

Электронно-структурная метастабильность катионных донорных центров в GaAs

© Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев*, А.И. Рыскин

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

* Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 февраля 1997 г. Принята к печати 10 апреля 1997 г.)

Реконструкция мелких доноров в кристаллах GaAs–Ga_{1-x}Al_xAs, сопровождающаяся образованием глубоких катионных DX-центров, впервые рассматривается в кластерном приближении с помощью самосогласованного метода рассеянных волн. Демонстрируется, что образование DX⁻-состояния C_{3v}-симметрии может быть обусловлено отличием электронной структуры мелкого донора от структуры атома решетки, которое является причиной перехода примесного атома в ближайшее тетраэдрическое междоузлие. Предлагаемая модель катионных DX-центров основана на принципиальной возможности локализации двух антисвязывающих электронов на разрыхляющей орбитали одной из четырех тетраэдрических связей примесного центра с лигандами мышьяка, что приводит к ее значительному ослаблению и соответствующему образованию тригонального DX⁻-состояния.

1. Введение

Образование центров замещения в полупроводниках во многих случаях сопровождается реконструкцией как примесного иона, так и окружающих атомов решетки, что находит отражение в соответствующем понижении полной симметрии дефекта. Возможные кристаллографические направления реконструкции примесных центров, которые обусловлены релаксацией кристаллической решетки элементарных полупроводников, а также соединений A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}, были рассмотрены в рамках кластерного приближения [1–4]. Использование самосогласованного метода рассеянных волн позволило определить наиболее вероятную симметрию дефекта и обосновать его метастабильные свойства, которые возникают вследствие отличительных особенностей электронных структур примесного иона и атома решетки [1–4].

Если электронные структуры примесного атома и атома кристаллической решетки отличаются значительно, то самопроизвольная реконструкция центра замещения, как правило, сопровождается понижением его симметрии от тетраэдрической до тригональной (C_{3v}) или орторомбической (C_{2v}) [1]. В противоположном случае, когда электронная структура примесного центра соответствует структуре соответствующего фрагмента регулярного кристалла, тетраэдрическая симметрия дефекта либо полностью сохраняется, либо слабо изменяется вследствие эффекта Яна–Теллера. Однако даже при небольшом различии электронных структур атомов примеси и решетки, как, например, для мелких доноров в полупроводниках, существует потенциальная вероятность вышеописанной реконструкции примесного центра замещения под влиянием внешних воздействий, таких как всестороннее и одноосное сжатие кристалла или изовалентное легирование с целью получения твердых растворов полупроводников A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}. Реконструкция мелких доноров, которая до настоящего вре-

мени рассматривалась в рамках возможностей методов псевдопотенциала и функционала плотности, заключается в формировании отрицательно заряженных глубоких центров C_{3v}-симметрии вследствие перехода примесных ионов из узлов решетки в позиции тетраэдрических междоузлий [5–8]. Подобные амфотерные дефекты, образующиеся на основе мелких доноров, представляют собой так называемые DX-центры [9], относящиеся к классу метастабильных примесных центров с отрицательной корреляционной энергией (negative U-centers), которые при перезарядке туннелируют в полупроводниковой решетке между позициями, соответствующими различным симметриям [8,10–14]. Прямым следствием их возникновения является самокомпенсация в системе мелких доноров: $2d^0 \rightarrow DX^- + d^+$ (где DX⁻-состояние, соответствующее реконструированному отрицательно заряженному центру C_{3v}-симметрии, d⁰ и d⁺ — заполненное и ионизованное состояния тетраэдрического мелкого донора), которая определяет электрические свойства, индуцируемые пиннингом уровня Ферми, как объемных кристаллов Ga_{1-x}Al_xAs [5,15], так и сверхрешеток типа GaAs–Ga_{1-x}Al_xAs [16].

В настоящей работе реконструкция мелких доноров, стимулирующая понижение симметрии примесного центра, впервые рассматривается с позиции отличия их электронной структуры от структуры атомов регулярной решетки. Предлагаемый путь рассмотрения проблемы реконструкции примесных центров замещения не позволяет определить энергетические характеристики возникающих глубоких дефектов, что достигается, например, при расчетах метастабильных центров методами псевдопотенциала и функционала плотности [6,8,12,13]. Используемая методика позволяет, однако, установить общие квантово-механические основания реконструкции примесных центров и непосредственно связать их с симметрией реконструированных точечных дефектов.

