

©1995

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И РЕКОНСТРУИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Д.Е.Онопко, Н.Т.Баграев, А.И.Рыскин

Научный центр «ГОИ им. С.И. Вавилова»,
199034, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 17 октября 1994 г.
В окончательной редакции 20 января 1995 г.)

Исследуется модификация химической связи в полупроводниках, обусловленная примесью в узловой позиции. С этой целью проведен расчет электронной структуры регулярных и примесных кристаллов. Расчет выполнен в кластерном приближении с использованием самосогласованного метода рассеянных волн или его уточненного варианта. В качестве матриц использованы кристаллы Si, GaP, ZnS, рассмотрен широкий набор примесей из числа непереходных элементов, переходных и редкоземельных металлов. Анализ модификации химической связи в примесном кластере позволяет высказать предположения о возможных искажениях кристаллической структуры в области примесного центра. Эти заключения достаточно полно коррелируют с экспериментальными данными. Показано, что реконструкция примесного центра носит вероятностный характер. Вероятность ее тем больше, чем сильнее модифицирована примесью химическая связь, и увеличивается при любых внешних (по отношению к данной примеси) искажениях кристаллической структуры. Установлены два «базовых» типа искажения структуры полупроводника и обсуждается связь между симметрией реконструированного центра и его зарядовым состоянием. Значительное внимание уделено примесям переходных и редкоземельных металлов. В частности, рассмотрены такие свойства последних, как гетерирующее действие и склонность к комплексобразованию.

Изучение структуры примесных центров — одного из наиболее существенных вопросов физики полупроводников — непосредственно связано с исследованием факторов, которые приводят к изменению (понижению) симметрии большинства примесных центров относительно замещаемой позиции, т.е. к их реконструкции [1–3].

Очевидно причиной искажения центра может являться ян-теллеровская нестабильность, проявляющаяся в том случае, когда характер распределения электронной плотности в примесном центре не соответствует симметричной конфигурации ядер. Именно эта причина ответственна за реконструкцию вакансий в Si [4]. Однако известен ряд случаев, когда перестраиваются центры, которые в неискаженном состоянии не обладали орбитальным вырождением. Классическими примерами подобных центров являются N в алмазе [5], O и N в Si [6,7] и [5]. В качестве возможных причин искажения таких центров привлекались нецентральные смещения и псевдо-эффект Яна-Теллера [8,9].

Особый класс примесей в полупроводниках представляют ионы переходных металлов. Поскольку для многих из них основные состояния вырождены, эти примеси являлись широко используемыми объектами для изучения эффекта Яна-Теллера [1,2]. Другие возможные причины реконструкции центра при этом игнорировались. Однако эксперимент свидетельствует о том, что такие причины имеются и действуют наряду с ян-теллеровским механизмом и независимо от него [1,3,10].

В последние годы растет интерес к редкоземельным примесям в полупроводниках. По-видимому, их внедрение сопровождается глубокой реконструкцией центра, включающей как смещение примесных ионов из узельных позиций, так и образование комплексов с остаточными примесями [11]. Как правило, в полупроводниках присутствуют центры нескольких типов в зависимости от способа внедрения примеси и метода получения кристаллической структуры. Картина настолько сложна и противоречива, что до настоящего времени не сделано сколько-нибудь серьезных попыток анализа ее наиболее характерных особенностей.

Как следует из изложенного выше, вибранный механизм не может рассматриваться как единственно возможная причина наблюдаемой экспериментально реконструкции примесных центров в полупроводниках. Дело в том, что эффект (или псевдоэффект) Яна-Теллера не изменяет общего характера sp^3 -связи. Обусловленное вибранным взаимодействием понижение симметрии центра сопровождается ослаблением или усилением связей примеси с лигандами, а в некоторых случаях — нарушением эквивалентности этих связей. Эти изменения сравнительно невелики: энергия вибранный стабилизации (ян-теллеровская энергия) мала по сравнению с энергией связи (последняя составляет 1-3 eV), вследствие чего число связей примеси с лигандами остается неизменным.

Из эксперимента, однако, известно [1,3,9,10], что в ряде случаев при реконструкции примесного центра число связей легирующего атома с лигандами может измениться; иначе говоря, происходящая перестройка сопровождается радикальной модификацией химического взаимодействия в примесном центре. Причиной столь существенных изменений, очевидно, является значительное несоответствие электронной структуры «идеального» примесного кластера, т.е. такого, в котором отсутствуют дополнительные возмущения решетки помимо наличия примесного атома, и структуры соответствующего регулярного кристалла. Такой тип реконструкции мы будем называть «квантово-химическим». Он не зависит от наличия вырождения (или квазивырождения) основного состояния примесного атома.

Следует отметить, что ян-теллеровский и квантово-химический механизмы не являются взаимно исключаящими. Можно представить ситуацию, когда квантово-химически реконструированный центр имеет вырожденное (квазивырожденное) основное состояние и оказывает подверженным действию ян-теллеровского механизма.

В данной работе развита методика, позволяющая на основе анализа электронной структуры идеального примесного кластера, вызываемой причинами квантово-химического характера, исследовать возможные направления реконструкции соответствующего примесного центра и качественно определить вероятность их возникновения. Разумеется, в рамках такого подхода не представляется возможным установить точ-

ные положения составляющих центр атомов. Для этой цели необходимо минимизировать полную энергию примесного кристалла или достаточно большого кластера по координатам образующих его атомов. Такой подход является наиболее общим и автоматически учитывает все возможные механизмы искажения структуры примесного центра. Очевидно, насколько сложной оказывается эта задача. Информация о реконструкции примесного центра, полученная с помощью предлагаемой методики, позволяет резко сократить разнообразие подлежащих рассмотрению структур при количественном решении проблемы и сделать его поиск физически обоснованным. Кроме того, в большинстве случаев полученных сведений оказывается достаточно для качественной интерпретации имеющихся экспериментальных результатов.

В настоящей работе будет рассмотрено с единых позиций влияние примесей на различные аспекты химической связи в полупроводнике и проанализировано, каким образом это влияние определяет характер реконструкции центра. Как будет показано, тенденция к реконструкции центра существует практически всегда и вопрос заключается лишь в том, в какой мере она проявляется. Весьма существенно также и то, какие факторы способствуют ее реализации. Рассматривается широкий круг примесей замещения из числа как непереходных, так и переходных элементов. В качестве кристаллов-матриц использованы Si, GaP и ZnS. Такой набор объектов исследования является достаточно представительным и позволяет выявить общие черты процесса реконструкции как результата обусловленной примесью модификации химической связи.

1. Метод расчета

Кластерные методы, основанные на исследовании квантово-химическими методами небольшой группы взаимодействующих между собой атомов легированного или идеального кристалла, позволяют получить непосредственную информацию об электронной структуре и химической связи рассматриваемого объекта. Для ионно-ковалентных кристаллов наибольшей сложностью представляет выбор адекватных граничных условий, т.е. учет электронов, разрываемых при выделении кластера связей. Существует несколько вариантов такого учета [12].

В [13,14] была предложена достаточно эффективная методика учета граничных условий для кристаллических кластеров, которая может быть использована как для ионных, так и для ковалентных структур. Кластер является моделью реального кристалла, и поэтому он должен максимально адекватно воспроизводить основные черты электронной структуры исходного кристалла. В первую очередь это относится к правильной передаче распределения электронного заряда и характера заполнения валентной зоны. Отсюда следует, что сумма полученных в кластерном приближении зарядов ионов, соответствующих одной формульной единице кристалла, должна быть равна нулю. Кроме того, частичное заполнение ряда валентных орбиталей, возникающее при разрыве связей кластера с окружающей решеткой, следует рассматривать как максимально возможное для этих орбиталей. Итерационным путем можно определить такую систему заселенностей указанных состояний (в общем случае изменяя при этом и полный заряд кластера), при которой упомянутое требование равенства нулю суммарного заряда будет выполнено.

Кристаллический кластер является модельным объектом, и поэтому появление для него максимальных чисел заполнения, меньших единицы, представляется вполне допустимым. Этот факт следует рассматривать как указание на то, что в объеме кластера локализована только часть электронного заряда соответствующих орбиталей. Следует подчеркнуть, что изложенная методика не требует для своей реализации использования каких-либо подгоночных параметров.

