

## КОЛИВНІ СТАНИ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ У НАПІВПРОВІДНИКАХ ГРУПИ $A^2B^6$

Теоретично досліджено особливості коливного спектра ряду напівпровідників групи  $A^2B^6$  у випадку наявності у них ізольованих катіонних та аніонних вакансій.

The peculiarities of vibrational spectrum of several  $A^2B^6$  semiconductors with cation and anion vacancies are investigated theoretically.

Вакансії кристалічної структури визначають важливі характеристики напівпровідників і напівпровідникових приладів. Експериментальні дані, як правило, не дозволяють безпосередньо вирізнити вакансію серед інших дефектів у кристалі, тому для ідентифікації того чи іншого дефекту важливою є інформація про його енергетичну структуру. У даній роботі теоретично розглянуто особливості коливного спектра ряду напівпровідників групи  $A^2B^6$  у випадку наявності у них ізольованих катіонних і аніонних вакансій. Дослідження виконані методом функцій Гріна, що послідовно враховує зумовлений вакансією короткодіючий потенціал збурення [1]. Розрахунок функцій Гріна проводився у рамках 11-параметричної моделі жорстких іонів, яка забезпечує непоганий збіг теоретично розрахованих кривих дисперсії фононів з експериментальними даними для напівпровідникових сполук групи  $A^2B^6$  [2,3]. Крім того, використання даної моделі дозволило вивчити енергетичну структуру вакансій для цілого класу напівпровідників.

Наявність вакансії кристалічної структури зумовлює виникнення у фононному спектрі кристалу нових коливань, частоти яких лежать як у області дозволених (резонансні коливання), так і області заборонених частот (локальні коливання) [1]. Енергія локальних коливань, як правило, більша за максимальну енергію фононів кристала, а амплітуда таких коливань різко зменшується зі збільшенням відстані від домішки. Виникнення резонансного коливання приводить до перерозподілу густини станів у межах дозволених зон коливного спектра кристала.

Точкові дефекти з урахуванням зміни маси і зміни силових постійних у напівпровідниках зі

структурою цинкової обманки досліджувались у [4,5]. Якщо  $\hat{V}$  - збурення, що зумовлене дефектом, а  $\hat{G}$  - функція Гріна кристала, то нові стани визначаються з умови [4]

$$\text{Re}\{\det(I - \hat{G}\hat{V})\} = 0. \quad (1)$$

Рівняння (1) розв'язується у базисі зміщень атомів гратки від положення рівноваги. Матриця збурення має ненульові матричні елементи тільки у "домішковому" просторі, розмірність якого  $3n \times 3n$ , де  $n$  - число вузлів гратки кристала, які охоплені збуренням. Відповідно, розмірність визначника (1) буде  $3 \times 3$ , якщо враховувати тільки зміну маси при утворенні дефекту, і  $15 \times 15$ , якщо враховувати також зміни постійних взаємодії  $A$  і  $B$  з чотирма найближчими сусідами. Вважається, що постійні  $A$  і  $B$  змінюються однаково, що дозволяє ввести єдиний параметр, який описує цю зміну  $t = (f-f')/f$ ,  $f = A, B$ .

Знаходження нулів визначника (1) значно спрощується, якщо врахувати симетрію задачі. Повне представлення  $\Gamma_{def}$  в 15-мірному просторі розбивається на незвідні представлення  $A_1, E, F_1, 3F_2$  групи  $T_d$ :  $\Gamma_{def} = A_1 + E + F_1 + 3F_2$ . Дані співвідношення задають нам симетрію і кількість коливань, зумовлених точковими дефектами у кристалічній структурі типу цинкової обманки.

Отже, вакансію кристалічної структури будемо описувати зміною маси та зміною силових постійних взаємодії з найближчими сусідами. Зміну маси можна врахувати безпосередньо, тоді як зміна силових постійних з найближчими сусідами вважається параметром, у залежності від якого досліджувались енергії локалізованих станів та їх напівширини.

