $\text{C}_{3v}$  реконструкцию дефекта, в процессе которой легирующий атом смещается по оси 3-го порядка в



**Рис. 1.** Структура тетраэдрического центра замещения (а) и реконструированных тригонального  $C_{3v}$  (b) и орторомбического  $C_{2v}$  (с) DX-центров в кристаллах III-V и II-VI. 1 — атом примеси, 2 — атом решетки.

непосредственную окрестность ближайшего междоузлия (рис. 1, а, b). Возникающее искажение кристаллической решетки компенсирует увеличение энергии, обусловленное присоединением этого электрона. С другой стороны, потеря донорного электрона, избыточного для формирования химической связи, способствует сохранению тетраэдрической симметрии дефекта. Полная энергия заряженного, положительно или отрицательно, примесного центра превосходит по модулю его энергию в нейтральном состоянии. Эти три состояния центра разделены потенциальными барьерами, вследствие чего нейтральное состояние оказывается метастабильным. Система такого рода характеризуется отрицательной корреляционной энергией  $U^-$  [11].

Рассмотрение примесного центра GaAs:Si на основе кластерного приближения (с помощью метода рассеянных волн рассчитывался кластер  $\text{GaAs}_4^{3q-}$ ,  $q$  — заряд иона) позволяет выяснить существенные детали указанной перестройки [8]. Сравнение электронной структуры регулярного кристалла GaAs и примесного центра GaAs:Si (табл. 1) показывает, что изменение структуры при легировании является относительно небольшим: незначительно модифицируется распределение заряда на основных связывающих орбиталях  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $2t_2$  и появляется электрон в антисвязывающем состоянии  $3a_1$ . Подобное изменение электронной структуры не может вызвать существенную перестройку примесного центра [9].

Однако захват дефектом на антисвязывающий уровень  $3a_1$  дополнительного электрона принципиальным образом изменяет ситуацию. Три  $a_1$ -состояния образованы главным образом на основе трех атомных орбиталей:  $3s$  Si и  $4s$ ,  $4p$  As (валентные  $s$ -функции четырех лигандов распадаются в поле тетраэдрической симметрии на неприводимые представления  $a_1$  и  $t_2$ ,  $p$ -функции — на  $a_1$ ,  $e$ ,  $t_1$  и два  $t_2$ ). Вследствие этого полное заполнение антисвязывающего состояния  $3a_1$  резко уменьшает суммарный вклад орбиталей  $a_1$ -симметрии в энергию связи примесного центра. Незначительный связывающий эффект орбиталей может быть обусловлен примесью соответствующих возбужденных состояний центрального атома и лигандов ( $4s$  Si и  $4d$ ,  $5s$ ,  $5p$  As). Таким образом, в результате захвата дополнительного электрона основной

и практически единственной связывающей орбиталью дефекта становится  $2t_2$ . Это существенно уменьшает энергию связи примесного центра.

Возможны два варианта дальнейшего развития событий: центр остается тетраэдрически симметричным дефектом в условиях существенно ослабленной  $sp^3$ -гибридизации или перестраивается в соответствии с симметрией, оптимальной для связывающего шестизлектронного  $t_2$ -состояния (иначе говоря, образуется DX-центр). Рассмотрим характер этой перестройки.

Для  $t_2$ -состояния характерны три равноправных направления максимальной локализации электронной плотности, и, следовательно, на его основе могут быть сформированы три связи центрального атома с лигандами; поэтому реконструированный центр в общем случае

**Таблица 1.** Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов GaAs, GaAs:Si, GaAs:As (кластеров  $\text{AB}_4^{3q-}$ ,  $q = 0.4e$ ) [8]

| Кристалл | $\Gamma$ | $-E, \text{Ry}$ | $q_A$ | $q_B$ | $q_{II}$ |
|----------|----------|-----------------|-------|-------|----------|
| GaAs     | $4a_1$   | 0.129           |       |       |          |
|          | $1t_1$   | 0.303           | 0.1   | 55    | 38       |
|          | $3t_2$   | 0.323           | 6.1   | 59    | 32       |
|          | $1e$     | 0.364           | 0.6   | 46    | 47       |
|          | $2t_2$   | 0.438           | 13    | 40    | 40       |
|          | $2a_1$   | 0.716           | 40    | 35    | 22       |
|          | $1t_2$   | 1.011           | 2.4   | 75    | 21       |
|          | $1a_1$   | 1.094           | 16    | 56    | 26       |
| GaAs:Si  | $4a_1$   | 0.122           |       |       |          |
|          | $3a_1$   | 0.156           | 13    | 20    | 48       |
|          | $1t_1$   | 0.319           | 0.2   | 59    | 36       |
|          | $3t_2$   | 0.363           | 4.8   | 54    | 35       |
|          | $1e$     | 0.389           | 1.2   | 49    | 45       |
|          | $2t_2$   | 0.488           | 19    | 39    | 37       |
|          | $2a_1$   | 0.795           | 36    | 40    | 19       |
|          | $1t_2$   | 1.031           | 3.4   | 72    | 23       |
| GaAs:As  | $4a_1$   | 0.124           |       |       |          |
|          | $3a_1$   | 0.202           | 13    | 45    | 32       |
|          | $1t_1$   | 0.298           | 0.2   | 58    | 37       |
|          | $3t_2$   | 0.349           | 4.1   | 52    | 39       |
|          | $1e$     | 0.369           | 1.2   | 48    | 45       |
|          | $2t_2$   | 0.519           | 30    | 34    | 32       |
|          | $2a_1$   | 0.881           | 26    | 54    | 17       |
|          | $1t_2$   | 1.015           | 4.9   | 70    | 23       |
|          | $1a_1$   | 1.212           | 48    | 28    | 24       |

