

УДК 621.315.592

©1994 г.

*Столетию со дня рождения
Якова Ильича Френкеля посвящается*

САМОКОМПЕНСАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Обзор

Н.В.Агринская, Т.В.Машовец

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получен 27 января 1994 г. Принят к печати 11 апреля 1994 г.)

Дается обзор современного состояния проблемы самокомпенсации в полупроводниках. Это явление заключается в ограничении концентрации электронов (дырок) в полупроводнике по сравнению с концентрацией основной легирующей примеси — мелких доноров (акцепторов). При этом легирование само стимулирует процессы, препятствующие смещению уровня Ферми к зоне проводимости или валентной зоне. Рассмотрены различные модели самокомпенсации, связанные с образованием собственных компенсирующих дефектов, с появлением комплексов дефект-примесь, с релаксацией решетки вблизи примесного атома, сопровождающейся формированием бистабильного примесного состояния. Экспериментальные проявления самокомпенсации в ковалентных кристаллах, соединениях $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, а также в аморфных полупроводниках свидетельствуют, что в разных материалах, скорее всего, реализуются различные механизмы самокомпенсации, причем их эффективность определяется такими параметрами, как ширина запрещенной зоны, ковалентный или ионный радиусы примеси, энергии связи атомов в решетке.

1. Введение

Развитие твердотельной электроники требует расширения фундаментальных исследований в области легирования полупроводников. Известно, что большие успехи достигнуты в этой области в случае атомарных ковалентных кристаллов, особенно при введении примесей III и V групп [1,2]. Существенные трудности возникают, однако, при попытках легирования бинарных соединений, в частности широкозонных полупроводников группы $A^{II}B^{VI}$. Концентрации носителей тока в

этих соединениях не могут быть получены выше некоторых предельных значений, существенно меньших, чем концентрации введенных примесных атомов. Предельные значения различны для различных примесей. Для обозначения процессов, препятствующих получению низкоомных соединений $A^{II}B^{VI}$, в середине 60-х годов был введен термин «самокомпенсация» (СК). Мерой СК является отклонение от 1 отношения n/N_D или p/N_A (N_D и N_A — концентрации мелких донорных и акцепторных примесей, n и p — концентрации носителей заряда при $T = 300$ К). Для разных примесей в соединениях $A^{II}B^{VI}$ это отношение составляет 10^{-3} – 10^{-8} . Авторы [3–5] полагали, что СК является следствием образования собственных дефектов решетки, обладающих компенсирующими уровнями; последующие исследования показали, что эта модель не может объяснить всех особенностей поведения соединений $A^{II}B^{VI}$ при легировании.

С другой стороны, в последнее время становится очевидным, что явление СК в известной мере затрагивает и другие типы полупроводников. Если под легированием понимать введение примеси с целью смещения уровня химического потенциала к одной из разрешенных зон, то самокомпенсацию следует рассматривать как проявление принципа Ле Шателье по отношению к легированию, а именно легирование стимулирует в материале процессы, препятствующие указанному смещению уровня Ферми. Как будет ясно из дальнейшего, в мировой литературе по физике полупроводников в настоящее время термином самокомпенсация обозначается комплекс процессов, препятствующих росту концентрации носителей тока при введении мелких электрически активных примесей.

Цитируемые работы объединены представлением о СК как об универсальном явлении, которое может иметь место в атомарных кристаллах, бинарных соединениях $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и в аморфных полупроводниках.* Эффективность СК в различных материалах определяется шириной запрещенной зоны E_g , энергетической структурой экстремумов разрешенных зон, энергией связи атомов в решетке E_b , устойчивостью собственных дефектов и дефектных комплексов и рядом других факторов.

Можно полагать, что в разных полупроводниках СК обеспечивается различными механизмами. В последнее время предложены новые модели СК. Это стало возможным, в частности, благодаря развитию новых, более точных методов расчета энергий формирования и пространственной структуры дефектных центров с использованием компьютеров с большим объемом памяти. С другой стороны, сильно изменилась технология легирования: применение неравновесных способов легирования давало надежду на то, что удастся избежать ограничений, накладываемых СК. Эти надежды оправдались не полностью.

Далее коротко перечислены те процессы, которые могут ограничивать рост концентрации носителей заряда при легировании полупроводника.

* Обзор, посвященный СК в соединениях $A^{IV}B^{VI}$, недавно опубликован в журнале «Физика и техника полупроводников» [6], поэтому мы коснемся этих материалов очень коротко, только в связи с механизмом спонтанной диссоциации примесей.

1. Предел растворимости примесей. Это ограничение, казалось бы, не имеет отношения к СК. Оказалось, однако, что растворимость может зависеть от положения уровня Ферми [7], т.е. от уровня легирования.

2. Амфотерное поведение примесей. Некоторые примеси в бинарных соединениях могут располагаться в узлах обеих подрешеток, например атомы элементов IV группы в соединениях $A^{III}B^V$ оказываются донорами в подрешетке А и акцепторами в подрешетке В. Очевидно, что при этом обеспечивается высокая степень компенсации.

3. Образование дефектов структуры — вакансий и межузельных атомов, которое может быть облегчено при легировании за счет изменения положения уровня Ферми. Механизм реализации СК при этом может быть различным:

а) дефекты, образованные в регулярных узлах решетки, могут иметь компенсирующие уровни в запрещенной зоне;

б) при большой подвижности дефектов они могут мигрировать к примесным атомам и образовывать комплексы, изменяя тип электрической активности примеси.

4. Большая релаксация решетки вблизи примесного атома может приводить к формированию бистабильных примесных центров. Примером могут служить D_X -центры в соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, которые в последнее время интенсивно исследуются.

5. Перестройка уже имеющихся дефектов, в частности бистабильных центров с отрицательной корреляционной энергией. Такие процессы обеспечивают СК в аморфных полупроводниках.

Перейдем теперь к рассмотрению процессов самокомпенсации в полупроводниках различных типов.

2. Атомарные полупроводники IV группы и SiC

2.1 Алмаз. В природе встречаются кристаллы алмаза либо очень высокоомные (типы Ia, IIa, Ib), либо с дырочной проводимостью (IIb). Согласно работам [8,9], типичные значения концентрации акцепторов в природном алмазе типа IIb лежат в пределах $(10^{16} - 10^{17}) \text{ см}^{-3}$, при этом концентрация компенсирующих доноров составляет $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В настоящее время считается доказанным, что доминирующим акцептором в алмазах IIb, так же как и в алмазах, выращенных лабораторным путем, является бор [9,10] в состоянии замещения с акцепторным уровнем $E_v + 0.19 \text{ эВ}$.

Остаточной донорной примесью является азот, который оказывается доминирующей примесью в алмазах типа Ia и Ib. Он может присутствовать как в виде изолированных атомов с уровнем $E_c - 1.7 \text{ эВ}$ (в Ib), так и в виде агрегатов из 2 ближайших (А-агрегаты) или 4–8 атомов (В-агрегаты) с энергетическим состоянием $E_c - 0.4 \text{ эВ}$ (в Ia) [9]. Содержание азота в кристаллах может достигать до 1%, однако все кристаллы с большим содержанием азота являются изоляторами, как вследствие глубокого залегания донорных уровней, так и вследствие присутствия компенсирующих акцепторов.

Возможность легирования алмаза донорами возникла только с появлением метода ионной имплантации (неравновесное легирование).

Имплантиция бора приводит к интересным с технологической точки зрения результатам. Например, в работе [10] получена концентрация дырок $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в достаточно однородном слое 0.2 мкм. Такая же концентрация дырок была получена в [11] для напыленных алмазных пленок, легированных бором в процессе распыления. Однако даже с помощью метода ионного легирования не удается получить хорошую проводимость n -типа. Попытки внедрения ионов P, As, Sb не увенчались успехом [9], поскольку эти ионы не располагаются в узлах решетки. Только с помощью имплантации Li авторам [9] удалось получить алмаз n -типа проводимости. Возможно, это связано с тем, что Li является донором в межузельном положении.

Уже из общих соображений ясно, что возможность СК в алмазе за счет образования собственных дефектов должна быть мала из-за большой энергии связи атомов в решетке (температура Дебая 2230 К). Это было подтверждено в работе [12], авторы которой, используя метод псевдопотенциала, вычислили энергии образования и концентрации доминирующих собственных дефектов. Было показано, что суммарная концентрация собственных компенсирующих дефектов существенно ниже, чем содержание остаточных примесей в природном алмазе, т.е. данный механизм СК не может служить причиной, препятствующей получению алмаза n -типа. Причину СК в алмазе n -типа следует, по-видимому, искать в том, что не только азот, но и другие донорные примеси и их агрегаты обладают достаточно глубокими уровнями в запрещенной зоне.

2.2 Кремний и германий. Как известно, Si и Ge могут являться модельными материалами с точки зрения их легирования примесями замещения III и V групп. Уже в ранних работах [2] отмечалось, что концентрации носителей заряда могут быть получены весьма близкими к концентрации введенных примесей, степень компенсации K может быть получена столь малой, как (1-2)%.

Тем не менее вопрос о возможности проявления СК был поставлен в применении к кремнию [13]. Авторы проанализировали данные нескольких работ, в которых измерялись концентрации свободных электронов или дырок и степень компенсации. Результаты анализа представлены на рис. 1; очевидно, что существует пропорциональная зависимость между концентрацией основной легирующей примеси и концентрацией компенсирующих центров. Авторы [13] склонны интерпретировать эту зависимость в терминах СК за счет образования собственных дефектов структуры.

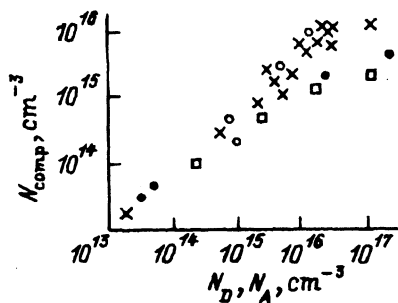


Рис. 1. Зависимость суммарной концентрации компенсирующих уровней различной природы N_{comp} от концентрации основной легирующей примеси (N_D, N_A) в кремнии n - и p -типа, точки — экспериментальные данные из работ различных авторов [3].

Таблица 1. Максимальные известные концентрации носителей заряда в некоторых полупроводниках [14]

Полупроводник	$n, \text{см}^{-3}$	Примесь	$p, \text{см}^{-3}$	Примесь
Si	$1.7 \cdot 10^{21}$	P	$6 \cdot 10^{20}$	B
Ge	$8 \cdot 10^{19}$	As	$4.2 \cdot 10^{20}$	Ga
GaP	$8 \cdot 10^{18}$	Si	$5 \cdot 10^{19}$	Zn
InP	$8 \cdot 10^{19}$	Sn	$7 \cdot 10^{18}$	Be
GaAs	$2.6 \cdot 10^{19}$	Te	$1.5 \cdot 10^{21}$	C
			$2 \cdot 10^{20}$	Be
InAs	$3 \cdot 10^{19}$	Te		
	$5.1 \cdot 10^{19}$	S*		
GaSb	$6 \cdot 10^{18}$	Te	$1 \cdot 10^{20}$	Zn
ZnSe	$3 \cdot 10^{19}$	In	$9 \cdot 10^{17}$	Li

* Примечание. Результаты из работы [15].

