

ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИСЛОКАЦИИ

Молоцкий М. И., Попов Г. Г.

Исследовано изменение энергии взаимодействия мелких доноров в полупроводнике после осаждения на линии дислокации. Рассчитаны потенциальные кривые для молекул в различных зарядовых состояниях. Показано, что в результате осаждения молекул на дислокациях равновесные расстояния уменьшаются почти в 3 раза, а энергия связи возрастает на порядок. Существование прочных молекул на дислокациях позволяет объяснить их участие в декорировании и закреплении дислокаций в полупроводниках. Зависимость энергии взаимодействия от расстояния между примесями хорошо аппроксимируется потенциалом Морзе. Определены параметры потенциала.

1. При хаотичном распределении примесей в полупроводнике некоторые атомы оказываются настолько близкими друг к другу, что их волновые функции перекрываются и возникают примесные молекулы. Электронная структура и оптические свойства таких молекул могут существенно отличаться от свойств отдельных примесных атомов [1]. Молекулы, образованные мелкими донорами в полупроводниках, имеют небольшую энергию связи (≤ 10 мэВ), которая заметно возрастает, если молекула переходит в область квантовой стенки [2, 3]. Такой рост энергии связи молекул обусловлен в основном увеличением в 4 раза энергии ионизации двухмерных кулоновских центров по сравнению с трехмерными. Еще сильнее возрастает энергия ионизации в квазидномерном случае: при увеличении поперечной локализации электрона энергия основного состояния логарифмически расходится [4]. Поэтому следует ожидать, что электронная структура молекул, осажденных на дислокациях — линейных дефектах решетки, будет существенно отличаться от электронной структуры не только примесных молекул в объеме, но и молекул, расположенных в области квантовых стенок.

Изучение электронной структуры примесных молекул на дислокациях представляет интерес для построения теории декорирования линий дислокаций [5], выяснения механизмов наблюдаемого влияния примесных комплексов на пластичность полупроводников [6]. Сдвиг энергетических уровней атомов при образовании молекул приведет к размытию полосы поглощения примесей на дислокации [7]. До настоящего времени теория электронного взаимодействия примесей на дислокациях не развивалась. Нам известна единственная работа [8], авторы которой упоминают о расчете электронной структуры молекулы фосфора на дислокации в кремнии, однако не приводят каких-либо результатов. Отметим, что расчет [8], в котором рассматривается сравнительно небольшой кластер из 26 атомов кремния, вряд ли способен описать электронную структуру доноров и донорных молекул на дислокации, так как состояния примесей сильно вытянуты вдоль оси дислокации.

2. В настоящей работе сделана попытка построения количественной теории электронного взаимодействия доноров на дислокации. Состояния доноров описываются в модели [9], которая согласуется с экспериментами ЭПР и DLTS для атомов фосфора на дислокациях в кремнии. Расчет [9] проводился вариационным методом. В качестве пробных функций использовались анизотропные водородоподобные орбитали. Такие орбитали трудно использовать при расчетах молекул, так как это приводит к очень громоздким вычислениям.

В то же время при расчетах молекул широко применяются функции гауссовского типа [10]. Покажем, что гауссовские функции могут быть успешно применены для описания электронных состояний примесей на дислокациях.

Потенциал ядра дислокации будем по-прежнему аппроксимировать выражением [9]

$$U_d(\rho) = -U_0 \exp\left(-\frac{\rho^2}{b^2}\right), \quad (1)$$

где b — величина вектора Бюргера. Амплитуду потенциала U_0 будем рассматривать как подгоночный параметр, подбираемый так, чтобы в отсутствие примесей положение уровней дислокации совпадало с экспериментом. В кремнии экспериментальному значению $E_d = E_c - 0.54$ эВ [11] соответствует $U_0 = 2.77$ эВ, если состояния поперечного движения электрона в поле (1) описывать гауссовскими орбиталями.