*Примечание.*  $\Gamma$  — неприводимое представление;  $E$  — одноэлектронная энергия;  $q_A$ ,  $q_B$ ,  $q_{II}$  — доли орбитального заряда (%), локализованные внутри сферы центрального атома, внутри лигандных атомных сфер и в межатомной области соответственно. Доля заряда во внешней области составляет:  $q_{II} = 1 - q_A - q_B - q_{II}$ .

Заметное присутствие орбитального заряда в атомных сферах различных атомов ( $q_A$ ,  $q_B$ ) и в межатомной области ( $q_{II}$ ) свидетельствует о ковалентном характере связи между этими атомами, реализуемой данной молекулярной орбиталью; в случае нарушения одного из указанных условий — об атомной (ионной) природе этой орбитали.

Для кристалла GaAs орбиталь  $4a_1$  соответствует минимуму зоны проводимости; орбиталь  $1t_1$  — максимуму валентной зоны.

будет иметь тригональную симметрию  $C_{3v}$ . В процессе такой перестройки одна из 4 тетраэдрических связей примесного атома Si разрывается (сильно ослабляется) в результате локализации на ней 4 остающихся валентных электронов — на связывающей и антисвязывающей орбиталах этой связи, т.е. в сущности на центральном атоме и соответствующем лиганде (отрицательно заряженный центр GaAs:Si<sup>-</sup> обладает 10 валентными электронами).

Для атома Si указанная неподеленная пара будет состоять из его 3s-электронов, не участвующих, как отмечено выше, в образовании химической связи дефекта. Последнее означает, что в результате реконструкции примесный атом Si переходит в двухвалентное состояние, состояние меньшей валентности (в исходном тетраэдрическом центре валентность Si была равна 4). В кристаллах III-V катион отдает на одну связь  $0.75e$ , анион —  $1.25e$ , поэтому и с этой точки зрения переход примесного атома при образовании трех связей в двухвалентное состояние представляется вполне естественным. Отталкивание неподеленных пар электронов на примесном атоме и на упомянутом лиганде приведет к сдвигу по оси 3-го порядка меньшего по размеру положительного иона Si в направлении ближайшего междоузлия. Существенная роль такого отталкивания была отмечена и в рамках кристаллического подхода [4,5].

Принципиальное значение для неполносимметричной реконструкции центра GaAs:Si имеет направленность химических связей, т.е. их ковалентная составляющая. В ионном кристалле, в отсутствие указанной направленности, подобная перестройка не могла бы реализоваться. Эта перестройка обеспечивается наличием в решетке междоузлия, в область которого смещается примесный атом.

Подобным образом происходит реконструкция и образование DX-центров для большинства метастабильных донорных дефектов в кристаллах III-V:IV.

### 3. Катионные донорные центры в кристаллах II-VI

Рассмотренный механизм образования DX-центров в кристаллах III-V:IV справедлив и для примесных центров II-VI:III. Следует сделать лишь одно замечание относительно механизма реализации тригональной реконструкции [10]. В соответствии со сказанным выше, легирующий атом переходит в процессе перестройки в состояние с меньшей валентностью. Для атома III группы, для определенности Al, это означает, что примесный атом становится одновалентным. Если учесть, что в кристаллах II-VI катион отдает  $0.5e$  на одну связь, а анион  $1.5e$ , то можно предположить, что Al за счет своего единственного валентного электрона образует связи с двумя лигандами, тогда как его неподеленная пара заполнит третью тетраэдрическую орбиталь, а четвертая орбиталь

останется свободной (в исходном центре II-VI:III Al находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации). Дополнительный электрон дефекта II-VI:III<sup>-</sup> заполнит орбиталь оборванной связи каждого из остающейся пары лигандов (центр II-VI:III<sup>-</sup>, как и III-V:IV<sup>-</sup>, обладает 10 валентными электронами), вследствие чего одна из этих насыщенных связей, взаимодействуя с незаполненной орбиталью Al, образует с ним третью связь, ничем не отличающуюся от двух уже существующих. Отталкивание неподеленных пар электронов Al и четвертого лиганда приведет к тригональной  $C_{3v}$  реконструкции дефекта (рис. 1, b).