2. Катионные донорные центры кремния и олова в GaAs и Ga_{1-x}Al_xAs

Катионные донорные центры образуются в GaAs в процессе введения примесей IV группы. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кластеров AB₄^{3q-} (q — абсолютная величина заряда иона) показывает, что центры замещения Si_{Ga} не вносят значительных изменений в электронную структуру GaAs (см. таблицу). Основные связывающие орбитали (a_1 , $2a_1$, $2t_2$) претерпевают лишь несущественную трансформацию. Наиболее важное отличие заключается в появлении антисвязывающего донорного состояния $3a_1$, заполненного одним электроном.

В соответствии со сказанным выше тетраэдрическая структура донорного центра Si_{Ga} является весьма устойчивой в нейтральном состоянии вследствие преимущественной тенденции атомов IV группы к образованию четырехкоординированных соединений. Вместе с тем неизовалентный характер замещения, приводящий к на-

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов GaAs, GaAs:Si, GaAs:As (кластеры AB₄^{3q-})

Кристалл	Г	ε (Ry)	q_A	q_B	$q_{ }$
GaAs(GaAs ₄ ^{3q-})	4a ₁	0.129			
	1t ₁	0.303	0.1	55	38
	3t ₂	0.323	6.1	59	32
	1e	0.364	0.6	46	47
	2t ₂	0.438	13	40	40
	2a ₁	0.716	40	35	22
	1t ₂	1.011	2.4	75	21
	1a ₁	1.094	16	56	26
	GaAs:Si	4a ₁	0.122		
3a ₁		0.156	13	20	48
1t ₁		0.319	0.2	59	36
3t ₂		0.363	4.8	54	35
1e		0.389	1.2	49	45
2t ₂		0.488	19	39	37
2a ₁		0.795	36	40	19
1t ₂		1.031	3.4	72	23
1a ₁		1.136	23	48	28
GaAs:As	4a ₁	0.124			
	3a ₁	0.202	13	45	32
	1t ₁	0.298	0.2	58	37
	3t ₂	0.349	4.1	52	39
	1e	0.369	1.2	48	45
	2t ₂	0.519	30	34	32
	2a ₁	0.881	26	54	17
	1t ₂	0.015	4.9	70	23
	1a ₁	1.212	48	28	24

Примечание. Г — неприводимое представление; ε — одноэлектронная энергия; q_A , q_B , $q_{||}$ — доли орбитального электронного заряда (%), локализованные внутри сферы центрального атома, внутри лигандных атомных сфер и в межатомной области соответственно. Доля заряда во внешней области составляет: $q_{||} = 1 - q_A - q_B - q_{||}$ [1–3]. Орбиталь 4a₁ соответствует минимуму зоны проводимости; орбиталь 1t₁ — максимуму валентной зоны.

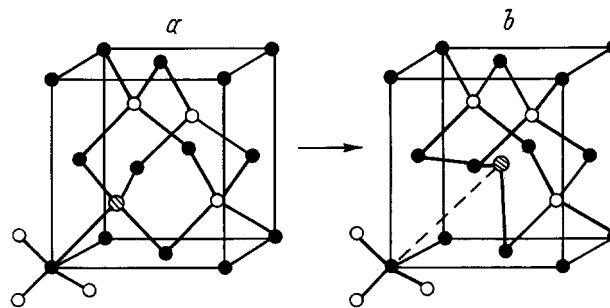


Рис. 1. Модель DX-центра на основе мелкого донора кремния в GaAs–Ga_{1-x}Al_xAs (a — нейтральное состояние мелкого донора T_d симметрии, b — DX^- -состояние C_{3v} -симметрии).

личию неиспользованного валентного электрона, хотя и слабо связанного, а также существующая вероятность перехода атома IV группы в двухвалентное состояние, определяют принципиальную возможность реконструкции мелкого донора Si_{Ga}. Необходимым условием ее реализации является захват на донорный центр антисвязывающего дополнительного электрона. Этот избыточный электрон ослабляет энергию связи центра с одним из лигандов мышьяка, тем самым способствуя переходу примесного атома кремния на устойчивую связь с тремя оставшимися лигандами мышьяка. Подобное существенное ослабление связи As–Si становится возможным только при смещении примесного атома в позицию тетраэдрического междоузлия (рис. 1), что приводит к понижению исходной симметрии дефекта до тригональной C_{3v} -симметрии. Следует отметить, что описанная реконструкция мелкого донора связана с преодолением потенциального энергетического барьера, разделяющего позиции примесного центра в узле и тетраэдрическом междоузлии.

