

УДК 621.315.592

ДВУХУЗЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЕФЕКТОВ ТИПА А-ЦЕНТРОВ

Шпинар Л. И., Ясковец И. И., Клингер М. И.

Представлено теоретическое описание электронных свойств дефектов типа А-центров. Такие дефекты представляют собой вакансию в Si, две связи которой замкнуты друг на друга, а две другие — примесным атомом (Cu, Ni, Ag, Pd, Au и Pt). Анализ основан на исследовании электронных состояний связи между атомами Si, ослабленной по сравнению с нормальными связями в кристаллическом Si. Именно эти состояния ответственны за электронные свойства дефектов типа А-центров в *n*-Si. Рассмотрение проведено в рамках двухузельного гамильтониана Андерсона с учетом деформации структуры дефекта. С использованием экспериментальных данных определены параметры, характеризующие А-центр [величина хаббардовского взаимодействия, интеграл переноса и энергия (на 1 электрон) деформации структуры дефекта].

Введение. В кристаллах кремния существует класс дефектов, которые далее для краткости называются дефектами типа А-центров. К ним относятся собственно А-центр (комплекс вакансии + атом кислорода) и дефекты, обычно связываемые с наличием примесных атомов (Cu, Ni, Ag, Pd, Au и Pt). Такие дефекты представляют собой вакансию в решетке Si, две связи которой замкнуты друг на друга, а две другие — одним из указанных выше примесных атомов. Эти дефекты обнаруживают характер ян-теллеровской дисторсии дефектной молекулы (в случае А-центра Pt и Ni [1]) и смещение энергетических уровней при приложении гидростатического давления.

Акцепторное состояние дефектов рассматриваемого типа возникает из-за отщепления возмущением антисвязывающего состояния от зоны проводимости и его сдвига глубоко в запрещенную зону. В силу этого захват носителей тока из зоны проводимости на акцепторный уровень является безызлучательным многофононным процессом. Поэтому при описании дефектов типа А-центра необходим учет электрон-колебательного взаимодействия. Вследствие этого взаимодействия в отличие от дефектов с мелкими уровнями в запрещенной зоне энергия $E(n, \{R_i\})$ дефектов типа А-центра определяется не только числом электронов n , локализованных на дефекте, но и конфигурацией атомов $\{R_i\}$, входящих в состав дефектной «молекулы». В случае таких систем для сопоставления с экспериментальными данными представляют интерес энергии тепловых $E_{th}(n/n+1)$ и франк-кондоновских (ФК) переходов $E_{FK}(n/n+1)$, определяемые обычным образом:

$$E_{th}(n | n+1) = E(n, \{R_i\}_n) - E(n+1, \{R_i\}_{n+1}), \quad (1)$$

$$E_{FK}(n | n+1) = E(n, \{R_i\}_n) - E(n+1, \{R_i\}_n), \quad (2)$$

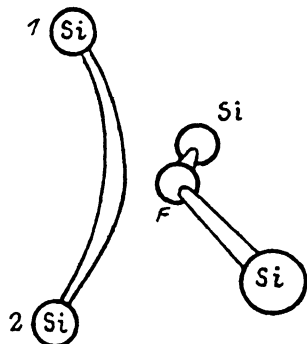
где $\{R_i\}_n$ — значения атомных координат, минимизирующих адиабатический потенциал $E(n, \{R_i\})$ при заданном числе заполнения n .

Адиабатические потенциалы $E(n, \{R_i\})$ можно найти, исходя из микроскопической модели дефектов рассматриваемого типа, предложенной Уоткинсом [1]. За электронные свойства таких дефектов (ЭПР, энергетический уровень в запрещенной зоне) в *n*-Si ответственны электронные состояния пары атомов 1 и 2 (см. рисунок), ковалентная связь между которыми искажена и ослаблена по сравнению с нормальными связями в кристаллическом Si.

Далее представлено теоретическое описание электронных свойств дефектов типа А-центра. Анализ основан на рассмотрении фрагмента 1—2 (см. рисунок)

дефекта в рамках двухузельной модели, на котором в отсутствие орбитального, но с учетом спинного вырождения может находиться до 4 электронов. Выделенность этой пары атомов определяется тем экспериментальным фактом [1], что электронные волновые функции дефекта локализованы в основном на атомах 1 и 2. Существенным является учет деформации структуры дефекта при изменении его зарядового состояния. Хаббардовское взаимодействие электронов, деформация структуры дефекта и перенос электронов (формирующий ковалентную связь) конкурируют между собой [2] и обуславливают характер распределения электронов на рассматриваемых дефектах.