Результаты кристаллических расчетов также свидетельствуют о тригональном строении центров II-VI:III [12,13]. Согласно этим расчетам, при образовании DX-центров в кристаллах II-VI:III сдвиг примесного атома с хорошей точностью соответствует отражению его в плоскости трех лигандов (рис. 1, b) [13], тогда как в III-V:IV происходит уменьшение указанного расстояния приблизительно на 25% [5].

На уровне межатомных взаимодействий эту ситуацию можно интерпретировать следующим образом. Атомы IV группы склонны к формированию кратных связей, вследствие чего при образовании DX-центра в GaAs будет иметь место некоторая примесь состояний, отвечающих увеличению кратности связи атома Si с тремя упомянутыми лигандами. В то же время для атомов III группы образование кратных связей не характерно. Это обстоятельство и определяет указанное выше различие в сдвигах примесного атома при образовании DX-центров в кристаллах III-V:IV и II-VI:III. Следствием такого различия является более полное нарушение связи с четвертым лигандом в последнем случае. Другими словами, DX-состояние — состояние неподеленной пары электронов примесного атома — в II-VI:III утрачивает антисвязывающий характер в большей степени и оказывается более глубоко расположенным в запрещенной зоне, чем в III-V:IV. Это объясняет самопроизвольное образование DX-центров в кристаллах II-VI:III, в противоположность соединениям III-V:IV, в которых для такой перестройки, как правило, требуется наличие дополнительных внешних воздействий (см. выше).

### 4. Катионные донорные центры в кристалле CdF<sub>2</sub>

Изложенный механизм образования катионных DX-центров сохраняется в основных чертах и в ионном полупроводнике CdF<sub>2</sub>, легированном атомами галлия и индия, относящимися к основной подгруппе III группы (подгруппа бора). Этот кристалл обладает структурой флюорита, в которой катион имеет восьмерную кубическую координацию, а анион — четверную тетраэдрическую. Легирование CdF<sub>2</sub> упомянутыми атомами заметно усиливает ковалентную составляющую химической связи (табл. 2, орбитали  $1a_{1g}, 1t_{1u}$ ) [14].

Захват дополнительного электрона дефектом  $\text{CdF}_2:\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) в состоянии  $2a_{1g}$  (относительно глубокое  $a_{1g}$ -состояние валентных  $s$ -электронов лигандов в табл. 2 не приводится), как и в рассмотренных выше кристаллах III–V:IV и II–VI:III, приводит к образованию  $\text{DX}$ -центра. Устойчивость дефекта  $\text{CdF}_2:\text{M}^-$  также нарушается в результате заполнения донорного  $2a_{1g}$ -уровня и утраты связывающего характера трех состояний  $a_{1g}$ -симметрии. Примесный атом переходит при этом в одновалентное состояние.

Специфика центров  $\text{CdF}_2:\text{M}$  проявляется в особенностях их перестройки. Локализация на одной связи избыточной пары электронов — неподеленной пары примесного атома — в кристалле флюорита оказывается нереализуемой: убическая координация центрального атома исключает возможность его смещения по оси 3-го порядка, а альтернативный сдвиг лиганда, иона  $\text{F}^-$ , в центр куба из таких же ионов явно невыгоден энергетически. Если учесть недостаточно выраженную направленность связей в  $\text{CdF}_2:\text{M}$  (относительно невысокий уровень ковалентности), возможность сдвига катиона по оси 4-го порядка и тот факт, что один электрон центрального атома участвует в связях с четырьмя лигандами, то есте-

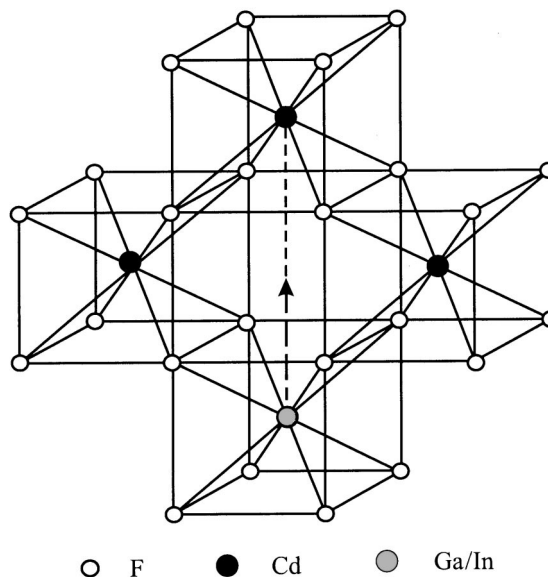


Рис. 2. Реконструкция примесного центра  $\text{CdF}_2:\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ).