В соответствии с [14] максимально возможные заселенности сильно связывающих p -орбиталей кластера полагались одинаковыми и, как правило, равными единице, тогда как для других p -орбиталей эти величины определялись исходя из остающегося электронного заряда. Максимально возможные заселенности d - или f -орбиталей также принимались равными единице. Для кристаллов, легированных $3d$ -элементами, при отсутствии явно выраженных состояний d -типа выделялись орбитали, содержащие значительные вклады d -функций. Максимальные заселенности этих орбиталей определялись путем распределения между ними пропорционального этим вкладам суммарного заряда, состоящего из единичного заряда d -орбитали и среднего значения заряда несвязывающей p -орбитали. Система заполнения валентных орбиталей кластера корректировалась в процессе расчета.

Все расчеты были выполнены в приближении минимального кластера AV_n^{Q-} (Q — полный заряд, n — число ближайших соседей) на основе самосогласованного метода рассеянных волн (РВ) X_α (приближение касающихся атомных сфер) [15] или его уточненного варианта, позволяющего более реалистично описывать распределение электронной плотности и потенциале в межатомной области [16]. Параметры модельного МТ-потенциала (muffin-tin) [15] определялись стандартным для метода РВ образом. Для идеального и легированного кристаллов использовались, как правило, те же самые значения этих параметров. Предполагалось, что полный заряд кластера не изменяется при легировании. Влияние отклонений от МТ-потенциала в рамках как традиционного, так и уточненного метода РВ учитывалось на основе теории возмущений. Методика такого учета изложена в [17,18]. Вследствии несамосогласованного характера учета отклонений от МТ-приближения, вся система одноэлектронных уровней оказывается сдвинутой вверх как целое. Представляет интерес, однако, только изменение относительных положений этих уровней.

Для ионно-ковалентных кристаллов влияние кристаллического окружения кластера учитывалось на основе модели точечной решетки, при этом использовались значения заряда ионов, полученные в процессе применения методики [13,14].

2. Электронная структура матриц монокристаллических полупроводников

В табл. 1 приводится полученная с помощью метода РВ электронная структура кластеров идеальных кристаллов Si, GaP, ZnS [19,20]. В соответствии со схемой sp^3 -связи основными связывающими орбиталями являются $1a_1(s)$, $2a_1(p)$, $2t_2(p)$. В наиболее четком виде это проявляется для ковалентного Si. Для GaP и ZnS вследствие увеличивающейся разности $3s$ - и $3p$ -одноэлектронных энергий аниона уменьшается участие в образовании связи $3s$ -орбиталей этого иона. Напротив, возрастает роль $2a_1(p)$ -состояний и увеличивается ионность

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов Si, GaP, ZnS (кластеров AB_4^{Q-}) [19,20].

Кристалл	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
Si	$3a_1$	0.143			
	$1t_1$	0.277	0.1	58	37
	$3t_2$	0.314	4.6	51	38
	$1e$	0.332	1.0	48	46
	$2t_2$	0.431	25	35	36
	$2a_1$	0.700	28	52	16
	$1t_2(s)$	0.851	6.6	61	30
	$1a_1(s)$	1.076	41	26	32
GaP	$3a_1$	0.144			
	$1t_1$	0.400	0.1	70	28
	$3t_2$	0.413	2.7	68	26
	$1e$	0.427	0.5	63	33
	$2t_2$	0.475	12	54	30
	$2a_1$	0.743	54	25	19
	$1t_2(s)$	1.071	2.7	73	22
	$1a_1(s)$	1.156	15	56	27
	$e(d)$	1.609	99.6		0.4
	$t_2(d)$	1.610	99.5	0.1	0.4
ZnS	$3a_1$	0.151			
	$3t_2$	0.507	5.1	69	22
	$1t_1$	0.511	0.1	69	28
	$1e$	0.544	1.1	62	34
	$2t_2$	0.579	4.1	58	35
	$2a_1$	0.710	25	45	27
	$t_2(d)$	1.069	93	4.3	2.5
	$e(d)$	1.074	97	0.3	2.4
	$1t_2(s)$	1.295	4.6	79	15
	$1a_1(s)$	1.315	3.4	77	18

Примечание. Γ — неприводимое представление, ϵ — одноэлектронная энергия, q_A , q_B , q_{II} — доли орбитального заряда (%), локализованные внутри атомной сферы центрального атома, внутри лигандных атомных сфер и в межатомной области соответственно. Доля заряда во внешней области (q_{III}) составляет $q_{III} = 1 - q_A - q_B - q_{II}$. Эти обозначения используются и в последующих таблицах.

$2t_2(p)$ -орбиталей. В результате химическая связь приобретает достаточно выраженный характер $a_1^1(p)t_2^3(p)$ -связи со значительным вкладом ионной составляющей, особенно для ZnS.

Для рассматриваемых кристаллов при учете отклонений от МТ-приближения метода РВ были рассчитаны значения равновесного расстояния между ближайшими атомами, а также величины соответствую-

ющей энергии связи [14]. Полученные значения отличались от экспериментальных на 10–15 %. Такое соответствие, достигнутое в приближении минимального кластера, следует считать весьма хорошим. Оно свидетельствует о достаточно высокой эффективности использованного метода учета граничных условий [13,14].

При рассмотрении электронной структуры примесей в ряде случаев необходимо привязывать их уровни к положению границ энергетических зон кристалла. Сколько-нибудь надежное определение последних невозможно в рамках небольшого, тем более минимального, кластера. В этой связи в [21,22] был предложен следующий способ соотнесения результатов кластерного и зонного расчетов. Для определения относительного сдвига нулей соответствующих шкал отсчета энергии целесообразно сопоставить положение основных максимумов плотности состояний валентной зоны, зоны проводимости и центров тяжести отдельных групп кластерных уровней, на которые распадается система последних. Для обсуждаемых кристаллов (табл. 1) естественно рассматривать четыре группы уровней: $3a_1; 1t_1, 3t_2, 1e, 2t_2; 2a_1; 1t_2, 1a_1$. Путем достижения оптимального соответствия с результатами расчетов плотности состояний для рассматриваемых кристаллов [23–25] можно определить положение максимума валентной зоны (E_v^{\max}) и минимума зоны проводимости (E_c^{\min}) на энергетической шкале кластера. Упомянутые величины оказываются следующими (Ry): $E_v^{\max} = -0.24$, $E_c^{\min} = -0.15$ для Si; $E_v^{\max} = -0.30$, $E_c^{\min} = -0.14$ для GaP; $E_v^{\max} = -0.45$, $E_c^{\min} = -0.18$ для ZnS. Естественно предполагать, что при рассмотрении примесных кластеров (в рамках тех же самых приближений) таким образом установленные границы зон не будут изменяться.

3. Электронная структура кремния, легированного непереходными элементами

В табл. 2 приводится основная информация о валентных орбиталях Si, легированного элементами третьего периода периодической системы (кластеров AB_4^{Q-}). Для примесного атома акцепторного типа (Al) значения и разность одноэлектронных $3s$ -, $3p$ -энергий достаточно близки соответствующим величинам для Si, вследствие чего схема sp^3 -связи регулярного кристалла существенно не перестраивается при легировании. В приближении минимального кластера для Si: Al акцепторным уровнем является самый верхний лигандный уровень $1t_1$. Хотя энергия этого состояния и превосходит энергию соответствующего состояния для Si, оба эти уровня оказываются внутри валентной зоны регулярного кристалла ($E_v^{\max} = -0.24$ Ry). При увеличении размеров кластера этот уровень будет изменяться как по положению, так и по симметрии и в конце концов попадет в запрещенную зону. Получить в рамках небольшого кластера правильную локализацию относительно максимума валентной зоны мелкого акцепторного состояния представляется едва ли возможным.