После отмеченной выше компенсации ослабленной связи As–Si отрицательно заряженный центр кремния имеет для формирования связей с тремя лигандами мышьяка восемь электронов, четыре из которых принадлежат непосредственно атому Si (s^2p^2). В кристаллах A^{III}B^V катион отдает $0.75e$ на одну связь, а анион — $1.25e$. Поэтому для заполнения валентных s - и p -оболочек трех атомов мышьяка необходимы приблизительно 2 электрона, вследствие чего два валентных электрона исходного кластера SiAs₄^(3q+1) формально оказываются избыточными. В этом случае возможны два различных способа построения химической связи в рамках тригонального кластера SiAs₃^{2q-}.

При значительной ковалентности кристаллов GaAs, легированных кремнием, наличие избыточных электронов может привести к увеличению кратности связей в кластере. Последнее становится возможным, если атом кремния перейдет в возбужденное состояние s^1p^3 и появится свободная лигандная орбиталь, на которой смог бы локализоваться четвертый валентный электрон трех атомов мышьяка. Реализация последнего условия означает заметное ослабление связи указанных атомов

мышьяка с их ближайшими соседями, атомами галлия. Результатом этого процесса является переход двух электронов, первоначально находившихся на соответствующей связывающей орбитали, на антисвязывающую орбиталь соседних атомов галлия. Энергетические затраты, обусловленные перечисленными возбуждениями, будут скомпенсированы выигрышем в энергии за счет увеличения кратности связей As–Si. В процессе описанной реконструкции атом кремния переходит в состояние sp^2 -гибридизации. Взаимодействие его четвертой валентной орбитали (типа p_z) и упомянутой освободившейся орбитали лигандов будет лежать в основе возникающего увеличения кратности связей (образуется дополнительная p -связь), вследствие чего значительно уменьшается межатомное расстояние As–Si при переходе атома кремния в междоузлие. Указанная выше антисвязывающая орбиталь, значительный вклад в формирование которой вносят атомы галлия из второй координационной сферы примесного атома, будет наиболее высоким заполненным DX^- -состоянием рассматриваемого отрицательного заряженного дефекта.

Если атом кремния переходит в двухвалентное состояние, то связи внутри кластера $SiAs_3^{2q-}$ останутся одинарными и межатомные расстояния As–Si заметно не изменятся. В этом случае два избыточных электрона будут локализованы на антисвязывающей орбитали, возникающей на основе $s(p)$ -орбиталей кремния. Эта орбиталь является последним заполненным DX^- -состоянием отрицательно заряженного примесного центра. В результате избыточные электроны образуют неподеленную пару примесного атома в условиях сохранения его sp^3 -гибридизации.

В действительности, по-видимому, будет реализовываться суперпозиция изложенных версий реконструкции дефекта. Вследствие этого кратность связей As–Si заметно увеличится при сокращении соответствующих межатомных расстояний, а состояние гибридации примесного атома кремния станет промежуточным между sp^2 - и sp^3 -структурами. Орбиталь глубокого отрицательно заряженного состояния реконструированного DX^- -центра будет содержать заметный вклад катионов галлия из второй координационной сферы и относительно ослабленный вклад атомных функций примесного атома кремния. Независимо от механизма реконструкции эта орбиталь будет также подвержена влиянию лиганда с ослабленной связью As–Si (рис. 1), поскольку смещение примесного атома в междоузлие не может полностью исключить соответствующего взаимодействия.

В свою очередь этот лиганд мышьяка образует тригональный (C_{3v}) кластер с тремя ближайшими атомами галлия, внутри которого величина межатомных расстояний значительного изменения испытывать не будет. Орбиталь ослабленной связи As–Si в значительной степени определяется этим кластером, хотя и содержит небольшой вклад атомных функций примесного атома. Соответствующий уровень локализуется в валентной зоне кристалла.