Розв'язки рівняння (1), що мають місце в області суцільного коливного спектра кристала, визначають енергію резонансних коливань. Утворення резонансного коливання приводить до перерозподілу густини станів у межах дозволених зон коливного спектра кристала. Резонансні коливання, на відміну від локальних, мають кінцеву напівширину, яка визначається співвідношенням

$$\gamma_r^\Gamma = \frac{1}{\omega_r} \left| \frac{\text{Im}(I - g^\Gamma \delta v^\Gamma)}{\frac{d}{d\omega^2} \text{Re}(I - g^\Gamma \delta v^\Gamma)} \right|_{\omega=\omega_r} \quad (2)$$

Тут  $g^\Gamma$  - функції Гріна кристала, що перетворюються по рядках незвідних представлень  $\Gamma$ , які входять у  $\Gamma_{def}$ .  $\delta v^\Gamma$  - спроектована на локальний простір дефекту матриця збурення.

При розрахунку локалізованих станів, зумовлених вакансіями, згідно з (1), (2) необхідно вважати, що маса дефекту дорівнює нулю. Розташовані по енергії вище суцільного коливного спектра кристала локальні коливання у випадку вакансій у напівпровідниках групи  $A^2B^6$  не виникають. У системах спостерігаються резонансні коливання  $\Gamma_1$  і  $\Gamma_5$  симетрії. Коливання симетрії  $\Gamma_1$  зумовлені тільки коливанням атомів, що оточують дефект, і виникають при певному значенні зміни силових постійних, тоді як для коливань симетрії  $\Gamma_5$  немає ніяких обмежень, пов'язаних з  $t$ .

Результати розрахунку резонансних  $\Gamma_1$  і  $\Gamma_5$  коливань у випадку катіонної вакансії у CdTe (як приклад) представлені на рис. 1 у вигляді залежності енергії коливань від величини зміни силових постійних. Для інших досліджуваних напівпровідників енергії коливань при  $t=0$  наведені у таблиці 1. Варто відзначити, що до уваги бралися коливання, напівширина яких набагато менша від максимальної енергії фононів кристала  $\omega_L$ . Катіонні вакансії в усіх напівпровідниках приводять до виникнення резонансного стану в оптич-

ній області фононного спектра. Розглянемо більш детально випадок вакансії у CdTe. З розрахунків випливає, що без урахування зміни силових постійних ( $t=0$ ) енергія даного резонансного стану дорівнює  $148 \text{ cm}^{-1}$ . Коливання лежить в оптичній області між двома піками густини станів. Із зміною силових постійних у межах  $-0,35 < t < 0,35$  енергія коливання змінюється незначно: від  $151 \text{ cm}^{-1}$  при  $t=-0,35$  до  $144 \text{ cm}^{-1}$  при  $t=0,35$ , а при  $|t| > 0,35$  коливання зникає. Дослідження інших напівпровідників дозволяють зробити аналогічні висновки. Енергії  $\Gamma_5$  коливань при  $t=0$  відповідно дорівнюють:  $178 \text{ cm}^{-1}$  для ZnTe,  $230 \text{ cm}^{-1}$  для ZnSe,  $334 \text{ cm}^{-1}$  для ZnS. Для ZnTe і ZnS крім цього, виникають  $\Gamma_5$  коливання в області поперечних акустичних коливань (з енергіями  $78 \text{ cm}^{-1}$  для ZnTe і  $83 \text{ cm}^{-1}$  для ZnS). Для всіх напівпровідників спостерігається низькочастотне коливання, енергія якого менша від енергетичного положення першого піку відповідної густини станів. Однак дане коливання виникає при досить великій величині параметра  $t$ .

Аніонні вакансії, на відміну від катіонних, не дають резонансних  $\Gamma_5$  коливань в оптичній області фононного спектра. У той же час для всіх напівпровідників має місце коливання в області поперечних і поздовжніх акустичних коливань. Виняток складає тільки ZnS. Відзначимо, що загальна картина локалізованих станів катіонних і аніонних вакансій для ZnS відрізняється від такої для інших трьох напівпровідників. Це зумовлено тим, що співвідношення мас катіона і аніона для ZnS більше одиниці, тоді як для CdTe, ZnTe і ZnSe – менше.