Напротив, для элементов донорного типа (P и S) изменения в химической связи регулярного Si оказываются весьма существенными. Значительное увеличение по абсолютной величине энергии $3s$ -состояния примесного атома приводит к радикальному уменьшению степени участия соответствующих орбиталей в образовании sp^3 -связи. В идеаль-

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов Si:Al, Si:P, Si:S (кластеров AB_4^{Q-})

Кристалл	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
Si:Al	$3a_1$	0.141			
	$1t_1$	0.264	0.1	48	43
	$3t_2$	0.306	8.5	45	35
	$1e$	0.359	1.2	36	54
	$2t_2$	0.424	9.4	33	50
	$2a_1$	0.575	25	41	25
	$1t_2(s)$	0.838	4.1	63	30
	$1a_1(s)$	0.973	21	41	36
Si:P	$3a_1$	0.060			
	$2a_1$	0.156	4.0	16	54
	$1t_1$	0.256	0.1	48	43
	$3t_2$	0.330	5.7	37	46
	$1e$	0.351	1.5	36	53
	$2t_2$	0.514	30	31	33
	$1a_1(s)$	0.723	13	56	24
	$1t_2(s)$	0.862	11	56	30
	$0a_1(sP)$	1.230	61	14	25
Si:S	$3a_1$	0.085			
	$2a_1$	0.177	4.7	28	50
	$1t_1$	0.252	0.1	48	43
	$3t_2$	0.334	4.2	35	50
	$1e$	0.347	1.6	36	53
	$2t_2$	0.587	37	32	25
	$1a_1(s)$	0.759	6.8	60	27
	$1t(s)$	0.887	20	49	29
	$0a_1(sS)$	1.442	76	6.7	17

ном кристалле Si четыре ближайших лиганда поставляют четыре валентных электрона $a_1^1(s)t_2^3(p)$ для образования ковалентной связи с центральным атомом. При легировании элементами P или S вследствие отмеченного изменения $3s$ -энергии примесного атома $1a_1(s)$ -орбиталь вынужденно заполняется одним из $t_2(p)$ -электронов лигандов. Наряду с этим увеличивается роль $3p$ -состояний легирующего атома, и $2t_2(p)$ -орбиталь становится основной связывающей орбиталью. На этой орбитали располагаются два остающихся валентных электрона лигандов и четыре (для S) или три (для P) электрона примесного атома. В последнем случае недостающий электрон может перейти с верхней лигандной орбитали. В результате связь в кристалле приобретает характер, более естественный для P и S, т.е. становится в значительной степени ионной.

Глубокое $3s$ -состояние P или S приводит к образованию уровня $0a_1$, расположенного ниже минимума валентной зоны. Волновая функция

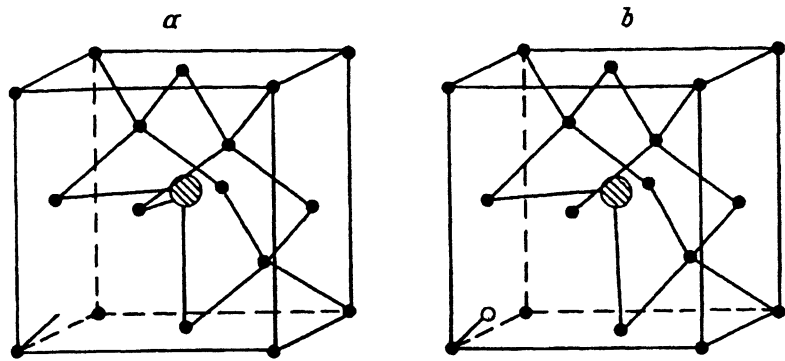


Рис. 1. Модель примесного центра C_{3v} -симметрии при наличии оборванной связи (а) и в условиях ее пассивации водородом (б).

этой орбитали в значительной степени определяется исходным состоянием примесного атома. Существенно более высокое $2a_1$ -состояние оказывается несвязывающим, его волновая функция содержит лишь небольшой вклад функций легирующего иона. Это состояние является $(0/+)$ уровнем мелкого донорного центра Р или глубокого двойного донора S.

Проведенное рассмотрение изменения химической связи при легировании Si элементами Р и S убедительно свидетельствует о том, что для примесей донорного типа тетраэдрическая симметрия регулярно Si перестает быть заведомо оптимальной. Для S представляется вероятным понижение симметрии до C_{2v} , а для Р — понижение до C_{3v} . При этом атом S будет образовывать относительно устойчивую ионную связь с одной из пар атомов Si, тогда как атомы другой пары замыкаются друг на друга. Аналогичным образом атом Р образует ионную связь с тремя атомами Si, разрывая при этом связь с четвертым лигандом. Эта связь остается оборванной и заполняется, по-видимому, электроном с верхнего лигандного уровня.

Эксперимент в целом подтверждает заключения такого рода [26–28]. Тригональное (C_{3v}) состояние Р обнаружено в монокристаллах Si с малой долей Ge (рис. 1, а) [28]. Данный примесный центр является аналогом DX-центра [29], формирующегося на основе мелких донорных центров в GaAlAs [30]. Вероятность образования рассматриваемого донорного центра Р возрастает с увеличением концентрации Ge, который «смягчает» решетку и облегчает возникновение реконструированных состояний пониженной симметрии. В совершенных монокристаллах Si основная доля примесных атомов Р располагается в узлах решетки и имеет T_d -симметрию, но даже в этом случае некоторая их часть находится в тригонально искаженных позициях [28]. Концентрация искаженных центров увеличивается в процессе пассивации доноров водородом [31].

Реконструированные состояния S, Se, Te, имеющие C_{2v} -симметрию, были обнаружены при исследовании структуры примесных центров халькогенов в Si [26]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при любом зарядовом состоянии легирующего иона он оказывается сильно связанным только с двумя атомами Si. На такое двухкоординированное «базовое» состояние накладываются более слабые

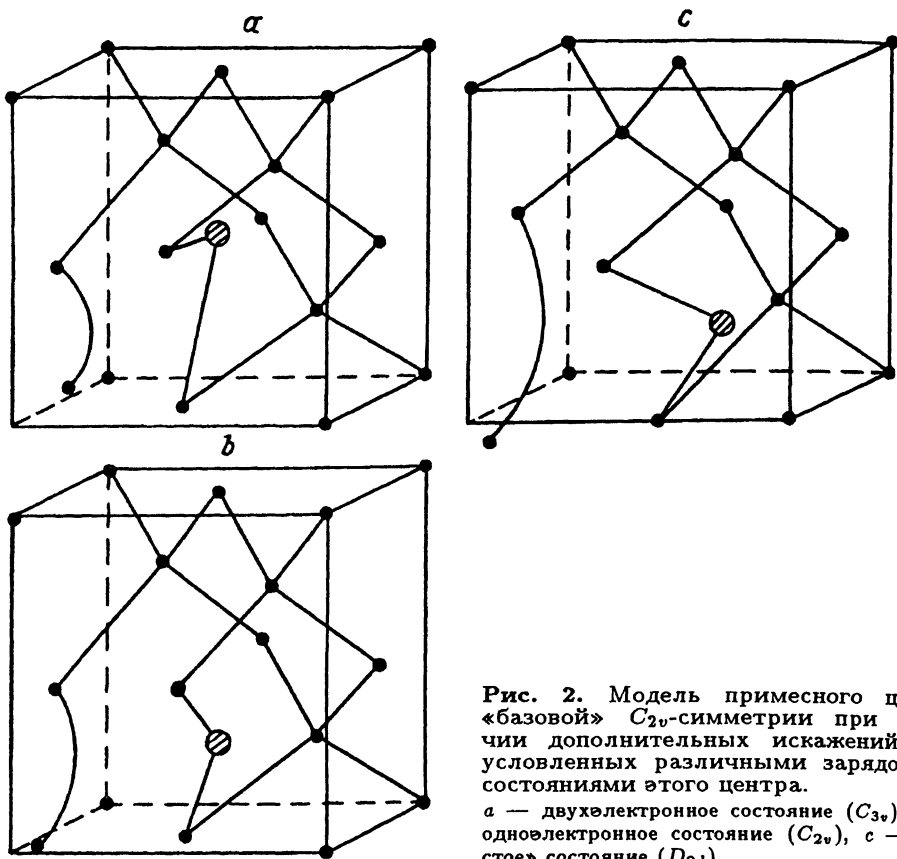


Рис. 2. Модель примесного центра «базовой» C_{2v} -симметрии при наличии дополнительных искажений, обусловленных различными зарядовыми состояниями этого центра.
 а — двухэлектронное состояние (C_{2v}), б — одноэлектронное состояние (C_{2v}), в — «пустое» состояние (D_{2d}).

взаимодействия, приводящие в общем случае к дополнительной модификации C_{2v} -симметрии, в зависимости от зарядового состояния центра (рис. 2).

Для примесей акцепторного типа (Al, В, In) значительные искажения симметрии идеального Si представляются относительно менее вероятными вследствие сохраняющейся в целом схемы sp^3 -связи. Однако и в этом случае вероятность возникновения искажений оказывается отличной от нуля, особенно при наличии дополнительных возмущающих факторов в виде внешних воздействий. К их числу относятся пассивация водородом [31] (рис. 1, б), радиационные нарушения при низких температурах [32], электрические поля [10]. В соответствии с валентностью для этих центров будут возникать преимущественно тригональные искажения. Отличие от случая примесей донорного типа будет состоять лишь в том, что легирующий ион приобретает положительный, а не отрицательный заряд.

