

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ  
ПРИМЕСЕЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ

Махмудов А. Ш.

Как показывают экспериментальные данные [<sup>1, 2</sup>] по локализованным уровням узельных примесей III, V и VI групп в запрещенной зоне Si и Ge, зависимость этих уровней от (одноэлектронных) уровней атомов примесей является довольно необычной.

1) Атомные уровни примесей могут различаться на несколько электронвольт. В то же время диапазон изменения примесных уровней в запрещенной зоне на порядок меньше, благодаря чему уровни самых разных элементов попадают в запрещенную зону.

2) Для всей совокупности уровней нет единообразной корреляции между относительным положением атомных уровней примеси и относительным положением примесных уровней в запрещенной зоне матрицы. Так, орбитальные потенциалы ионизации серы больше, чем фосфора или галлия. Однако уровень серы в запрещенной зоне лежит ниже аналогичного уровня фосфора, но выше уровня галлия.

3) Примеси можно разделить на два таких класса, что в пределах каждого класса расположение уровней в зоне будет отвечать порядку атомных уровней, однако для уровней разных классов расположение уровней в зоне инвертировано по отношению к атомным уровням. К первому классу относятся примеси V и VI групп, а ко второму — примеси III группы.

Указанные закономерности воспроизводятся расчетами по методу функций Грина (см., например, [<sup>3-5</sup>]) и объясняются на основе представления о том, что уровни примесей в зоне некоторым образом формируются из атомных уровней примеси и уровней (или резонансов) для идеальной вакансии [<sup>6-9</sup>]. В данном сообщении показано, что этому несколько неопределенному представлению можно дать конкретную формулировку, воспользовавшись развитым нами «расширенным методом дефектной молекулы» [<sup>10</sup>]. Таким путем для нахождения локализованных уровней примесей получено простое уравнение, которое в наглядной форме позволяет понять их поведение.

Для правильной постановки задачи нужно иметь в виду, что названный метод (как и близкий к нему метод функций Грина) должен описывать только «глубокие» уровни примеси, а также указывать примеси, не дающие глубоких уровней. Детальное описание мелких уровней выходит за пределы применимости метода. Соответственно проведенное далее рассмотрение является обоснованным лишь для глубоких уровней и двух наборов мелких уровней — у края валентной зоны и у края зоны проводимости. В пределах каждого из этих наборов отдельные мелкие уровни не различаются.

Используя «технику разделения» Левдина [<sup>11</sup>] (близкий прием см. в [<sup>9</sup>]), легко видеть, что одноэлектронные уровни ( $E$ ) кристалла с узельной примесью описываются уравнением [<sup>10</sup>]

$$\text{Det} \| H_D - EI_D - H_D^2 M (H_M - EI_M)^{-1} H_{MD} \| = 0. \quad (1)$$

Здесь  $H_D$  — матрица эффективного одноэлектронного гамильтониана  $\hat{H}$  дефектного кристалла в базе локализованных орбиталей (ЛО) для произвольно

выбранной области дефекта ( $D$ ),  $H_M$  — аналогичная матрица для остальной решетки ( $M$ ),  $H_{DM}$  и  $H_{MD}$  — матрицы, отвечающие взаимодействию ЛО из  $D$  с ЛО из  $M$ .

Выберем ЛО в виде  $sp^3$ -атомных орбиталей (АО) и будем описывать дефект в кристалле надлежащим изменением диагональных матричных элементов  $\hat{H}$  для валентных  $s$ - и  $p$ -АО заменяемого атома (кулоновских интегралов), а при необходимости — также надлежащим изменением недиагональных элементов,