ственно предположить, что образование неподеленной пары на катионе приведет к разрыву связей с лигандами, расположенными на одной из граней куба, и сдвигу его по указанной оси в направлении ближайшего междоузлия (рис. 2) [14]. Реконструированный таким образом центр будет иметь тетрагональную симметрию  $C_{4v}$ .

Именно такое строение  $\text{DX}$ -центра было определено в результате кристаллического расчета [15]. Этот расчет свидетельствует также о важности  $d-d$ -взаимодействий примеси и катионов при образовании  $\text{DX}$ -центров в  $\text{CdF}_2$ . Именно по этой причине  $\text{DX}$ -центры образуются в этом кристалле атомами подгруппы бора начиная с Ga. Подтверждают образование этих центров и экспериментальные исследования по позитронной спектроскопии, обнаружившие дефект открытого объема в кристаллах  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  и  $\text{CdF}_2:\text{In}$  [16].

Легирование  $\text{CdF}_2$  атомами переходных металлов III группы (Sc, Y, La) приводит к усилению ионного характера химической связи и, следовательно, делает невозможным существенное искажение кристаллической решетки, непременно сопровождающее образование  $\text{DX}$ -центров [14].

## 5. Антиструктурные дефекты в кристаллах III–V

Рассмотренные особенности реконструкции катионных донорных центров позволяют понять специфику перестройки антиструктурных дефектов (antisite defects) в кристаллах III–V. Анионные антиструктурные дефекты, характерным примером которых является  $\text{GaAs}:\text{As}_{\text{Ga}}$ , представляют собой глубокие двойные донорные центры. При образовании такого дефекта электронная структура регулярного кристалла GaAs модифицируется весьма

Таблица 2. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  (кластеров  $\text{AB}_3^{6-}$ ) [14]

| Кристалл                 | $\Gamma$                  | $-E, \text{Ry}$ | $q_A$ | $q_B$ | $q_{II}$ |
|--------------------------|---------------------------|-----------------|-------|-------|----------|
| $\text{CdF}_2$           | $2a_{1g}$                 | 0.056           |       |       |          |
|                          | $3t_{2g}$                 | 0.372           | 9.4   | 80    | 6.0      |
|                          | $1e_u$                    | 0.379           | 0.0   | 90    | 9.7      |
|                          | $1a_{2u}$                 | 0.391           | 1.1   | 87    | 6.2      |
|                          | $1t_{1g}$                 | 0.391           | 0.3   | 88    | 11       |
|                          | $2t_{1u}$                 | 0.414           | 0.8   | 83    | 12       |
|                          | $2t_{2g}$                 | 0.436           | 3.3   | 81    | 15       |
|                          | $1t_{2u}$                 | 0.468           | 0.2   | 79    | 18       |
|                          | $2e_g$                    | 0.478           | 6.6   | 71    | 19       |
|                          | $1t_{1u}$                 | 0.482           | 3.4   | 78    | 16       |
|                          | $1a_{1g}$                 | 0.536           | 11.5  | 70    | 16       |
|                          | $1e_g (4d \text{ Cd})$    | 0.707           | 90.9  | 3.7   | 5.3      |
|                          | $1t_{2g} (4d \text{ Cd})$ | 0.717           | 86.8  | 9.3   | 3.7      |
| $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ | $3a_{1g}$                 | 0.028           |       |       |          |
|                          | $2a_{1g}$                 | 0.138           | 36    | 30    | 13       |
|                          | $1e_u$                    | 0.400           | 0.0   | 90    | 9.6      |
|                          | $1a_{2u}$                 | 0.410           | 1.0   | 88    | 6.1      |
|                          | $1t_{1g}$                 | 0.412           | 0.4   | 88    | 11       |
|                          | $3t_{2g}$                 | 0.420           | 0.9   | 86    | 8.4      |
|                          | $2t_{1u}$                 | 0.436           | 0.8   | 83    | 12       |
|                          | $2t_{2g}$                 | 0.472           | 1.0   | 84    | 15       |
|                          | $1t_{2u}$                 | 0.487           | 0.2   | 80    | 18       |
|                          | $2e_g$                    | 0.513           | 0.6   | 75    | 22       |
|                          | $1t_{1u}$                 | 0.516           | 6.0   | 76    | 16       |
|                          | $1a_{1g}$                 | 0.630           | 30    | 52    | 17       |
|                          | $1t_{2g} (3d \text{ Ga})$ | 1.315           | 99.1  | 0.6   | 0.3      |
| $1e_g (3d \text{ Ga})$   | 1.316                     | 99.5            | 0.0   | 0.5   |          |

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 1. В кристалле  $\text{CdF}_2$  орбиталь  $2a_{1g}$  соответствует минимуму зоны проводимости,  $3t_{2g}$  — максимуму валентной зоны.