Максимальные известные уровни легирования Si и Ge n - и p -типов приведены в табл. 1. Таблица суммирует данные, полученные при равновесном легировании из расплава. Как уже упоминалось, равновесное легирование примесями III и V групп представляет собой одну из наиболее полно разработанных проблем в физике полупроводников. Значительно хуже осознано то обстоятельство, что неравновесные собственные дефекты — вакансии и атомы в междоузлиях — в этих материалах весьма активно взаимодействуют с водородоподобными примесями III и V групп и практически всегда способствуют либо дезактивации этих примесных атомов, либо образованию компенсирующих комплексов. Такие неравновесные дефекты могут, в частности, эффективно образовываться при нейтронном легировании. Рассмотрим коротко эти процессы.

Эффективным способом создания неравновесных вакансий (V) и межузельных атомов (I) в Si и Ge является их облучение электронами или гамма-лучами с энергией ~ 1 МэВ, так как более сложных радиационных дефектов при этом не возникает. Уникальная возможность, связанная с облучением, состоит в том, что дефекты типа V и I могут быть генерированы в значительных концентрациях при комнатной температуре, когда комплексы, образуемые этими дефектами, стабильны. Сами же дефекты V и I подвижны в Si и Ge как при 300 К, так и при более низких температурах [16].

В результате исследований ЭПР облученного Si стало известно, что вакансии, взаимодействуя с донорами V группы, образуют комплексы $[V_{\text{Si}}D^V]$ (E -центры), обладающие глубокими акцепторными состояниями [17]. Напротив, собственные межузельные атомы (Si_I) эффективно взаимодействуют с акцепторами III группы (A^{III}), вытесняя их в межузельное положение $\text{Si}_I^+ + [A^{\text{III}}]^- \rightarrow \text{Si}^0 + [A_I^{\text{III}}]^0$, где они оказываются глубокими донорами [16]. Исследования ЭПР для Si, подвергнутого высокотемпературной термообработке с закалкой, насколько известно авторам, не проводились. Однако при такой термообработке

также генерируются собственные дефекты, при этом уровень Ферми в Si *n*- и *p*-типа стремится к середине запрещенной зоны. Есть все основания считать, что и в этом случае генерация неравновесных дефектов *V* и *I* приводит к образованию комплексов с примесными атомами, обладающих электрической активностью противоположного (по сравнению с примесью) знака. Таким образом, генерация неравновесных собственных дефектов ведет к СК в условиях, когда образуемые ими комплексы стабильны.

Процессы, протекающие в Ge в условиях генерации неравновесных вакансий при комнатной и более низких температурах, могут быть коротко описаны следующим образом. Известно, что как при облучении, так и при термообработке с закалкой Ge *n*-типа претерпевает так называемую *n-p*-конверсию, т.е. изменение типа проводимости. Проанализируем поведение неравновесных вакансий и межузельных атомов в германии. Ранее удалось показать, что как при облучении [18], так и при термообработке с закалкой [19] основным процессом, в котором участвуют вакансии, является связывание доноров V группы сначала в электрически неактивные комплексы, а затем (при дальнейшем повышении концентрации вакансий) и в более сложные комплексы, обладающие акцепторными состояниями, при этом концентрация мелких донорных состояний атомов V группы уменьшается. Картина отжига облученного Ge, содержащего такие комплексы, представленная на рис. 2 (из работы [20]), не оставляет сомнений, что в состав акцепторных центров радиационного происхождения входят примесные атомы V группы, поскольку температура отжига четко коррелирует с типом примеси V группы.*

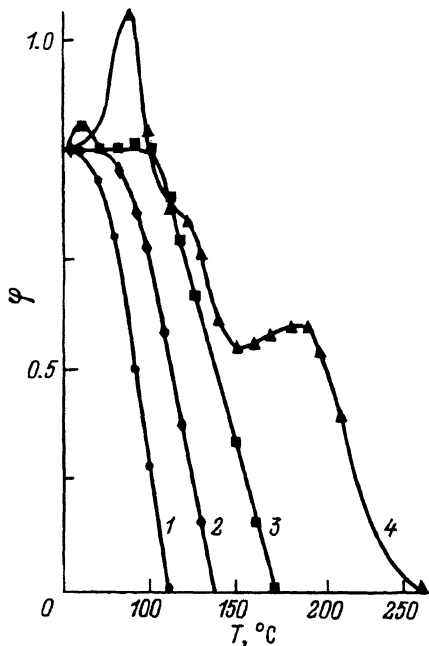


Рис. 2. Кривые изохронного отжига дефектов, образующихся при облучении *n*-Ge и обладающих акцепторными уровнями $E_c - 0.2$ эВ. Дефекты включают в свой состав атомы основной легирующей примеси: 1 — P, 2 — As, 3 — Sb, 4 — Bi. Данные из работы [20].

* Трудности, связанные с использованием ЭПР для Ge, не позволяют с достоверностью говорить о структуре центров.

Межузельные атомы Ge могут захватываться примесными атомами III группы, предположительно вытесняя их в межузельное положение, при этом концентрация мелких акцепторных состояний атомов III группы уменьшается [21]. Температура отжига образующихся при этом дефектов зависит от типа примеси III группы [22], что, как и в случае *n*-Ge, свидетельствует об участии примесей в формировании центров.

Все сказанное выше заставляет поставить вопрос о том, каким же образом удается реализовать столь совершенное легирование Si и Ge. Почему собственные дефекты — вакансии и межузельные атомы — не дезактивируют примеси в процессе охлаждения расплава при легировании? Ответ, очевидно, состоит в том, что скорость охлаждения расплава подбирается таким образом, что комплексы, если они образовались, успевают распасться, а вакансии и межузельные атомы — аннигилировать.

Таким образом, не вызывает сомнений существование процессов, которые препятствуют введению в Ge и Si электрически активных примесей. Активными участниками этих процессов являются вакансии и собственные межузельные атомы. Реализовать стремление к самокомпенсации, однако, не удастся из-за малой устойчивости комплексов, включающих примесные атомы III и V групп.

2.3 Карбид кремния. Это весьма перспективный материал твердотельной электроники, поскольку из-за высокой теплопроводности и большой ширины запрещенной зоны (от 2.4 эВ у политипа 3C до 3.3 эВ у 2H при 4.2 K) он может быть использован при температурах до 600 °C. Наибольший практический интерес представляют политипы 3C, 4H, 6H и 15R. Основной остаточной примесью во всех политипах является азот, который имеет мелкие донорные состояния в верхней половине запрещенной зоны. В легированном азотом 4H-SiC концентрация электронов доходит до $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (см. работу [23]). Положение азота в решетке недавно детально исследовано для политипов 4H в работе [23] и 6H — в работе [24]. В политипе 6H азот создает три донорных состояния с различными энергиями ионизации, которые соответствуют трем различным положениям *N* в решетке: азот замещает углерод в гексагональном (*h*) и двух кубических положениях (k_1 , k_2). Соответствующие оптические энергии ионизации равны 81, 137.6 и 142.4 мэВ [24]. В политипе 4H азот замещает углерод в одном гексагональном (*h*) и одном кубическом (*k*) положении [энергии ионизации соответственно (41–47) мэВ и (96–105) мэВ]. Исследовался также *p*-SiC, легированный бором до концентрации дырок $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (см. работу [24]).

Авторы работ [23, 24] не обсуждают вопрос о самокомпенсации. Очевидно, однако, что переходы атома азота, например из положения *h* в *k* в 4H-SiC, должны сопровождаться изменением энергии ионизации и приводить к изменению концентрации электронов в определенной области температур. Авторам настоящего обзора неизвестно, наблюдались ли переходы $h \rightarrow k$ для атомов азота и какие факторы могут стимулировать такие переходы.

Уместно вспомнить, однако, что возможность СК в SiC за счет образования собственных дефектов обсуждалась ранее в [25]. Авторы наблюдали отрицательный температурный коэффициент в температурной зависимости концентрации равновесных носителей (электронов) в кристаллах β -SiC, легированных кислородом. Участники с отрица-

тельными температурным коэффициентом наблюдались при (800–900) К, которые расширялись при увеличении концентрации кислорода. Авторы полагают, что зависимость $n(T)$ хорошо описывается в предположении, что в процессе нагрева (при измерении) образуются собственные (или включающие кислород) дефекты. Обсуждается также возможность перестройки дефекта из электрически неактивной конфигурации в конфигурацию, в которой дефект является акцептором, при этом перестройка происходит при захвате электрона на уровень дефекта.

3. Соединения $A^{III}B^V$

Очевидной причиной самокомпенсации в этих соединениях при легировании примесями IV группы является амфотерное поведение этих примесей. Занимая узлы в подрешетке А, атомы элементов IV группы оказываются донорами, а в узлах подрешетки В — акцепторами. В работе [26] были рассчитаны энергии связи (энтальпии растворения) атомов IV группы в GaAs, которые приведены в табл. 2. Видно, что различие в энтальпиях растворения в двух подрешетках минимально для углерода. Это означает, что компенсация при легировании углеродом окажется максимальной: половина атомов займет место в подрешетке А, половина — в подрешетке В, при этом степень компенсации $K \sim 1$. При увеличении ковалентного радиуса простого атома положение в узлах подрешетки В становится более предпочтительным и оказывается возможным получение материала p -типа.

Экспериментально такого рода закономерность наблюдалась в работе [27] в условиях неравновесного легирования в помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. При легировании GaSb германием была получена достаточно большая концентрация дырок, $p = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а при легировании оловом — $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Авторы отмечают, что Ge и Sn являются хорошими легирующими примесями p -типа в GaSb и представляют собой альтернативу Be, который часто используется с этой целью в $A^{III}B^V$.

Относительно малую степень компенсации ($K \sim 0.5$) в n -GaAs удалось получить в работе [28] при одновременном легировании Ge и Bi. Авторы рассматривают Bi как геттер, захватывающий «природные» акцепторы, которыми, как нам представляется, могут быть вакансии Ga. Амфотерное поведение Si в GaAs наблюдалось также с помощью полос фотolumинесценции [29], соответствующих донорно-акцепторным парам $[Si_{Ga}Si_{As}]$.

Таблица 2. Величина энтальпии растворения (в эВ) элементов IV группы в GaAs, рассчитанная в работе [26]

Элемент	Замещение в подрешетке		Межузельный атом в окружении		Преимущественно находится в подрешетке
	Ga	As	Ga	As	
C	9.09	9.04	12.20	12.13	As
Si	5.77	6.22	11.40	12.72	Ga
Ge	5.97	6.44	12.07	12.73	Ga
Sn	4.88	5.07	10.61	12.40	Ga

Рассмотрим процессы СК при легировании соединений $A^{III}B^V$ примесями II и VI групп. Атомы II группы, располагаясь в узлах подрешетки А, должны выступать в роли акцепторов, а атомы VI группы, замещая узлы В, — в роли доноров. Оказалось, что уровни легирования и в этих случаях ограничены (см. табл. 1), причем предельные концентрации электронов и дырок получаются разными.

Коротко рассмотрим механизм, приводящий к ограничению концентраций носителей, предложенный в работах [14,30–33]. Авторы полагают, что ограничение легирования происходит вследствие образования собственных дефектов, стабилизирующих положение уровня Ферми. Стабилизирующее или «предельное» положение уровня Ферми (E_{FS}) различно для различных полупроводников и определяется соотношением концентраций доминирующих донорных и акцепторных дефектов и положением их энергетических уровней. Например, как показано в [30], для GaAs стабилизация уровня Ферми соответствует условию равновесия для следующих реакций:



Эффективность образования собственных компенсирующих дефектов определяется разницей в положении уровня Ферми E_F и E_{FS} . Например, легирование примесями донорного типа смещает E_F к зоне проводимости, значение $E_F - E_{FS}$ возрастает, при этом уменьшается энергия образования дефектов акцепторного типа, их концентрация растет и дальнейшее увеличение концентрации электронов блокируется. Авторы [14,31,32] утверждают, что помимо СК, многие явления в полупроводниках, такие как образование барьеров Шоттки, «перемешивание» сверхрешеток и т.п., находят свое объяснение в рамках модели амфотерных собственных дефектов.