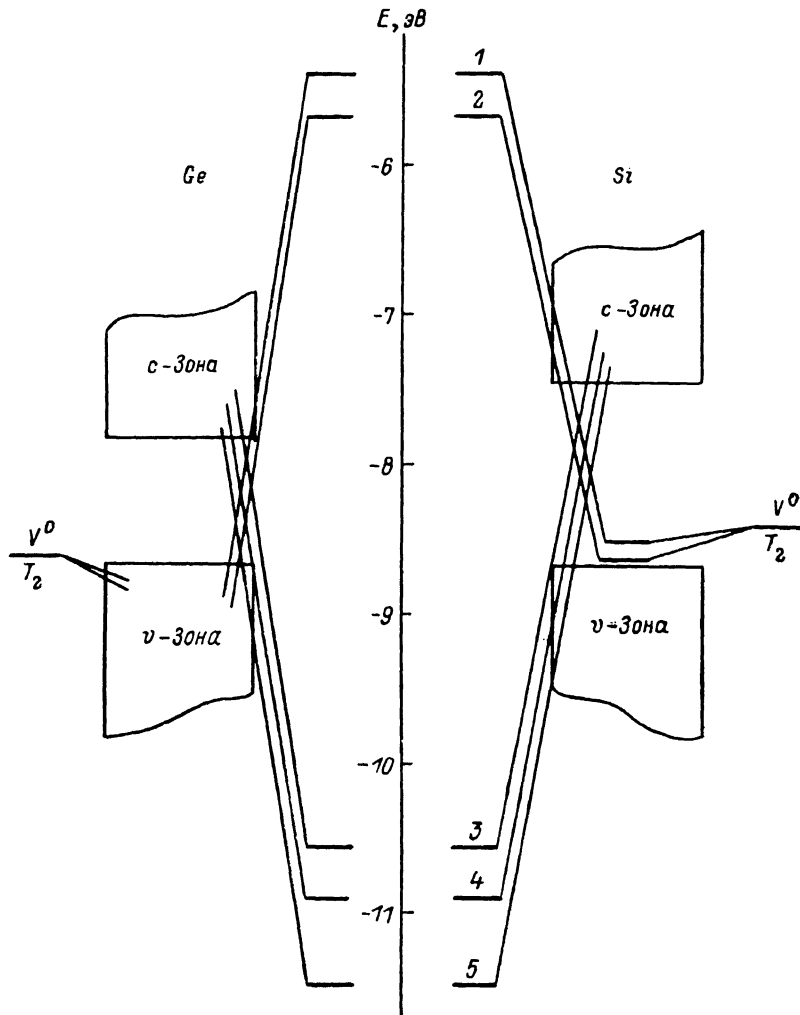


Рис. 1. Связь локализованных примесных уровней  $T_2$ -симметрии в Si и Ge от  $p$ -уровней изолированных атомов примесей и  $T_2$ -уровня вакансий.

1 — In, 2 — Ga, 3 — P, 4 — Se, 5 — S. Потенциалы ионизации для  $p$ -уровней изолированных атомов примесей взяты из [12].

описывающих взаимодействия АО дефектного узла с остальной решеткой (резонансных интегралов). В частности, для примеси изменение кулоновских интегралов равно изменению атомных уровней при замене атома основного кристалла атомом примеси, а для вакансии «новые» кулоновские и резонансные интегралы принимаются равными нулю.

Перейдем далее к базису, симметризованному по неприводимым представлениям  $A_1$ - и  $T_2$ -группы дефектного кристалла  $T_d$ , и факторизуем уравнение (1) по симметрии. Включим теперь в  $D$  только дефектный узел и примем, что замена атома в  $D$  не меняет кулоновских и резонансных интегралов в  $M$ , а присутствие области  $M$  не меняет атомных характеристик атома в  $D$ . Тогда из (1) получаем для локализованных  $A_1$ - и  $T_2$ -уровней в запрещенной зоне кристалла матрицу

$$\alpha_n^{(\gamma)} - E^{(\gamma)} = \sum_{i, j \neq 1} H_{1i} \left\{ \frac{G_{11}^0(E) G_{ij}^0(E) - G_{11}^0(E) G_{ij}^0(E)}{G_{11}^0(E)} \right\} H_{j1}. \quad (2)$$

Здесь  $\alpha_n^{(\gamma)}$  — кулоновский интеграл, отвечающий валентному  $s$ - или  $p$ -уровню изолированного атома примеси;  $\alpha_n^{(\gamma)} = \alpha_n^{(s)}$  при  $\gamma = A_1$  и  $\alpha_n^{(\gamma)} = \alpha_n^{(p)}$  при  $\gamma \in T_2$ ;  $G_{ij}^0(E)$  — соответствующие матричные элементы одноэлектронной функции Грина основного кристалла  $\hat{G}^0 = (E\hat{I} - \hat{H}^0)^{-1}$ , а матричные элементы  $H_{1i}$ ,  $H_{j1}$  описывают взаимодействие  $s$ - или  $p$ -АО примеси с решеткой основного кристалла.

