

ПЕРЕСТРАИВАЮЩИЕСЯ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ II-VI

© Д.Е.Онопко, А.И.Рыскин

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 17 мая 1995 г.)

В кластерном приближении на основе физически адекватного метода учета граничных условий исследована электронная структура кристаллов II-VI, легированных непереходными элементами I, III, V и VII групп. Все расчеты были выполнены на основе самосогласованного метода рассеянных волн. Показано, что изменение электронной структуры кристалла при легировании является основной причиной, определяющей возможность реконструкции примесного центра. Особое внимание уделяется исследованию электронной структуры DX- и A-центров. Прослеживаются тенденции к образованию реконструированных центров по рядам примесей и кристаллических матриц при различных зарядовых состояниях этих центров.

Изменяющие свое геометрическое строение примесные центры в широкозонных полупроводниках II-VI привлекают к себе значительное внимание в связи с проблемой создания $p-n$ -переходов. Формирование последних сталкивается с большими сложностями из-за характерной для этих соединений самокомпенсации образцов. В настоящее время среди возможных причин этого явления в качестве наиболее вероятной рассматривается изменение геометрического строения (реконструкция) примесных центров, как донорных, так и акцепторных. Такое искажение приводит к образованию стабильных глубоких дефектов и сопутствующему значительному понижению или повышению уровня Ферми.

В предыдущих работах [1-3] на многочисленных примерах было показано, что анализ электронной структуры «идеального» примесного центра, т.е. такого, в котором отсутствуют иные нарушения исходной кристаллической матрицы помимо наличия примесного иона, позволяет определить наиболее вероятный тип (типы) искажения этого дефекта. Было установлено, что существуют два «базовых» типа реконструкции: понижение тетраэдрической симметрии до тригональной C_{3v} или орторомбической C_{2v} . В первом случае примесный атом переходит на связь с тремя лигандами, четвертый лиганд остается с оборванной связью; во втором легирующий атом образует связь с двумя лигандами, а вторая пара лигандов замыкается друг на друга. Конкретная реализация какого-либо типа реконструкции определяется особенностями химической природы примесного и замещающего атомов. Вероятность перестройки увеличивается при возрастании различий в электронной структуре идеального и примесного кристаллов.

Все расчеты в [1-3] были выполнены на основе самосогласованного метода рассеянных волн в рамках приближения минимального кластера AV_n^Q (Q — полный заряд, n — число ближайших соседей). Для учета электронов разрываемых связей использовался предложенный ранее вариант граничных условий [4], успешно зарекомендовавший себя при рассмотрении идеальных и примесных структур [5-7]. Предполагалось, что заряд кластера не изменяется при легировании.

Изложенная методика была использована в [8] для исследования DX -центров в $GaAs$ ($Al_xGa_{1-x}As$) в случаях катионного (атомы IV группы) и анионного (атомы VI группы) замещения. В рамках такого подхода оказалось возможным описать основные свойства указанного дефекта в соответствии с экспериментом и с результатами наиболее последовательных теоретических работ.

В настоящей работе эта методика будет использована для рассмотрения различных аспектов образования и реконструкции примесных центров, создаваемых атомами непереходных элементов I, III, V и VII групп в соединениях II-VI.

1. Электронная структура регулярных кристаллов II-VI

Возможность как катионного, так и анионного замещения в кристаллах бинарных полупроводников приводит к необходимости рассмотрения различным образом центрированных кластеров. Сопоставление полученных результатов с результатами для идеального кристалла, в особенности при исследовании химической связи, целесообразно проводить в рамках подобным же образом выделенных кластеров и для регулярной решетки.

С учетом этого обстоятельства в табл. 1, 2 приведены результаты расчета двух кластеров $ZnSe_4^{Q-}$ ($Q = 0.9$) и $SeZn_4^{Q+}$ регулярного кристалла $ZnSe$. Валентная зона $ZnSe$ определяется в значительной степени s -, p -функциями селена, поэтому электронная структура кластера $ZnSe_4^{Q-}$, обладающего заметным числом состояний, образованных указанными функциями селена, должна существенно лучше воспроизводить соответствующую структуру кристалла. В соответствии со схемой sp^3 -гибридизации для кластера $ZnSe_4^{Q-}$ основными связывающими орбиталями являются $2a_1, 2t_2, 1t_2, 1a_1$. Распределение заряда на них свидетельствует о том, что химическая связь в $ZnSe$ обладает значительной ионной составляющей. Орбитали $1e, 3t_2, 1t_1$, не участвующие в образовании устойчивой связи с центральным атомом, явились бы определяющими для связи атомов первой и второй координационных сфер при расширении кластера. В рамках минимального кластера AV_4^{Q-} они в совокупности с перечисленными выше связывающими орбиталями, а также d -орбиталями цинка (e, t_2) позволяют передать основные особенности распределения плотности состояний валентной зоны [9]. Орбиталь $3a_1$ относится к зоне проводимости.