Параметр E_{FS} был рассчитан в [32] для некоторых полупроводников. В работе [14] он был использован для того, чтобы расположить все полупроводники на единой энергетической шкале, как это показано на рис. 3. Зависимости максимальных наблюдавшихся экспериментально концентраций электронов и дырок от $|E_c - E_{FS}|$ и $|E_{FS} - E_v|$ показаны на рис. 4. Видно, что для большинства полупроводников существует достаточно четкая корреляция этих величин. Например, в GaAs E_{FS} располагается ближе к валентной зоне, чем в InP, что обеспечивает большую концентрацию дырок в GaAs по сравнению с InP [30]. Какие собственные дефекты являются доминирующими в соединениях $A^{III}B^V$ будет видно из дальнейшего.

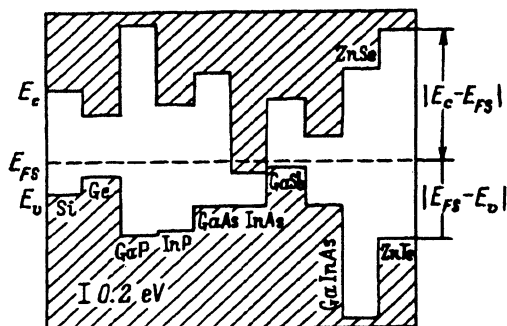


Рис. 3. Расположение краев разрешенных зон некоторых полупроводников [14,32] относительно «стабилизирующего» значения уровня Ферми E_{FS} .

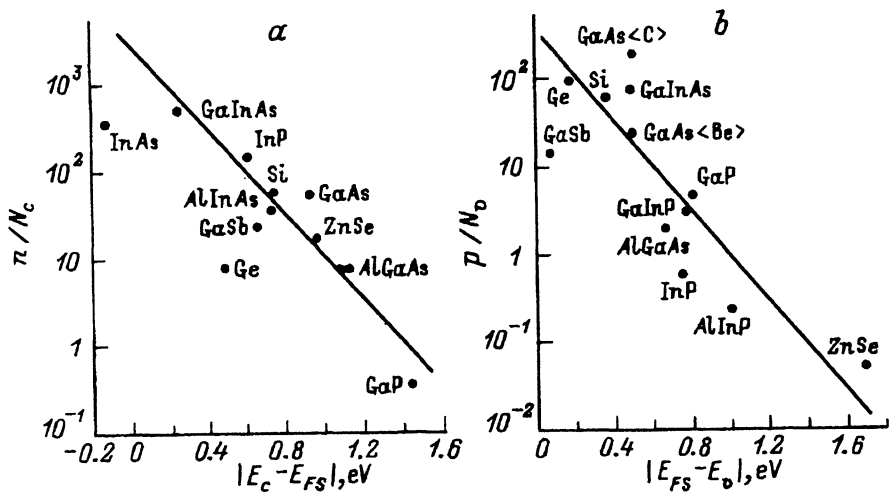


Рис. 4. Максимальные достигнутые при легировании концентрации электронов (а) и дырок (б) в некоторых полупроводниках (см. табл. 1) в зависимости от расстояния между краями разрешенных зон и E_{FS} (из работы [14]).

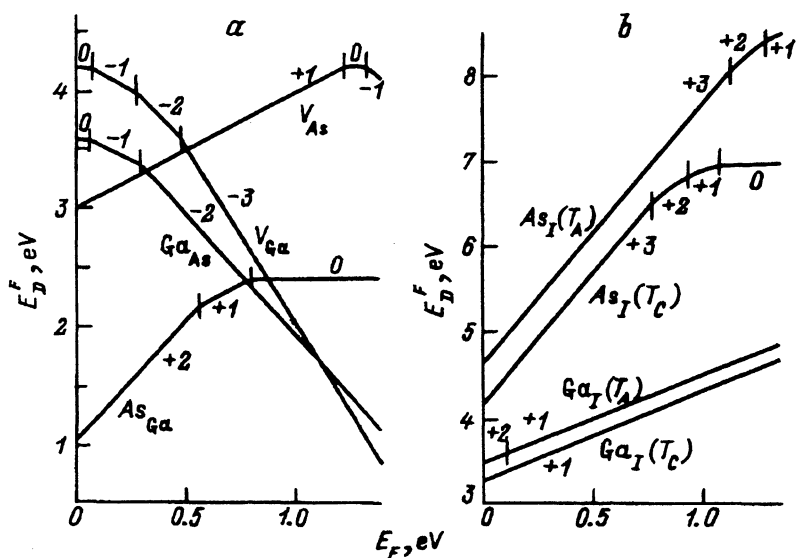


Рис. 5. Зависимости энергий образования собственных дефектов в GaAs p -типа (а) и n -типа (б) от их зарядовых состояний, т.е. от положения уровня Ферми (E_F отсчитывается от края валентной зоны). T_A и T_C — тетраэдрические межузельные положения в окружении анионов и катионов соответственно. Расчет сделан в [33].

Равновесные концентрации собственных дефектов структуры наиболее важных типов были рассчитаны в [33] для четырех бинарных соединений GaAs, GaP, ZnSe, ZnTe. Авторы использовали метод псевдоатомных орбиталей и полный набор уравнений для того, чтобы вычислить энергии образования вакансий в каждой из подрешеток, антиструктурных дефектов и межузельных атомов 4-х типов (атомы А и В, каждый в окружении атомов «своей» и «чужой» подрешеток). В рассмотрение были приняты три фактора: отклонение от стехиометрии, температура и положение уровня Ферми. Зависимости энергий образования различных дефектов в GaAs от положения уровня Ферми показаны на рис. 5, видно, что при изменении E_F и зарядового состояния дефекта его энергия образования может измениться в несколько раз.

На рис. 6 на примере GaAs рассмотрена зависимость концентрации дефектов от нарушения стехиометрии. Видно, что при «положительной» стехиометрии, т.е. при избытке В-компонента (правая часть

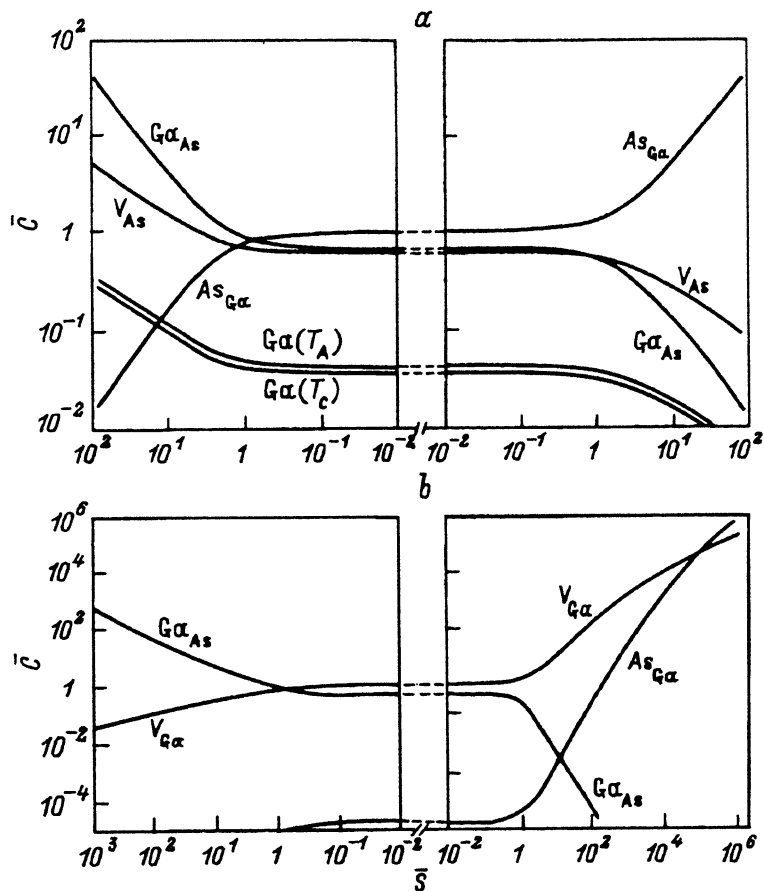


Рис. 6. Рассчитанные в [33] зависимости относительных концентраций (\bar{C}) доминирующих собственных дефектов от нарушения стехиометрии для GaAs p-типа (a) и n-типа (b). $\bar{C} = C/C_{\max}$, C — концентрация при данном отклонении от стехиометрии, C_{\max} — концентрация соответствующих дефектов при совершенной стехиометрии, $\bar{S} = \Delta S/C_{\max}$, ΔS — отклонение от стехиометрии. Правая часть рисунка — при избытке As, левая — при избытке Ga.

рис. 6), в материале p -типа доминирующими являются антиструктурные дефекты As_{Ga} , в материале n -типа доминируют V_{Ga} . При «отрицательной» стехиометрии, т.е. при избытке A -компонента, как в n -GaAs, так и в p -GaAs доминирует антиструктурный дефект Ga_{As} , в p -типе в сравнимой концентрации присутствуют V_{As} . Аналогичный состав дефектов и то же соотношение их концентрации получено для GaP.

Остановимся коротко на результатах расчетов, касающихся примеси Zn в GaAs [33]. Было показано, что доминирующим дефектом в n - и p -GaAs является дефект замещения Zn_{Ga} . Этот результат соответствует экспериментальным данным [34]. Замечательным оказалось влияние Zn на концентрацию собственных дефектов. Атом цинка становится эффективной ловушкой для V_{Ga} , и последние перестают быть доминирующими дефектами, какими они являются в нелегированном n -GaAs (рис. 6). Одновременно Zn интенсивно вытесняет Ga из узлов решетки, что приводит к росту концентрации дефектов Ga_{As} . Эти антиструктурные дефекты и становятся доминирующими.

Еще одна возможность ограничения концентрации носителей заряда в соединениях $A^{III}B^V$ связана с образованием и перестройками метастабильных примесных центров. Метастабильность, еще недавно рассматривавшаяся как достаточный экзотический эффект, связанный преимущественно с перестройкой комплексов, согласно современным представлениям, может проявляться достаточно часто и может быть присуща одиночному примесному атому. Она оказывается следствием двух возможных способов sp -гибридизации (sp^2 и sp^3). Расчеты микроструктуры и электронных свойств метастабильных центров в $A^{III}B^V$ были сделаны несколькими группами теоретиков [35–38]; можно назвать также весьма подробный обзор экспериментальных работ [39]. Остановимся коротко на свойствах примесных метастабильных центров в $A^{III}B^V$, так называемых DX -центров, на примере подробно исследованной примеси замещения Si в GaAs.