Умножая обе части (2) на  $G_{11}^0$  и полагая  $H_{1i} = H_{j1} = 0$ , имеем для уровня вакансии  $E_B^{(\gamma)}$  соотношение  $G_{11}^0(E_B^{(\gamma)}) = 0$ , где  $\gamma = A_1$  или  $\gamma \in T_2$ . Найденные отсюда

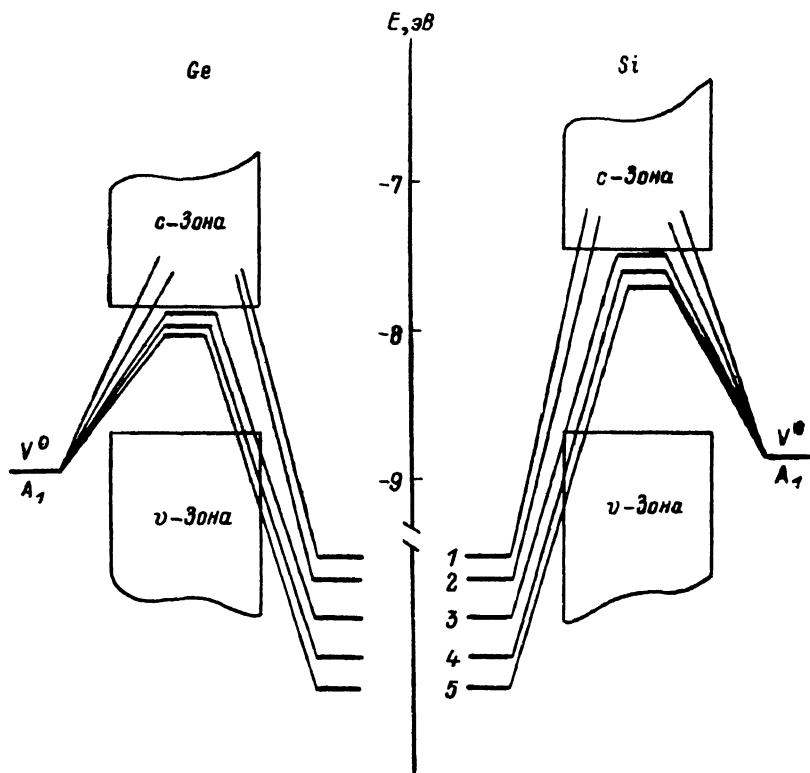


Рис. 2. Связь локализованных примесных уровней  $A_1$ -симметрии в Si и Ge от  $s$ -уровней изолированных атомов примесей и  $A_1$ -уровня вакансии.

Потенциалы ионизации для атомных  $s$ -уровней взяты из [12]. 1—4 — то же, что и на рис. 1.

$T_2$ -уровни вакансии в запрещенной зоне Si и Ge имеют энергии  $E = -8.46$  или  $E_v + 0.20$  эВ для Si и  $E = -8.51$  или  $E_v + 0.03$  эВ для Ge [10] ( $E_v$  — потолок валентной зоны).  $A_1$ -уровней вакансии в запрещенных зонах Si и Ge не имеет, и интересующий нас корень уравнения  $G_{11}^0(E) = 0$  симметрии  $A_1$  лежит в валентной зоне обоих кристаллов вблизи ее потолка (рис. 1, 2).

Учитывая вид правой части уравнения (2), запишем для каждого из представлений  $A_1$  и  $T_2$  (индекс  $\gamma$  здесь и далее для простоты записи опускаем)

$$\frac{G_{11}^0(E) G_{22}^0(E) - [G_{12}^0(E)]^2}{G_{11}^0(E)} = \frac{1}{\epsilon_{12}(E)(E - E_B)}, \quad (3)$$

где индекс 1 относится к  $s$ - или  $p$ -АО атома основного кристалла в узле примеси, а индекс 2 — к симметризованной орбитали, построенной из  $sp^3$ -АО атомов — первых соседей, направленных к этому узлу. Здесь из функции  $G_{11}^0(E)$  в знаменателе левой части (3) выделен множитель  $(E - E_B)$ , обращающийся в нуль при  $E = E_B$ . Согласно проведенным нами расчетам для C, Si и Ge, введенная величина  $\epsilon_{12}(E)$  является в запрещенной зоне плавно меняющейся и положительной функцией  $E$ , которая (как и следовало ожидать из ее определе-

ния) не имеет нулей в этой зоне. Например, в случае использования при расчете функций Грина техники «специальных» точек Чади—Коэна [13] функция  $\varepsilon_{12}(E)$  для представления  $T_2$  практически постоянна в запрещенной зоне (кроме самых ее краев, где она заметно возрастает) и равна 1.4 для C, 2 для Si и 2.7 для Ge [10].