В приближении кластера $SeZn_4^{Q+}$ sp^3 -связь реализуется на орбиталях $1t_2, 2t_2, 2a_1, 1a_1$. Специфика этой связи для обоих рассматриваемых кластеров определяется тем, на основе каких орбиталей осуществляется взаимодействие $4s$ -электронов цинка и $4p$ -электронов селена; следует иметь в виду существенно различный характер расщепления s -

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов ZnSe, ZnSe:Na, ZnSe:Al (кластеров AB_4^{Q-})

Кристалл	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
ZnSe	$3a_1$	0.140			
	$1t_1$	0.449	0.1	64	32
	$3t_2$	0.452	4.9	64	26
	$1e$	0.486	0.9	57	38
	$2t_2$	0.529	6.2	52	38
	$2a_1$	0.700	33	36	28
	$t_2(d)$	1.100	91	5.9	2.4
	$e(d)$	1.108	98	0.1	1.9
	$1t_2$	1.260	7.2	76	15
	$1a_1$	1.278	4.0	76	19
ZnSe:Na	$3a_1$	0.134			
	$3t_2$	0.429	3.1	72	19
	$1t_1$	0.431	0.1	68	29
	$1e$	0.471	0.4	62	35
	$2t_2$	0.491	1.1	59	37
	$2a_1$	0.545	7.0	61	27
	$1t_2$	1.227	0.8	82	15
	$1a_1$	1.234	1.2	80	17
ZnSe:Al	$4a_1$	0.157			
	$3a_1$	0.192	12	31	34
	$1t_1$	0.507	0.1	69	28
	$3t_2$	0.536	3.4	68	25
	$1e$	0.549	0.7	62	35
	$2t_2$	0.601	7.6	56	33
	$2a_1$	0.803	31	40	26
	$1t_2$	1.315	1.4	81	16
	$1a_1$	1.336	4.6	75	19

П р и м е ч а н и е. Γ — неприводимое представление, ϵ — одноэлектронная энергия, q_A, q_B, q_{II} — доли орбитального электронного заряда (%), локализованные внутри атомной сферы центрального атома, внутри лигандных атомных сфер и в межатомной области соответственно. Доля заряда во внешней области q_{III} составляет $q_{III} = 1 - q_A - q_B - q_{II}$.

p -состояний центрального атома и лигандов. Если для $SeZn_4^{Q+}$ основной вклад связан с состояниями t_2 -симметрии, то для $ZnSe_4^{Q-}$ большее значение приобретают a_1 -орбитали. Таким образом, конкретная реализация sp^3 -связи кристалла ZnSe оказывается несколько различной в зависимости от того, с позиции какого иона, катиона или аниона производится рассмотрение.

Распределение электронного заряда
на валентных орбиталях кристаллов
ZnSe, ZnSe:P, ZnSe:Cl (кластеров $\text{BA}_4^{\text{Q}+}$)

Кристалл	Γ	$-\epsilon, \text{Ry}$	q_B	q_A	q_{II}
ZnSe	$3a_1$	0.009	0.3	5.3	5.3
	$2t_2$	0.243	13	30	34
	$2a_1$	0.342	3.9	29	49
	$1t_2$	0.601	54	13	32
	$3d \text{ Zn}$	0.789	0.1	98	1.5
	$1a_1$	1.311	80	3.2	16
ZnSe:P	$3a_1$	0.006	0.2	5.2	5.3
	$2t_2$	0.210	16	27	34
	$2a_1$	0.323	5.8	27	47
	$1t_2$	0.513	38	20	40
	$1a_1$	1.085	71	5.5	23
ZnSe:Cl	$4a_1$	0.033	0.8	6.7	25
	$3a_1$	0.059	0.2	9.4	15
	$2t_2$	0.357	7.1	36	38
	$2a_1$	0.443	2.6	31	52
	$1t_2$	0.880	72	6.4	21
	$1a_1$	1.747	88	1.6	10

П р и м е ч а н и е. Обозначения те же, что и в табл. 1.

Перечисленные выше связывающие орбитали $\text{SeZn}_4^{\text{Q}+}$ формируют кластерный аналог валентной зоны. В то же время не участвующие в связи с центральным атомом орбитали $1e, 3t_2, 1t_1$, которые содержат незначительный вклад p -функций селена и нереалистично высокий вклад $4p$ -функций цинка, едва ли могут быть отнесены к этой зоне (в табл. 2 эти орбитали не приводятся). Недостаток стабилизирующего влияния селена, которое могло бы проявиться только при учете второй координационной сферы, приводит к локализации этих орбиталей в запрещенной зоне или зоне проводимости. Таким образом, эти орбитали физически достоверной информации содержать не могут, в связи с чем в процессе получения самосогласованного решения соответствующие им заселенности были положены равными нулю.