Расчеты [36,37] показали, что положение атома Si на месте Ga стабильно только для нейтрального дефекта Si_{Ga}^0 . При захвате электрона, вследствие больших упругих напряжений вблизи примесного атома, кремний смещается из узла по направлению связи от своего ближайшего соседа к T -междуузлию (на 55% расстояния от T -междуузлия). Его симметрия в этом положении — C_{3v} . Энергетический барьер для такого перехода составляет 0.55 эВ. Зависимость полной энергии данной системы от величины смещения атома Si показана на рис. 7. Видно, что в состоянии D^- положение атома Si на расстоянии 1.4 Å от узла оказывается энергетически более выгодным, чем положение в узле. Электронные состояния DX -центра оказываются сильно локализованными и резонансными с состояниями зоны проводимости. Таким образом, при повышении концентрации Si уровень Ферми смещается вверх внутри зоны проводимости и, когда E_F становится близким к уровню DX -центра, возрастает вероятность конфигурационного перехода:



Такой переход может быть также реализован при проложении гидростатического давления.

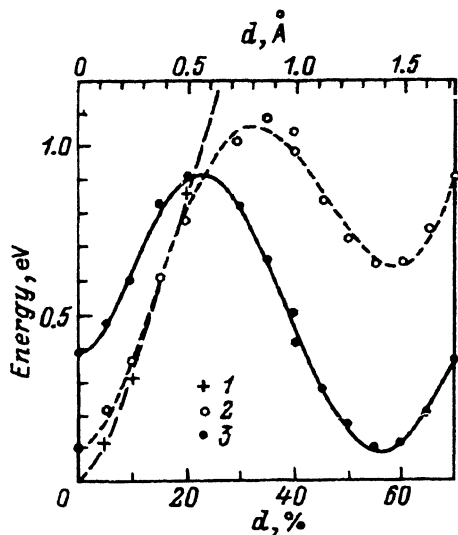


Рис. 7. Рассчитанная в [26] зависимость полной энергии системы GaAs(Si) от положения атома кремния d . Нулевое смещение соответствует Si_{Ga} , смещение 100% — положению Si в ближайшем тетраэдрическом междоузлии. Уровень Ферми совпадает с минимумом зоны проводимости в точке Г. Рассмотрены три зарядовых состояния центра: 1 — D^+ , 2 — D^0 , 3 — D^- . При расчетах принята постоянная решетки $a = 5.68 \text{ \AA}$, что соответствует давлению 5 кбар.

В работе [40] GaAs(Si) исследовался экспериментально с помощью метода емкостной спектроскопии. При повышении концентрации Si авторы наблюдали заполнение сильно локализованного состояния DX -центров донорного типа, обладающего уровнем, резонансным с состояниями зоны проводимости. Концентрация растворенного Si, определенная с помощью масс-спектроскопии вторичных ионов, возрастала от $1.9 \cdot 10^{19}$ до $4.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при этом концентрация электронов даже уменьшалась от $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за счет заполнения DX -центров. Значение $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ авторы называют предельной концентрацией электронов в n -GaAs и считают переходы описанного типа основной причиной, ограничивающей легирование n -GaAs.

Весьма чувствительная современная методика — исследование тонкой структуры края поглощения в диапазоне мягких рентгеновских лучей — использовалась авторами [41,42] для изучения поведения примеси серы (VI группа) в GaAs. Было обнаружено, что при уровнях легирования ($2 \cdot 10^{19}$ – $2 \cdot 10^{20}$) см^{-3} , достигнутых с помощью ионной имплантации, концентрация электрически активной S не превышала $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Авторы могли наблюдать две конфигурации дефектов, включающих S; они полагают, что сера распределена приблизительно поровну между конфигурацией S_{As} (мелкий донор) и $[V_{\text{As}}S_{\text{As}}]$. В последнем случае V_{As} находится во второй координационной сфере по отношению к атому серы в состоянии замещения. Эта модель подтверждается тем, что в кристаллах, выращенных при высоком давлении Ga (избыток V_{As}), концентрация электрически активной серы уменьшается. Необходимо отметить, что в [42] подробно исследованы также DX -центры в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при $0.2 < x < 0.5$. Сходные результаты получены в работе [43], в которой исследовался n -GaAs, легированный Te. При малых дозах имплантации Te занимает места в подрешетке As и является донором, при концентрациях Te выше чем $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ рост концентрации электронов при увеличении концентрации Te практически прекращается. Бистабильные дефекты — DX -центры — в $\text{AlSb}(\text{Te})$ были обнаружены и исследованы в [44]. В этом полупроводнике образо-

вание $DХ$ -центра, связанного с Te , также приводит к потере теллуром свойств мелкого донора и к ограничению концентрации носителей.

Таким образом, представляется доказанным, что образование $DХ$ -центров является основной причиной, ограничивающей рост концентрации носителей в соединениях $A^{III}B^V$ при легировании донорами.

4. Соединения $A^{II}B^{VI}$

В настоящее время особенно остро стоит проблема получения низкоомных широкозонных полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{VI}$, которые имеют большие потенциальные возможности применения в оптоэлектронике в качестве солнечных элементов и эмиттирующих диодов, работающих в голубой и зеленой областях спектра. К сожалению, почти все соединения этой группы поддаются легированию только одного типа. Например, p - $ZnTe$ может быть приготовлен достаточно просто, в то время как все попытки получить низкоомный n - $ZnTe$ оказались неуспешными. С другой стороны, $ZnSe$, CdS , $CdSe$ легко легируются до низкоомного n -типа, но большие трудности возникают при введении акцепторных примесей. Исключение представляет $CdTe$, который после легирования может иметь достаточно высокую проводимость как n -, так и p -типа. Однако и в этом случае максимально достигнутые концентрации дырок и электронов при равновесном легировании мелкими акцепторными (донорными) примесями оказываются ограниченными. В частности, максимальная концентрация дырок в p - $CdTe$ составляет $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [45]. Кроме того, легирование соединений $A^{II}B^{VI}$ мелкими примесями часто сопровождается спонтанным отжигом при сравнительно низких температурах (при нанесении контактов, при выдерживании образца долгое время при комнатной температуре), при этом понижается концентрация свободных носителей и уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны. Подобное «старение» наблюдалось в $CdS(Ag)$, $CdSe(Cu)$, $CdTe(Li)$ и др. [46–48]. С другой стороны, процессы самокомпенсации используются технологически для получения практически важного стабильного полуизолирующего материала. Так, например, после программной термообработки кристаллов $CdTe(Cl)$ были получены полуизолирующие кристаллы с концентрацией носителей при 300 К $n, p = (10^6 - 10^7) \text{ см}^{-3}$ [49,50].

Для соединений $A^{II}B^{VI}$ в настоящее время предложено несколько объяснений подобному поведению: а) ограничение растворимости легирующей примеси; б) генерация собственных дефектов решетки и образование комплексов примесь-дефект; в) большая релаксация решетки вблизи атома примеси, приводящая к образованию бистабильного примесного состояния. Далее мы подробно рассмотрим эти основные механизмы и постараемся показать, каким образом экспериментальные проявления СК в $A^{II}B^{VI}$ объясняются с помощью каждого из этих механизмов или их совокупности.

4.1. *Ограничение растворимости.* На первый взгляд, наблюдаемое в $A^{II}B^{VI}$ ограничение уровня легирования той или иной примесью можно связать с их низким пределом растворимости. В недавно опубликованной работе [7] было показано, что растворимость примеси существенным образом зависит от положения уровня Ферми или от ширины запрещенной зоны E_g , а также от характерной температуры

«замораживания» движения примесей T_0 , при которой диффузия примесей практически прекращается. Предполагая, что материал находится в равновесии с расплавом, с помощью минимизации свободной энергии системы было получено следующее выражение для равновесной концентрации электрически активной растворенной примеси N_D :

$$2 \ln N_D \approx \frac{3}{4} \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right) + \ln(N_i N_c) - \frac{E_g}{2kT_0}, \quad (3)$$

где m_e и m_h — эффективные массы электронов и дырок, N_i — концентрация примеси в расплаве, N_c — плотность состояний в зоне проводимости. Из этого выражения видно, что различное проявление электрической активности примеси в различных соединениях можно объяснить как разными E_g , так и разными значениями T_0 , которые определяются коэффициентами диффузии примесей. Коэффициенты диффузии большинства примесей в соединениях $A^{II}B^{VI}$ оказываются заметно выше, чем в $A^{III}B^V$, например средняя температура замораживания примесей составляет в GaAs 1200 К, а в ZnSe — 800 К. Таким образом, примеси в соединениях с большим E_g и более низким T_0 в соответствии с выражением (3) обладают более низкой растворимостью. Согласно оценке автора [7], растворимость примесей в ZnSe меньше соответствующей растворимости в GaAs в 500 раз. При $T = 800$ К для $N_i = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ предельная растворимость мелких примесей в GaAs оценена величиной $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в ZnSe $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Указанные соображения относятся к равновесному легированию, применение же неравновесных способов легирования может снять ограничения, связанные с растворимостью примесей. Так, достаточно низкоомные кристаллы или пленки соединений $A^{II}B^{VI}$ были получены методами ионной имплантации, электронной бомбардировкой и различными эпитаксиальными методами [51, 52]. Однако предложенный в [7] механизм ограничения растворимости не объясняет полностью наблюдаемых в $A^{II}B^{VI}$ проявлений СК: получение при высоком уровне легирования полуизолирующих кристаллов, появление в запрещенной зоне уровней, не связанных с примесью, зависимость концентрации носителей от давления пара над кристаллом и прочее.

4.2. Генерация собственных дефектов решетки. Одной из наиболее популярных моделей СК является модель, объясняющая компенсацию генерацией собственных дефектов решетки (применялась с начала 60-х годов для описания явлений СК в широкозонных соединениях $A^{II}B^{VI}$ [3-4]). При этом предполагалось, что введение в кристалл донорных примесей приводит к переходу некоторого количества атомов металла из кристалла в газовую фазу и созданию повышенной по сравнению с равновесной концентрации вакансий металла V_A , которые в $A^{II}B^{VI}$ являются двойными акцепторами. Мелкие акцепторные примеси, напротив, компенсируются созданием донорных собственных дефектов, таких как вакансии халькогенида или межузельный атом металла. Все эти дефекты могут быть двукратно заряженными и компенсировать два атома примеси. Энергетический выигрыш от СК оказывается порядка $2E_g$. С другой стороны, энергия, необходимая для создания вакансии, равна приблизительно учетверенной энергии свя-

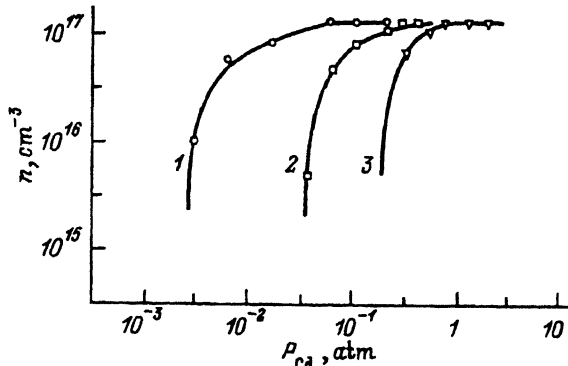
зи между атомами решетки E_b . Таким образом, формирование вакансий будет энергетически выгодно в тех материалах, где $E_g > 2E_b$. В данной модели мерой способности вещества к СК является отношение E_g/E_b . Это отношение максимально в щелочно-галогидных соединениях ($E_g/E_b = 2-3$), которые существуют в основном в виде изоляторов. Для соединений $A^{III}B^V$ отношение E_g/E_b достаточно мало (0.3 для GaAs), и в них эффекты, связанные с данным механизмом СК, должны проявляться слабо. Соединения $A^{II}B^{VI}$ занимают промежуточное положение между щелочно-галогидными и $A^{III}B^V$, для большинства из них $E_g/E_b \approx 1$.