значительно (табл. 1) [7]. При этом следует особо подчеркнуть практически несвязывающий суммарный характер трех состояний  $a_1$ -симметрии. Если для  $D_X$ -центров в кристаллах III–V:IV и II–VI:III указанный эффект возникал при захвате дополнительного электрона, то для антиструктурного дефекта он имеет место уже в нейтральном состоянии. Как и в рассмотренных выше  $D_X$ -центрах, для антиструктурного дефекта оказываются возможными 2 варианта релаксации: относительно слабо связанная тетраэдрическая структура и реконструированная тригональная структура  $C_{3v}$ -симметрии. Последняя определяется природой практически единственной связывающей орбитали  $2t_2$ , а также возможностью перехода атома As в трехвалентное состояние (два  $4s$ -электрона As будут составлять при этом его неподеленную пару). Для основного состояния с точки зрения межатомных взаимодействий эта структура представляется предпочтительной.

Результаты кристаллического подхода оказываются различными для различных антиструктурных дефектов: если для GaAs:As<sub>Ga</sub> получена тетраэдрическая симметрия основного состояния [4,17], то для антиструктурных дефектов в нитридах BN, AlN, GaN — тригональная  $C_{3v}$  [18–20]. При этом особенностью реализации последней при реконструкции центров AlN:N<sub>Al</sub> и GaN:N<sub>Ga</sub> является увеличение кратности связи примесного атома N с одним из его лигандов (N), в противоположность стандартному разрыву этой связи для BN:N<sub>B</sub>. Возникновение такой структуры (в BN:N<sub>B</sub> этому препятствует экстремально малая величина межатомного расстояния) обусловлено значительной энергетической выгодностью образования кратных связей между двумя атомами N и не противоречит развиваемому подходу к реконструкции метастабильных центров.

Отмеченные выше расхождения в расчетной структуре антиструктурных дефектов, по-видимому, обусловлены малым различием полной энергии тетраэдрического и тригонального дефектов, которое, с одной стороны, делает его структуру чувствительной к природе кристалла, а с другой — затрудняет получение однозначных теоретических результатов. К сожалению, экспериментальные исследования также не позволяют решить проблему структуры антиструктурного дефекта. Так, например, если для наиболее изученного дефекта GaAs:As<sub>Ga</sub> ранние результаты [21] свидетельствуют в пользу тетраэдрической симметрии основного состояния, то недавняя работа [22] указывает на тригональную структуру этого дефекта.

## 6. Анионные донорные центры в кристаллах II–VI и III–V

Процесс образования  $D_X$ -центров на основе анионных донорных дефектов II–VI:VII в значительной степени аналогичен рассмотренному выше для катионных цен-

тров: захват дополнительного электрона нарушает устойчивость дефекта вследствие утраты суммарного связывающего характера тремя состояниями  $a_1$ -симметрии; при этом, как и в предыдущем случае, основной связывающей орбиталью отрицательно заряженного тетраэдрического центра II–VI:VII<sup>−</sup> оказывается орбиталь  $t_2$ -симметрии [10]. Отличие составляет только несколько больший спектр возможностей для перестройки указанного дефекта, обусловленный следующим обстоятельством.

Избыточная пара валентных электронов примесного центра (для определенности в дальнейшем будем рассматривать кристалл ZnSe:Cl, который, как и другие метастабильные дефекты в кристаллах II–VI и III–V, обладает 10 валентными электронами) не может локализоваться на легирующем атоме Cl, находящемся уже и без нее в отрицательно заряженном состоянии. Вследствие этого упомянутая пара будет располагаться на одном или двух лигандах (ионах Zn), образуя в последнем случае ковалентную связь между ними. В первом случае реализуется традиционная тригональная реконструкция  $C_{3v}$  (рис. 1, b), во втором — орторомбическая  $C_{2v}$  (рис. 1, c). В последнем случае атом Cl образует связи с двумя лигандами, захватив принадлежащий им валентный электрон, тогда как 4 оставшихся валентных электрона Cl формируют на нем две неподеленные пары.

Таким образом, возможность локализации избыточной пары электронов на одном или двух лигандах обуславливает 2 варианта реконструкции анионного донорного центра II–VI:VII, в противоположность единственно возможному тригональному варианту для катионных центров.

Результаты кристаллических расчетов [23] подтверждают существование двух вариантов реконструкции центра II–VI:VII. Более того, отмечается возможность еще одной разновидности тригональной трансформации ( $C_{3v}$ ), в рамках которой сохраняются все 4 связи примесного атома с лигандами, хотя одна из них существенно модифицируется. С кластерных позиций подобная структура может реализоваться, если избыточная пара электронов будет локализована в состоянии, составленном на основе трех антисвязывающих орбиталей примесного атома или одного из его лигандов [10].

Подобным образом происходит образование анионных  $D_X$ -центров и в кристаллах III–V:VI [7,24]. По характеру заполнения отдельной связи в кристалле электронами катиона и аниона (см. выше) для центров III–V:VI более вероятной представляется тригональная реконструкция, тогда как для дефектов II–VI:VII более вероятной является орторомбическая [7].