Орбиталь $3a_1$ по всем признакам следует отнести к зоне проводимости.

В целом, проведенное рассмотрение показывает, что даже в рамках $\text{SeZn}_4^{\text{Q}+}$, не говоря уже о $\text{ZnSe}_4^{\text{Q}-}$, оказывается возможным воспроизвести основные черты химической связи центрального атома и лигандов, т. е., в сущности, кристалла ZnSe. Это обстоятельство создает основу для исследования в приближении минимального кластера электронной структуры примесных центров замещения не только катионного, но и анионного типа.

Электронная структура ZnS и ZnTe в целом подобна структуре ZnSe, отличие состоит в том, что в ZnS несколько увеличивается влияние ионной составляющей химической связи, а в ZnTe — ковалентной.

2. Электронная структура тетраэдрических катионных примесных центров

В качестве примера электронной структуры донорных катионных примесных центров, создаваемых атомами группы III в кристаллах II-VI, в табл. 1 приведены результаты для ZnSe:Al. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях этого центра оказывается близким случаю регулярного кристалла ($ZnSe_4^{Q-}$), иначе говоря, характер sp^3 -связи идеального ZnSe трансформируется для ZnSe:Al незначительно. Этот факт определяется относительной близостью одноэлектронных энергий валентных орбиталей алюминия и цинка (табл. 3). Основное отличие от ZnSe составляет появление в запрещенной зоне антисвязывающего донорного состояния $3a_1$. На этой орбитали находится один электрон, исходно связанный с примесным атомом, являющийся избыточным для электронной структуры ZnSe. Орбиталь $3a_1$, хотя и содержит заметный вклад атомов кластера, локализована в значительной степени вне его.

Для примесного центра ZnSe:B, образованного самым легким элементом группы III, отличие химической связи от идеального кристалла увеличивается: возрастает ее ковалентная составляющая в соответствии со сближением одноэлектронных энергий валентных электронов легирующего атома и лигандов. Антисвязывающий донорный уровень $3a_1$ оказывается расположенным относительно глубоко в запрещенной зоне, а соответствующая волновая функция в существенной мере локализованной внутри кластера.

Противоположные тенденции имеют место при переходе к более тяжелым атомам группы III (Ga, In, Tl). Однако для всех этих элементов химическая связь в примесном центре, как и следовало ожидать (табл. 3), модифицируется незначительно.

Таблица 3

Одноэлектронные энергии ϵ валентных s -, p -орбиталей свободных атомов (Ry) [10^0]

Атом	$-\epsilon(Ns)$	$-\epsilon(Np)$	Атом	$-\epsilon(Ns)$	$-\epsilon(Np)$
Zn	0.585		Li	0.393	
S	1.765	0.853	Na	0.364	
Se	1.680	0.785	K	0.295	
Te	1.405	0.701	N	1.927	1.017
B	0.989	0.620	P	1.413	0.701
Al	0.787	0.420	As	1.390	0.660
Ga	0.849	0.417	Sb	1.178	0.598
In	0.745	0.395	Bi	1.116	0.572
Tl	0.722	0.385	Cl	2.146	1.013
			Br	1.985	0.914
			I	1.642	0.806

В кристаллах ZnS и ZnTe электронная структура рассматриваемых примесных центров в целом подобна структуре соответствующих дефектов в ZnSe. Основное отличие сводится к увеличению степени ионности для ZnS и росту ковалентной составляющей для ZnTe.

Были рассмотрены также акцепторные катионные примесные центры, создаваемые атомами группы I (Li, Na, K). В табл. 1 приведена электронная структура ZnSe:Na. Изменение химической связи регулярного кристалла в данном случае весьма значительно. Как показывает распределение заряда на основной связывающей орбитали $2a_1$, химическая связь в примесном центре ZnSe:Na приобретает почти полностью ионный характер. Эта ситуация коррелирует с соотношением энергий валентных электронов натрия, цинка и селена. В соответствии с акцепторной природой рассматриваемого примесного центра на верхней лигандной орбитали $3t_2$ имеется одна вакансия. Отмеченные выше закономерности характерны и для других примесей группы I (Li, K) в халькогенидах цинка.

3. Электронная структура тетраэдрических анионных примесных центров

Электронная структура акцепторных анионных примесных центров, образованных атомами группы V, представлена в табл. 2 на примере ZnSe:P. Распределение заряда на валентных орбиталях этого центра отличается, хотя и не слишком принципиально, от идеального кристалла (SeZn_4^{2+}). Химическая связь приобретает более ковалентный характер. Наибольшие изменения имеют место для сильно связывающей $1t_2$ -орбитали. Подобная ситуация обусловлена соотношением одноэлектронных энергий валентных электронов фосфора, селена и цинка (табл. 3). Замена селена на фосфор приводит к сближению этих энергий для центрального атома и лигандов, при этом в наибольшей степени такое сближение проявляется для состояний $3p$ фосфора и $4s$ цинка, взаимодействие которых и определяет специфику орбитали $1t_2$. Электронная вакансия предполагается локализованной на $2t_2$, самом верхнем из заполненных состояний.