Расчеты концентраций дефектов на основе указанной модели СК проводились для ряда соединений [53,54]. При этом учитывались такие параметры, как энергия образования соответствующих дефектов и структура их энергетических уровней. К сожалению, эти параметры не были точно известны и часто использовались как подгоночные. В ранних работах [3,4] рассматривались только два типа компенсирующих дефектов — V_A и V_B . Последующие теоретические и экспериментальные работы показали, что такая модель является слишком упрощенной и в большинстве случаев необходимо учитывать другие собственные дефекты: атомы в междоузлиях и антиструктурные дефекты.

В последнее время появились новые компьютерные методики расчетов энергий формирования и концентраций собственных дефектов в полупроводниках с использованием приближения псевдопотенциала. В частности, в упомянутой выше работе [33] были рассчитаны равновесные концентрации дефектов и энергии их образования в присутствии и в отсутствие легирующей примеси для ZnSe, ZnTe. Показано, что в материалах, обогащенных Zn, преобладают междоузельные дефекты Zn_I , а в материалах, обогащенных Se или Te, преобладают антиструктурные дефекты Se_{Zn} и Te_{Zn} , которые являются двойными донорами. Эти же дефекты возникают при легировании мелкими акцепторами и ответственны за СК. Для материалов, легированных донорами, доминирующими дефектами являются V_{Zn} и антиструктурные дефекты Zn_{Te} и Zn_{Se} , которые являются компенсирующими акцепторами. Результаты проведенных в работе [33] расчетов концентраций соответствующих дефектов в зависимости от положения уровня Ферми свидетельствуют в пользу модели СК за счет собственных дефектов. Показано, что легирование ведет к изменению концентрации дефектов, что равносильно изменению стехиометрии. Повлиять на процессы СК можно и с помощью изменения давления паров компонентов над кристаллом, которое приводит к управлению стехиометрией.

Описанные выше теоретические расчеты были произведены методом псевдопотенциала, основанным на схеме плоских волн, который обычно используется для элементарных полупроводников. Недостаток этого метода в применении к широкозонным соединениям $A^{II}B^{VI}$ состоит в том, что состояния d -электронов металлов группы II не могут быть описаны в схеме плоских волн. В работах [54,55] был предложен подход, использующий схему смешанного базиса, в котором к базису плоских волн добавляется набор состояний схемы сильной связи, позволяющий представить d -электроны как валентные. Этим методом

Рис. 8. Зависимость концентрации электронов n при 300 К в кристаллах CdTe(In), ($N_D = 1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) от давления паров кадмия P_{Cd} в процессе отжига кристаллов при $T^\circ\text{C}$: 1 — 700, 2 — 800, 3 — 900; время отжига 5 ч [4].



были рассчитаны энергии связи и концентрации основных точечных дефектов в ZnSe. Показано, что в стехиометрическом ZnSe концентрации дефектов недостаточно высоки, чтобы объяснить СК. Однако в нестехиометрическом материале компенсация с помощью собственных дефектов может действительно иметь место. Основными дефектами в материале p -типа являются Zn_I и Se_{Zn} , а в полупроводнике n -типа — V_{Zn} и Zn_{Se} . При этом расчетная степень компенсации оказывается одинаковой как для n -, так и для материалов p -типа, что не соответствует действительности: ZnSe может быть легко легирован до низкоомного n -типа, но большие трудности возникают при легировании акцепторами. Таким образом, полного понимания проблемы в терминах компенсации собственными дефектами пока не достигнуто.

В настоящее время существует достаточно много экспериментальных доказательств механизма ограничения уровня легирования с помощью генерации собственных дефектов (см., например, [4]). Соответствующие эксперименты в основном производились при температурах (800–900) °C (достаточно высоких для генерации собственных дефектов), при этом регулировалось давление пара над кристаллом. Концентрация свободных носителей измерялась либо при температуре отжига, либо после быстрого закаливания до комнатной температуры (предполагалось, что при закаливании сохраняется высокотемпературное равновесие в системе дефектов и примесей). На рис. 8 приведена зависимость концентрации электронов от давления пара Cd в кристаллах CdTe, легированных In ($N_D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), снятая для различных температур отжига в интервале (700–900) °C. Можно видеть, что концентрация электронов сильно зависит от давления паров Cd: при высоких давлениях, когда образование основных компенсирующих дефектов V_{Cd} маловероятно, существует область контролируемой проводимости $n \approx N_D$. При уменьшении давления пара Cd степень компенсации повышается и при минимальном давлении (менее 10 атм) $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При этом условие зарядовой нейтральности в системе дефектов может быть записано следующим образом:

$$N(D^+) = N(V_{Cd}^-). \quad (4)$$

В кристаллах группы $A^{II}B^{VI}$, легированных мелкими донорами и компенсированных с помощью высокотемпературных отжигов, в спектрах оптического поглощения и фотопроводимости наблюдались переходы с уровней, принадлежащих собственному акцепторному дефекту — вакансии металла [56–59].

Таким образом, механизм СК, связанный с генерацией собственных дефектов, качественно объясняет многие эксперименты, проводимые на легированных кристаллах $A^{II}B^{VI}$ при достаточно высоких температурах. Количественного соответствия ожидать трудно, поскольку расчеты энергии образования дефектов и структуры их энергетических уровней нельзя считать окончательными. Кроме того, проведенный в вышеупомянутых работах анализ высокотемпературного равновесия в системе дефектов и примесей не учитывает возможного взаимодействия между ними, которое может приводить к формированию различного рода комплексов в процессе отжига или охлаждения кристалла.

4.3. *Компенсация с помощью комплексов примесь-дефект.* Для расчета концентраций дефектов необходимо учитывать их кулоновское и упругое взаимодействия, а также ковалентное взаимодействие, приводящее к образованию комплексов молекулярного типа [60]. Известно также, что вследствие большого радиуса захвата электростатического взаимодействия играет преимущественную роль в процессах комплексообразования для подвижных заряженных дефектов. Здесь мы остановимся на комплексах такого типа в соединениях $A^{II}B^{VI}$.

В каждом конкретном случае расчет равновесной концентрации комплексов производится в соответствии с законом действующих масс, с учетом изменения энтальпии и энтропии системы при образовании комплекса. Если A и B — компоненты комплекса, то

$$N_{A,B}/N_A N_B \approx Z \exp(-\Delta H/kT), \quad (5)$$

где Z — число способов существования комплекса, $\Delta H = z_1 z_2 e^2 / \kappa r$ — изменение энтальпии, z_1 и z_2 — заряды взаимодействующих дефектов, r — расстояние между компонентами комплекса, κ — диэлектрическая проницаемость. Расчет такого типа для концентрации комплексов вакансия-донор $[VD]^-$ был сделан для соединений $ZnTe$, ZnS , CdS [61,62]. В частности, в работе [62] было показано, что при термообработке при $T = 650^\circ C$ концентрация комплексов $[VD]^-$ равна концентрации оставшихся изолированными доноров D^+ , т.е. комплексообразование оказывается полным, и условие нейтральности можно записать в виде $N_{[VD]^-} = N_{D^+}$.

Положение энергетических уровней комплексов в запрещенной зоне иногда удается оценить теоретически с помощью некоторых приближений. Особый интерес представляет случай, когда акцептор, входящий в пару, двукратно отрицательно заряжен, например $[V^{--}D^+]$. Приближенный расчет энергии ионизации дырки в данном комплексе акцепторного типа был сделан в [61] для кристаллов $ZnS(Cl)$. Расчет был сделан в приближении достаточно мелких уровней, которые могут описываться волновыми функциями соответствующих разрешенных зон. Энергия, освобождаемая при захвате дырки на центр $[V_{Zn}Cl]$, была оценена на основании модели, в которой дырка движется в потенциале зарядов, равных $-2e$ и $+1e$, разделенных расстоянием r . Химическая природа донорной примеси будет слабо влиять на положение уровня, так как дырка в основном будет вращаться в поле вакансии и слабо чувствовать короткодействующий потенциал донора. Энергия ионизации оказывается более чувствительной к расстоянию между донором и вакансией. Для кубического ZnS $r = 2.35 \text{ \AA}$ в комплексах с донорами

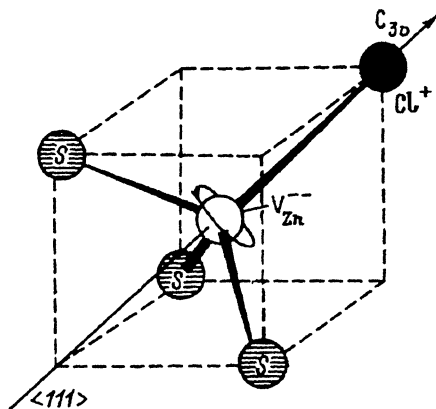


Рис. 9. Упрощенная модель центра самоактивированной люминесценции $[V_{Zn}Cl]^-$ для кристалла ZnS [63].

VII группы, замещающих S, и $r = 3.84 \text{ \AA}$ для доноров III группы, замещающих Zn. Оценка по этой модели разницы в положениях уровней комплекса, включающего доноры III и VII групп, дает значение 0.07 эВ , что хорошо согласуется со сдвигом голубой самоактивированной люминесценции в ZnS, легированном различными донорами (Al, Cl) [63]. Аналогичный сдвиг полос люминесценции, связанных с комплексами $[V_{Cd}D]^-$, в CdTe составляет 0.03 эВ для In, Al и Cl, Br [64]. Атомная структурная модель такого комплекса представлена на рис. 9. Эта модель в дальнейшем была подтверждена многочисленными экспериментами, включая ЭПР и оптически детектируемый магнитный резонанс (см. [65]). Расчет концентрации дефектов в легированных кристаллах $A^{II}B^{VI}$ с учетом формирования комплексов проводился в работах [4,66].

4.4. *Релаксация решетки вблизи атома примеси.* Данная модель возникла в связи с проблемой термостабильности легированных кристаллов. Так, при изготовлении полупроводниковых приборов кристаллы подвергаются нагреву для сплавления металлических контактов или для дальнейшего эпитаксиального наращивания. Во многих работах отмечается термическая нестабильность легированных соединений $A^{II}B^{VI}$, а также изменение свойств после длительного хранения и эксплуатации [67,68]. Основным следствием такой деградации является увеличение сопротивления. Долгое время не существовало однозначного объяснения указанных явлений (чаще всего предполагалось образование в твердом растворе новых фаз, содержащих легирующую примесь). С помощью этих моделей не удавалось объяснить очень высокую точность компенсации, а также появление новых уровней в запрещенной зоне. Мы далее будем рассматривать процессы «старения» как проявление низкотемпературной СК. Поскольку в этом случае невозможно введение большой концентрации компенсирующих дефектов из атмосферы, компенсация осуществляется самой примесью и связана с изменением положения в решетке атома примеси или соседнего с ним атома решетки. Это в свою очередь приводит к изменению зарядового состояния примеси, т.е. комплекс «примесь–ближайшее окружение» оказывается бистабильным и может проявлять как донорное, так и акцепторное поведение. Такого рода эффекты уже обсуждались нами в связи с соединениями $A^{III}B^V$ (см. раздел 3).

