

Влияние относительной величины эффекта Яна–Теллера и расщепления в кубическом кристаллическом поле на свойства основного состояния вакансионных дефектов в полупроводниках

© Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, С.Ю. Ильинский

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

(Поступила в Редакцию 23 декабря 1999 г.)

Рассмотрено пространственное строение и свойства электронных уровней вакансии в полупроводнике с точечной T_d -симметрией решетки при произвольном соотношении между энергией ян-теллеровской стабилизации, связанной с F_2 -модой колебаний, и t_2-a_1 расщеплением (Δ), обусловленным кубическим кристаллическим полем. Для основного состояния вакансии вычислены положение минимума адиабатического потенциала и искажение электронной плотности в зависимости от соотношения между Δ и константами взаимодействия с F_2 -колебаниями.

Продемонстрировано, что, если основным состоянием связанного на вакансии носителя является t_2 -состояние, тригональная симметрия окружения вакансии сохраняется при любых величинах Δ , однако величина смещения атомов решетки вблизи вакансии и степень локализации волновой функции связанного носителя на выделенной эффектом Яна–Теллера оборванной связи могут сильно зависеть от Δ и максимальны при $\Delta \rightarrow 0$. Аналогичная ситуация сохраняется и в случае, если основным состоянием вакансии является a_1 -состояние, а абсолютная величина Δ не превышает определенной величины, задаваемой константами взаимодействия и коэффициентом упругости.

Показано, что соотношение между Δ и константами взаимодействия влияет и на свойства тригональных комплексов вакансии–мелкий донор. Для таких комплексов вычислена зависимость направления диполя, описывающего оптические свойства дефекта, от возмущения вакансионных орбиталей донором в комплексе.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-02-18327).

Известно, что для ряда дефектов в кубических полупроводниках исходным электронным состоянием, образующим уровень в запрещенной зоне, является трехкратно вырожденное t_2 -состояние. Примером такого дефекта может служить вакансия в кремнии [1,2] и полупроводниках A_3B_5 и A_2B_6 [3,4]. Локальные электронные состояния такой вакансии образуются за счет гибридизации четырех оборванных связей, принадлежащих четырем атомам ее ближайшего окружения. В результате этого в кубическом кристаллическом поле возникают два состояния, одно из которых представляет синглет с симметрией a_1 , а другое — триплет t_2 -симметрии. Энергии этих состояний отличаются на величину кристаллического расщепления, которое, согласно теоретическим оценкам [1–6], имеет величину порядка 1 eV. В свою очередь t_2 -состояние может быть расщеплено вследствие эффекта Яна–Теллера [7,8]. Величина ян-теллеровского расщепления может составлять несколько десятков или сотен meV и быть сравнимой с кристаллическими расщеплениями. Тем не менее при анализе свойств подобных ян-теллеровских дефектов обычно предполагается, что эффект кристаллического поля намного превосходит эффект Яна–Теллера и смешивание a_1 - и t_2 -состояний не рассматривается.

Цель настоящей работы — определить распределение зарядовой плотности и пространственную структуру изолированной вакансии в кубическом кристалле при произвольном соотношении между энергией ян-теллеровской стабилизации E_{JT} и кристаллическим расщеплением Δ .

Кроме того, представляет интерес определение направления оптического диполя вакансионного дефекта, в котором один из ее четырех атомов, окружающих вакансию, заменен атомом другого сорта, например донором, как это имеет место в комплексах вакансии–мелкий донор.

1. Вакансия

Простейшая модель, которая может быть использована для описания вакансии в Si и полупроводниках A_3B_5 , представляет собой квазимолекулу, состоящую из вакансии, окруженной четырьмя атомами кристаллической решетки, расположенными в вершинах тетраэдра. Такая молекула имеет шесть колебательных степеней свободы.

Эффект Яна–Теллера может быть связан с взаимодействием электронов с неполносимметричными двукратно вырожденными E_2 -колебаниями или трехкратно вырожденными F_2 -колебаниями. Поскольку эксперименты показывают, что в ряде случаев (вакансия Zn в ZnSe [9], вакансия Ga в GaAs [10]) основную роль играет взаимодействие с колебаниями F_2 -симметрии, именно этот случай и будет рассматриваться в дальнейшем.