Химическая связь примесного центра ZnSe:N, образованного самым легким элементом группы V, существенно отличается от идеального ZnSe. Более «глубокие» по сравнению с селеном значения энергии валентных электронов азота приводят к значительному увеличению ионности химической связи, т. е. нарушению sp^3 -гибридизации.

Напротив, для более тяжелых атомов группы V (As, Sb, Bi) возрастает ковалентная составляющая химической связи примесного центра. Сильнее всего это проявляется для висмута. Относительно меньшие изменения химической связи имеют место для мышьяка.

В кристалле ZnS изменения химической связи для большинства примесных центров, образованных элементами группы V, оказываются более выраженными, тогда как в ZnTe различия ослабевают. Последнее обстоятельство наиболее заметным образом проявляется для фосфора и мышьяка (табл. 3). В обоих случаях исключением является примесный центр азота: ионный характер его химической связи ослабевает в ZnS и усиливается в ZnTe.

В табл. 2 приводится электронная структура донорного анионного примесного центра ZnSe:Cl. Как и следовало ожидать из сопоставления энергий валентных электронов хлора, селена и цинка, изменение химической связи регулярного ZnSe является значительным: связь

приобретает в существенной мере ионный характер. Основными связывающими орбиталями оказываются орбитали t_2 -симметрии. Донорное состояние $3a_1$, заполненное одним электроном, первоначально принадлежавшим хлору и являющимся избыточным для тетраэдрической связи в ZnSe, очень сильно делокализовано в кристалле. Для ZnSe:Vr ионный характер химической связи сохраняется, хотя и становится менее выраженным. Для ZnSe:I ионность связи уменьшается еще больше, и химическая связь в этом центре оказывается близкой идеальному кристаллу. Аналогичные закономерности характерны для примесных центров, образованных атомами группы VII, и в других кристаллах: ZnS и ZnTe.

4. Реконструкция донорных центров

Как было показано, электронная структура донорных катионных примесных центров в кристаллах II-VI, образованных элементами группы III, в большинстве случаев мало отличается от структуры идеального кристалла, если отвлечься от существования заполненного наполовину антисвязывающего донорного состояния $3a_1$. Относительно более заметные изменения имеют место для центров бора. Таким образом, в нейтральном состоянии рассматриваемые примесные центры являются весьма устойчивыми, и вследствие этого их самопроизвольная реконструкция оказывается маловероятной. Однако присоединение второго антисвязывающего электрона значительно ослабляет прочность связи в примесном центре, обуславливая тем самым возможность существенных изменений его геометрической структуры.

Механизм перестройки можно представить следующим образом (на примере ZnSe). Примесный атом, обладающий тремя валентными электронами, стремится образовать три ионно-ковалентные связи с тремя лигандами, атомами селена. В регулярном ZnSe катион отдает два электрона на образование четырех связей (по 0.5e на связь), поэтому указанное число валентных электронов примесного атома является избыточным, в особенности для формирования трех связей. Если предположить, что оборванная связь четвертого лиганда оттягивает на себя необходимые ей для насыщения 0.5e, то при учете дополнительного электрона, определяющего отрицательный заряд центра, суммарный избыток электронного заряда составит 2e. Эти два электрона будут располагаться или на валентной s -орбитали примесного атома, или на несвязывающей орбитали, полученной на основе p -функций лигандов; точнее говоря, соответствующая молекулярная орбиталь будет содержать вклады как s -функций примесного атома, так и p -функций селена. Если доминирующим будет влияние примесного атома, т. е. если энергия его s -электронов будет меньше энергии p -электронов лигандов, то s -орбиталь легирующего атома будет в достаточной мере заполнена, и на лигандах не появится значительного дополнительного электронного заряда. Возникающее при этом распределение электронного заряда оказывается относительно равномерным и, надо полагать, энергетически достаточно выгодным. Таким образом, в рассматриваемом случае вероятность тригональной реконструкции примесного центра представляется весьма значительной.

Необходимо, однако, обратить внимание на следующее обстоятельство. В случае тригональной реконструкции примесного центра валентные s -электроны легирующего атома, по сути дела, остаются на нем; иначе говоря, при образовании примесного центра этот атом вы-

ступает как эффективно одновалентный. С другой стороны, в таком случае в кристаллах II-VI естественно появляется возможность орторомбической C_{2v} реконструкции центра. При этом легирующий атом переходит на связь с одной парой лигандов, тогда как оборванные связи сторой пары насыщаются оставшимся (дополнительным) электроном. Вероятность такой перестройки также представляется достаточно высокой. В связи с этим окончательное заключение о типе реконструкции могут дать только прецизионный расчет либо эксперимент.