Роль внешнего воздействия, стимулирующего переход примесного центра в реконструированное C_{3v} -состояние, может выполнять также оптическая накачка [33]. В этом случае при последовательном захвате оптически возбужденных электрона и дырки формируется состояние связанного на акцепторе экситона, имеющего C_{3v} -симметрию. С точки зрения развиваемых здесь представлений этому процессу соответству-

ет переход электрона на мелкий акцепторный уровень с глубокого связывающего состояния, вследствие чего происходит ослабление одной из четырех валентных связей, приводящее к трансформации центра в C_{3v} -состояние.

Следует отметить, что для примесей как донорного, так и акцепторного типа возможные искажения, связанные с процессом легирования, имеют в большинстве случаев тенденцию к установлению ближнего порядка, характерного для регулярного соединения данного примесного иона с атомами, которые являются его ближайшими соседями в рассматриваемой кристаллической матрице.

Подобные закономерности имеют место и при легировании Si элементами второго периода. Для центров донорного типа отличия заключается лишь в большей выраженности отмеченных тенденций. Следует также отметить, что в соответствии с экспериментом [34,35] $2a_1$ -уровень O оказывается внутри валентной зоны, вблизи ее максимума. Для элементов акцепторного типа по сравнению с соответствующими элементами третьего периода вероятность изменения химической связи кристаллической матрицы несколько уменьшается.

Таким образом, характер изменения химической связи идеального Si при легировании его атомами непериодических элементов второго и третьего периодов, а также свойства соответствующих примесных систем существенно образом завистя от числа валентных электронов m легирующего атома. При $m \leq 4$, т.е. для примесей преимущественно акцепторного типа, электронная структура и химическая связь в достаточной мере сохраняют характер, присущий регулярному Si. При $m > 4$, т.е. для примесей донорного типа, электронная структура и связь существенно видоизменяются, при этом появляются черты ионной связи, характерной для этих элементов.

Подчеркнем то важное обстоятельство, что как для донорных, так и для акцепторных центров реконструкция, сопровождающаяся понижением симметрии, носит вероятностный характер и усиливается при любых искажениях кристаллической структуры, чем бы они ни были вызваны.

4. Электронная структура полупроводников, легированных переходными 3d-металлами

В табл. 3 приводятся основные характеристики валентных орбиталей GaP, легированного ионами переходных 3d-металлов ($TM=Zn, Ni, Fe, Co$) [36]. Представленные результаты отличаются от результатов [36] вследствие проведенного учета отклонений от МТ-приближения метода РВ. Как известно [17,18], такой учет существенно по-разному влияет на орбитали, локализованные в различных областях пространства молекулы. По этой причине уровни, индуцированные 3d-состояниями легирующего иона в запрещенной зоне GaP, оказываются в большинстве случаев заметно сдвинутыми вверх относительно лигандных уровней. Учет упомянутых отклонений, не меняя выводов [36], позволяет получить правильное расположение этих состояний относительно максимума валентной зоны ($E_v^{\max} = -0.30 \text{ Ry}$). В [36] последний отождествлялся с положением верхнего лигандного уровня $1t_1$.

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов GaP:TM (кластеров AB_4^{Q-}) [36]

TM	Γ	$-\epsilon, R_y$	q_A	q_B	q_{II}	TM	Γ	$-\epsilon, R_y$	q_A	q_B	q_{II}
Zn	$3a_1$	0.123				Ni	$3a_1$	0.114			
	$4t_2$	0.368	4.3	67	25		$4t_2$	0.289	23	56	18
	$1t_1$	0.386	0.1	67	30		$2e$	0.357	16	52	29
	$2e$	0.419	0.7	60	36		$1t_1$	0.379	0.1	67	30
	$3t_2$	0.476	6.7	54	36		$3t_2$	0.447	3.4	55	37
	$2a_1$	0.657	38	34	25		$1e$	0.538	81	8.4	9.8
	$2t_2$	1.057	68	26	5.5		$2t_2$	0.551	79	13	6.8
	$1e$	1.081	98.5	0.1	1.4		$2a_1$	0.559	22	45	28
Fe	$3a_1$	0.119				Cr	$3a_1$	0.127			
	$4t_2$	0.232	41	41	14		$4t_2$	0.155	62	24	12
	$2e$	0.308	45	35	18		$2e$	0.221	74	15	10
	$1t_1$	0.380	0.1	67	30		$1t_1$	0.386	0.1	67	30
	$3t_2$	0.439	2.9	56	38		$3t_2$	0.441	2.9	56	37
	$1e$	0.508	52	26	21		$1e$	0.486	20	45	32
	$2t_2$	0.527	60	27	11		$2t_2$	0.503	36	43	18
	$2a_1$	0.535	19	48	29		$2a_1$	0.519	15	51	29

Как уже отмечалось, для идеального GaP химическая связь центрального атома с ближайшими соседями определяется в основном $2a_1(p)$ -, $2t_2(p)$ -орбиталями, участие $1a_1(s)$ -орбитали является относительно небольшим (табл. 1). Заполненная $3d$ -оболочка Ga ($t_2(d)$, $e(d)$) расположена достаточно глубоко и в образовании химической связи практически не участвует.

При легировании GaP $3d$ -элементами окончательно утрачивается связывающий характер $1a_1(s)$ -орбитали (в табл. 3 не приводится) вследствие отсутствия у этих примесей близкого по энергии состояния соответствующей симметрии: одноэлектронная энергия ϵ $4s$ -валентных электронов $3d$ -атомов существенно превосходит $\epsilon(3s)$ P. Поэтому связь в GaP:TM практически полностью утрачивает характер sp^3 -связи идеального кристалла, и вакансия на $1a_1(s)$ -орбитали заполняется одним из $t_2(p)$ -электронов лигандов. Подобная ситуация имела место для Si, легированного непереходными элементами группы O.

Для тяжелых $3d$ -ионов (Zn, Cu) существенно ослабляется также связывающий характер $3t_2(p)$ -орбитали ($2t_2(p)$, согласно нумерации для идеального GaP). $3d$ -состояния этих ионов расположены еще достаточно глубоко и не могут эффективно взаимодействовать с $t_2(p)$ -состояниями лигандов. По этой причине соответствующие $1e(d)$ - и $2t_2(d)$ -орбитали представляют собой сильно локализованные состояния примесного иона. Существенно связывающей орбиталью остается только $2a_1(p)$. Представляется достаточно очевидным, что химическая связь в GaP:TM (TM-Zn, Cu) заметно ослабляется по сравнению со случаем идеального GaP.

По мере перехода к более легким $3d$ -элементам отличия орбитальных энергий $3d$ ТМ- и $3p$ Р-состояний уменьшается и их взаимодействие начинает существенно влиять на химическую связь. При этом постепенно изменяется роль $2t_2(p)$ -орбитали: она приобретает связывающий характер, причем основной вклад центрального атома для нее определяется теперь d -, а не p -функциями, как это имело место для идеального кристалла. Кроме того, появляется еще связывающая орбиталь $1e(p)$. Роль $2a_1(p)$ -орбитали сохраняется, однако ее характер становится более ионным.

Описанные изменения способствуют значительному укреплению химической связи, и образующаяся связь начинает больше походить на связь в идеальном GaP. Вклад $3d$ -орбиталей примесного иона распределяется теперь между двумя парами состояний e - и t_2 -симметрии. Одну из этих пар ($1e$, $2t_2$), расположенную внутри валентной зоны, естественно считать связывающей, другую ($2e$, $4t_2$), локализованную вблизи вершины валентной зоны, — антисвязывающей. Для иона Ni рассматриваемый вклад оказывается основным для связывающей пары, тогда как для антисвязывающей пары главным является влияние p -функций лигандов. Для более легких $3d$ -ионов ситуация постепенно изменяется на противоположную. Наряду с этим при переходе от Ni к Cr значительно возрастает степень локализации антисвязывающих орбиталей на кластере.

Следует подчеркнуть то обстоятельство, что обсуждаемое $3d$ ТМ- $3p$ Р-взаимодействие проявляется главным образом в изменении характера волновых функций двух состояний для каждой из симметрий (e , t_2), ответственных за такое взаимодействие. Эти изменения оказываются вполне аналогичными для обоих неприводимых представлений.