Согласно [9], электрон донора затягивается в область ядра дислокации, в то время как примесный ион расположен на расстоянии ρ_0 от оси дислокации. Кулоновское поле иона может быть выражено в цилиндрических координатах ρ, z, φ , связанных с осью дислокации:

$$U_c(\rho, z, \varphi) = -\frac{e_0^2}{\varepsilon \sqrt{\rho^2 + z^2 + \rho_0^2 + 2\rho\rho_0 \sin \varphi}},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость кристалла.

Если волновую функцию примесного центра выбрать в виде гауссовской орбитали

$$\psi_{1s}(\rho, z) = \left(\frac{2^{3/2}\alpha^2\beta}{\pi^{3/2}}\right)^{1/2} \exp(-\alpha^2\rho^2 - \beta^2z^2), \quad (2)$$

то энергия электрона будет определяться минимумом функционала

$$\begin{aligned} E_{1s}[\psi_{1s}] &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \int |\text{grad } \psi_{1s}|^2 dV + \int [U_d + U_c] \psi_{1s}^2 dV = \\ &= \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\alpha^2 + \frac{1}{2}\beta^2\right) - 2U_0 \frac{\alpha^2 b^2}{1 + 2\alpha^2 b^2} - \frac{2\sqrt{2} e_0^2}{\varepsilon} \int_0^\infty dx e^{\left(1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right)x^2} \times \\ &\quad \times [1 - \Phi(x)] J_0(2\sqrt{2}\beta\rho_0 x), \end{aligned} \quad (3)$$

где m_e — эффективная масса электрона, $\Phi(x)$ — интеграл вероятности, $J_0(x)$ — функция Бесселя. В кремнии $m_e = 0.2987m_0$, $\varepsilon = 11.4$, $U_0 = 2.77$ эВ, $b = 3.84$ Å, $\rho_0 = 2.35$ Å. В этом случае минимум функционала (3) соответствует уровню $E_{1s} = E_c - 0.697$ эВ, положение которого хорошо совпадает со значением $E_c - 0.70$ эВ, рассчитанным в работе [9]. Следовательно, орбитали гауссовского типа способны описать состояния примесей на дислокациях, их можно использовать для расчетов примесных молекул.

3. Рассмотрим электронное взаимодействие доноров на дислокации. Возникающая молекула может находиться в нескольких зарядовых состояниях. Рассмотрим электронную структуру молекулярного иона D_2^+ . В качестве пробной функции возьмем линейную комбинацию волновых функций типа (2), соответствующих движению электрона в поле независимых ионов A и B :

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_A + \psi_B).$$

Здесь S — интеграл перекрытия. Выражение для полной энергии молекулярного иона D_2^+ может быть вычислено аналогично энергии основного состояния молекулярного иона водорода [12]:

$$E_i = E_{1s} + \frac{e_0^2}{\varepsilon R} + \frac{V_{AA} + V_{AB}}{1 + S}, \quad (4)$$

где R — расстояние между ионами, V_{AA} — кулоновский, V_{AB} — резонансный интегралы. Функционал E_{1s} , входящий в (4), по-прежнему описывается выражением (3). Используя волновые функции вида (2), получаем

$$S(\beta, R) = e^{-\frac{1}{2} \beta^2 R^2}, \quad (5)$$

$$V_{AA}(\alpha, \beta, R) = -\frac{e_0^2 \beta}{2\epsilon} \int_0^\infty dx e^{\frac{1}{8} \left(1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right) x^2} \times \\ \times \left\{ e^{-\beta R x} \left[1 - \Phi\left(\frac{x - 4\beta R}{2\sqrt{2}}\right) \right] + e^{\beta R x} \left[1 - \Phi\left(\frac{x + 4\beta R}{2\sqrt{2}}\right) \right] \right\} J_0(\beta \rho_0 x), \quad (6)$$

$$V_{AB}(\alpha, \beta, R) = -\frac{e_0^2 \beta}{2\epsilon} e^{-\frac{1}{2} \beta^2 R^2} \int_0^\infty dx e^{\frac{1}{8} \left(1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right) x^2} \times \\ \times \left\{ e^{-\frac{1}{2} \beta R x} \left[1 - \Phi\left(\frac{x - 2\beta R}{2\sqrt{2}}\right) \right] + e^{\frac{1}{2} \beta R x} \left[1 - \Phi\left(\frac{x + 2\beta R}{2\sqrt{2}}\right) \right] \right\} J_0(\beta \rho_0 x). \quad (7)$$

При $U_0=0$, $\alpha=\beta$ выражения (3), (4) описывают поведение молекулярного иона в объеме полупроводника.