При любом варианте реконструкции возникающий центр будет относиться к категории DX -центров. При этом если при его образовании выигрыш в полной энергии, полученный в процессе перестройки, превысит ее увеличение, обусловленное присоединением дополнительного антисвязывающего электрона, то рассматриваемый DX -центр будет характеризоваться отрицательной корреляционной (хаббардовской) энергией.

Ионизация дополнительного электрона DX -центра вследствие отмеченной выше устойчивости тетраэдрической структуры нейтрального дефекта должна повлечь за собой восстановление исходной симметрии.

В случае противоположного соотношения энергий s -орбиталей примесного атома и p -орбиталей селена, т. е. если валентные состояния лигандов оказываются расположенными более глубоко, распределение электронного заряда, которое могло бы возникнуть вследствие реконструкции, оказывается резко неравномерным и энергетически явно невыгодным. В этом случае перестройка тетраэдрического примесного центра не происходит.

По сути дела, подобные факторы определяют и возможность образования катионных DX -центров в GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$ [8]. Однако в этом случае валентные s -состояния для всех примесных атомов группы IV расположены существенно ниже валентных p -состояний мышьяка, вследствие чего принципиальный характер соотношения соответствующих энергий оказывается далеко не столь очевидным.

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что в ZnSe наибольшая вероятность образования DX -центра среди элементов группы III соответствует бору. Для других атомов (Al, Ga, In, Tl) вероятность реконструкции является незначительной. Сходная ситуация реализуется и для ZnS. Напротив, в ZnTe вероятность образования такого центра является достаточно высокой для большинства элементов группы III, за исключением, может быть, наиболее тяжелого таллия.

Существенно иначе обстоит дело для донорных анионных примесных центров в кристаллах II-VI группы, образованных элементами VII группы. Большие, как правило, отличия электронной структуры этих центров от регулярного кристалла обуславливают значительную вероятность реконструкции исходного тетраэдрического центра. Наиболее вероятным представляется переход к орторомбической C_{2v} -симметрии в целом подобно тому, как было описано выше. Основным отличием является то обстоятельство, что легирующий атом становится отрицательно заряженным ионом. При этом оборванные связи второй пары лигандов остаются ненасыщенными, на их основе образуется донорный уровень, заполненный одним электроном. Такая перестройка происходит самопроизвольно и не связана с образованием DX -центра. Наименьшая вероятность реконструкции соответствует примесным центрам йода, электронная структура которых, как было отмечено выше, незначительно отличается от регулярного кристалла, в особенности для ZnSe.

Экспериментально установлено, что для ZnSe и ZnS возможно достижение высокого уровня проводимости при легировании примесями донорного типа, тогда как для ZnTe и $Zn_xCd_{1-x}Te$ получение образцов n -типа оказывается весьма затруднительным, если вообще реальным [11–15]. Согласно [16], эта ситуация определяется радикальной реконструкцией примесного центра, иначе говоря, трансформацией мелкого донорного дефекта в глубокий DX -центр. Последняя происходит таким образом, что один нейтральный донор (d^0) ионизуется, а второй захватывает его электрон, образуя отрицательно заряженный DX^- центр,



Возникновение глубоких DX -центров обуславливает невозможность получения низкоомных кристаллов n -типа. Существование DX -центров в кристаллах II–VI подтверждается наблюдением постоянной фотопроводимости или постоянного фото-ЭПР в легированных индием [14] и галлием [17] кристаллах $Zn_xCd_{1-x}Te$, а также в легированном индием $Cd_xMn_{1-x}Te$ [18].

В [16] для исследования донорных примесных центров в соединениях II–VI использовался метод самосогласованного псевдопотенциала. В рамках 18-атомной расширенной ячейки был выполнен расчет полной энергии примесного кристалла в зависимости от расположения ее атомов. Было установлено, что в ZnSe:Al и ZnSe:Ga образования DX -центров не происходит: соответствующие искаженные структуры оказываются существенно неустойчивыми. Напротив, в ZnTe:Al и ZnTe:Ga возникновение упомянутых центров является энергетически выгодным. Согласно [16], DX -центры имеют тригональную симметрию, а также обладают отрицательной корреляционной энергией. Последний вывод подтверждается экспериментом: для глубокого центра отсутствует сигнал ЭПР [14].

При использовании упомянутой ячейки в [16] было установлено, что основное состояние примесных центров в ZnSe:Cl и ZnTe:Cl характеризуется тетраэдрической симметрией, однако энергия соответствующей тригонально искаженной структуры лишь незначительно превосходит минимальную.