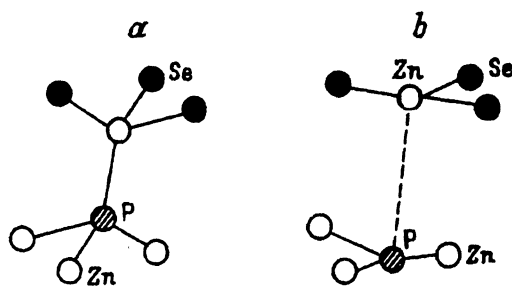


Рис. 10. Бистабильный центр P в ZnSe. *a* — нейтральное или отрицательно заряженное состояние P_{Se} (мелкий акцептор); *b* — глубокое A⁺-состояние с оборванной связью P-Zn [38].

Модель, связанная с изменением зарядового состояния легирующей примеси, была впервые выдвинута в работе [69] для объяснения явлений СК в системе PbTe(In). Было показано, что в этом случае происходит спонтанная диссоциация нейтральных по отношению к решетке состояний примеси In²⁺(D⁰) на положительно и отрицательно заряженные — In³⁺(D⁺) и In⁺(D⁻):



Эта реакция оказывается энергетически выгодной вследствие большой поляризации решетки вокруг атома примеси. Отмечалось, что основным следствием такого процесса является стабилизация уровня Ферми относительно действия других донорных и акцепторных примесей, а также диамагнетизм примесных состояний. При этом концентрации носителей на 3–4 порядка меньше концентрации растворенного In.

Теоретическая модель структурной релаксации была развита более детально в 90-х годах в работах [35,70,71] применительно к соединениям A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}. Была рассчитана микроскопическая модель поведения примесей в ZnSe, затем эти результаты были распространены на другие соединения A^{II}B^{VI} [38]. Рассмотрим вначале поведение мелких акцепторов в A^{II}B^{VI}. Согласно [38], акцепторы в решетке этих соединений могут иметь две различные атомные конфигурации: первая соответствует мелкому состоянию *a* с малой релаксацией решетки, вторая — глубокому состоянию *A* с большой решеточной дисторсией. Второе глубокое состояние может являться результатом следующей реакции:



При этом два нейтральных акцептора, связывающих по одной дырке, переходят в новое состояние, в котором один акцептор связывает две дырки A⁺, а другой остается отрицательно заряженным. Используя подход минимизации абсолютной энергии, был произведен расчет атомных конфигураций и энергий ионизации каждого из состояний акцепторов. Структурная модель A⁺-состояния изображена на рис. 10. Можно видеть, что большая релаксация решетки в A⁺-состоянии приводит к обрыву одной из 4-х связей P-Zn (здесь P — акцептор). При этом атомы Zn и P смещаются в противоположные стороны на 0.5 Å в направлении <111>. В то же время в *a*-состоянии задействованы все 4 связи атома примеси с решеткой. Расчеты показали, что реакция (7) является экзотермической для большинства мелких акцепторов в ZnSe. Так, например, для примеси As протекание реакции (7) уменьшает абсолютную энергию системы на 0.3 эВ, поэтому формирование

Таблица 3. Энергия атомных p -орбиталей некоторых атомов в абсолютной энергетической шкале

Атом	E_p , эВ
Se	-9.75
Te	-7.28
N	-14.23
P	-10.49
As	-9.81

глубокого A^+ -состояния, связывающего две дырки, оказывается энергетически выгодным.

Энергия ионизации дырки с атомных p -орбиталей A^+ -состояния была рассчитана в работе [38] для различных акцепторов V группы в ZnSe и ZnTe. В табл. 3 приведены в абсолютной энергетической шкале атомные энергии валентных p -электронов E_p для примесей N, P, As вместе с энергиями p -орбиталей собственного состояния анионов Se и Te. Исходя из этих данных, энергию ионизации акцепторного уровня относительно потолка валентной зоны, соответствующего A -состоянию, можно рассчитать, используя выражение

$$E(A) = E_{pd} - E_{pa} + V_{\text{eff}}, \quad (8)$$

где E_{pd} , E_{pa} — энергии p -орбиталей для атомов примеси и аниона соответственно, V_{eff} — является суммой двух матричных элементов, описывающих связь между соседними атомами решетки и взаимодействие примесной и решеточной орбиталей. Для ZnSe V_{eff} было оценено как 1.3 эВ, поэтому энергии ионизации A -состояний в соответствии с выражением (8) составляют 0.6 и 1.2 эВ для P и As соответственно. Таким образом, данные акцепторы образуют достаточно глубокие состояния, приводящие к эффективной СК, связанной со структурной релаксацией. С другой стороны, аналогичные расчеты для N в ZnSe показывают, что уровень A -состояния лежит ниже потолка валентной зоны, поэтому, согласно этой модели, N должен проявляться как мелкая акцепторная примесь замещения. Этот вывод в настоящее время подтверждается многочисленными экспериментами, в которых низкоомный p -ZnSe получен именно при легировании азотом [52,72].

Выражение (8) позволяет также объяснить тот факт, что теллуриды (ZnTe, CdTe) могут быть достаточно легко получены p -типа проводимости. Как видно из табл. 3, атомная энергия p -орбитали для Te расположена почти на 2.5 эВ выше, чем у Se. Поэтому дырочный уровень, связанный с A -состоянием фосфора, будет лежать внутри валентной зоны и A -состояние будет нестабильным. Аналогичный анализ, проведенный для As в ZnTe, показал, что As в меньшей степени будет проявлять акцепторные свойства, чем P [38].

Таким образом, модель неполносимметричной релаксации решетки вблизи атома примеси позволяет в отдельных случаях объяснить проявления СК, не находящие объяснений в рамках моделей, рассмотренных ранее. Вероятность СК (или вероятность образования глубокого A -состояния) зависит как от ширины запрещенной зоны материала, так и от энергии сцепления между атомами решетки и между атомами примеси и решетки.

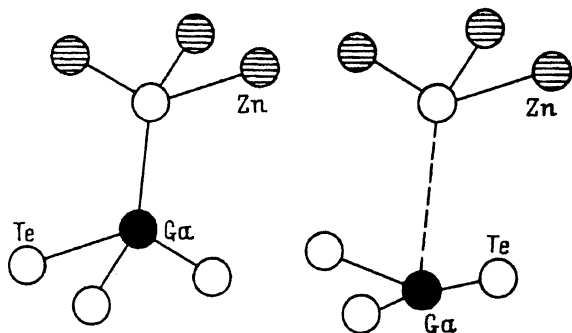


Рис. 11. Бистабильный центр Ga в ZnTe. *a* — мелкий донор Ga_{Zn}; *b* — локализованное глубокое донорное DX-состояние [73].

Остановимся более подробно не поведении донорных примесей в A^{II}B^{VI}. Здесь также существует заметное различие в способности к легированию. Так, например, CdS, ZnS, CdSe могут быть получены *n*-типа проводимости, в то время как для ZnTe все попытки легирования донорами оказались безуспешными. В работе [73] рассмотрен механизм СК, связанный непосредственно со свойствами самой донорной примеси. Показано, что примеси Ga, Al в ZnTe формируют наряду с мелкими также и стабильные глубокие центры, аналогичные DX-центрам в GaAlAs. Формирование DX-центра происходит вследствие протекания реакции



где d^0 и d^+ — нейтральное и положительно заряженное состояния мелкого донора (Ga) в состоянии замещения, тетраэдрически связанного с решеткой. Формирование DX-центра сопровождается смещением донорной примеси на 1.85 Å от атома Zn в направлении $\langle 111 \rangle$ (рис. 11). Рассчитано, что реакция (9) в этом случае является экзотермической, т.е. протекает с выигрышем в энергии 0.37 эВ для Ga и 0.20 эВ для Al. Рассчитанные оптические энергии ионизации для DX-центров Al и Ga составляют 2 и 2.7 эВ. Такие большие значения (порядка или даже больше величины E_g в ZnTe) объясняются большой решеточной релаксацией на этих центрах. Это приводит к большому стоксовскому сдвигу между термической и оптической энергиями ионизации.

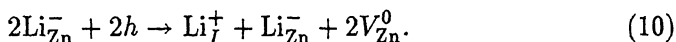
С другой стороны, уровень DX-состояния донорных примесей в ZnSe лежит выше уровня мелкого донора и DX-состояния оказываются нестабильными.

4.5. Переход примеси из узла в междоузлие. В рассмотренных выше работах не была обсуждена возможность СК с помощью образования стабильных межузельных состояний примеси, которую нельзя исключить для примесей с малым ковалентным радиусом (N, Li). На существование такого механизма указывалось в работах [74,75] для ZnSe, CdTe, легированных Li. В теоретической работе [76] с использованием метода сверхячейки, в рамках метода функционала плотности был произведен расчет абсолютной энергии образования некоторых дефектов в ячейке ZnSe, соответствующие значения приведены в табл. 4 для нейтральных состояний дефектов. При ионизации энергии образования дефектов заметно изменяются. На рис. 12 показаны энергии формирования дефектов Li_{Zn}^0 , Li_{Zn}^- , $(Li_I^+ + V_{Zn}^0)$, $(Li_I^0 + V_{Zn}^0)$ в зависимости

Таблица 4. Абсолютные энергии формирования некоторых нейтральных дефектов в решетке ZnSe. Дефект $Li_I(T_{Se})$ соответствует Li_I в окружении Se, $Li_I(T_{Zn})$ соответствует Li_I в окружении Zn.

Дефект	E , эВ
Li_{Zn}	24.3
$Li_I(T_{Se})$	-8.9
$Li_I(T_{Zn})$	-6.7
V_{Zn}	34.7

от положения уровня химического потенциала E_F . Видно, что при $E_F < E_v + 0.8$ эВ суммарная энергия образования дефектов $Li_I^+ + V_{Zn}^0$ оказывается наименьшей. Это означает, что внутренняя релаксация решетки приводит к переходу атома Li из положения замещения в межузельное положение, при этом энергетически выгодной оказывается реакция



Межузельный Li в окружении атомов Se является мелким донором, его энергия ионизации — 17 мэВ. Был также рассчитан энергетический барьер перехода Li из узла в междоузлие, он оказался не слишком высоким (1 эВ), так что реакция (10) может протекать при достаточно низких температурах.

Аналогичная модель была предложена ранее в работе [77] для процессов СК в системе CdTe(Li). Было показано, что после продолжительного выдерживания легированного низкоомного материала при (300–500) К его сопротивление возрастало на 3–4 порядка, при этом наблюдалось значительное увеличение оптического поглощения в полосе, связанной с ионизацией дефекта V_{Cd}^- . Был сделан вывод, что в процессе старения происходит переход атомов Li из узлов в междоузлия. Образовавшиеся вакансии V_{Cd}^- точно компенсированы атомами Li_I^+ , поэтому уровень Ферми располагается между уровнями двукратно и однократно ионизованной V_{Cd}^- .

В недавно опубликованной работе [78] была рассмотрена возможность компенсации в ZnSe(N), связанная с образованием межузельных состояний азота. Показано, что межузельный N может находиться в решетке в двух конфигурациях, одна из которых приводит к образованию мелкого донора, другая — мелкого акцептора. В случае донорного состояния N располагается в межузельной конфигурации, расщепленной в направлении $\langle 100 \rangle$ (рис. 13). Предполагается, что именно это состояние азота ответственно за ограничение концентрации дырок в p -ZnSe.