Подобные изменения химической связи наблюдаются также при легировании $3d$ -ионами полупроводников других типов — Si и ZnS [36,37]. Перестройка химической связи для Si оказывается более значительной, чем для ионно-ковалентного GaP. Основные тенденции в изменении связи, отмеченные выше для GaP, остаются в силе и для Si, но приобретают более выраженный характер. Исключение составляет лишь относительно медленное изменение вклада $3d$ -состояний примесного иона для связывающей и антисвязывающей пар e - и t_2 -орбиталей. Если для GaP : ТМ основной вклад $3d$ -состояний переходил от связывающей пары к антисвязывающей для Mn, то для Si : ТМ — для Cr. Напротив, для относительно ионного ZnS перестройка химической связи при легировании оказывается менее существенной. Для ZnS : ТМ изменения в химической связи являются небольшими для тяжелых $3d$ -атомов (Cu) и несколько увеличиваются для более легких переходных элементов. Основной вклад d -орбиталей для упоминавшихся выше e - и t_2 -состояний переходит к антисвязывающей паре уже для Co. Особенности последнего типа определяются относительным расположением $3d$ -орбиталей атомов переходных металлов и $3s$ -, $3p$ -орбиталей лигандов (Si, P, S).

Проведенное рассмотрение позволяет понять, почему положение уровней, индуцированных $3d$ -элементами в запрещенной зоне кристалла, изменяется существенно слабее по ряду переходных металлов (0.3–0.6 eV на ион), чем положение соответствующих уровней для свободных ионов (3–5 eV на ион). Для тяжелых $3d$ -элементов в запрещенной зоне кристалла оказываются уровни лигандного (кристалли-

еского) происхождения, положение которых сравнительно слабо зависит от природы легирующего иона. В то же время положение состояний $3d$ -типа, находящихся в глубине валентной зоны, изменяется существенным образом, сравнимым с соответствующими изменениями для свободных ионов. Для более легких $3d$ -ионов вследствие возрастающей гибридизации $3d$ -, $3p$ -функций имеет место значительное уменьшение различий в положениях уровней, связанных с $3d$ -орбиталями, как в запрещенной, так и в валентной зоне.

Подобные причины обуславливают и возможность одновременного наблюдения в достаточно узкой ($1-4$ eV) запрещенной зоне полупроводника уровней, индуцируемых примесными $3d$ -ионами, при различных зарядовых состояниях последних. В то время как для свободных ионов $3d$ -элементов положение d -уровня изменяется на величину до 20 eV при изменении на единицу числа d -электронов.

В кластерном приближении для увеличения числа d -электронов легирующего атома на него должен перейти дополнительный электрон либо с одной из верхних кластерных орбиталей, либо из окружающего кристалла (аналогично при уменьшении) ^[21,22]. Как отмечалось выше, заполненные кластерные уровни располагаются внутри валентной зоны, пустые — внутри зоны проводимости. Поэтому более естественным представляется переход на центральный ион электрона из кристаллического окружения (или уход электрона на кристаллическое окружение). При этом должен соответствующим образом измениться и потенциал окружающей решетки. Приход (уход) электрона на примесный ион должен вызвать перераспределение заряда в его окрестности, а следовательно, и изменение полного заряда кластера. В предельных случаях величина этого изменения может достигать величины пришедшего заряда или отсутствовать полностью. В приближении минимального кластера не представляется возможным определить новое значение полного заряда. В этих условиях естественно использовать «среднее арифметическое» значение заряда кластера, т.е. значение, усредненное по двум указанным возможностям.

В ^[21] были рассмотрены различные зарядовые состояния ионов Ni и Cr в ZnS. Рассмотрение проводилось для двух указанных выше предельных случаев, но в предположении перехода электрона только между орбиталями кластера. Результаты, полученные в обоих случаях, не противоречили друг другу. Помимо основного состояния TM^{2+} возможными оказываются состояния TM^{3+} , TM^{1+} , наличие TM^{4+} относительно маловероятно, особенно для Ni, наверняка возможно состояние Ni^0 и невозможно Cr^0 . Эксперимент в целом подтверждает эти выводы ^[21].

При уменьшении числа d -электронов легирующего иона происходит уменьшение вклада $3d$ -функций для антисвязывающей пары e -, t_2 -состояний и увеличение этого вклада для связывающей пары. Противоположные тенденции имеют место при увеличении числа d -электронов. Изменения такого рода более четко выражены для Ni, чем для Cr. Эти изменения являются одним из аспектов проявления релаксации электронного заряда при изменении числа d -электронов. В целом, эта релаксация является весьма значительной, и соответствующие изменения заряда в отдельных областях МТ-потенциала оказываются относительно небольшими.

Величина сдвига одноэлектронных энергий e - и t_2 -состояний в запрещенной зоне кристалла достаточно сильно зависит от предположений о характере изменения полного заряда кластера при ионизации. В рамках приближения «среднего арифметического» заряда и участия в электронном переходе далеких кристаллических орбиталей сдвиг d -состояний для широкозонного ZnS лежит в пределах 0.6–1.5 eV.

Как было отмечено выше, при легировании Si ионами $3d$ -металлов существенно нарушается схема sp^3 -связи, которая является характерной для монокристаллического Si. Для Si:Zn основной связывающей орбиталью становится $2a_1(p)$. Эта орбиталь возникает за счет взаимодействия $a_1(4s)$ -состояния Zn и коллективизированного состояния четырех атомов Si $a_1(p)$. При таком характере связи представляется достаточно вероятным переход к взаимодействию двух $4s$ -электронов Zn непосредственно с одной из пар атомов Si, т.е. понижение тетраэдрической симметрии центра до C_{2v} . Вторая пара атомов Si может при этом замкнуться друг на друга. Рассматриваемая ситуация оказывается аналогичной той, которая возникает при легировании Si переходными элементами групп О. Отличие заключается лишь в изменении знака заряда центрального атома.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании фотоЭПР и фотоемкости в электрическом поле, ориентированном определенным образом относительно кристаллографических осей, подтверждают наличие C_{2v} -симметрии у Zn^- -состояния [38,39]. Другие зарядовые состояния Zn (Zn^{2-} , Zn^0) также образуют двухкоординированные центры, однако их симметрия вследствие дополнительных более слабых взаимодействий, не учитываемых в рамках данного рассмотрения, изменяется до C_{3v} и D_{2d} соответственно (рис. 2) [38]. Следует отметить, что симметрия центров Zn может понижаться при образовании дистанционных донорно-акцепторных пар с Cu и Cr [39].

Для тяжелых $3d$ -атомов (Cu, Ni) изложенная ситуация меняется мало, и вероятность возникновения C_{2v} -искажений оказывается достаточно высокой [3,40]. По мере перехода к более легким $3d$ -элементам изменяется (укрепляется) связь в Si, содержащем примеси переходных элементов, за счет более сильного взаимодействия $3d$ -состояний переходного металла и $3d$ -состояний кремния. Возникающая химическая связь начинает в большей степени походить на связь в монокристалле кремния. Поэтому вероятность возникновения указанных искажений несколько уменьшается [2,3].

Экспериментальные результаты, полученные методом ЭПР при исследовании сверхтонкого взаимодействия центров Ni с окружающими атомами решетки Si, убедительно демонстрируют понижение его симметрии, обусловленное формированием двухкоординированного состояния. Это нашло отражение в модели центров переходных металлов в полупроводниках, предложенной Ван-Остенем и Аммерлааном [3]. Поведение более легких $3d$ -элементов, исследованное в многочисленных ЭПР-экспериментах, свидетельствует о более слабых смещениях примесного иона из узла решетки. Это обстоятельство легло в основу модели Людвиг-Вудбери, модели «идеальной» (четырёхкоординированной) примеси замещения [1].

В целом подобным образом обстоит дело и для GaP:TM. Однако в отличие от Si:TM в этом случае оказываются возможными искаже-

ния не орторомбического (C_{2v}), а тригонального типа (C_{3v}). В GaP двух 4s-электронов переходного элемента оказывается почти достаточно для образования связи с тремя атомами P: в идеальном GaP катион отдает заряд $0.75e$ каждому из четырех лигандов. Разорванная связь с четвертым атомом P заполняется электроном с одного из верхних лигандных уровней. Ситуация в общих чертах напоминает возникающую при легировании Si элементами группы N (рис. 1,а).

Для тяжелых 3d-атомов (Zn, Cu) вероятность возникновения искажений оказывается значительной, особенно для Zn, хотя, надо полагать, и несколько меньшей, чем для Si:TM. Для более легких 3d-атомов вследствие интенсивного участия в образовании химической связи 3d-электронов примесного иона и обусловленного этим усиления связи происходит определенное уменьшение вероятности возникновения указанных искажений.