Простейшим случаем является заполнение вакансионных орбиталей одним носителем заряда: электроном или дыркой. Первое соответствует V_{Si}^{3+} в Si или V_{Ga}^{4+} в GaAs, а последнее означает локализацию на вакансионных орбиталях семи электронов и соответствует V_{Si}^{3-} в Si или V_{Ga}^{2-} в GaAs.

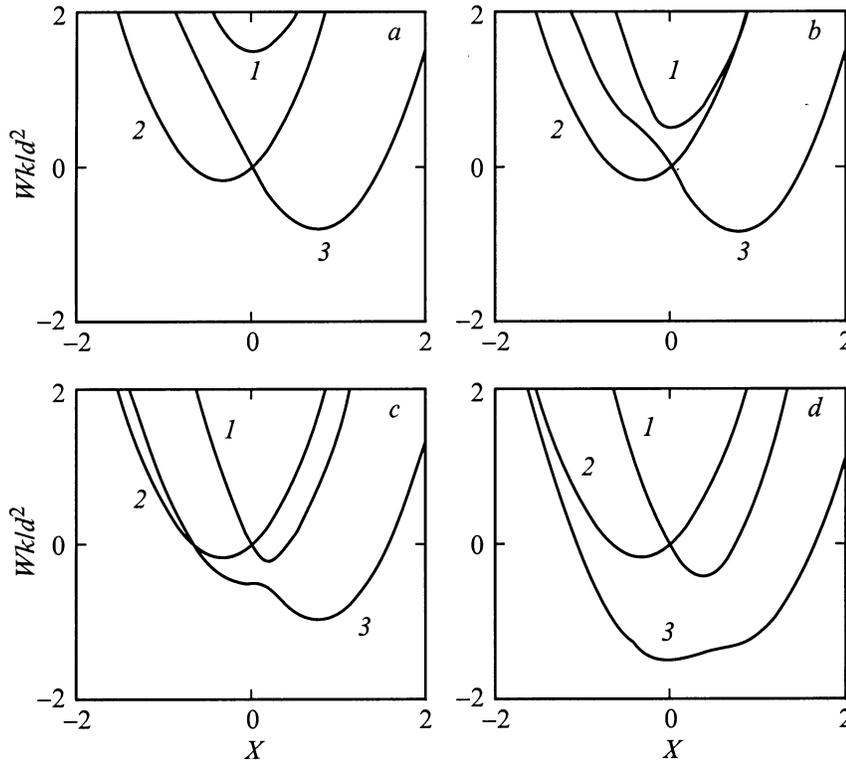


Рис. 1. Зависимость адиабатических потенциалов вакансии, связывающей один электрон (или дырку), от Q для $d/b = 2$ и различных значений параметра S : 1 — W_1 и W_2 , 2 — W_4 , 3 — W_3 . a — $S = 1.5$, b — $S = 0.5$, c — $S = -0.5$, d — $S = -1.5$.

Волновые функции электронных состояний, возникающих в результате гибридизации четырех оборванных связей вакансии в кристаллическом поле T_d -симметрии, имеют вид

$$\Psi_S = C_S(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \quad (1)$$

для a_1 -состояния и

$$\begin{aligned} \Psi_{1t} &= C_t(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4), \\ \Psi_{2t} &= C_t(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4), \\ \Psi_{3t} &= C_t(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4), \end{aligned} \quad (2)$$

для t_2 -состояния. Здесь C_S и C_t — нормировочные константы, а φ_i — функции, описывающие оборванные связи каждого из четырех атомов, окружающих вакансию.

Учет взаимодействия носителей заряда с колебаниями симметрии F_2 приводит к расщеплению t_2 -состояния и смешиванию t_2 - и a_1 -состояний. Феноменологически гамильтониан, соответствующий этому эффекту, может быть представлен в виде

$$H' = \begin{pmatrix} \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & bQ_6 & bQ_5 & bQ_4 \\ bQ_6 & 0 & dQ_4 & dQ_5 \\ bQ_5 & dQ_4 & 0 & dQ_6 \\ bQ_4 & dQ_5 & dQ_6 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где Δ — величина расщепления между t_2 и a_1 -уровнями в кристаллическом поле; Q_4, Q_5, Q_6 — обобщенные координаты F_2 -колебаний, b и d — константы взаимодействия

локализованного носителя с этими колебаниями. При $\Delta > 0$ основным является t_2 -состояние, а при $\Delta < 0$ — a_1 -состояние.

Адиабатический потенциал (АП) W рассматриваемой системы представляет собой сумму собственного значения $\varepsilon(Q_4, Q_5, Q_6)$ гамильтониана (3) и энергии упругих колебаний U_0 , в гармоническом приближении равной:

$$U_0(Q_4, Q_5, Q_6) = \frac{k}{2}\{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2\}, \quad (4)$$

где k — коэффициент упругости для F_2 -моды.

Равновесная конфигурация квазимолекулы в адиабатическом приближении определяется положением минимумов АП $W(Q_4, Q_5, Q_6)$.

Вычисление этих положений методом Опики и Прайса [11] показывает, что координаты абсолютного минимума АП в пространстве обобщенных координат Q_4, Q_5, Q_6 для разных соотношений между b, d и Δ лежат на направлениях типа $\langle 111 \rangle$, т. е. в точке минимума АП

$$|Q_{40}| = |Q_{50}| = |Q_{60}| \equiv Q_0(b, d, \Delta). \quad (5)$$

Поскольку обобщенные координаты Q_4, Q_5, Q_6 соответствуют пространственным координатам X, Y, Z , это означает, что в общем случае симметрия рассматриваемой квазимолекулы понижается до тригональной, как и в случае, когда $\Delta \rightarrow +\infty$. При этом, поскольку в исходно тетраэдрической квазимолекуле направления $[1, 1, 1]$

и $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$ не эквивалентны, минимумы АП реализуются только при искажении молекулы в четырех направлениях типа $[111]$. Такими эквивалентными направлениями являются $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ или другие эквивалентные направления: $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Для анализа влияния величин параметров b, d и Δ на положение минимума АП удобно построить зависимость изменения АП при движении вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ в пространстве обобщенных координат. В этом случае W зависит только от величины $Q = Q_4 = Q_5 = Q_6$ и изменение четырех ветвей АП описывается выражениями

$$W_{1,2} = \frac{3k}{2}Q^2 + dQ, \quad (6)$$

$$W_{3,4} = \frac{3k}{2}Q^2 + \frac{|\Delta|}{2} - dQ \mp \sqrt{(d^2 + 3b^2)Q^2 + \Delta dQ + \frac{\Delta^2}{4}}. \quad (7)$$

Пример зависимости $W_i(Q)$ (в безразмерных величинах $\frac{kW_i}{d^2}$ и $X = \frac{k}{d}Q$) для различных знаков величины Δ показан на рис. 1. Анализ (6) и (7) показывает, что абсолютный минимум АП при всех значениях параметров находится на ветви W_3 . Минимумы на ветвях $W_{1,2}$ и W_4 , показанные на рис. 1, представляют собой седловые точки в пространстве Q_4, Q_5, Q_6 при $\Delta > 0$. При $\Delta < 0$ с увеличением абсолютной величины Δ координата Q_0 минимума АП W_3 смещается по направлению к точке $Q = 0$ ($Q_4 = Q_5 = Q_6 = 0$) и при выполнении неравенства

$$\frac{k|\Delta|}{d^2} \geq 2 \left[\frac{1}{3} + \left(\frac{b}{d} \right)^2 \right] \quad (8)$$

скачком переходит в эту точку¹. При этом на листе АП W_4 при $Q \neq 0$ возникает минимум, который соответствует равновесному искажению t_2 -состояния из-за эффекта Яна–Теллера. Более низкоэнергетическое a_1 -состояние, соответствующее W_3 , в этом случае уже слабо смешивается с t_2 -состоянием, что и приводит к отсутствию равновесного искажения квазимолекулы в этом состоянии. Положение абсолютного минимума W_3 на отрицательной или положительной полуоси Q зависит от знака d . При $d > 0$ $Q_0 > 0$, а при $d < 0$ $Q_0 < 0$.

Зависимость положения точки абсолютного минимума АП Q_0 от величины Δ представлена на рис. 2. Здесь $a = d/b$ и введены безразмерные величины $X_0 = (k/d)Q_0$ и $S = (\Delta k/d^2)$. При $d < 0$ зависимость $Q_0(\Delta)$ представляет собой отражение кривой $Q_0(\Delta)$ при $d > 0$, показанной на рис. 2, относительно оси ординат. Как следует из рис. 2, увеличение кристаллического расщепления Δ (при прочих равных параметрах) приводит к уменьшению степени ян-теллеровского отклонения симметрии квазимолекулы от тетраэдрической симметрии. Если $\Delta \rightarrow +\infty$, т.е. основному уровню

¹ Этот скачок связан с тем, что при выполнении условия (8) абсолютным минимумом становится второй минимум на W_3 (рис. 1).

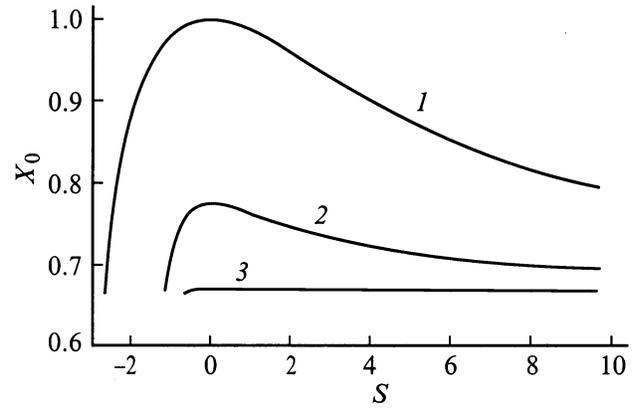


Рис. 2. Зависимость положения минимума адиабатического потенциала основного состояния вакансий от параметра S при различных отношениях констант взаимодействия. Значения a : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 10.

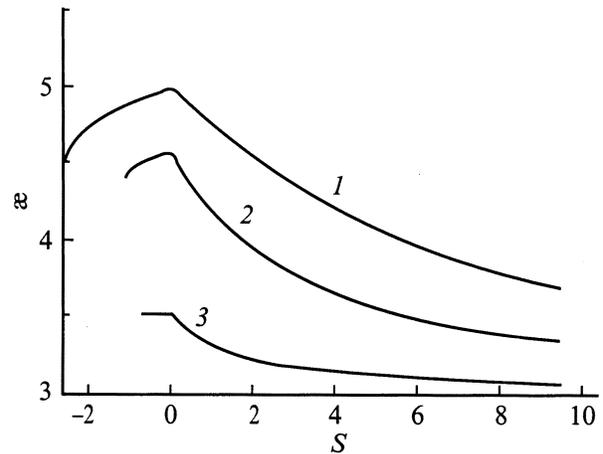


Рис. 3. Зависимость коэффициента κ от параметра S . Значения a : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 10.

квазимолекулы соответствует t_2 -состояние, не смешивающееся с a_1 -состоянием, то $Q_0 \rightarrow 2d/3k$. Этот результат вычислений совпадает с известным результатом [12].

Пространственное искажение молекулы вызывает изменение волновых функций основного состояния по сравнению с волновыми функциями, соответствующими T_d -симметрии (выражения (1) и (2)). В адиабатическом приближении в четырех точках абсолютного минимума АП эти функции определяются гамильтонианом (3) и имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= C_0 \{ \kappa \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 \}, \\ \Phi_2 &= C_0 \{ \kappa \varphi_2 - \varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 \}, \\ \Phi_3 &= C_0 \{ \kappa \varphi_3 - \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_4 \}, \\ \Phi_4 &= C_0 \{ \kappa \varphi_4 - \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 \}, \end{aligned} \quad (9)$$

где C_0 — нормировочный коэффициент; κ — коэффициент, характеризующий степень локализации волновой

функции носителя на выделенной эффектом Яна–Теллера оборванной связи в направлении тригональной оси искаженной квазимолекулы.

Зависимость \varkappa от S приведена на рис. 3. Наибольшая величина \varkappa наблюдается при $\Delta = 0$, т.е. при наибольшем искажении T_d -симметрии квазимолекулы. В пределе $\Delta \rightarrow +\infty$ $\varkappa = 3$ и функции $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ совпадут с волновыми функциями четырех эквивалентных конфигураций, когда $E_{JT} \ll \Delta$ [13]. При $\Delta < 0$ уменьшение \varkappa с увеличением абсолютной величины Δ , так же как и Q_0 , испытывает скачок к величине $\varkappa = -1$ при выполнении условия (8).

2. Комплекс вакансия–донор

Комплексы вакансия–мелкий донор наблюдались в Si [8,14], арсениде галлия [15,16] и ряде полупроводников A_2B_6 [9,17]. Во многих этих комплексах атом донора замещает один из четырех атомов ближайшего окружения вакансии [8,14–17]. Примером такого сложного дефекта может быть комплекс $V_{Ga}Te_{As}$ в n -GaAs:Te [16]. В настоящей работе ограничимся расчетом влияния донора в комплексе на направление диполя, описывающего оптические свойства такого дефекта в основном состоянии, связывающего один носитель (электрон или дырку) на вакансионных орбиталях.

Угол, характеризующий направление диполя, определяется недиагональными компонентами гамильтониана \tilde{H} , описывающего воздействие донора. Поэтому примем диагональные компоненты \tilde{H} равными нулю, тогда этот гамильтониан будет иметь вид

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} 0 & \nu & \nu & \nu \\ \nu & 0 & \mu & \mu \\ \nu & \mu & 0 & \mu \\ \nu & \mu & \mu & 0 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где μ и ν — феноменологические параметры.

Полный гамильтониан системы H'' тогда может быть представлен как

$$H'' = H' + \tilde{H}, \quad (11)$$

где параметр Δ , входящий в H' (см. (3)), уже может включать влияние донора на диагональные компоненты.

Будем считать, что воздействие донора меньше, чем эффект Яна–Теллера и расщепление в кубическом кристаллическом поле, и определим угол отклонения θ оптического диполя от исходного направления [111] этого диполя в изолированной вакансии методом Опики и Прайса по теории возмущения до второго порядка по малым μ и ν . Это дает

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}(35.2^\circ - \theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ & 1 - Y_1\mu' - Y_2\nu' - J_1\mu'^2 \\ & - J_2\nu'^2 - J_3\mu'\nu' \}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\mu' = k\mu/d^2$ и $\nu' = k\nu/d^2$, а угол 35.2° равен углу между направлением [111] и [110].

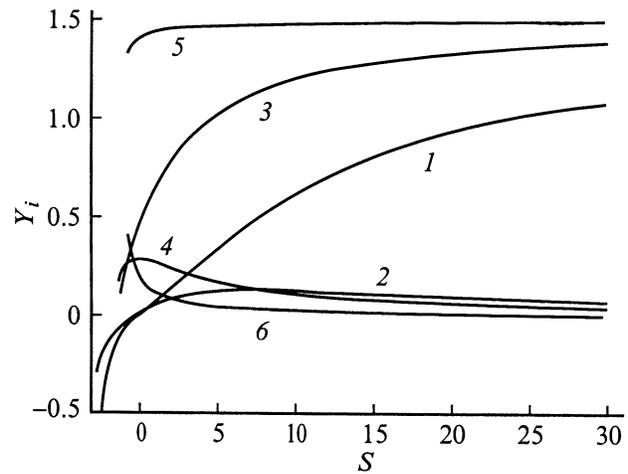


Рис. 4. Зависимость коэффициентов Y_1 и Y_2 от параметра S . 1, 3, 5 — Y_1 , 2, 4, 6 — Y_2 . Значения a : 1, 2 — 1, 3, 4 — 2, 5, 6 — 10.

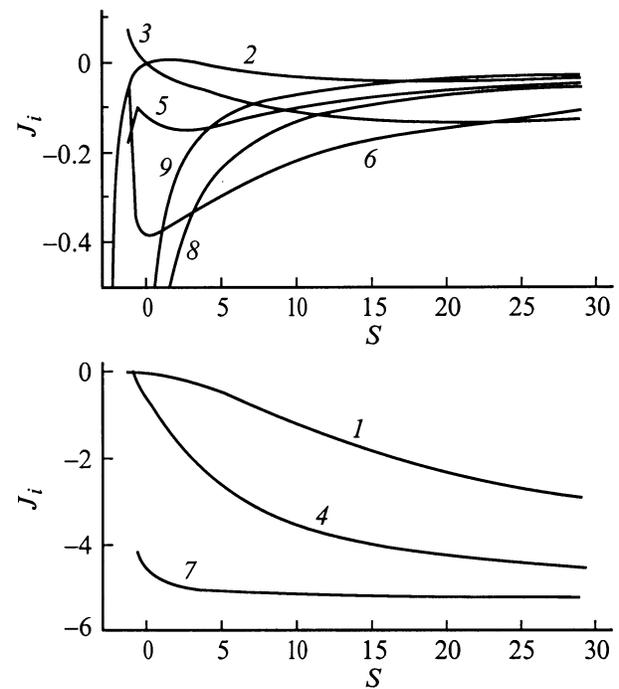


Рис. 5. Зависимость коэффициентов J_1, J_2 , и J_3 от параметра S . 1, 4, 7 — J_1 ; 2, 5, 8 — J_2 ; 3, 6, 9 — J_3 . Значения a : 1, 2, 3 — 1; 4, 5, 6 — 2; 7, 8, 9 — 10.

Зависимости Y_1, Y_2, J_1, J_2, J_3 от относительной величины кристаллического расщепления и эффекта Яна–Теллера при различных a приведены на рис. 4 и 5.

Если устремить $\Delta \rightarrow +\infty$, то (рис. 4, 5) $Y_1 \rightarrow 3/2$; $J_1 \rightarrow -21/4$, $Y_2 \rightarrow 0$; $J_2 \rightarrow 0$; $J_3 \rightarrow 0$. При $\Delta < 0$, когда с увеличением абсолютной величины Δ условие (8) начинает выполняться и координата точки минимума АП Q_0 скачком смещается в нуль, все коэффициенты Y_1, Y_2, J_1, J_2 и J_3 становятся равными нулю. Однако фор-

мула (12) для определения угла отклонения оптического диполя в этом случае становится неприменимой, поскольку энергия ян-теллеровской стабилизации становится равной нулю и применимость теории возмущений нарушается. Из рис. 4 и 5 видно, что коэффициенты при слагаемых, содержащих параметр ν и описывающих влияние донора на состояние a_1 -симметрии, при $S \geq 5$ малы по сравнению с коэффициентами при слагаемых, содержащих μ . Таким образом, в этих условиях при вычислении направления оптического диполя влиянием донора на a_1 -состояние можно пренебречь по сравнению с влиянием донора на t_2 -состояние. Влияние конечности параметра s сказывается при этом на величинах Y_1 и J_1 .

При $a < 1$ Y_2, J_2 и J_3 по-прежнему близки к нулю в широком интервале $S > 0$. Однако область значений параметра S , в которой Y_1 сравним с Y_2 , а J_1 — с J_2 и J_3 , увеличивается. Например, при $a = 0.3$ эта область простирается от $S \approx 0$ до 40.

Список литературы

- [1] J. Bernholc, N.O. Lipary, S.T. Pantelids. Phys. Rev. **B21**, 3545 (1980).
- [2] Osami Sugano, Atsushi Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **68**, 1858 (1992).
- [3] Hongqi Xu, U. Lindefelt. Phys. Rev. **B41**, 5970 (1980).
- [4] W. Pötz, D.K. Ferry. Phys. Rev. **B31**, 968 (1985).
- [5] J. van der Rest, P. Pecheur. J. Phys. C: Solid Phys. **17**, 85 (1984).
- [6] Hongqi Xu. J. Appl. Phys. **68**, 4077 (1990).
- [7] M. Jaros, S. Brand. Phys. Rev. **B14**, 4494 (1976).
- [8] G.D. Watkins. In: Radiation Damage in Semiconductors / Ed. by P. Baruch. Dunod, Paris (1965). P. 97.
- [9] F.C. Rong, W.A. Barry, J.F. Donegan, G.D. Watkins. Phys. Rev. **B54**, 7779 (1996).
- [10] Y.Q. Jia, H.J. Bardeleben, D. Stievenard, C. Delerue. Phys. Rev. **B45**, 1645 (1992).
- [11] U. Opik, M.H.L. Pryce. Proc. Roy. Soc. Ser. A **238**, 425 (1957).
- [12] И.Б. Берсукер. Электронное состояние и свойства координационных соединений. Химия, Ленинград (1986). 286 с.
- [13] N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, S. Yu. Il'inski, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. Zs. für Phys. Chemie. **200**, 209 (1997).
- [14] E.L. Elkin, G.D. Watkins. Phys. Rev. **174**, 881 (1968).
- [15] E.W. Williams. Phys. Rev. **168**, 922 (1968).
- [16] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП **31**, 1062 (1997).
- [17] J. Schneider, A. Rauber, B. Dischler, T.L. Estle, W.C. Holton. J. Chem. Phys. **42**, 1839 (1965).