Для реконструкции тетраэдрического примесного центра необходимо, чтобы заполненный уровень DX^- -состояния C_{3v} -симметрии был достаточно глубоким по сравнению с исходным мелким донорным уровнем. В противном случае оказалось бы энергетически невыгодным понижение симметрии дефекта, сопровождаемое вышеописанным процессом самокомпенсации вследствие наличия отрицательной корреляционной энергии (negative U -energy): $2d^0 \Rightarrow d^+ + DX^-$. В свою очередь ионизация DX^- -состояния реконструированного центра будет сопровождаться передачей избыточной энергии в решетку, что позволит примесному атому преодолеть потенциальный барьер, разделяющий T_d и C_{3v} симметрии: $DX^- + d^+ \rightarrow 2d^0$. Наличие потенциального барьера, разделяющего позиции зарядовых состояний DX^- -центра, находит также отражение в том, что энергия оптической ионизации DX^- -состояния в несколько раз превышает энергию его термической ионизации [9,15]. Возникающее при ионизации уменьшение заряда неподеленной пары кластера $SiAs^{2q-}$ делает его структуру значительно более плоской, способствуя тем самым укреплению ослабленной связи As–Si, которое приводит к сокращению соответствующего межатомного расстояния и создает условия для последующего перехода второго электрона неподеленной пары в состояние слабо связанного электрона мелкого донора.

Выше было отмечено, что глубокий уровень DX^- -состояния в кристаллах GaAs формируется в значительной степени катионами второй сферы, что объясняет преимущественную роль в его формировании L -долины зоны проводимости. Позиция этого уровня фиксируется относительно L -долины при соответствующем изменении структуры зоны проводимости в процессе всестороннего сжатия кристалла и варьировании составом твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$. Поэтому явление самокомпенсации, индуцированное возникновением DX^- -центров, наиболее ярко проявляется вблизи точки, соответствующей "пересечению" Γ - X -долин, когда энергия ионизации DX^- -состояния будет значительно превосходить энергию ионизации мелкого донора [15].

Проведенное рассмотрение в первую очередь относится к системе GaAs– $Ga_{1-x}Al_xAs$, легированной кремни-

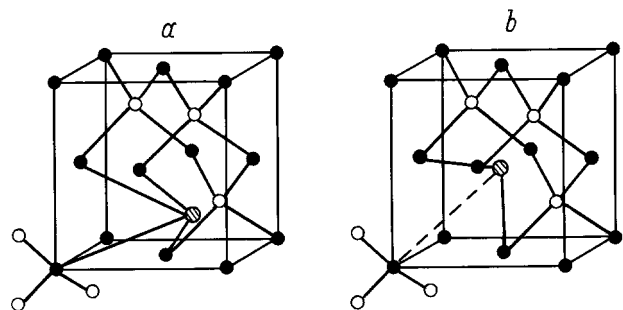


Рис. 2. Модель DX^- -центра на основе мелкого донора олова в GaAs– $Ga_{1-x}Al_xAs$ (a — DX^0 -состояние C_{2v} -симметрии, b — DX^- -состояние C_{3v} -симметрии).

ем, где глубокое DX^- -состояние формируется непосредственно из мелкого донора тетраэдрической симметрии. Несколько иначе ситуация с образованием DX^- -центра складывается в кристаллах GaAs и $Ga_{1-x}Al_xAs$, легированных оловом [17–19]. Как показали исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в условиях монохроматической оптической накачки [17] и оптического детектирования магнитного резонанса [18,19], реконструкция мелких доноров олова осуществляется в два этапа. Сначала часть мелких доноров олова трансформируется в глубокие нейтральные центры C_{2v} -симметрии (рис. 2, *a*), которые, несмотря на метастабильность, диссоциируют вследствие отрицательной корреляционной энергии: $2DX^0 \rightarrow DX^- + DX^+$ (где DX^- и DX^+ представляют собой состояния DX^- -центра, характеризующиеся C_{3v} - (рис.2, *b*) и D_{2d} -симметрией соответственно [14,20]). Далее происходит реакция компенсации нереконструированных мелких доноров олова: $DX^+ + Sn^0 \rightarrow DX^0 + Sn^+$, которая сопровождается вышеописанной реакцией самокомпенсации в системе DX^- -центра. В отличие от кристаллов $Ga_{1-x}Al_xAs$, легированных кремнием, при облучении которых монохроматическим светом регистрировался только ЭПР мелких доноров [17], изучение аналогичной системы, содержащей олово, демонстрировало в процессе оптической накачки регенерацию одновременно двух центров — мелкого донора олова и глубокого центра олова C_{2v} -симметрии [17–19]. Данное поведение центров олова обусловлено более значительными по сравнению с другими примесными атомами IV группы изменениями электронной структуры кристаллов GaAs и $Ga_{1-x}Al_xAs$ в процессе легирования, прямым следствием которых является обнаружение реконструированного нейтрального состояния DX^- -центра.