Эксперимент подтверждает существование тригональных центров Cr^{2+} и Fe^{2+} в кристаллах III-V. Наиболее известным примером является центр, ответственный за полосу люминесценции 0.83 eV в GaAs:Cr [41]. Анализ зеемановского расщепления группы бесфононных линий полосы показывает, что центр имеет симметрию C_{3v} , возможно с небольшими орторомбическими искажениями [42,43]. Считается, что этот центр представляет собой комплекс, состоящий из иона Cr^{2+} и донора неизвестной природы в ближайшей анионной позиции [44-47]. Аналогичные комплексы наблюдались в InP:Fe [48-50]. Тригональные центры Fe^{2+} зарегистрированы также в электронно-облученных кристаллах InP:Fe [51], GaP:Fe и GaAs:Cr [52]. По-видимому, более правильным будет рассматривать примесные центры во всех перечисленных случаях как реконструированные.

Для ZnS:TM вероятность существенных искажений кристаллической структуры, которые имели бы отличную от вибронной природу, представляется весьма незначительной: при легировании химическая связь определяется в основном теми же 4s-электронами 3d-атома, что и для идеального кристалла.

Оптическая и магнитная спектроскопия показывают, что ионы переходных металлов в ZnS, равно как и в других соединениях II-VI, находятся в катионных позициях, и соответствующие центры имеют T_d -симметрию (см., например, [53]). Наблюдаемое для иона Cr^{2+} понижение симметрии до D_{2d} имеет вибронную природу и обусловлено статическим эффектом Яна-Теллера [54-56]. Для некоторых ионов изоморфное вхождение примесей в решетку возможно вплоть до очень высоких концентраций. Fe образует твердые растворы замещения $Fe_xZn_{1-x}S$ при $0 < x < 0.3$, а для Mn такие растворы существуют во всем диапазоне концентраций $0 < x < 1.0$. Однако в последнем случае с увеличением x происходит также переход от структуры сфалерита, характерной для ZnS, к структуре вюртцита, но с точки зрения координации катиона и характера химической связи это изменение не носит принципиального характера.

Таким образом, слабое изменение химической связи при внедрении иона переходного металла в ZnS обуславливает практическое отсутствие реконструкции центра — ситуация, являющаяся уникальной для примесных полупроводников.

Во всех рассмотренных кристаллах изменение зарядового состояния легирующего $3d$ -иона, т.е. изменение числа электронов на анти-связывающих уровнях в запрещенной зоне, не может привести к существенной модификации исходно возникающих искажений идеальной структуры: количество электронов на этих уровнях относительно мало влияет на особенности образования химической связи.

Проведенное рассмотрение $3d$ -ионов в различных полупроводниках показывает, что изменение электронной структуры и химической связи примесных кристаллов осуществляется достаточно плавным образом по всему ряду переходных металлов. Такое изменение обуславливает отсутствие резкого скачка свойств внутри ряда $3d$ -металлов, который является характерным для непереходных элементов. Это связано с тем, что химическая природа $3d$ -элементов, в сущности, одинакова для всех них: они склонны к образованию только положительных ионов. В то же время атомы непереходных элементов могут образовывать ионы обоих знаков в зависимости от числа валентных электронов.

При легировании $3d$ -элементами кристаллов Si и GaP максимальные изменения химической связи имеют место для тяжелых $3d$ -атомов, по мере перехода к более легким ионам эти изменения постепенно уменьшаются. Для ZnS, напротив, относительно небольшие изменения химической связи увеличиваются в этом направлении. Для всех полупроводников соответствующим образом изменяется и вероятность возникновения искажений структуры идеального кристалла.

5. Электронная структура кристаллов III-V, легированных редкоземельными металлами

В табл. 4 приводятся сведения о валентных орбиталях GaP, легированного рядом редкоземельных ионов (RE-Ce, Nd, Er, Yb). Эти ионы рассматриваются в основном, трехвалентном, состоянии. Результаты для Ce получены на основе традиционного метода РВ, для остальных ионов — с помощью уточненного метода РВ, при этом для Yb учтены также поправки, связанные с отклонениями от МТ-приближения [22].

Электронная структура регулярного GaP выше была рассмотрена достаточно подробно. Валентными электронами редкоземельного атома являются $6s$ - и $4f$ -электроны. Помимо орбиталей этих электронов в образовании химической связи с лигандами могут принимать участие $5d$ -состояния, не заполненные у большинства редкоземельных элементов. Влияние $5p$ - или $6p$ -орбиталей представляется незначительным. Таким образом, в соответствии с характером расщеплений одноэлектронных состояний свободного атома в поле тетраэдрической симметрии ($s \rightarrow a_1$, $p \rightarrow t_2$, $d \rightarrow e + t_2$, $f \rightarrow a_1 + t_1 + t_2$) для всех p -состояний (a_1 , e , t_1 , t_2) лигандов появляется возможность активно участвовать в образовании химической связи с примесным $4f$ -атомом. Такая возможность является уникальной, если иметь в виду симметрию основных взаимодействующих орбиталей при легировании полупроводников непереходными элементами или $3d$ -металлами.

Приведенные в табл. 4 результаты показывают, что указанная возможность реализуется для всех исследованных ионов. Волновые функции трех верхних лигандных p -состояний $3t_2$, $1t_1$, $2a_1$ характеризуются значительным уровнем ковалентности. Именно для этих представлений заметное влияние могут оказывать f -состояния примесного иона наряду с s -состояниями для $2a_1$ -орбиталей и d - (или p -) состоя-

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов GaP:RE (кластеров AB_4^{Q-}).

Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
GaP:Ce					GaP:Nd			
$4a_1$	0.150				0.144			
$2t_1$	0.274	86	6.1	6.6	0.261			
$4t_2$	0.293	87	2.5	9.6	0.274	93	1.0	5.6
$3a_1$	0.301	49	4.7	39	0.280	78	1.3	18
$3t_2$	0.377	19	46	26	0.369	22	48	21
$2a_1$	0.409	29	43	21	0.403	38	42	14
$1t_1$	0.442	11	46	38	0.428	9.1	52	35
$2t_2$	0.515	8.0	40	47	0.497	7.9	43	44
$1e$	0.520	5.9	39	50	0.501	5.3	44	46
GaP:Er					GaP:Yb [22]			
$4a_1$	0.139				0.167	8.9	8.0	38
$2t_1$	0.286	89	6.2	4.4	0.238	85	8.1	5.6
$4t_2$	0.293	96	1.5	2.4	0.226	95	2.4	2.4
$3a_1$	0.297	95	0.3	4.5	0.239	96	0.3	3.6
$3t_2$	0.351	30	45	17	0.354	37	41	16
$1t_1$	0.384	13	49	33	0.403	18	47	32
$2a_1$	0.399	36	42	16	0.414	36	42	16
$2t_2$	0.450	6.6	42	46	0.488	6.3	41	47
$1e$	0.454	5.0	44	46	0.499	5.0	44	46

ниями для $3t_2$ -орбиталей. Для t_1 -орбиталей f -вклад является единственно возможным и характеризуется при этом достаточно заметной величиной. Самыми глубокими из p -состояний и самыми связывающими являются $1e$ - и $2t_2$ -орбитали. Для всех редкоземельных ионов эти состояния оказываются почти вырожденными. Учитывая это обстоятельство, а также симметрию рассматриваемых орбиталей, можно предполагать, что эти орбитали содержат значительный вклад $5d$ -состояний примесного атома.

Может показаться странным, что для орбиталей $1e$ и $2t_2$ внутри атомной сферы Yb сосредоточена заметно меньшая часть орбитального заряда, чем для остальных p -орбиталей (табл. 4). Надо полагать, эта ситуация обуславливается значительной протяженностью $5d$ -функций Yb, в результате чего существенная часть вклада этих орбиталей оказывается локализованной в межатомной области. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что величина заряда в указанной области для $1e$ - и $2t_2$ -орбиталей заметно превосходит соответствующие значения для остальных p -состояний.

Для всех редкоземельных ионов $4f$ -уровни попадают в запрещенную зону, причем порядок их расположения оказывается одинаковым для всех ионов, за исключением Yb (последние результаты получены при учете отклонений от МТ-приближения). В подавляющем большинстве случаев f -состояния достаточно сильно локализованы внутри атомной сферы примесного иона.

Проведенное рассмотрение показывает, что химическая связь в легированном кристалле GaP:RE радикально отличается от связи в регулярном GaP. Основная связывающая орбиталь идеального кристалла $2a_1(p)$ утрачивает свое доминирующее значение и оказывается расположенной в середине группы p -уровней. Существенно изменяется и природа второй связывающей орбитали $2t_2(p)$ идеального GaP: вклад в нее центрального иона определяется не $4p$ -функциями Ga, а $5d$ -функциями редкоземельного иона. Природа остальных p -состояний меняется также весьма значительно. Орбиталь $1a_1(s)$ в образовании химической связи практически не участвует для всех редкоземельных элементов. Настолько резкого изменения химической связи при легировании не было ни для $3d$ -металлов, ни для непереходных элементов.