Для каждого значения R была проведена минимизация функционала (4) по вариационным параметрам α и β . Это позволило определить зависимость полной энергии иона D_2^+ от расстояния R между примесями. Для вычисления энергии взаимодействия примесей необходимо из полной энергии молекулярного иона вычесть энергию одиночной примеси. Результаты расчета представлены на рис. 1. При переходе иона D_2^+ из объема полупроводника на дислокацию его структура радикально изменяется. Энергия связи увеличивается от 4.8 до 48 мэВ, а равновесное расстояние уменьшается от 43 до 13.4 Å.

4. Рассмотрим изменение электронной структуры примесной молекулы D_2 после осаждения на линии дислокации. Расчет проведем в приближении Гайтлера—Лондона [12]. Волновую функцию основного синглетного состояния молекулы выберем в виде

$$\psi_m = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \{ \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) \}.$$

Энергия молекулы определяется минимумом функционала [12]

$$E_m = 2E_{1s} + \frac{e_0^2}{\epsilon R} + \frac{1}{1+S^2} (2V_{AA} + 2SV_{AB} + V_{12}^{(c)} + V_{12}^{(ex)}), \quad (8)$$

где E_{1s} , S , V_{AA} и V_{AB} по-прежнему описываются выражениями (5)–(7), $V_{12}^{(c)}$ и $V_{12}^{(ex)}$ — интегралы кулоновского и обменного взаимодействий электронов. Используя волновые функции вида (2), получаем

$$V_{12}^{(c)}(\alpha, \beta, R) = \frac{e_0^2 \beta}{2\epsilon} \int_0^\infty dx e^{\frac{1}{4} \left(1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right) x^2} \times \\ \times e^{-\beta R x} \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2} - \beta R\right) \right] + e^{\beta R x} \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2} + \beta R\right) \right], \\ V_{12}^{(ex)}(\alpha, \beta, R) = S^2(\beta, R) V_{12}^{(c)}(\alpha, \beta, R).$$

Результаты расчета энергии взаимодействия примесей на дислокации, входящих в состав молекулы D_2 , представлены на рис. 2. На больших расстояниях между примесями основной вклад во взаимодействие вносит диполь-дипольное отталкивание. Дипольные моменты на мелких донорах возникают из-за затягивания электрона примеси в область ядра дислокации, которая расположена на расстоянии ρ_0 от примесного иона [9]. Энергия дипольного отталкивания

очень мала (≤ 0.4 мэВ), поэтому она не способна изменить прочности примесных молекул на дислокациях. При осаждении молекулы D_2 на дислокации энергия связи увеличивается от 7.7 до 73 мэВ, а равновесное расстояние уменьшается от 32 до 10.9 Å.

Потенциальные кривые, представленные на рис. 1 и 2, могут быть аппроксимированы потенциалом Морзе [12]

$$U(R) = D_e \left\{ e^{-\frac{2(R-R_0)}{a}} - 2e^{-\frac{R-R_0}{a}} \right\}, \quad (9)$$

где D_e — энергия связи, R_0 — равновесное расстояние между примесями, a — постоянная. Для молекулярного иона на дислокации $D_e = 48$ мэВ, $R_0 =$