Таким образом, выводы настоящей работы совпадают с экспериментом и результатами обстоятельных расчетов [16] в отношении возможности реконструкции кристаллов II–VI при легировании элементами группы III, однако вопрос о конкретной структуре возникающих DX -центров решается в рамках нашего подхода не столь однозначно в пользу тригональной симметрии, как в [16]. В противовес результатам [16] для примесных центров, образованных атомами группы VII, вероятной представляется орторомбическая реконструкция, неискаженная структура может сохраниться только для ZnSe:I.

5. Реконструкция акцепторных центров

Выше было показано, что электронная структура акцепторных анионных примесных центров в ZnSe, образуемых элементами V группы, в большинстве случаев заметно отличается от регулярного кристалла. Это обстоятельство обуславливает возможность реконструкции

указанного центра. Следует подчеркнуть, что в отличие от донорных примесей группы III, для этого не требуется изменения заряда дефекта. Если учесть особенности электронной структуры рассматриваемых примесных центров (существенную роль t_2 -орбиталей) и трехвалентный характер атомов группы V, то наиболее вероятным представляется переход к тригональной C_{3v} -симметрии.

Рассмотрим механизм реконструкции более подробно. Атом группы V стремится оттянуть на себя три валентных электрона от ближайших трех атомов цинка. Как уже отмечалось, атом цинка в регулярной решетке отдает два электрона на четыре связи, поэтому образование указанной тригональной структуры должно привести к уменьшению электронного заряда на связях атомов первой и второй координационных сфер и главным образом на ионах последней (Se). Если предположить, что четвертый лиганд отдает избыточный заряд (0.5e), исходно принадлежавший его оборванной связи, трем другим лигандам, то суммарный дефицит электронного заряда составит один электрон.

Волновая функция самого высокого связывающего состояния тригонального центра будет содержать вклады валентных p -орбиталей примесного атома и атомов селена из второй координационной сферы. Эти же составляющие будут определять и соответствующую антисвязывающую орбиталь. Связывающее состояние (как более глубокое) заполняется полностью, на антисвязывающей орбитали будет находиться только один электрон, исходно принадлежавший атому селена. Если энергия валентных p -электронов примесного атома окажется заметно меньше энергии соответствующих p -электронов селена, т. е. если взаимодействие указанных электронов будет небольшим, то связывающая и антисвязывающая орбитали будут в значительной степени определяться атомными p -функциями примесного атома и селена соответственно. Упомянутое взаимодействие может оказаться недостаточным для того, чтобы антисвязывающее состояние поднялось до уровня запрещенной зоны. Вследствие этого оно заполнится электроном с одного из более высоких уровней валентной зоны, и прочность связи рассматриваемого тригонального центра окажется недостаточной для его образования.

Ситуация такого рода реализуется для примесного центра азота в кристаллах II-VI. В связи с этим для $ZnSe:N$ и $ZnTe:N$ вероятность реконструкции тетраэдрического примесного центра оказывается незначительной, несмотря на то что его электронная структура заметно отличается от идеального кристалла. Скорее всего, подобным образом обстоит дело и для $ZnS:N$, хотя сближение обсуждаемых энергий делает существование реконструированных центров более вероятным.

При сближении энергий валентных p -электронов примесного атома и анионов соответствующее взаимодействие будет достаточно сильным, чтобы переместить антисвязывающее состояние в запрещенную зону и образовать глубокий акцепторный уровень.

Подобным образом обстоит дело и в том случае, когда энергия p -электронов примесного атома заметно превосходит энергию валентных электронов аниона, с тем только отличием, что для антисвязывающего состояния вклад p -функций легирующего атома становится более весомым.

В двух последних случаях тригональная реконструкция примесного центра оказывается, вообще говоря, достаточно выгодной энергетически. Такого рода дефекты были названы A -центрами [19]. Эти дефекты

сходны по своей структуре с DX -центрами, однако, имея неспаренный электрон, они магнитно-активны и детектируются методом ЭПР. Образование A -центров характерно для большинства атомов группы V (P, As, Sb, Bi). Исключения составляют примесные центры в $ZnTe:P$ и $ZnTe:As$: в нейтральном состоянии их тетраэдрическая структура характеризуется значительной устойчивостью (см. выше).

Ионизация тетраэдрических центров в II-VI приводит к ослаблению энергии связи и увеличению вероятности реконструкции. Наиболее принципиальным образом это может сказаться на устойчивости $ZnTe:P$ и $ZnTe:As$. В результате ионизации тригональная реконструкция этих центров становится достаточно вероятной.

Напротив, присоединение дополнительного электрона к A -центру приводит к заполнению глубокого антисвязывающего состояния и значительному ослаблению энергии связи дефекта. В результате появляется большая вероятность возвращения центра к исходной T_d -симметрии.