Согласно нашим предварительным результатам, для Si:RE и для ZnS:RE перестройка химической связи будет не меньшей, чем для GaP:RE.

Естественно предположить, что чем большие искажения химической связи кристаллической матрицы вызывает внедрение примесного иона, тем более вероятными будут искажения идеальной структуры. Рассмотренные выше кристаллы, легированные непереходными элементами или $3d$ -атомами, полностью подтверждают справедливость этого предположения. В связи с этим для легирующих редкоземельных ионов следует ожидать достаточно больших искажений кристаллической структуры. Эксперимент однозначно подтверждает справедливость этого заключения, более того, он свидетельствует о том, что редкоземельные ионы вообще достаточно редко входят неискажающим образом в позиции замещения в полупроводниках. Надежно установлен только один такой случай — кристалл InP:Yb^[57] (см. далее).

При легировании Si редкоземельными атомами ситуация оказывается в основных чертах подобной той, которая имела место для непереходных элементов III или V групп. Как было показано выше, наиболее вероятными в этом случае являются тригональные искажения (C_{3v}). Поэтому в Si:RE атом редкой земли будет проявлять выраженную тенденцию к образованию устойчивой связи с тремя атомами Si, разрывая при этом связь с четвертым лигандом. В свою очередь оборванные связи атомов Si могут интенсивно пассивироваться остаточными примесями H, C, O, S и т.д. В частности, пассивация этих связей элементами VI группы, например «мостиковым кислородом»^[11,58], приводит к образованию устойчивых молекулярных комплексов. Эти комплексы состоят из двух редкоземельных ионов, каждый из которых координирован в соответствии с C_{3v} -симметрией, и двух атомов Si, оборванные связи которых замыкаются мостиковым O (рис. 3). Подобные антиферромагнитные, электрически нейтральные комплексы были обнаружены в Si, содержащем различные редкоземельные элементы^[11,58].

При легировании GaP редкоземельными элементами валентность примесного атома совпадает с валентностью замещенного катиона. Тем не менее, согласно проведенному выше рассмотрению, изменение химической связи идеального кристалла оказывается очень существенным, поэтому должна быть значительной и вероятность образования искажений исходной кристаллической структуры. В процессе реконструкции примесный редкоземельный атом будет образовывать достаточно прочную связь с двумя или тремя атомами P. В любом случае для возникновения такой связи в GaP достаточно двух валентных элек-

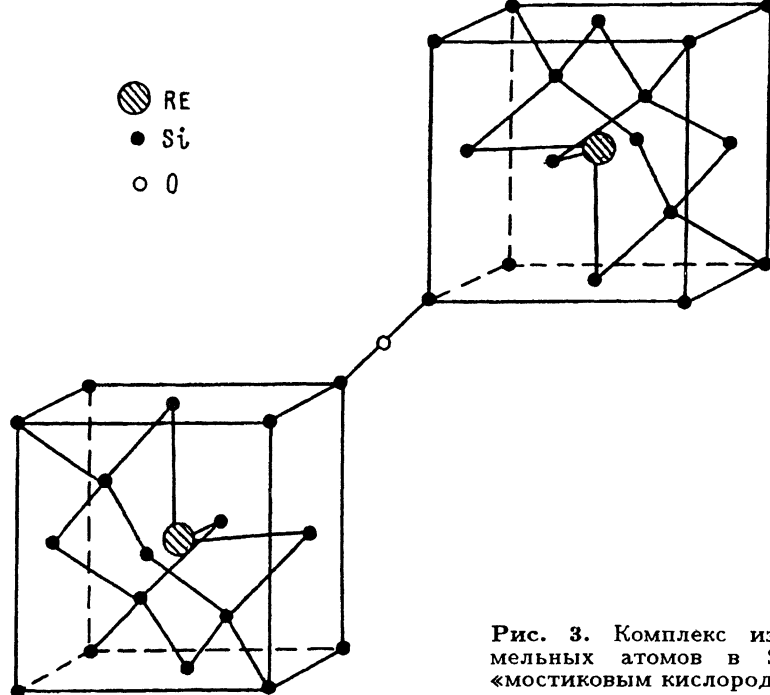
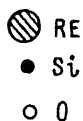


Рис. 3. Комплекс из двух редкоземельных атомов в Si, соединенных «мостиковым кислородом».

тронов примесного иона. Остающийся третий валентный электрон может быть использован для образования химической связи с примесями других типов. Этот факт объясняет гетеризирующее действие редкоземельных элементов в кристаллах III-V.

Таким образом, в GaP, так же как и в Si, должны возникать редкоземельные комплексы, характер которых будет определяться составом и «историей» образца. Образование подобных комплексов должно привести к дальнейшему понижению симметрии центра и к существенной модификации взаимодействия редкоземельного иона с лигандами.

Для легированных редкоземельными примесями соединений III-V характерно наличие нескольких типов центров свечения (см., например, [59]), однако об их структуре и составе практически ничего неизвестно.

Как было отмечено выше, InP:Yb является единственным примесным кристаллом, для которого надежно установлена локализация редкоземельного иона в узле решетки [57].

В табл. 5 приведена электронная структура InP:Yb, полученная на основе уточненного метода РВ. Она в целом аналогична электронной структуре GaP:Yb. Однако есть одно существенное отличие. Уровень $2a_1(p)$ оказывается почти вырожденным с $2t_2$ - и $1e$ -состояниями, тогда как для всех GaP:RE он достаточно далеко отстоит от последних. Выше отмечалось, что в составе волновой функции $2a_1(p)$ должен присутствовать заметный вклад s -состояний легирующего иона. Таким образом, в InP:Yb уровень $2a_1(p)$ будет в значительной степени сохранять присущий ему в идеальном InP связывающий характер. Следовательно, перестройка электронной структуры в InP:Yb оказывается заметно меньшей, чем для GaP:RE. Это обстоятельство повышает вероятность

Таблица 5

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристалла $\text{InP}:\text{Yb}$ (кластера AB_4^{Q-})

Γ	$-\epsilon, R_y$	q_A	q_B	q_{II}
$4a_1$	0.134			
$2t_1$	0.343	73	17	9.0
$4t_2$	0.350	93	4.6	2.3
$3a_1$	0.353	97	0.6	2.4
$3t_2$	0.382	39	42	14
$1t_1$	0.390	32	42	24
$2a_1$	0.428	35	44	15
$2t_2$	0.431	7.1	48	41
$1e$	0.434	4.5	51	41

существования неискаженной системы. Описанный факт является еще одним убедительным доказательством существования корреляции между изменениями электронной структуры легированного кристалла и вероятностью возникновения искажений в нем.

В кристалле $\text{GaP}:\text{Yb}$ в рамках уточненного метода РВ с последующим учетом отклонений от МТ-приближения было рассмотрено другое валентное состояние Yb — двухвалентный Yb^{2+} [22]. Использовалось «среднее арифметическое» значение заряда кластера и предполагалось, что дополнительный электрон переходит на кластер из кристаллического окружения. Полученные f -уровни Yb^{2+} оказались в области минимума зоны проводимости. Если учесть еще спин-орбитальное взаимодействие, то становится очевидным, что реализация состояния Yb^{2+} в GaP невозможна. Этот факт полностью подтверждается экспериментом [57]. Полученный сдвиг f -уровней при переходе от Yb^{3+} к Yb^{2+} составляет около 1.3–1.5 eV. При полном отсутствии релаксации электронного заряда кластера такой сдвиг мог бы возрасти до 2.5–3 eV.

Для $\text{ZnS}:\text{RE}$ возникающая ситуация оказывается в общих чертах подобной рассмотренной выше для $\text{GaP}:\text{RE}$. Казалось бы, на основе двухвалентных редкоземельных ионов может быть образован примесный центр тетраэдрической симметрии. Однако значительное изменение химической связи и неустойчивость двухвалентного состояния редкоземельных ионов при наличии в кристалле примесей других типов делают существование высокосимметричного центра маловероятным. Конкретный характер возникающей реконструкции существенным образом зависит от особенностей взаимодействия редкоземельного иона с дополнительной примесью.

Проведенное рассмотрение показывает, что легирование полупроводников редкоземельными элементами приводит к радикальным изменениям в химической связи. Эти изменения делают замещающую позицию примесного иона неустойчивой, обуславливая тем самым возможность значительных искажений кристаллической решетки. Для $\text{Si}:\text{RE}$ в основе реконструированных центров лежат тригональные искажения, для $\text{GaP}:\text{RE}$ и $\text{ZnS}:\text{RE}$ конкретная симметрия образующихся центров в значительной мере определяется особенностями взаимодействия ред-

коземельного иона с примесями других типов. Исключение составляет лишь $\text{InP} : \text{Yb}$, для которого перестройка химической связи оказывается относительно менее принципиальной, что и создает предпосылки для существования Yb в узле решетки.