Рассмотрим более подробно экспериментальные проявления механизма СК, связанного с релаксацией решетки и с переходом примесного атома из узла в междоузлие. В ряде работ при легировании соединений $A^{II}B^{VI}$ мелкими акцепторами в условиях, препятствующих образованию собственных компенсирующих дефектов, наблюдалось появление глубоких состояний, концентрация которых была сравнима с концентрацией легирующей примеси [79,80]. В частности, в [79] на

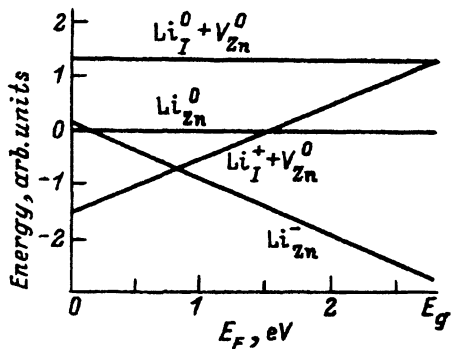


Рис. 12. Зависимости энергии образования дефектов в $\text{ZnSe}(\text{Li})$ от уровня Ферми E_F ; за начало отсчета принята энергия образования Li_{Zn}^0 , уровень Ферми отсчитывается от края валентной зоны [76].

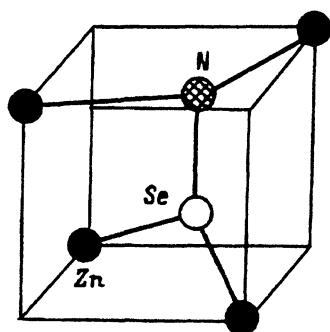


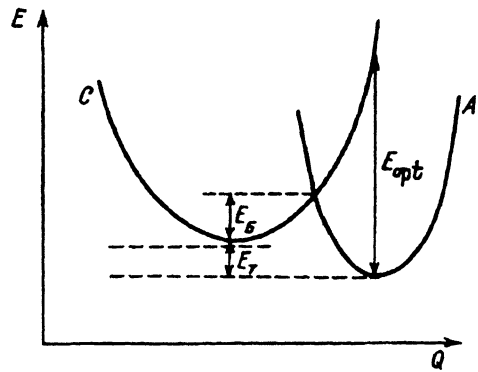
Рис. 13. Межузельная конфигурация азота, расщепленная в направлении (100) в решетке ZnSe . В этой конфигурации азот является мелким донором.

основании исследований ЭПР показано, что P и As в $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ наряду с мелкими акцепторами в состоянии замещения образуют также глубокие акцепторные центры с симметрией, пониженной благодаря деформации решетки Яна-Теллера. В кристаллах CdTe , легированных P, наблюдалось образование глубоких компенсирующих центров с большой пороговой энергией фотоионизации дырок (1.2 эВ), не связанных с собственными дефектами решетки [81]. Большую степень компенсации и характерные оптические свойства мелких акцепторов Li, Na в CdS , CdSe авторы работы [80] объяснили переходом части атомов примеси из узлов в междоузлия. Кроме упомянутых работ [74,75], посвященных амфотерному поведению Li в ZnSe , CdTe , необходимо отметить работы [46,47], в которых наблюдались донорные состояния при легировании Li и Na соединений CdS , ZnTe .

В последние годы были сделаны большие успехи в области приготовления голубых излучающих диодов на основе ZnSe (см., например, [82]), это связано с разрешением проблемы получения низкоомного материала *p*-типа. При легировании азотом в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии достигнута концентрация дырок $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, однако реальная концентрация растворенного N оказывается все же в 3–5 раз выше, чем концентрация акцепторов. Отметим, что при таком существенно неравновесном способе легирования удастся избежать ограничения легирования, связанного с растворимостью примеси и с генерацией собственных дефектов, поскольку выращивание пленок происходит при сравнительно низких температурах и отклонение от стехиометрии строго контролируется. Наблюдаемая СК объясняется переходом части атомов N из узлов в междоузлия, в этой конфигурации они оказываются мелкими донорами [78]. Эта точка зрения подтверждается недавно проведенными исследованиями люминесценции и степени ее поляризации в $\text{ZnSe}(\text{N})$ [83].

При легировании мелкими донорами в условиях, препятствующих образованию собственных дефектов, в большинстве соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (исключение составляет ZnTe) удастся достигнуть хорошей электронной проводимости. При более подробном исследовании, однако, выяс-

Рис. 14. Конфигурационная диаграмма для CdTe(Cl). По оси ординат отложена полная энергия системы E , по оси абсцисс — обобщенная решеточная координата Q . Кривая C соответствует состояниям электронов в зоне проводимости и вырожденным состояниям мелких доноров Cl_{Te} ($N_D \geq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), кривая A — глубокому DX^- -состоянию с большой релаксацией решетки [85]. $E_T = 0.1 \text{ эВ}$, $E_{opt} = (1-1.2) \text{ эВ}$, $E_b = 0.5 \text{ эВ}$.



няется, что имеется некоторая частичная компенсация. Так, в кристаллах CdTe, легированных Ga или Cl до $n = (1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в условиях, препятствующих образованию компенсирующих дефектов V_{Cd} , при температурах (80–150) К наблюдалась остаточная фотопроводимость [84,85]. Избыточная концентрация электронов сохранялась долгое время после выключения возбуждения: очень медленной релаксации носителей соответствовало медленное изменение оптического поглощения в области 1.3 эВ. Было показано, что такое метастабильное поведение нельзя объяснить наличием коллективных барьеров, связанных с неоднородностями, поскольку кристаллы были очень низкоомными. Указанный комплекс явлений объясняется моделью глубокого DX^- -центра, возникающего при легировании Cl в условиях, препятствующих образованию V_{Cd} . Из данных по измерению эффекта Холла была определена глубина залегаия уровня DX^- -центра относительно зоны проводимости (E_T), из спектров поглощения — оптическая энергия ионизации (E_{opt}), а из кинетики релаксации остаточной фотопроводимости — величина барьера E_b для перехода из мелкого d -состояния в глубокое DX^- -состояние. Соответствующая модель в конфигурационных координатах показана на рис. 14.

В заключение этой главы необходимо остановиться на возможности использования явления СК для получения стабильных полужолирующих кристаллов, в которых положение уровня Ферми стабилизировано вблизи середины запрещенной зоны и не зависит от концентрации и типа случайных примесей. Кристаллы такого типа (например CdTe(Cl)) получают при легировании из расплава с достаточно большой концентрацией мелких доноров и длительном программном охлаждении [86]. При этом на разных стадиях отжига образуются различные компенсирующие дефекты: собственные дефекты (V_{Cd}) — при высоких температурах, комплексы $[V_{\text{Cd}}-\text{Cl}]^-$ и $[V_{\text{Cd}}-2\text{Cl}]^0$ — при промежуточных температурах и, наконец, комплексы $[(V_{\text{Cd}}-\text{Cl})^- + \text{Cd}^0]$, возникающие при более низких температурах отжига вследствие релаксации решетки вблизи атома Cl, приводящей к переходу соседнего с хлором атома Cd из угла в междоузлие [77]. Все эти процессы, работая последовательно, приводят к очень точной компенсации (при концентрации легирующей примеси 10^{18} см^{-3} концентрация носителей заряда при 300 К $\sim (10^6-10^7) \text{ см}^{-3}$). Распределение примесей и дефектов в пространстве оказывается строго коррелированным, об этом свидетельствует малый энергетический масштаб наблюдаемого потенциального рельефа [86].

5. Аморфные полупроводники

Способность аморфных полупроводников к легированию проанализирована в большом числе оригинальных работ и обзоров [87-90]. Было показано, что их проводимость изменяется очень слабо даже при добавлении большой концентрации примеси (1-5 ат%). Здесь мы лишь коротко перечислим основные причины такого поведения.

В ранних работах Мотта «нелегируемость» аморфных полупроводников связывалась с наличием большой плотности локализованных состояний в запрещенной зоне, стабилизирующих уровень Ферми [88]. Дальнейшие исследования магнитных свойств показали, что в аморфных материалах с тетраэдрическими связями (α -Ge, Si) число неспаренных спинов достаточно велико. С другой стороны, в халькогенидных стеклах не было обнаружено заметной спиновой плотности на уровне Ферми, чтобы говорить о зоне локализованных состояний, стабилизирующих уровень Ферми. Была предложена другая модель, в которой предполагалось, что основное количество примесных атомов, попадая в неупорядоченную среду, насыщает все свои валентные связи и они оказываются электрически неактивными [91]. Электрически активными являются только атомы, случайно не насытившие все свои валентные связи. В этом случае должна наблюдаться некоторая конечная проводимость. Для устранения указанного противоречия была предложена модель собственных дефектов с отрицательной корреляционной энергией (U^- -центров), которые спонтанно распадаются на пустые и двухэлектронные, что приводит к стабилизации уровня Ферми и независимости его положения от концентрации примесей [92,93]. В отдельных случаях электрическую активность примеси удается наблюдать при использовании метода модифицирования или добавления примесей $3d$ -элементов (типа Ni, Bi, Fe) в As_2Se_3 . В этом случае возможность проявления электрической активности примеси связывается с появлением отдельных «жестких» микрообластей, структура которых препятствует насыщению валентных связей примеси. Однако степень компенсации при таком легировании остается все-таки большой: $1 - K \leq (10^{-5} - 10^{-3})$ [94]. На основании анализа экспериментальных данных, столь большая степень компенсации объясняется в работах [94-96] образованием при легировании большого количества U^- -центров, концентрация которых оказывается порядка концентрации введенной примеси. Подобные явления наблюдались и при легировании α -Si(H), т.е. введение примеси вызывает появление компенсирующих собственных дефектов [97]. Такое поведение напоминает рассмотренные выше процессы самокомпенсации в кристаллических полупроводниках. Компенсирующими дефектами являются в случае аморфных полупроводников собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Их появление обусловлено как химической природой элементов, образующих аморфный материал, так и наличием большого числа мест с малыми упругими константами [98]. Детально статистика носителей заряда в легированных неупорядоченных полупроводниках с U^- -центрами рассмотрена в работах [95-97].

6. Заключение

Представленная в настоящем обзоре информация относится к различным разделам современной физики полупроводников (физика соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, физика дефектов, легирование полупроводников и др.). Тем не менее все эти представления имеют отношение к проблеме самокомпенсации, которая оказывается распространенным явлением в полупроводниках. Большинство приведенных здесь данных демонстрирует, что решетка материалов «сопротивляется» введению примесей, приводящему к увеличению абсолютной энергии системы (в основном) за счет появления свободных носителей. Конкретные способы проявления такого сопротивления могут быть различны: от генерации собственных изолированных дефектов решетки до небольших перемещений атомов примесей или соседних с ними атомов решетки, вызванных значительной поляризацией решетки при появлении примеси. Эти процессы приводят к образованию простых собственных дефектов или более сложных центров, компенсирующих действие введенной примеси. Мерой СК является некое соотношение между выигрышем в энергии порядка E_g от компенсации и жесткостью решетки (энергией сцепления между атомами решетки или между атомами решетки и примеси). Это означает, что более широкозонные материалы с более «мягкой» решеткой (или как в случае аморфных полупроводников с решеткой, содержащей большое число мягких мест, оборванных связей) подвержены СК в большей степени. Как показывают результаты расчетов и экспериментов, СК зависит также от типа примеси (в частности, от ее ионного или ковалентного радиуса). Например, примеси меньшего размера вызывают меньшую релаксацию решетки и проявляют большую способность к легированию, с другой стороны, в этом случае может проявляться механизм СК, связанный с переходом атома примеси из узла в междоузлие.