Следует отметить, что для нейтральных центров Si:VI, механизм реконструкции которых полностью аналогичен рассмотренному выше для отрицательно заряженных дефектов II–VI:VII<sup>−</sup> и III–V:VI<sup>−</sup>, вероятность орторомбической трансформации оказывается преобладающей [9].

## 7. Акцепторные центры в кристаллах II–VI и III–V

Механизм реконструкции анионных акцепторных центров II–VI:V значительно отличается от такового для донорных дефектов. Для существенной перестройки центров II–VI:V необходимо выполнение следующего условия: электроотрицательность примесного атома не должна заметно превышать электроотрицательность аниона [25]. В этом случае реконструкция акцепторных центров будет определяться степенью модификации электронной структуры кристалла при легировании и происходить в большинстве случаев без изменения числа электронов дефекта [25,26]. Трехвалентный характер атома V группы и локализация вакансия на связи примесного атома с одним из лигандов приводят к тригональной  $C_{3v}$  структуре реконструированного центра. Такая перестройка, в частности, реализуется для ZnSe:P.

Если электроотрицательность примесного атома значительно превышает электроотрицательность аниона, то вакансия на акцепторном уровне будет заполнена электроном со второй координационной сферы, и центр останется мелким [25]. В частности, подобная ситуация наблюдается в кристаллах ZnTe:N и ZnSe:N. В некоторых случаях (ZnSe:N) на основе акцепторных центров, межузельных атомов N и собственных дефектов кристалла образуются более сложные комплексы, приводящие в свою очередь к самокомпенсации образца [27,28].

Аналогичная ситуация имеет место и для акцепторных центров III–V:IV [7]. Отличие от предыдущего случая II–VI:V заключается лишь в устойчивости тетраэдрической структуры дефекта (эта структура характерна для отрицательно заряженного атома IV группы) даже для менее электроотрицательных, по сравнению с анионом, примесных атомов. В этих условиях влияние аниона сводится лишь к модификации химической связи центра и возможному появлению, в зависимости от степени такого изменения, относительно глубокого акцепторного состояния.

При реконструкции катионных акцепторных центров III–V:II и II–VI:I электронная вакансия в большинстве случаев локализуется на одной связи и дефекты перестраиваются в соответствии с тригональной симметрией  $C_{3v}$ .

## 8. Катионные центры в кристаллах IV–VI

До сих пор мы рассматривали донорные и акцепторные примесные центры в кристаллах, межатомные связи в которых являются двухцентровыми. Существенно иначе происходит реконструкция метастабильных центров в кристаллах с трехцентровым характером связей — дефектов IV–VI:III (PbTe:Ga).

Химическая связь в узкозонных кристаллах IV–VI, имеющих структуру NaCl, характеризуется значительной ковалентной составляющей (табл. 3, орбиталь  $2t_{1u}$ ).

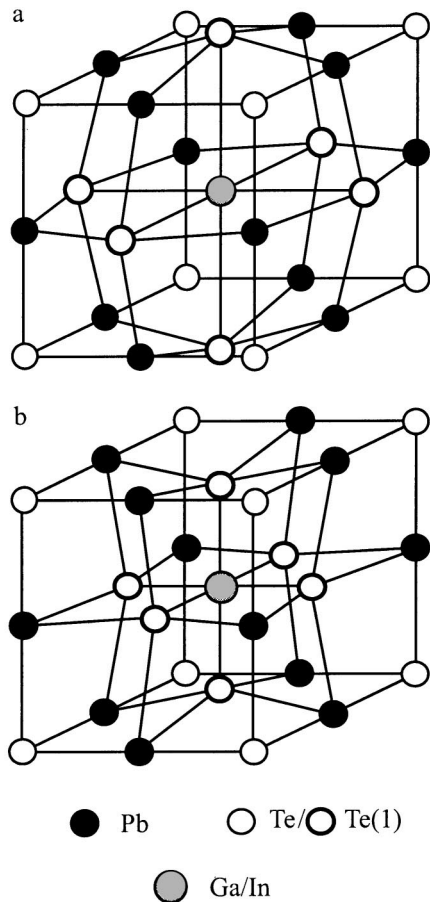
**Таблица 3.** Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов PbTe и PbTe:Ga (кластеров  $AB_6^{5q-}$ ,  $q = 0.05e$ ) [29]