Предложенное описание DX^- -центров в кристаллах GaAs и $Ga_{1-x}Al_xAs$, содержащих примесные центры IV группы, согласуется с результатами соответствующих расчетов методами псевдопотенциала [6] и функционала плотности [21]. В частности, в [21] отмечается большое сходство в изменении характера связей при образовании DX^- -центров в GaAs:Si и при фазовом переходе алмаза в графит, что выражается в изменении состояния гибридизации атома углерода от sp^3 к sp^2 . В отличие от данных [6,7], в настоящей работе учтен вклад в формирование DX^- -состояния катионов второй сферы.

3. Заключение

Рассмотренные версии реконструкции мелких доноров кремния и олова в кристаллах GaAs и $Ga_{1-x}Al_xAs$ позволяют предложить следующую модель образования катионных DX^- -центров. В исходном тетраэдрическом симметричном состоянии мелкий донор связан двухэлектронными связями с четырьмя лигандами мышьяка. Слабо связанный донорный электрон находится на делокализованной антисвязывающей донорной орбитали. Захват на антисвязывающую орбиталь второго электрона может привести к реконструкции примесного центра

с понижением его симметрии. Существует принципиальная возможность локализации двух антисвязывающих электронов на разрыхляющей орбитали одной из четырех тетраэдрических связей примесного атома. В результате на выделенной связи As–Si окажется четыре электрона, что приведет к ее значительному ослаблению и стимулирует смещение примесного атома в ближайшее тетраэдрическое междоузлие, тем самым формируя DX^- -состояние C_{3v} -симметрии. Оптическая ионизация тригонального DX^- -состояния трансформирует реконструированный глубокий центр в мелкий донор в узле решетки.

Список литературы

- [1] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. ФТТ, **37**, 2376 (1995).
- [2] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. ФТТ, **30**, 142 (1996).
- [3] D.E. Onopko, N.T. Bagraev, A.I. Ryskin. Phys. Lett. A, **198**, 58 (1995).
- [4] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. ФТТ, **38**, 689 (1996).
- [5] P.M. Mooney. J. Appl. Phys. **67**, R1 (1990).
- [6] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. B, **39**, 10063 (1989).
- [7] T.N. Morgan. Matter., Sci. Forum, **38–41**, 1079 (1989).
- [8] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett., **61**, 873 (1988).
- [9] D.V. Lang. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides, (Gordon&Breach, N.Y., 1986) p. 489.
- [10] G.D. Watkins. Festkoerperprobleme, **24**, 163 (1984).
- [11] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. Sol. St. Commun., **65**, 1111 (1988).
- [12] J. Dabrowski, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett., **60**, 2183 (1988).
- [13] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett., **60**, 2187 (1988).
- [14] N.T. Bagraev. Def. Dif. Forum, **103–105**, 67 (1993).
- [15] J.C. Bourgoin, S.L. Feng, H.J. von Bardeleben. Phys. Rev. B, **40**, 7663 (1989).
- [16] T. Baba, M. Mizuta, T. Fujisawa, J. Yoshino, H. Kukimoto. Jap. J. Appl. Phys., **28**, L891 (1989).
- [17] H.J. von Bardeleben, M. Sheinkman, C. Delerue, M. Iannoo. Mater. Sci. Forum, **83–87**, 787 (1992).
- [18] M. Foeckele, J.-M. Spaeth, H. Overhof, P. Gibart. Mater. Sci. Forum, **83–87**, 835 (1992).
- [19] M. Linde, T. Pawlik, J.-M. Spaeth. Mater. Sci. Forum, **143–147**, 1041 (1994).
- [20] Н.Т. Баграев, А. Юсупов. ФТП, **28**, 198 (1994).
- [21] J. Dabrowski, M. Scheffler. Mater. Sci. Forum, **83–87**, 735 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

Electron-structural metastability of cationic donor centres in gallium arsenide

D.E. Onopko, N.T. Bagraev*, A.I. Ryskin

S.I. Vavilov State Institute of Optics,
199034 St.Petersburg, Russia

* A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia