

Структура метастабильных центров атомов III группы в кристаллах IV–VI

© Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин

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

(Получена 19 июля 1999 г. Принята к печати 23 сентября 1999 г.)

Проведен сравнительный анализ особенностей перестройки метастабильных примесных центров в тетраэдрических (III–V и II–VI) и кубических (IV–VI) кристаллах при изменении заряда центра. На основе кластерного приближения исследуется, каким образом специфика химического строения кристаллической матрицы определяет характер реконструкции соответствующего дефекта. Для центров IV–VI:III отмечается принципиальное значение трехцентрового характера кристаллических связей и особая роль несвязывающего (слабосвязывающего) $3a_{1g}$ -состояния, обладающего свойствами как примесного, так и возмущенного кристаллического состояния одновременно.

Среди метастабильных примесных центров в кристаллах полупроводников особое место занимают дефекты, структура которых модифицируется при изменении зарядового состояния центра. Характер этой перестройки оказывается существенно различным в тетраэдрических кристаллах III–V и II–VI со структурой сфалерита [1–3] и в кубических кристаллах IV–VI со структурой NaCl, легированных атомами III группы [4,5]. Если для примесных центров в III–V и II–VI этот вопрос исследован достаточно подробно [6–12], то для IV–VI:III подобное рассмотрение практически отсутствует. Анализ указанной проблемы, главным образом на примере PbTe, и посвящена настоящая работа.

Рассмотрение проводилось на основе кластерного приближения. Для адекватного учета граничных условий использовался предложенный ранее метод [13], успешно зарекомендовавший себя при исследовании электронной структуры различных кристаллов, как регулярных, так и примесных [14]. Все расчеты были выполнены с помощью самосогласованного метода рассеянных волн [15] в рамках приближения минимального кластера AB_n^{Q-} ($n = 6$ — число ближайших соседей). Полный заряд кластера Q определялся итерационным способом в процессе получения самосогласованного решения. Предполагалось, что величина этого заряда при легировании существенно не изменяется.

В методе рассеянных волн пространство, занимаемое кластером (молекулой), разделяется на области трех типов: атомные сферы, центрированные на атомах кластера, внешняя область — область вне большой сферы, заключающей в себе все атомные сферы, и межатомная область, расположенная между большой и атомными сферами; при этом все сферы выбираются таким образом, чтобы они по возможности касались друг друга. В каждой из перечисленных областей используется свой модельный потенциал и соответствующий ему способ разложения молекулярных орбиталей. Заметное присутствие орбитального заряда в атомных сферах различных атомов кластера и в межатомной области свидетельствует о ковалентном характере связи между этими

атомами, реализуемой данной молекулярной орбиталью, нарушение одного из указанных условий — о ионной (атомной) природе этой орбитали.

В регулярных тетраэдрических кристаллах каждый атом связан четырьмя sp^3 -гибридизованными связями с ближайшими соседями. Эти связи являются двухцентровыми, иначе говоря, соответствующая электронная плотность локализуется преимущественно в области между взаимодействующими атомами. Связывающие орбитали определяют валентную зону, антисвязывающие — зону проводимости. Ионно-ковалентное взаимодействие между катионом и анионом в этих кристаллах является достаточно сильным, поэтому энергия связи и ширина запрещенной зоны, как правило, относительно велики.

При замещении катиона или аниона в кристаллах III–V и II–VI атомами из соседних групп в запрещенной зоне образуются мелкие, делокализованные — донорные или акцепторные — состояния. Какой будет данная примесь, — определяется относительным расположением в периодической системе легирующего и замещаемого атомов, т. е. изменением числа валентных электронов при образовании дефекта.

Результаты расчета электронной структуры регулярного PbTe и легированных PbTe:M ($M = Ga, In$) кристаллов (кластеров AB_6^{Q-}) представлены в таблице. Химическая связь в PbTe (электронная структура валентных оболочек: Pb — $6s^26p^2$; Te — $5s^25p^4$) имеет преимущественно ковалентный характер: абсолютная величина заряда соответствующих ионов составляет около $0.05e$ ($Q = 0.25e$). Основной вклад в энергию связи определяется взаимодействием p -электронов Pb и Te (орбиталь $2t_{1u}$). Небольшой вклад обусловлен также влиянием $5d$ - ($6d$ -) функций Pb ($3e_g$). Участие заполненных относительно глубоких валентных s -оболочек Pb и Te является весьма незначительным. Для состояний $2e_g$ и $1t_{1u}$ этот вывод непосредственно вытекает из характера распределения соответствующего заряда: эти орбитали почти полностью определяются $5s$ -функциями Te. Три орбитали $1a_{1g}$, $2a_{1g}$, $3a_{1g}$ возникают в результате взаимодействия главным образом трех атомных функций ($6s$ Pb,

Распределение заряда на валентных орбиталях кристаллов PbTe, PbTe:Ga и PbTe:In (кластеров AB_6^{0-})

Кристалл	Γ	$-\varepsilon$ (Ry)	q_A	q_B	q_{II}	q_{III}
PbTe	$4t_{1u}$	0.133				
	$3a_{1g}$	0.359	0.177	0.650	0.155	0.018
	$3e_g$	0.431	0.031	0.770	0.157	0.042
	$1t_{1g}$	0.432	0.004	0.752	0.242	0.002
	$3t_{1u}$	0.446	0.023	0.703	0.251	0.023
	$1t_{2u}$	0.449	0.002	0.710	0.270	0.018
	$2t_{2g}$	0.485	0.005	0.640	0.336	0.019
	$2t_{1u}$	0.541	0.191	0.522	0.260	0.027
	$2a_{1g}$	0.827	0.613	0.242	0.140	0.005
	$2e_g$ (5s Te)	1.050	0.005	0.885	0.102	0.008
	$1t_{1u}$ (5s Te)	1.061	0.013	0.864	0.114	0.009
	$1a_{1g}$ (5s Te)	1.095	0.103	0.746	0.147	0.004
	$1t_{2g}$ (5d Pb)	1.912	0.995	0.0	0.005	0.0
	$1e_g$ (5d Pb)	1.913	0.995	0.001	0.004	0.0
PbTe:Ga	$4a_{1g}$	0.094				
	$3a_{1g}$	0.358	0.194	0.636	0.151	0.019
	$1t_{1g}$	0.413	0.003	0.757	0.239	0.001
	$3e_g$	0.414	0.030	0.770	0.156	0.044
	$3t_{1u}$	0.425	0.028	0.712	0.235	0.025
	$1t_{2u}$	0.430	0.001	0.714	0.267	0.018
	$2t_{2g}$	0.466	0.005	0.643	0.333	0.019
	$2t_{1u}$	0.501	0.142	0.566	0.263	0.029
	$2a_{1g}$	0.764	0.677	0.191	0.128	0.004
	$2e_g$ (5s Te)	1.035	0.005	0.886	0.101	0.008
	$1t_{1u}$ (5s Te)	1.043	0.010	0.870	0.111	0.009
	$1a_{1g}$ (5s Te)	1.067	0.061	0.799	0.136	0.004
	$1t_{2g}$ (3d Ga)	1.553	0.999	0.0	0.001	0.0
	$1e_g$ (3d Ga)	1.554	0.998	0.001	0.001	0.0
PbTe:In	$4a_{1g}$	0.102				
	$3a_{1g}$	0.325	0.275	0.572	0.137	0.016
	$3e_g$	0.426	0.029	0.773	0.156	0.042
	$1t_{1g}$	0.428	0.004	0.755	0.240	0.001
	$3t_{1u}$	0.439	0.024	0.715	0.236	0.025
	$1t_{2u}$	0.445	0.001	0.713	0.268	0.018
	$2t_{2g}$	0.480	0.005	0.643	0.333	0.019
	$2t_{1u}$	0.515	0.125	0.577	0.268	0.029
	$2a_{1g}$	0.723	0.563	0.254	0.177	0.006
	$2e_g$ (5s Te)	1.047	0.006	0.885	0.101	0.008
	$1t_{1u}$ (5s Te)	1.057	0.010	0.869	0.112	0.009
	$1a_{1g}$ (5s Te)	1.080	0.049	0.809	0.138	0.004
	$1t_{2g}$ (4d In)	1.575	0.995	0.0	0.005	0.0
	$1e_g$ (4d In)	1.576	0.993	0.003	0.004	0.0

Примечание. Γ — неприводимое представление, по которому преобразуется соответствующая орбиталь; ε — орбитальная энергия; q_A , q_B , q_{II} , q_{III} — доли орбитального заряда в центральной атомной сфере, в лигандных сферах, в межатомной и во внешней областях соответственно. В кристалле PbTe уровень $4t_{1u}$ является незаполненным, в PbTe:M (M = Ga, In) — $4a_{1g}$.

5s и 5p Te), поэтому лишь примешивание возбужденных состояний (7s Pb, 6s и 5d Te) может нейтрализовать антисвязывающее влияние последнего заполненного состояния $3a_{1g}$ и обусловить незначительный суммарный эффект связывания этих орбиталей. Состояние $3a_{1g}$ локализовано в значительной степени внутри кластера $PbTe_6^{0-}$,

поэтому влияние последующих координационных сфер не может существенно изменить изложенную ситуацию. Таким образом, несвязывающее (слабо связывающее) состояние $3a_{1g}$ можно рассматривать как типичное состояние вблизи максимума валентной зоны кристалла IV–VI. Этот факт хорошо согласуется с узкозонным характером кристаллов этого типа (см. далее). Следует подчеркнуть, что в соединениях III–V и II–VI подобные состояния являются существенно связывающими.

Пассивная роль s-оболочек в формировании химической связи в этих соединениях подтверждается также результатами зонного расчета [16]: валентная p-зона оказывается отделенной заметными энергетическими интервалами от нижеследующих s-зон катиона и аниона (для PbTe (1.5 ÷ 5.0) эВ).

Таким образом, в хорошем приближении в кристаллах IV–VI для образования 6 связей каждого атома с его ближайшими соседями имеется только 6 электронов, т. е. указанные соединения являются электронодефицитными. Непосредственным следствием этого обстоятельства является трехцентровый характер двухэлектронных связей в рассматриваемых кристаллах. Электронная плотность подобных связей поровну распределяется в двух промежутках между тремя атомами, что, вообще говоря, приводит к уменьшению энергии связи и к соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны.

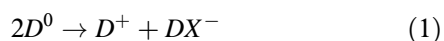
При замещении Pb атомом III группы (Al, Ga, In, Tl) (электронная структура валентных оболочек $ns^2(n+1)p^1$) химическая связь регулярного кристалла PbTe кардинальным образом не изменяется (см. таблицу), иначе говоря, сохраняется трехцентровый характер межатомных связей. Однако при этом, в связи с увеличением энергетического интервала между состояниями p-электронов указанных примесей и лигандов, несколько уменьшается связывающая роль p-состояний центрального атома. В то же время вследствие частичного заполнения, в противоположность регулярному кристаллу PbTe, несвязывающего состояния $3a_{1g}$ заметно возрастает влияние s-оболочки легирующего атома.

Волновая функция состояния $3a_{1g}$ оказывается относительно сильно локализованной на примесном атоме (см. таблицу), вследствие чего соответствующий примесный уровень можно рассматривать как глубокий, что уже и было отмечено в [4,5]. Наличие только одного электрона в состоянии $3a_{1g}$ определяет его двоякую роль при образовании химической связи примесного центра. Этот уровень, по причине своего слабо связывающего характера, оказывается способным не только легко принимать, но и легко отдавать электрон, т. е. проявлять как акцепторные, так и донорные свойства. Примесные состояния в кристаллах III–V и II–VI не обладают подобными возможностями.

Узкозонный характер кристаллов IV–VI и сравнительно сильная локализация $3a_{1g}$ -уровня на примеси приводят к тому, что этот уровень, в зависимости от конкретного легирующего атома III группы, может оказаться

как в запрещенной, так и в обеих разрешенных зонах кристалла [4,5]. При его попадании в разрешенную зону наибольший интерес представляют те случаи, когда значение химического потенциала определяется именно этим уровнем, т.е. имеет место закрепление уровня Ферми, ибо только в этих условиях существование различных зарядовых состояний центра представляется достаточно вероятным. В [17] сделана попытка увязать положение примесного уровня с потенциалами ионизации свободных атомов и особенностями взаимодействия примеси с кристаллом. Для конкретной примеси изменить относительное положение примесного уровня позволяет переход к твердым растворам (типа $Pb_{1-x}Sn_xTe$), который приводит к сдвигу границ соответствующих зон при сравнительной стабильности самого уровня.

В кристаллах III–V и II–VI и в твердых растворах этих соединений донорные примеси в принципе могут образовывать отрицательно заряженные DX^- -центры, обуславливающие самокомпенсацию образца в соответствии с реакцией:



(обозначение D относится к исходному тетраэдрически симметричному дефекту). Реакция (1) будет экзотермической, если возникновение DX^- -центра сопровождается большой релаксацией решетки, способной скомпенсировать энергетически невыгодную локализацию двух электронов на одной орбитали, иначе говоря, релаксацией, определяющей отрицательную корреляционную энергию дефекта. При наличии двух дополнительных электронов на тетраэдрическом центре, химические связи которого являются двухцентровыми, подобная релаксация сводится к разрыву одной (двух) связей, в результате чего симметрия дефекта понижается до тригональной C_{3v} или орторомбической C_{2v} [6,7,9–12]. Для осуществления подобной реконструкции центра необходимо, чтобы DX^- -уровень был расположен заметно глубже исходного водородоподобного состояния.

В случае акцепторных центров в кристаллах III–V и II–VI дополнительный электрон, напротив, способствует укреплению тетраэдрической симметрии дефекта, восстанавливая в значительной степени электронную структуру кристаллической матрицы.

Если донорный примесный центр в кристаллах III–V и II–VI утрачивает свой антисвязывающий электрон, то возникающая электронная структура дефекта оказывается весьма стабильной, сохраняющей симметрию соответствующего узла решетки. Напротив, для акцепторного центра при дополнительной потере связывающего электрона отличия от электронной структуры регулярного кристалла возрастают, и вследствие этого увеличивается вероятность реконструкции дефекта. В частности, для $ZnSe:P^+$ и $ZnSe:As^+$ симметрия дефекта понижается до тригональной C_{3v} [8].

Как отмечено выше, примесное состояние $3a_{1g}$ в кристаллах IV–VI:III, слабо связывающее по своей природе, содержит относительно значительный вклад функций легирующего атома. Поэтому процессы перестройки при появлении дополнительного электрона (в соответствии с реакцией типа (1)) будут развиваться независимо от положения соответствующего уровня в кристаллическом спектре.

Если рассматривать примесный центр IV–VI:III как донор и соответственно состояние $3a_{1g}$ как примесное, то появление на центре дополнительного электрона, т.е. образование на нем двух избыточных для реализации химической связи электронов, с большой вероятностью должно приводить к значительной перестройке дефекта — по аналогии с донорными центрами в соединениях III–V и II–VI. В то же время дополнительный электрон в значительной мере восстанавливает электронную структуру кристаллической матрицы, иными словами, заполненное состояние $3a_{1g}$ можно также рассматривать как возмущенное состояние регулярного кристалла. Такого рода изменения характерны для отрицательно заряженных акцепторных центров и — опять-таки по аналогии с подобными дефектами в соединениях III–V и II–VI — делают весьма вероятной стабилизацию центра и сохранение его кубической симметрии. Противоречивость изложенной ситуации определяется двойкой ролью несвязывающего состояния $3a_{1g}$ — как примесного и как возмущенного состояния кристаллической матрицы. Трехцентровый характер химических связей в IV–VI, т.е. возможность существенного перераспределения электронного заряда на этих связях (высокая поряризруемость решетки), позволяет реализоваться как донорным, так и акцепторным тенденциям реконструкции одновременно, хотя и в несколько модифицированном виде. Появление дополнительного электрона на $3a_{1g}$ -орбитали приводит к заметному смещению валентных p -электронов примесного центра в области связей первых и вторых соседей легирующего атома. Такое нарушение симметричного распределения заряда между атомами трехцентровых связей обуславливает увеличение межатомных расстояний между центральным атомом и лигандами и уменьшение этих расстояний между первыми и вторыми соседями. Подобные чередующиеся изменения межатомных расстояний, заметно ослабевая, будут иметь место и для последующих координационных сфер. Непосредственным следствием такого способа реконструкции центра IV–VI:III является сохранение его кубической симметрии.

Проведенное рассмотрение не позволяет, однако, установить, является ли энергетически выгодным процесс присоединения центром IV–VI:III дополнительного электрона, т.е. будет ли этот центр обладать отрицательной корреляционной энергией. Очевидный выигрыш в энергии при перестройке описанного типа делает весьма вероятным наличие у рассматриваемого дефекта указанной электронно-структурной особенности. Следует

отметить, что для кристаллов IV–VI:III самопроизвольная реализация реакции (1) будет свидетельствовать о самокомпенсации примесных центров только в том случае, когда соответствующий примесный уровень локализуется в запрещенной зоне.

В кристаллах IV–VI для положительно заряженных центров IV–VI:III⁺, как и для рассмотренных выше отрицательно заряженных, ситуация оказывается двойкой. Потеря донорным центром электрона, находящегося на примесном уровне $3a_{1g}$, по аналогии с соответствующими дефектами в III–V и II–VI должна приводить к стабилизации центра. Однако при этом $3a_{1g}$ -состояние оказывается пустым, т.е. отличие от электронной структуры регулярного кристалла IV–VI максимальным, если рассматривать это состояние как кристаллическое. Такая структура соответствует ионизованному акцепторному центру, и поэтому, напротив, будет существовать значительная вероятность реконструкции дефекта. Как и для случая отрицательно заряженного центра IV–VI:III⁻, эта ситуация обусловлена указанным выше двойственным характером $3a_{1g}$ -состояния. Совместить противоречивые тенденции опять-таки позволяет трехцентровый характер химических связей в IV–VI. Положительный заряд примесного атома (относительно замещаемого иона решетки) способствует смещению электронного заряда химических связей в область между примесным атомом и лигандами и уменьшению этого заряда между атомами первой и второй координационных сфер. В результате межатомные расстояния между центральным атомом и лигандами уменьшаются, а между первыми и вторыми соседями увеличатся. Чередующийся характер изменения межатомных расстояний, затухая, сохраняется и для последующих координационных сфер. Таким образом, смещения атомов в окрестности положительно заряженного центра оказываются противоположными по сравнению со случаем отрицательно заряженного дефекта. Кубическая симметрия примесного центра, как и для IV–VI:III⁻, не искажается.

В настоящее время можно считать решенным положительно вопрос о наличии отрицательной корреляционной энергии у примесных центров IV–VI:III [5,18,19]. Убедительным экспериментальным подтверждением этого обстоятельства является отсутствие парамагнетизма у обсуждаемых центров в основном состоянии. Парамагнетизм появляется только при переходе центра IV–VI:III в метастабильное состояние, с одним электроном на примесном уровне [4,5].

К заключению о кубической симметрии заряженного (положительно или отрицательно) примесного центра IV–VI:III приходят авторы работы [5]. В ней же на основании исследования инфракрасных спектров отражения [20,21] и спектров комбинационного рассеяния [22] сделан вывод о существенном искажении структуры рассматриваемого дефекта в нейтральном состоянии — смещении примесного атома из центра симметрии. Такое искажение представляется вполне естественным с точки зрения развитого выше подхода: наличие у нейтрального

центра одного лишнего электрона, недостаточного для полносимметричного ”расталкивания” лигандов, должно приводить к смещению самой примеси. Становится также понятным существование потенциальных барьеров между различными зарядовыми состояниями примесного центра: значительные изменения характера химической связи при перестройке и определяют их возникновение. Наличие указанных барьеров обуславливает, в частности, явление долговременной фотопроводимости в кристаллах IV–VI:III [4,5].

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что структурные особенности катионных метастабильных центров IV–VI:III определяются трехцентровым характером химических связей в кристаллической матрице и двойственной ролью несвязывающего $3a_{1g}$ -состояния — примесного и возмущенного кристаллического состояния одновременно. Эти же факторы являются причиной существенного отличия свойств указанных дефектов от классических метастабильных центров в кристаллах III–V и II–VI.

Список литературы

- [1] P.M. Mooney. *J. Appl. Phys.*, **67**, R1 (1990).
- [2] R.K. Watts, W.C. Holton, M. de Wit. *Phys. Rev. B*, **3**, 404 (1971).
- [3] A.R. Reinberg, W.C. Holton, M. de Wit, R.K. Watts. *Phys. Rev. B*, **3**, 4 (1971).
- [4] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. *УФН*, **145**, 51 (1985).
- [5] D.R. Khokhlov, B.A. Volkov. In: *The Physics of Semiconductors*, ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann (Singapore, World Scientific, 1996) v. 4, 2941.
- [6] J. Dabrowski, M. Scheffler. *Mater. Sci. Forum*, **83–87**, 735 (1992).
- [7] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. B*, **39**, 10 063 (1989).
- [8] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Appl. Rev. Lett.*, **55**, 575 (1989).
- [9] D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 534 (1994).
- [10] D.J. Chadi, C.H. Park. *Mater. Sci. Forum*, **196–201**, 285 (1995).
- [11] D.E. Онопко, А.И. Рыскин. *Phys. Lett. A*, **208**, 244 (1995).
- [12] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *ФТП*, **31**, 1310 (1997).
- [13] Д.Е. Онопко, Л.М. Могилева. *ФТТ*, **26**, 3483 (1984).
- [14] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *ФТТ*, **37**, 2376 (1995).
- [15] K.H. Johnson. *Adv. Quant. Chem.*, **7**, 143 (1973).
- [16] G. Martinez, M. Schlüter, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **11**, 651 (1975).
- [17] K. Weiser. *Phys. Rev. B*, **23**, 2741 (1981).
- [18] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП*, **15**, 625 (1981).
- [19] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП*, **17**, 969 (1983).
- [20] N. Romcevic, Z.V. Popovic, D.R. Khokhlov, A.V. Nikorich, W. König. *Phys. Rev. B*, **43**, 6712 (1991).
- [21] А.И. Белогорохов, С.А. Белоконь, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов. *ФТТ*, **34**, 2966 (1992).
- [22] N. Romcevic, Z.V. Popovic, D.R. Khokhlov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 5105 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

Structure of metastable column-III centers in IV-VI crystals

D.E. Onopko, A.I. Ryskin

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

Abstract A comparative analysis of the re-structuring of metastable column-III centers in IV-VI crystals and DX^- (AX^-) centers in III-V/II-VI crystals that follows the change in the charge of the center shows an essential difference between the process ongoing in these two types of semiconductor compounds. It is found that this difference is determined by tricenter bonds and a specific nature of the impurity levels in as-grown crystals.