| Кристалл       | $\Gamma$          | $-E, Ry$ | $q_A$ | $q_B$ | $q_{II}$ |
|----------------|-------------------|----------|-------|-------|----------|
| PbTe           | $4t_{1u}$         | 0.133    |       |       |          |
|                | $3a_{1g}$         | 0.359    | 18    | 65    | 16       |
|                | $3e_g$            | 0.431    | 3.1   | 77    | 16       |
|                | $1t_{1g}$         | 0.432    | 0.4   | 75    | 24       |
|                | $3t_{1u}$         | 0.446    | 2.3   | 70    | 25       |
|                | $1t_{2u}$         | 0.449    | 0.2   | 71    | 27       |
|                | $2t_{2g}$         | 0.485    | 0.5   | 64    | 34       |
|                | $2t_{1u}$         | 0.541    | 19    | 52    | 26       |
|                | $2a_{1g}$         | 0.827    | 61    | 24    | 14       |
|                | $2e_g (5s Te)$    | 1.050    | 0.5   | 88    | 10       |
|                | $1t_{1u} (5s Te)$ | 1.061    | 1.3   | 86    | 11       |
|                | $1a_{1g} (5s Te)$ | 1.095    | 10    | 74.5  | 15       |
|                | $1t_{2g} (5d Pb)$ | 1.912    | 99.5  | 0.0   | 0.5      |
| $1e_g (5d Pb)$ | 1.913             | 99.5     | 0.1   | 0.4   |          |
| PbTe:Ga        | $4a_{1g}$         | 0.094    |       |       |          |
|                | $3a_{1g}$         | 0.358    | 19    | 64    | 15       |
|                | $1t_{1g}$         | 0.413    | 0.3   | 76    | 24       |
|                | $3e_g$            | 0.414    | 3.0   | 77    | 16       |
|                | $3t_{1u}$         | 0.425    | 2.8   | 71    | 24       |
|                | $1t_{2u}$         | 0.430    | 0.1   | 71    | 27       |
|                | $2t_{2g}$         | 0.466    | 0.5   | 64    | 33       |
|                | $2t_{1u}$         | 0.501    | 14    | 57    | 26       |
|                | $2a_{1g}$         | 0.764    | 68    | 19    | 13       |
|                | $2e_g (5s Te)$    | 1.035    | 0.5   | 89    | 10       |
|                | $1t_{1u} (5s Te)$ | 1.043    | 1.0   | 87    | 11       |
|                | $1a_{1g} (5s Te)$ | 1.067    | 6.1   | 80    | 13       |
|                | $1t_{2g} (3d Ga)$ | 1.553    | 99.9  | 0.0   | 0.1      |
| $1e_g (3d Ga)$ | 1.554             | 99.8     | 0.1   | 0.1   |          |

*Примечание.* Обозначения те же, что в табл. 1,2. В кристалле PbTe орбиталь  $4t_{1u}$  соответствует минимуму зоны проводимости,  $3a_{1g}$  — максимуму валентной зоны.

Вклад трех состояний  $a_{1g}$ -симметрии в энергию связи центра является весьма ограниченным: состояния полностью заполнены, и отличие вклада от нуля возможно только за счет примеси возбужденных состояний взаимодействующих атомов.

При легировании кристалла IV–VI атомами III группы уровень  $3a_{1g}$  оказывается заполненным только одним электроном (табл. 3). Этот уровень в значительной степени определяется легирующим атомом и может быть расположен в запрещенной зоне или в одной из разрешенных зон вблизи нее. Он может не только легко принять, но и легко отдать электрон, т.е. он амфотерен. Если рассматривать этот уровень как донорный, то появление на нем дополнительного, второго антисвязывающего, электрона приведет к уменьшению устойчивости примесного центра; с другой стороны, захват электрона акцепторным состоянием сближает электронную структуру примесного центра и регулярного кристалла и приводит к увеличению стабильности дефекта. Аналогичная ситуация имеет место и при уходе электрона с этого уровня.



**Рис. 3.** Реконструкция примесного центра  $\text{PbTe}:\text{III}$ , заряженного отрицательно (*a*) и заряженного положительно (*b*).  $\text{Te}(1)$  — атомы первого координационного октаэдра (первой координационной сферы). Атомы второго координационного октаэдра (четвертой координационной сферы) не показаны.

Разрешить указанное противоречие позволяет трехцентровый характер химической связи в IV–VI (высокая поляризуемость решетки) [29]. Это обстоятельство определяет возможность существенной полносимметричной деформации заряженного центра IV–VI:III — при наличии отрицательного заряда происходит увеличение расстояния между центральным атомом и лигандами и уменьшение этого расстояния между лигандами и следующими соседями; для положительно заряженного центра изменения противоположны (рис. 3). Подобной деформации способствует и отсутствие междоузлий в структуре  $\text{NaCl}$ . Нарушения симметрии дефекта можно ожидать в нейтральном состоянии. Действительно, если, исходя из распределения двух электронов отрицательно заряженного центра по шести связям с лигандами (см. выше), предположить, что один донорный электрон распределен по трем связям, то можно думать, что примесный атом сместится из центра инверсии. Экспериментальные исследования подтверждают это предположение, равно как отсутствие нецентрально-симметричных искажений в отрицательно заряженном центре [30].

## 9. Заключение

В кристаллах с двухцентровыми межатомными связями относительная устойчивость донорных центров, как катионных, так и анионных, нарушается захватом дополнительного электрона: система трех уравнений, соответствующих полносимметричному представлению точечной группы дефекта, перестает быть связывающей. Конкретное строение возникающего  $DX$ -центра определяется локализацией избыточной для образования химической связи дефекта пары электронов (донорного и дополнительного).