Резонансні  $\Gamma_1$  коливання у випадку вакансії катіона спостерігаються тільки в області поздовжніх акустичних коливань, а аніонні вакансії приводять до виникнення  $\Gamma_1$  коливань в оптичній області і в області поперечних акустичних коливань. Виняток знову ж таки складає ZnS, для якого ситуація обернена. Відзначимо, що  $\Gamma_1$  коливання мають місце, як правило, при  $|t| > 0,35$ .

Таблиця 1. Енергії резонансних коливань для ряду напівпровідників групи  $A^2B^6$  ( $t=0$ ).

	CdTe		ZnTe		ZnSe		ZnS	
	с	а	с	а	с	а	с	а
$\omega_{\Gamma_5}$	142	52	72	130	213	92	118	306
(см <sup>-1</sup> )	148	56	78	141	230	101	133	323
	154	114	176	175	237	170	198	338
		126	178			188	260	
		142	182			211	294	
						231	334	
						236	345	

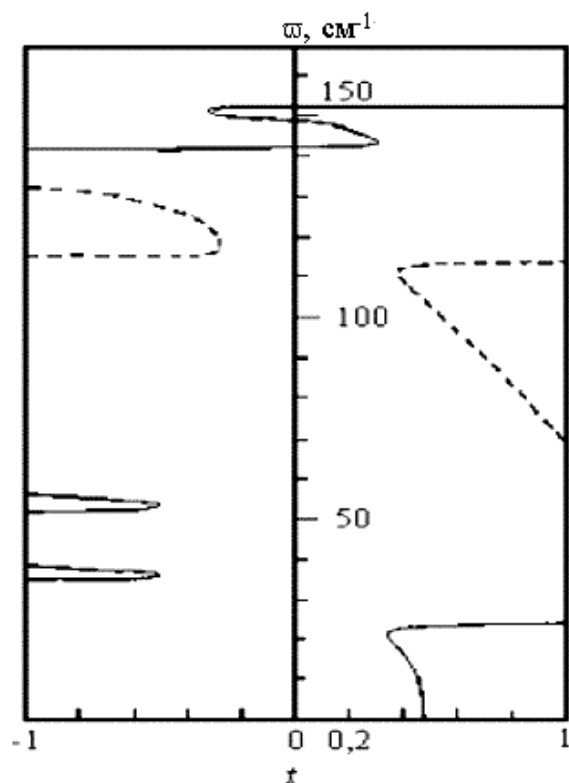


Рис.1. Енергії резонансних коливань, що обумовлені катіонними вакансіями в CdTe. Суцільні лінії -  $\Gamma_5$  коливання, пунктирні -  $\Gamma_1$  коливання.

Отже, виконані у роботі дослідження дозволили визначити області можливого виникнення у напівпровідниках резонансних коливань, зумовлених вакансіями, а також оцінити зміну силових постійних, що супроводжує вакансію. Маючи інформацію про характерні енергії локалізованих станів, які лежать у межах суцільного коливного спектра кристала, і використовуючи виконані у роботі розрахунки, можна зробити висновок про наявність вакансії у тому чи іншому напівпровіднику.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Maradudin A.A., Montrall E.W., Weiss G.H., Ipatova I.P. Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation. - New York, 1971.
2. Kunc K., Balkanski M., Nusimovici M.A. Lattice dynamics of several  $A^N B^{8-N}$  compounds having the Zincblende structure. I. Deformable-bond approximation // Phys. Stat. Sol. (b). - 1975. - **71**, No.1. - P.341-349.
3. Мельничук С.В., Чернов В.М., Юрійчук И.Н. Характеристики динамики решетки HgTe, CdTe и их твердых растворов // ФТП. - 1991. - **25**, вып.6. - С.876-879.
4. Grimm A., Maradudin A.A., Ipatova I.P., Subashiev A.V. Impurity vibration of copper defects complexes in gallium arsenide crystals // J.Phys.Chem.Sol. - 1972. - **33**, No.4. - P.775-796.
5. Yuriychuk I.M., Melnichuk S.V., Shenderovskii V.A. Local modes in CdTe doped with transition element impurities // Phys.Stat. Sol. (b). - 1990. - **157**, No.1. - P.K19-K22.