Используя (3), можно формально переписать (1) в виде квадратного уравнения с зависящим от энергии  $E$  свободным членом, корни которого, лежащие в запрещенной зоне, дают локализованные уровни примеси. (Ввиду зависимости свободного члена уравнения от  $E$  корни фактически должны вычисляться итерационным путем). Формула для искомым корней становится особенно наглядной, если учесть взаимодействие примеси только с направленными к дефекту  $sp^3$ -АО — его первыми ближайшими соседями. Тогда имеем простое соотношение

$$E = \frac{1}{2} [E_v + \alpha_n] \pm \frac{1}{2} \left\{ [E_v - \alpha_n]^2 + \frac{4H_{12}^2}{\varepsilon_{12}(E)} \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

напоминающее уравнение, возникающее в задаче о двух взаимодействующих уровнях. Роль этих уровней играют корни уравнения  $G_{11}^0(E) = 0$  — уровень вакансии  $E_v$  и уровень АО изолированного атома примеси  $\alpha_n$ , а роль взаимодействия между уровнями — взаимодействие примеси с ее ближайшим окружением, перенормированное множителем  $[\varepsilon_{12}(E)]^{-1/2}$ , который учитывает остальную часть бесконечной решетки. Легко видеть, что (4) объясняет отмеченные выше особенности поведения примесных уровней.

Из формулы (4) при учете расположения уровней на рисунках видно, что примесный уровень в запрещенной зоне кристалла не имеет прямого отношения к атомным  $s$ - и  $p$ -уровням изолированного атома примеси. Он порожден уровнем вакансии ( $T_2$  или  $A_1$  симметрии, рис. 1 и 2 соответственно), несколько сдвинутым по энергии из-за взаимодействия с атомными уровнями примеси (как ранее принималось в работах [6, 9]). Для больших значений разности  $|E_v - \alpha_n|$  примесный уровень будет  $\sim (E_v + H_{12}^2) / [(E_v - \alpha_n) \varepsilon_{12}]$ , т. е. не пропорционален, а скорее обратно пропорционален этой разности. Поэтому широкий диапазон изменения атомных уровней разных элементов отвечает узкому диапазону изменения примесных уровней.

Единообразная корреляция между расположением атомных уровней и уровней примеси в запрещенной зоне нарушается, потому что примеси с  $(E_v - \alpha_n) > 0$  и  $(E_v - \alpha_n) < 0$  сдвигают уровень вакансии в разные стороны. Однако для атомных уровней, располагающихся по одну сторону от уровня вакансии  $E_v$ , корреляция между  $E$  и  $\alpha_n$  соблюдается, так как атомный уровень  $\alpha_n$ , расположенный по энергии дальше от  $E_v$ , сдвигает уровень вакансии меньше, чем уровень, расположенный ближе к  $E_v$ .

В связи со сказанным можно объяснить и третье свойство примесных уровней, поскольку (как видно из рисунков) атомные  $p$ -уровни примесей III и IV групп всегда располагаются выше соответствующего  $T_2$ -уровня вакансии, а  $s$ -уровни примесей V и VI групп — ниже ее  $A_1$ -уровня.

В заключение выражаю благодарность А. А. Левину за многочисленные обсуждения вопросов, затронутых в работе, которые оказали влияние на ее содержание, В. С. Вавилову, О. В. Константинову и Э. И. Рашбе за обсуждение и полезные замечания.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / Пер. под ред. М. К. Шейнкмана. М., 1977. 562 с.
- [2] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1982. 248 с.
- [3] Махмудов А. Ш., Хакимов З. М., Левин А. А. и др. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 8, с. 2159—2164.
- [4] Махмудов А. Ш., Хабибуллаев П. К., Хакимов З. М., Левин А. А. — Письма ЖЭТФ, 1985, т. 43, в. 8, с. 39—41.
- [5] Sankey O. F., Dow J. D. — Phys. Rev. B, 1983, v. 27, N 12, p. 7641—7653.
- [6] Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория / Пер. под ред. В. Л. Гуревича. М., 1984. 263 с.
- [7] Bachelett G. B., Baraff G. A., Schlüter M. — Phys. Rev. B, 1981, v. 24, N 8, p. 4736—4744.