Практически важными оказываются неравновесные способы легирования, такие как методы эпитаксиального выращивания пленок полупроводников с плазменным распылением легирующей примеси, методы ионной имплантации, лазерного отжига и др. При этом удается увеличить предельную растворимость примеси, уменьшить концентрацию равновесных собственных дефектов, управлять стехиометрическим составом. Однако, как показывает эксперимент, полностью избежать СК не удастся и при таких способах легирования. Это объясняется релаксацией решетки в непосредственной близости от атома примеси, которая происходит при достаточно низких температурах и препятствует проявлению электрической активности примеси. В настоящее время в этой области ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования с целью подобрать соединения с необходимым значением E_g , но с меньшей релаксацией решетки, позволяющей производить легирование как донорами, так и акцепторами. Например, среди соединений $A^{II}B^{VI}$ перспективными считаются слои $MgSe$, $MgTe$, $MgZnSe$ и $MgTe-ZnTe$.

Авторы глубоко признательны А.А. Гуткину и К.Д. Пэндину за прочтение рукописи и полезные замечания. Работа осуществлялась при поддержке Фонда Американского физического общества и Фонда Дж. Сороса.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. *Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов* (М., Металлургия, 1977).
- [2] G.H. Pearson, J. Bardeen. *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949).
- [3] G. Mandel. *Phys. Rev.*, **134**, A1073 (1964).
- [4] Ф.А. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [5] G. Mandel, F.F. Morehead, P.R. Wagner. *Phys. Rev.*, **136**, A826 (1964).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **28**, 369 (1994).
- [7] G.F. Neumark. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1800 (1989).
- [8] A.T. Collins. In: *Radiation Effects in Semiconductors*, Conf. Ser. N 31 (Bristol-London, 1977). P. 346.
- [9] В.С. Вавилов, Е.А. Конорова. *УФН*, **118**, 611 (1976).
- [10] P.R. de la Houssaye, C.M. Penchina, C.A. Hewett, J.R. Zeidler, R.G. Wilson. *J. Appl. Phys.*, **71**, 3220 (1992).
- [11] М.У. Гейс, Д.К. Ангус. *В мире науки*, № 11-12, 168 (1992).
- [12] D.B. Laks, C.G. van de Walle, G.F. Neumark, S.T. Pantelides. In: *Defect in Semiconductors*, Mater. Sci. Forum, **83-87**, 1226 (1992).
- [13] В.Л. Винецкий, Г. Ерицян. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **2**, 2062 (1966).
- [14] E. Tokumitsu. *Japan. J. Appl. Phys.*, **29**, L698 (1990).
- [15] Л.Л. Коленблит, Д.В. Машовец, С.С. Шалыт. *ФТТ*, **6**, 559 (1964).
- [16] G.D. Watkins. *IEEE Trans.*, **VNS-16**, 13 (1969).
- [17] E.L. Elkin, G.D. Watkins. *Phys. Rev.*, **174**, 881 (1968).
- [18] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Письма ЖЭТФ*, **13**, 675 (1971).
- [19] Т.В. Машовец. *ФТП*, **16**, 3 (1982).
- [20] С.Н. Абдурахманова, Т.Н. Достходжаев, В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *ФТП*, **8**, 1771 (1974).
- [21] Е.Д. Васильева, В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *ФТП*, **17**, 35 (1983).
- [22] T.M. Flanagan, E.E. Klontz. *Phys. Rev.*, **167**, 789 (1968).
- [23] W. Götz, A. Schöner, G. Pensl, W. Suttrop, W.J. Choyke, R. Stein, S. Leibenzeder. *J. Appl. Phys.*, **73**, 3332 (1993).
- [24] W. Suttrop, G. Pensl, W.J. Choyke, R. Stein, S. Leibenzeder. *J. Appl. Phys.*, **72**, 3708 (1992).
- [25] Л.С. Айвазова, В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. *ФТП*, **16**, 2100 (1982).
- [26] В.И. Фистуль, В.А. Шмугуров. *ФТП*, **24**, 1038 (1990).
- [27] K.F. Longenbach, S. Xin, W.I. Wang. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3393 (1991).
- [28] В.В. Чалдышев, Н.А. Якушева. *ФТП*, **23**, 44 (1989).
- [29] M. Suezawa, K. Kasuya, Y. Nishina, K. Sumino. In: *Defect in Semiconductors*, Mater. Sci. Forum, **83-87**, 953 (1992).
- [30] W. Walukiewicz, K.M. Yu, L.Y. Chan, J. Jaklevic, E.E. Haller. In: *Defects in Semiconductors*, Mater. Sci. Forum, **83-87**, 941 (1992).
- [31] W. Walukiewicz. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2094 (1989).
- [32] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, **30**, 4874 (1984).
- [33] R.W. Jansen, O.F. Sankey. *Phys. Rev. B*, **39**, 3192 (1989).
- [34] R.K. Watts. In: *Point Defects in Crystals* (N.Y., Wiley, 1977) P. 224.
- [35] J. Dabrowski, M. Scheffler. In: *Defects in Semiconductors*, Mater. Sci. Forum, **83-87**, 735 (1992).
- [36] J. Dabrowski, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **40**, 10391 (1989).
- [37] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 873 (1988).
- [38] D.J. Chadi. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3589 (1991).
- [39] P.M. Mooney. *J. Appl. Phys.*, **67**, R1 (1990).
- [40] T.N. Theis, P.M. Mooney, S.L. Wright. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 361 (1988).
- [41] F. Sette, S.J. Pearton, J.M. Poate, J.E. Rowe. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2637 (1986).
- [42] F. Sette, S.J. Pearton, J.M. Poate, J.E. Rowe. In: *Defects in Electronic Materials*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **104**, (MRS, Pittsburgh, PA, 1988) p. 515.
- [43] W. Wilkening, U. Kaufmann, J. Schneider, E. Schönherr, E.R. Glaser, B.V. Shanabrook, J.R. Waterman, R.J. Wagner. In: *Defects in Semiconductors*, Mater. Sci. Forum, **83-87**, 793 (1992).

- [44] G. Langouche, D. Schroyen, H. Bemelmans, M. van Rossum, W. Deraedt, M. Potter. In: *Defects in Electronic Materials*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **104**, (MRS, Pittsburgh, PA, 1988) p. 527.
- [45] Y. Marfaing. *J. Vac. Sci. Techn. B*, **10**, 1444 (1992).
- [46] B. Tell. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2919 (1971).
- [47] M. Aven. *J. Appl. Phys.*, **38**, 4421 (1967).
- [48] B. Growder, W.N. Hammer. *Phys. Rev.*, **150**, 544 (1966).
- [49] R. Triboulet, Y. Marfaing, A. Cornet, P. Siffert. *J. Appl. Phys.*, **45**, 2759 (1974).
- [50] P. Höschl, P. Polivka, V. Prosser, M. Vanecek, M. Skrivankova. *Rev. Phys. Appl.*, **12**, 229 (1977).
- [51] W. Stutius. *J. Appl. Phys.*, **53**, 284 (1982).
- [52] K. Ohkawa, T. Karasawa, T. Mitsuyu. *J. Cryst. Growth*, **111**, 797 (1991).
- [53] R. Bhargava. *J. Cryst. Growth*, **59**, 15 (1982).
- [54] D.B. Laks, C.G. van de Walle, G.F. Neumark, P.E. Blöchl, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **45**, 10965 (1992).
- [55] C.G. van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **47**, 9425 (1993).
- [56] T. Takebe, J. Saraie, H. Matsunami. *J. Appl. Phys.*, **52**, 457 (1982).
- [57] В.С. Иванов. *ФТП*, **5**, 101 (1971).
- [58] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев. *ФТП*, **2**, 932 (1968).
- [59] F.A. Kröger. *Rev. Phys. Appl.*, **12**, 205 (1977).
- [60] М. Ланно, Ж. Бургуэн. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1984).
- [61] J.H. Sato. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1481 (1966).
- [62] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1986).
- [63] Д. Кюри, Д.С. Препер. В кн.: *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}* (М., Мир, 1970).
- [64] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев. *ФТП* **5**, 869 (1971).
- [65] D.M. Hoffmann, P. Omling, H.B. Grimmeses, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. *Phys. Rev. B*, **45**, 6247 (1992).
- [66] Y. Marfaing. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **4**, 317 (1981).
- [67] I.P. Chamonal, E. Molva, I.H. Pautrat. *J. Cryst. Growth*, **59**, 297300 (1982).
- [68] P.L. Kuhk, M.R. Altosaar. *J. Sol. St. Chem.*, **48**, 1 (1983).
- [69] И.А. Драбкин, Б.С. Мойжес. *ФТП*, **15**, 625 (1981).
- [70] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 575 (1989).
- [71] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. B*, **39**, 10063 (1989).
- [72] R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Roulean, J.M. de Puydt, M.A. Haase. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2127 (1990).
- [73] D.J. Chadi (to be published).
- [74] G.F. Neumark. *J. Appl. Phys.*, **51**, 3383 (1980).
- [75] Н.В. Агринская. *ФТП*, **9**, 320 (1985).
- [76] T. Sasaki, T. Oguchi, H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, **43**, 9362 (1991).
- [77] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев. *ФТП*, **21**, 543 (1987).
- [78] D.J. Chadi, N. Troullier. *Physica B*, **185**, 128 (1993).
- [79] R.K. Watts, W.C. Holton, M. de Wit. *Phys. Rev. B*, **3**, 404 (1971).
- [80] С.Н. Henry, K. Nassau, J. Wshiever. *Phys. Rev. B*, **4**, 2453 (1971).
- [81] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. *ФТП*, **23**, 439 (1989).
- [82] М.А. Хаасе, J. Qiu, J.M. de Puydt, H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1272 (1991).
- [83] K.J. Gossett, Z. Yu, K.A. Bowers, J. Ren, C.A. Schetzina, J.F. Schetzina. *J. Cryst. Growth*, (to be published).
- [84] D.L. Loosee, R.P. Khosla. *Sol. St. Commun.*, **13**, 819 (1973).
- [85] Н.В. Агринская, В.В. Шашкова. *ФТП*, **24**, 697 (1990).
- [86] N.V. Agrinskaia. *Mater. Sci. Eng. B*, **16**, 172 (1993).
- [87] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников* (М.-Л., Изд. АН СССР, 1963).
- [88] Н. Мотт, Э. Левис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [89] R.A. Street. *Adv. Phys.*, **25**, 397 (1976).

- [90] B.L. Gelmont, B.T. Kolomiets, K.D. Tsendin. Phys. St. Sol. (a), **91**, 319 (1985).
[91] F. Mott. Adv. Phys., **16**, 49 (1967).
[92] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
[93] M. Kastner. J. Non-Cryst. Sol., **31**, 323 (1978).
[94] R. Flasck, M. Izu, K. Sapru, T. Anderson, S.R. Ovshinsky, H. Fritzsche. Proc. 7th Int. Conf. Amorf. and Liq. Semicond. (Edinburgh, 1977) p. 524.
[95] К.Д. Пендин. ФТП, **24**, 1019 (1990).
[96] К.Д. Пендин. ФТП, **25**, 617 (1991).
[97] R.A. Street. J. Non-Cryst. Sol., **77/78**, 1 (1985).
[98] М.И. Клиnger, В.Г. Карпов. ЖЭТФ, **82**, 1687 (1982).

Редактор Т.А. Полянская