Выше было отмечено, что электронная структура акцепторных катионных примесных центров в кристаллах II-VI, образованных элементами группы I, существенно отличается от структуры идеального кристалла. Это обстоятельство определяет большую вероятность реконструкции указанных центров. Наиболее естественным представляется переход к орторомбической C_{2v} -симметрии подобно тому, как было описано выше для $ZnSe:Cl$. Следует подчеркнуть, что акцепторный уровень после реконструкции остается мелким: он образуется на основе валентных p -функций (оборванных связей) второй, не взаимодействующей с примесным ионом, пары лигандов. Реконструированные центры едва ли могут быть отнесены к типу A -центров: обратная их перестройка представляется трудно достижимой.

Известно, что в $ZnSe$ из всех элементов группы V хорошим акцептором является только азот $[^{20,21}]$. В $ZnTe$ высокая проводимость p -типа достигается не только для азота, но и для фосфора. В ряде случаев, когда получение низкоомных образцов p -типа оказывалось невозможным ($ZnSe:P$, $ZnSe:As$), было обнаружено существование двух акцепторных центров: мелкого и глубокого $[^{12,13}]$. В частности, для $ZnSe:P$ энергия связи мелкого состояния составила 84 meV , а глубокого — около 0.6 eV . Глубокий центр, так же как и мелкий, магнитно-активен. Анализ сверхтонкого расщепления сигнала ЭПР свидетельствует о тригональной C_{3v} -симметрии глубокого центра $[^{12}]$, конкретная реализация которой сопровождается сильной релаксацией решетки $[^{13,22}]$. В реальном кристалле $ZnSe:P$, вообще говоря, наблюдается только один тип центров $[^{23,24}]$. Вследствие этого предполагалось $[^{25}]$, что рассматриваемый примесный центр становится мелким или глубоким в зависимости от содержания фосфора и условий выращивания кристалла. Низкая концентрация фосфора способствует возникновению мелких центров, высокая концентрация и (или) значительное число дефектов иной природы — глубоких.

Согласно $[^{19,26}]$, существенная реконструкция примесного центра — трансформация мелкого акцептора в глубокий A -центр — является причиной, препятствующей достижению высокого уровня проводимости p -типа. Как показывает расчет, выполненный в $[^{26}]$ с помощью метода псевдопотенциала, в кристаллах $ZnSe:P$, $ZnSe:As$ нейтральные тетраэдрические примесные центры, обладающие мелким акцепторным

уровнем, являются неустойчивыми. Стабильными оказываются тригонально реконструированные (C_{3v}) глубокие центры. Волновая функция глубокого акцепторного состояния последних локализована почти полностью на примесном атоме. Перечисленные особенности рассматриваемых примесных центров усиливаются при наличии однократно положительного заряда. Тригональные отрицательно заряженные центры являются неустойчивыми [19].

Таким образом, существование мелких акцепторных центров в рассматриваемых кристаллах подавляется двумя реакциями [26]



Здесь символ a относится к тетраэдрическому центру. Реакция (3) формально аналогична реакции (1) для доноров.

Предполагается, что процессы (2), (3) являются конкурирующими для мышьяка, тогда как (2) доминирует для фосфора.

Для $ZnSe:N$ метастабильной оказывается тригональная структура, а устойчивой — тетраэдрическая, при этом в обоих случаях акцепторный уровень является мелким. Оценки, проведенные в [26] для $ZnTe:N$, $ZnTe:P$, $ZnTe:As$, свидетельствуют о том, что в этих кристаллах A -центры образуются только для мышьяка.

Результаты [25] для $ZnSe:N$, $ZnSe:P$, полученные также на основе метода псевдопотенциала, но в предположении ян-теллеровского механизма искажения центра, в целом ряде аспектов совпадают с выводами [19,26]. Наиболее существенные расхождения сводятся к следующим. Глубокого акцепторного уровня в тригонально искаженном $ZnSe:P$ не обнаружено. Волновая функция акцепторного состояния для фосфора локализована на примесном атоме в существенно большей степени, чем для азота, однако основной вклад во всех случаях определяется атомами селена из второй и более далеких координационных сфер.

Известно, что литий является хорошим акцептором в $ZnSe$ [25]. Согласно [19], в $ZnSe:Li$ происходит переход к тригонально искаженной структуре, однако соответствующий акцепторный уровень остается мелким.

Таким образом, для примесных центров, образованных атомами V группы в кристаллах II-VI, выводы настоящей работы подтверждаются экспериментом и в значительной степени совпадают с результатами [16,19,25,26]. Основные отличия от последних сводятся к следующим. Согласно нашим представлениям, в кристалле $ZnTe:As$ может быть достигнут заметный уровень проводимости p -типа. Волновая функция глубокого акцепторного состояния реконструированных центров $ZnSe:P$, $ZnSe:As$ содержит значительные вклады валентных p -функций примесного атома и атомов селена. Для акцепторных центров, образованных атомами группы I, более вероятной представляется орторомбическая реконструкция.