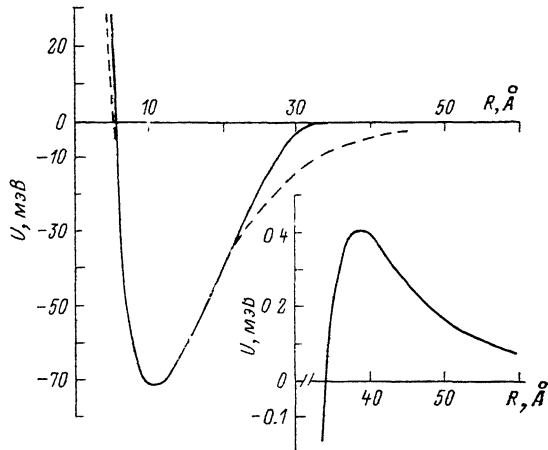
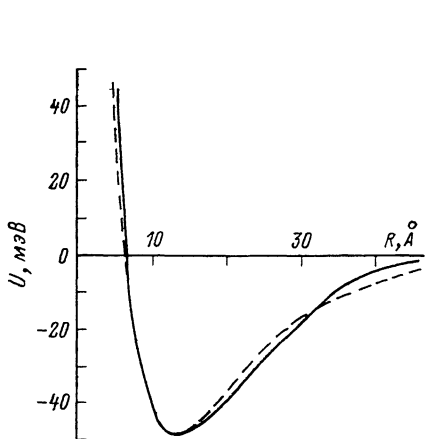


Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействия примесей, образующих молекулярный ион на дислокации, от расстояния между ними.

Рис. 2.

То же, что и на рис. 1, но для примесной молекулы. На вставке — потенциальная кривая на больших расстояниях между примесями.

Сплошная кривая — результат численного расчета, штриховая — аппроксимация потенциалом Морзе.

$= 13.4$ Å, $a = 10.27$ Å, для молекулы D_2 $D_e = 73$ мэВ, $R_0 = 10.9$ Å, $a = 8.43$ Å. При таких значениях параметров потенциал Морзе (9) имеет точность не хуже 10 % в интервале расстояний от 7 до 34 Å для D_2^+ и в интервале от 7 до 23 Å для D_2 (рис. 1 и 2). Потенциал (9) может быть использован для расчетов энергии связи многоатомных комплексов на дислокации.

Таким образом, при осаждении донорных молекул на дислокациях происходит радикальная перестройка их электронной структуры. Размеры молекул уменьшаются почти в 3 раза, а энергия связи увеличивается на порядок. Сравнение с результатами расчетов [2, 3] показывает, что примесные молекулы на дислокациях прочнее молекул в квантовых стенках. Существование таких прочных молекул позволяет объяснить их активное участие в декорировании [5] и закреплении [6] дислокаций в полупроводниках.

Список литературы

- [1] Гершензон Е. М., Мельников А. П., Рабинович Р. И., Серебрякова Н. А. // УФН. 1980. Т. 132. В. 2. С. 353—378.
- [2] de Andrada e Silva E. A., da Cunha I. C., Ferreira de Silva A. // Sol. St. Commun. 1987. V. 61. N 12. P. 795—798.
- [3] de Andrada e Silva E. A., da Cunha I. C., Ferreira de Silva A. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. N 4. P. 2791—2794.
- [4] Loudon R. // Am. J. Phys. 1959. V. 27. N 9. P. 649—655.
- [5] Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М., 1968. 440 с.
- [6] Sumino K. // Point and Extended Defects in Semiconductors / Ed. by G. Benedek, A. Cavallini, W. Shroter. N. Y.—London, 1989. P. 77—94

- [7] Гольдфарб М. В., Молоцкий М. И. // Письма ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 5. С. 71—75.
- [8] Heggie M. I., Jones R., Lister G. M. S., Umerskii A. // Proc. 6 Int. School on the Structure and Properties of Disl. in Semicond. Oxford, 1989. P. 4.
- [9] Гольдфарб М. В., Молоцкий М. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 11. С. 1948—1952.
- [10] Мошинский М. Гармонический осциллятор в современной физике: от атомов до кварков М., 1972. 152 с.
- [11] Omling P., Weber E. R., Montelius L., Alexander H., Michel J. // Phys. Rev. B. 1985 V. 32. N 10. P. 6571—6581.
- [12] Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М., 1965. 588 с.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Получена 14.05.1991
Принята к печати 28.06.1991