- [8] Bernholz J., Lipari N. O., Pantelides S. T., Sheffler M. — Phys. Rev. B, 1982, v. 26, N 10, p. 5706—5718.  
 [9] Picoli G., Chomette A., Lannoo M. — Phys. Rev. B, 1984, v. 30, N 12, p. 7138—7149.  
 [10] Хакимов З. М., Махмудов А. Ш., Левин А. А. — ДАН СССР, 1986, т. 290, в. 1, с. 157—161.  
 [11] Lewdin P.-O. — Adv. Chem. Phys., 1959, v. 2, p. 207.  
 [12] Lewter J. E. — Phys. Rev., B, 1977, v. 15, N 8, p. 3928—3942.  
 [13] Chadi D., Kohen M. — Phys. Rev. B, 1973, v. 8, N 12, p. 5747—5753.

Институт ядерной физики  
 АН УзССР  
 Улугбек

Получено 10.06.1987  
 Принято к печати 5.01.1988

ФТП, том 22, вып. 8, 1988

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАКАНСИЙ С ДОНОРАМИ V ГРУППЫ В *n*-ГЕРМАНИИ

Витовский Н. А., Емцев В. В., Машовец Т. В., Полоскин Д. С.

В [1] было показано, что решающим фактором, определяющим скорость накопления стабильных дефектов в *n*-германии при облучении его  $\gamma$ -лучами или электронами при комнатной температуре, является способность вакансий (*V*) двигаться и взаимодействовать с атомами донорных примесей (*D*) V группы. Отрицательно заряженная вакансия, созданная при облучении, дрейфует в поле положительно заряженного донора и при достаточном сближении с ним образует электрически не активный комплекс  $VD$  [<sup>2-5</sup>].<sup>1</sup> По пути она может исчезнуть, прорекомбинировав со свободным межузельным атомом *I*, также созданным при облучении. Межузельные атомы значительно подвижнее, чем вакансии (энергии миграции  $E_m$  равны 0.42 для  $V^-$ , 0.15 для  $I^0$  и 0.07 эВ для  $I^+$ ) [<sup>6</sup>]. В результате этого процесс рекомбинации *V* с *I* может конкурировать с уходом вакансий на доноры  $V^- + D^+ \rightarrow VD$ , даже если концентрация межузельных атомов  $N_I$  мала по сравнению с концентрацией доноров  $N_D$ . Парциальные времена, характеризующие процессы рекомбинации ( $\tau_{IV}$ ) и образования комплексов ( $\tau_{VD}$ ), могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned}\tau_{IV} &= 4\pi D_I \rho_{IV} N_V, \\ \tau_{VD} &= 4\pi D_V \rho_{VD} N_D,\end{aligned}\tag{1}$$

где  $D_I$ ,  $D_V$  — коэффициенты диффузии *I* и *V*;  $\rho_{IV}$ ,  $\rho_{VD}$  — соответствующие радиусы взаимодействия,  $N_V = \lambda \tau_v$  — стационарная концентрация вакансий,  $\lambda$  — темп генерации пар Френкеля, определяемый видом, энергией и интенсивностью излучения,  $\tau_v$  — время жизни вакансии по отношению ко всем процессам ее исчезновения. Стационарная концентрация межузельных атомов  $N_I = \lambda \tau_I$  определяется интенсивностью стоков  $\tau_{ст}^{-1}$ .

В настоящем сообщении приводится номограмма относительной эффективности  $\eta$  образования комплексов  $VD$ :  $\eta = \frac{1}{\lambda} \frac{dN_{VD}}{dt}$ . Пользуясь ею, можно сразу определить, какая доля вакансий уходит на образование комплексов  $VD$  при любых заданных значениях  $N_D$  и  $\lambda = \sigma J N_{Ge}$  ( $\sigma$  — сечение образования пары Френкеля, известная функция энергии  $E$  бомбардирующих электронов или  $\gamma$ -квантов,  $J$  — плотность их потока,  $N_{Ge} = 4.45 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Поскольку  $\sigma$  и  $J$  в заданных условиях эксперимента известны, можно предсказать скорость образования комплексов  $VD$  для германия с любой концентрацией  $N_D$ ; можно

<sup>1</sup> Вакансия, в принципе, может взаимодействовать и с атомами других примесей, например кислорода, однако в *n*-германии, не подвергавшемся специальным обработкам или дополнительному легированию примесями не V группы, взаимодействие с атомами доноров V группы является для вакансий доминирующим процессом.