В катионных  $DX$ -центрах эта пара локализуется на примесном атоме, уменьшая его валентность. В процессе такой перестройки разрывается минимально возможное, если исходить из особенностей строения регулярного кристалла, число связей примесного атома с лигандами: в кристаллах III–V и II–VI — одна, в  $\text{CdF}_2$  — четыре. В соответствии с этим симметрия  $DX$ -центра в первом случае оказывается тригональной  $C_{3v}$ , во втором — тетрагональной  $C_{4v}$ .

В анионных  $DX$ -центрах примесный атом захватывает недостающее ему для образования замкнутой структуры число электронов, тогда как избыточная пара электронов дефекта локализуется на одном или двух лигандах, приводя соответственно к тригональной ( $C_{3v}$ ) или орторомбической ( $C_{2v}$ ) симметрии реконструированного центра. По-видимому, возможна также локализация этой пары на орбитали, построенной из трех антисвязывающих орбиталей примесного атома или одного из его лигандов (симметрия центра  $C_{3v}$ ).

Реконструкция анионных акцепторных центров (она возникает в том случае, если электроотрицательность примесного атома не превышает существенно электроотрицательность аниона) определяется изменением электронной структуры регулярного кристалла при легировании. Локализация электронной вакансии на одной связи обуславливает тригональную  $C_{3v}$  структуру такого центра.

Во всех случаях перестройки донорных и акцепторных центров принципиальное значение имеет ковалентная составляющая химической связи дефекта; существенно способствует реконструкции центра также наличие междоузлий в кристаллической решетке.

В кристаллах с трехцентровыми связями (IV–VI:III) процесс реконструкции метастабильных центров протекает по-другому: заряженный отрицательно или положительно дефект вследствие амфотерного характера примесного состояния и отмеченной специфики кристаллической связи испытывает полносимметричную реконструкцию, тогда как в нейтральном состоянии происходит понижение его симметрии.

## Список литературы

- [1] R.A. Linke, I. Redmond, T. Thio, D.J. Chadi. *J. Appl. Phys.*, **83**, 661 (1998).
- [2] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, E.V. Miloglyadov, R.A. Linke, I. Redmond, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2215 (1998).

- [3] R.A. Linke, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. *Appl. Phys. B*, **72** (6), 677 (2001).
- [4] J. Dabrowski, M. Scheffler. *Mater. Sci. Forum.*, **83–87**, 735 (1992).
- [5] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. B*, **39**, 10 063 (1989).
- [6] P.M. Mooney. *J. Appl. Phys.*, **67**, R1 (1990).
- [7] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *ЖСХ*, **41**, 813 (2000).
- [8] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *ФТП*, **31**, 1310 (1997).
- [9] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *ФТП*, **30**, 142 (1996).
- [10] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *ФТТ*, **38**, 689 (1996).
- [11] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975).
- [12] D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 534 (1994).
- [13] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **52**, 11 884 (1995).
- [14] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Phys. Rev. B*, **61**, 12 952 (2000).
- [15] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 113 (1999).
- [16] J. Nissila, K. Saarinen, P. Hautojarvi, A. Suchocki, J.M. Langer. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3276 (1999).
- [17] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2187 (1988).
- [18] J.L.P. Castineira, J.R. Leite, L.M.R. Scolfaro, R. Enderlein, J.L.A. Alves, K.K. Bajaj. In: *Proc. 23rd Int. Conf. Phys. Semicond.*, ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996), v. 4, p. 2901.
- [19] T. Mattila, A.P. Seitsonen, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **54**, 1474 (1996).
- [20] I. Gorczyca, A. Svane, N.E. Christensen. *Sol. St. Commun.*, **101**, 747 (1997).
- [21] M. Kaminska, M. Skowronski, W. Kuszko. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2204 (1985).
- [22] N.T. Bagraev. *J. Phys. I (France)*, **1**, 1511 (1991).
- [23] D.J. Chadi, C.H. Park. *Mater. Sci. Forum.*, **196–201**, 285 (1995).
- [24] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **54**, R14246 (1996).
- [25] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **84**, 56 (1998).
- [26] D.J. Chadi. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3589 (1991).
- [27] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1134 (1995).
- [28] S. Pöykkö, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **57**, 12 174 (1998).
- [29] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *ФТП*, **34**, 270 (2000).
- [30] D.R. Khokhlov, B.A. Volkov. In: *Proc. 23rd Int. Conf. Phys. Semicond.*, ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996) v. 4, p. 294.

Редактор Л.В. Шаронова

## **Fundamentals of reconstruction of metastable impurity centers in semiconductors**

D.E. Onopko, A.I. Ryskin

The All-Russia Scientific Center  
"S.I. Vavilov State Institute of Optics",  
199034 St. Petersburg, Russia