Рассмотрение всей совокупности исследованных объектов позволяет сделать следующие общие выводы.

1) Модифицируя в большей или меньшей степени химическую связь в полупроводнике, легирующие атомы проявляют общую тенденцию к реконструкции примесного центра, которую можно рассматривать как реакцию кристалла на изменение характерной для него химической связи.

2) Реконструкция примесного центра имеет вероятностный характер. Искажения кристаллической матрицы будут возникать тем интенсивнее, чем более существенная перестройка химической связи вызывается легирующими атомами. Любые внешние (по отношению к данной примеси) искажения кристаллической структуры увеличивают вероятность образования примесных центров.

3) Существуют два базовых типа искажения структуры полупроводника, которые характеризуются смещением примесного атома либо вдоль зеркально-поворотной оси четвертого порядка (орторомбические искажения C_{2v}), либо вдоль оси третьего порядка (тригональные искажения C_{3v}). При этом легирующий атом оказывается связанным со вторым или третьим лигандами соответственно. В большинстве случаев первый тип реконструкции характерен для примесей, число валентных электронов которых отличается от такового для замещаемого атома на четное число, второй — на нечетное число.

4) Изменение зарядного состояния примеси, как правило, не нарушает базового типа искажения, т.е. координации легирующего атома в реконструированном состоянии. Вместе с тем указанные изменения могут привести к дополнительной модификации последнего.

5) Оборванная связь, сопровождающая формирование трехкоординированного состояния, и валентные электроны легирующего атома, не участвующие в образовании связей с лигандами, приводят к связыванию на реконструированных центрах остаточных примесей и способствуют комплексообразованию. Особенно интенсивно эти процессы проявляются для редкоземельных элементов.

Список литературы

- [1] Woodbary H.H., Ludwig G.W. Phys. Rev. **126**, 466 (1962).
- [2] Watkins G.D. Physica **117B-118B**, 9 (1983).
- [3] Ammerlaan C.A.J., van Oosten A.B. Physica Scripta **T25**, 342 (1989).
- [4] Watkins G.D. Deep Centers in Semiconductors / Ed. S.T. Pantelides. N.Y. (1986). P. 87.
- [5] Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I. Phys. Rev. **115**, 1546 (1959).
- [6] Watkins G.D., Corbett J.W. Phys. Rev. **121**, 1001 (1961).
- [7] Watkins G.D. Phys. Rev. **121**, 1015 (1961).
- [8] Lannoo M. Phys. Rev. **B25**, 2987 (1982).
- [9] Pantelides S.T. Deep Centers in Semiconductors / Ed. S.T. Pantelides. N.Y. (1986). P. 1.
- [10] Bagraev N.T., Mashkov V.A. Solid State Commun. **65**, 1111 (1986).
- [11] Баграев Н.Т. Изв. АН СССР. Сер. Физ. **47**, 2331 (1983).
- [12] Gemma A.J. Phys. **C17**, 2333 (1984).
- [13] Оношко Д.Е., Могилева Л.М. ФТТ **26**, 3483 (1984).
- [14] Оношко Д.Е. Опт. и спектр. **74**, 1105 (1993).

- [15] Johnson K.H. *Adv. Quant. Chem.* **7**, 143 (1973).
- [16] Оношко Д.Е. *ЖСХ* **28**, 138 (1987).
- [17] Оношко Д.Е., Титов С.А. *ТЭХ* **20**, 709 (1984).
- [18] Оношко Д.Е. *Опт. и спектр.* **69**, 1269 (1990).
- [19] Могилева Л.М., Оношко Д.Е. *ФТП* **20**, 939 (1986).
- [20] Оношко Д.Е. *Опт. и спектр.* **60**, 441 (1986).
- [21] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. *Опт. и спектр.* **75**, 1255 (1993).
- [22] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. *Опт. и спектр.* **76**, 1 (1994).
- [23] Chelikowski J.R., Chadi D.J., Cohen M.L. *Phys. Rev.* **B8**, 2786 (1973).
- [24] Chelikowski J.R., Cohen M.L. *Phys. Rev.* **B14**, 556 (1976).
- [25] Pecheur P., Kauffer E., Gerl M. *Phys. Rev.* **B14**, 4521 (1976).
- [26] Баграев Н.Т., Лебедев А.А., Мирсаатов Р.М., Половцев И.С., Юсупов А. *ФТП* **28**, 2, 213 (1994).
- [27] Chang K.J., Chadi D.J. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 937 (1988).
- [28] Баграев Н.Т., Юсупов А. *ФТП* **28**, 198 (1994).
- [29] Lang D.V. *Deep Centers in Semiconductors* / Ed. S.T. Pantelides. N.Y. (1986). P. 489.
- [30] Morgan T.N. *Mater. Sci. Forum* **38-41**, 1079 (1989).
- [31] Pearton S.J., Stavola M., Corbett J.W. *Rad. Eff. Def. Sol.* **111-112**, 323 (1989).
- [32] Watkins G.D. *Festkörperprobleme* **24**, 163 (1984).
- [33] Баграев Н.Т., Клячкин Л.Е., Чайкина Е.И. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 620 (1993).
- [34] Brower K.L. *Phys. Rev.* **B4**, 1968 (1971).
- [35] Brower K.L. *Phys. Rev.* **B5**, 4274 (1972).
- [36] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. *Опт. и спектр.* **75**, 1009 (1993).
- [37] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. *ФТП* **27**, 1361 (1993).
- [38] Bagraev N.T. *J. Phys. I (France)* **2**, 1907 (1992).
- [39] Bagraev N.T. *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 61 (1994).
- [40] van Oosten A.B., Son N.T., Vlasenko L.S. *Mater. Sci. Forum* **38-41**, 355 (1989).
- [41] Allen J. *Deep Centers in Semiconductors* / Ed. S.T. Pantelides. N.Y. (1986). P. 627.
- [42] Eaves L., Englert Th., Uhlein Ch. *Physics in High Magnetic Fields. Springer Series in Solid State Sciences* (1981).
- [43] Killoran N., Cavenett B.C., Hagston W.E. *Solid. State. Commun.* **35**, 333 (1980).
- [44] Picoli G., Deveaud B., Galland D. *Proc. Conf. on Semi-Insulating III-V Materials (Nottingham, 1980). Shiva. Orpington (1980). P. 254.*
- [45] Picoli G., Deveaud B., Galland D.J. *de Physique* **42**, 133 (1981).
- [46] Voillot F., Barrau J., Brousseau M. *J.Phys.* **C14**, 1855 (1981).
- [47] Barrau J., Voillot F., Brousseau M. *J. Phys.* **C14**, 3447 (1981).
- [48] Yamazoe Y., Sasai Y., Nishino T. *Jap. J. Appl. Phys.* **20**, 347 (1981).
- [49] Demberel L.A., Popov A.S., Kushev D.B. *Phys. Stat. Sol. (a)* **52**, 341 (1979).
- [50] Won Yu.P. *Solid State Commun.* **34**, 183 (1980).
- [51] Kennedy T.A., Wisley N.D. *Defects and Radiation Effects in Semiconductors* / Ed. R.R. Hasiguti. *Inst. Phys. London. (1981). Conf. Ser. 59. P. 257.*
- [52] Bishop S. *Deep Centers in Semiconductors* / Ed. S.T. Pantelides. N.Y. (1986). P. 541.
- [53] Nitzadze A.L., Ryskin A.I., Vekhter B.G. *The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems* / Ed. Yu. E. Perlin, M. Wagner. North Holland (1984). P. 347.
- [54] Vallin J.T., Slack G.A., Roberts S. *Phys. Rev.* **B2**, 4313 (1970).
- [55] Vallin J.T., Watkins G.D. *Phys. Rev.* **B9**, 2051 (1974).
- [56] Ryskin A.I., Vasilev A.V., Kremerman V.A. *J.Lumin.* **52**, 83 (1992).
- [57] Мастеров В.Ф. *ФТП* **27**, 1435 (1993).
- [58] Баграев Н.Т., Власенко Л.С., Меркулов И.Н. *ЖЭТФ* **81**, 2160 (1981).
- [59] *Rare Earth Doped Semiconductors* / Ed. G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. *Mat. Res. Soc. Proc.* (1993). P. 301.