В настоящей работе сделана попытка подойти к проблеме реконструкции примесных центров, образуемых в соединениях II-VI атомами непериодических элементов I, III, V и VII групп, с максимально общей, основанной на простых квантово-химических закономерностях точки

зрения. Совпадение полученных на этой основе выводов с данными эксперимента и с основными результатами обстоятельных расчетов свидетельствует о том, что реконструкция примесных центров в кристаллах II-VI и, в частности образование *A*- и *DX*-центров, является конкретным проявлением общей тенденции легированных кристаллов к изменению структуры примесного центра. Глубинные причины такой перестройки связаны с изменением электронной структуры кристалла при легировании. Подобная ситуация имеет место и для *DX*-центров в кристаллах III-V [8].

Проведенный анализ электронной структуры и химической связи в указанных кристаллах позволил сделать общие заключения о реконструкции примесных центров при различных зарядовых состояниях последних, а также о соответствующих тенденциях по группам примесей и по ряду кристаллов-матриц. В частности, было показано, что широко обсуждающиеся в литературе тригональные искажения не являются единственно возможными. В ряде случаев весьма вероятно орторомбическая реконструкция.

Работа поддержана Международным научным фондом и правительством Российской Федерации (грант N JFO 100).

Список литературы

- [1] Оношко Д.Е., Баграев Н.Т., Рыскин А.И. ФТТ 37, 8, 2376 (1995).
- [2] Оношко Д.Е., Баграев Н.Т., Рыскин А.И. ФТП. В печати.
- [3] Оношко Д.Е., Баграев Н.Т., Рыскин А.И. Phys. Lett. A198, 1, 58 (1995).
- [4] Оношко Д.Е., Могилева Л.М. ФТТ 26, 11, 3483 (1984).
- [5] Оношко Д.Е. Опт. и спектр. 74, 6, 1105 (1993).
- [6] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. ФТП 27, 8, 1361 (1993).
- [7] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. Опт. и спектр. 75, 5, 1009 (1993).
- [8] Оношко Д.Е., Баграев Н.Т., Рыскин А.И. ФТП. В печати.
- [9] Оношко Д.Е., Рыскин А.И. Опт. и спектр. 75, 6, 1255 (1993).
- [10] Mann J.B. Atomic Structure Calculations. Los Alamos (1968). 245 p.
- [11] Henry C.H., Nassau K., Shiever J.W. Phys. Rev. B4, 6, 2453 (1971).
- [12] Watts R.K., Holton W.C., de Wit M. Phys. Rev. B3, 2, 404 (1971).
- [13] Reinberg A.R., Holton W.C., de Wit M., Watts R.K. Phys. Rev. B3, 2, 410 (1971).
- [14] Khachatryan K., Kaminska M., Weber E.R., Becla P., Street R.A. Phys. Rev. B40, 9, 6304 (1989).
- [15] Park R.M., Troffer M.B., Rouleau C.M., De Puydt J.M., Haase M.A. Appl. Phys. Lett. 57, 20, 2127 (1990).
- [16] Chadi D.J. Phys. Rev. Lett. 72, 4, 534 (1994).
- [17] Burkey B.C., Khosla R.P., Fisher J.R., Losee D.L. J. Appl. Phys. 47, 5, 1095 (1976).
- [18] Terry I., Penney T., von Molnar S., Rigotty J.M., Becla P. Solid State Commun. 84, 2, 235 (1972).
- [19] Chadi D.J., Chang K.J. Appl. Phys. Lett. 55, 6, 575 (1989).
- [20] Dean P.J., Stutius W., Neumark G.F., Fitzpatrick B.J., Bhargava R.N. Phys. Rev. B27, 5, 2419 (1983).
- [21] Kukimoto H. J. Cryst. Growth 107, 1-4, 637 (1991).
- [22] Li Ming M., Strachan D.J., Ritter T.M., Tamargo M., Weinstein B.A. Phys. Rev. B50, 7, 4385 (1994).
- [23] Kosai K., Fitzpatrick B.J., Grimmeiss H.G., Bhargava R.N., Neumark G.F. Appl. Phys. Lett. 35, 2, 194 (1979).
- [24] Yao T., Okada Y. Jpn. J. Appl. Phys. 25, 3, 821 (1986).
- [25] Kwak K.W., King-Smith R.D., Vanderbilt D. Phys. Rev. B48, 24, 17827 (1993).
- [26] Chadi D.J. Appl. Phys. Lett. 59, 27, 3589 (1991).