# Metal-Dimer Atomic Reconstruction Leading to Deep Donor States of the Anion Vacancy in II-VI and Chalcopyrite Semiconductors

S e a La a d A e Z e
*National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, USA*

(Rece ed 13 A 2004; b ed 5 Oc be 2004)

F - c e a -e e ca c a e ea a e ca a c ec c de a d a aca c e II-VI a d c a c e c d e e a e a d e . A a c e e ce, e e a Se aca c a a e ec ed e Z Se a 6.6410.5257 C5( )-2Z 2(c ) 17eac a c

DOI: 10.1103/P Re Le .93.156404 PACS be : 71.15.Mb, 71.20.N , 71.55.G

Vaca c e a e e da e a de ec d , c ec a ca e e e a [1]

de de e e e a aca c e a c c e, e e ec c c e ( e- a c e de ec e ), de ec a e e *H*

f (c . e. ., Re . [10]), a d ca a e e e . T e a -e e *E* a d a c ce e e ca c a ed e e d e a- e ace a [16] e ca de a a (LDA) de c a e . We e e Ce e e -A de LDA e c a e c e a e a a a a e e ed b Pe de a d Z e [17] a d ec- a e ed a e e a a e e ed e VASP c de [18]. T e e e c e a e- a e e a a 280 eV, a d B e e a e e e ed a $3\times3\times3$ e e ed e a ed e d. I ca e e c a ed aca c e, e e ac e d c a e c a e c - ec ed $O(L^{-5})$ [19], e e *L* e ea e ce d e . We e e e e e a a ce c a

  

Z Se a d $CuGaSe_2$ [20]. T e LDA ba d a e
c ec ed b ac ed a e ca *d* a e

e e e- a c e e e e $a_1(a)$ b a
Z Se ($CuGaSe_2$) $E_v + 1.1$ eV ($E_v + 0.2$ eV), be e
e a a $E_v + 0.2$ eV ($E_v - 2.5$ eV), a e e a a .
T , a , a ed e , e a e F . 1, a e
e a a , e d , b cc, ed $a_1^2$ e e ca ed
Z Se , ab e e VBM, e ea $CuGaSe_2$
dee *inside* e a e ce ba d. W e $V_{Se}^0$ ed ce,
e e $a_1^0$ c , a $V_{Se}^{2+}$ (F . 1), a
b ea , e e a - e a d e (Tab e I), a d a e ,
e a $T_d$ a ce e (F . 1, b ). T e
e- a c e e e e e e $a_1$ a e Z Se e
*up* $E_v + 0.2$ eV ($V_{Se}^0$) $E_v + 2.5$ eV ($V_{Se}^{2+}$), e ea
$CuGaSe_2$ e *up* $E_v - 2.5$ eV ($V_{Se}^0$) $E_v +$
1.5 eV ($V_{Se}^{2+}$) [20]. T a a c e a a e d
ce e e ca be , d ed e ac a
e ec a c e ec , .e., e e e e e ec c
C , b e , d, e e $a_1^2$ ($V_{Se}^0$) $\longrightarrow$ $a_1^0$ ($V_{Se}^{2+}$) a -
, , d a e d aced e $a_1$ e e a d *lower*
e e e . Beca, e e c a e a e de e de
e de ec e e *below* VBM *above* e VBM, e
Se aca c c a c e ca a , e a e a ab e
c , a , c e ec a e a e ed
e VBM e dee de ec e e , e ea ee e .
T , e Se aca c ca e a e e e -