С учетом экспериментальных значений величин энергий $E_{\text{тб}}(n/n+1)$ при $n=2$ и $E_{\text{ФК}}(n/n+1)$ при $n=1$ определены параметры, характеризующие А-центр [величины энергии электронов на атомах, энергии (на 1 электрон) деформации структуры дефекта и интеграл переноса].



Модель А-центра (F — примесный атом).

1. М о д е л ь

В основе используемой модели лежит отмеченная выше выделенность пары атомов 1 и 2, между которыми имеется ослабленная ковалентная связь (двухузельная модель). Гамильтониан такой системы в адиабатическом приближении запишем в виде

$$H = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q^2 + q^2) - \frac{c}{\sqrt{2}} \sum_{i, \sigma} n_{i\sigma} Q - \frac{c}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} (n_{1\sigma} - n_{2\sigma}) q - \sum_{i, \sigma} \epsilon n_{i\sigma} - T \sum_{\sigma} (a_{1\sigma}^{\dagger} a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^{\dagger} a_{1\sigma}) + U_c \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (3)$$

Здесь $Q = R_1 + R_2$, $q = R_1 - R_2$, R_i — координата i -го атома выделенной пары ($i=1, 2$), $a_{i\sigma}^{\dagger}$ ($a_{i\sigma}$) — оператор рождения (уничтожения) электрона со спином σ (\uparrow или \downarrow) на узле i , ϵ — энергия электрона на узле i , T — резонансный интеграл ($T = T_0 e^{-ax_0}$, x_0 — расстояние между атомами 1 и 2), U_c — энергия хаббардовского взаимодействия между электронами на одном и том же узле i , c — константа электрон-колебательного взаимодействия, M — масса атома, ω — частота колебаний.

Величины ϵ и T , зависящие от параметров окружения дефекта, в принципе могут быть вычислены методами квантовой химии. Далее наряду с другими величинами они определяются на основе экспериментальных данных.

Задача состоит в нахождении собственных функций ψ и значений энергии E системы для случаев электронного заполнения $n=1, 2, 3, 4$ путем минимизации

Функция	n			
	1	2	3	4
χ_K	$a_{1\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
	$a_{1\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	
	$a_{2\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} a_{1\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	
	$a_{2\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	
		$a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$		
		$a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$		

ции функционала $I = \int \psi^* H \psi dR$. Вакууму здесь отвечает состояние $n=0$. В качестве базисной системы для указанных случаев электронного заполнения n выберем, как обычно, функции χ_K , приведенные в таблице. Тогда волновая функция может быть записана в виде разложения $\psi = \sum_K b_K \chi_K$, где коэффициенты разложения b_K являются функциями Q и q . Для определения b_K решается секулярное уравнение. Получающиеся электронные термы, зависящие от $\{Q, q\}$, определяют адиабатический потенциал, соответствующий данному распределению электронов, который исследуется на экстремум (число и положение экстремумов).

1.1. Система при $n=1$. В этом случае имеем две ветви адиабатического потенциала, соответствующие основному и возбужденному состояниям системы:

$$E(n=1, \{R_i\}) \equiv E_{1,2}(1, \{Q, q\}) = H_1(Q) + \frac{1}{2} kq^2 - \varepsilon \mp \sqrt{T^2 + \frac{1}{2} c^2 q^2}, \quad (4)$$

где $H_1 = \{H_n(Q)\}_{n=1} = \left\{ \frac{1}{2} kQ^2 - \frac{nc}{\sqrt{2}} Q \right\}_{n=1}$. Адиабатический потенциал основного состояния E_1 в отличие от возбужденного E_2 может быть как одноямым при $c^2/kT < 1$, так двухъямым при $c^2/kT > 1$.

1.2. Система при $n=2$. Используя базисную систему функций из таблицы, найдем, что адиабатический потенциал состоит из четырех ветвей:

$$E_1(2, \{Q, q\}) = H_2(Q) - 2\varepsilon + \frac{1}{2} kq^2 \quad (5)$$

(трехкратно вырожденной); три другие имеют вид

$$E(2, \{Q, q\}) = H_2(Q) - 2\varepsilon + \frac{1}{2} kq^2 + U_c(Y_0 + 1), \quad (6)$$

где Y_0 — решение кубического уравнения

$$Y^2(Y+1) - \frac{2c^2q^2}{U_c^2}(Y+1) - \frac{4T^2}{U_c^2}Y = 0. \quad (7)$$

Приближенное решение уравнения (7) в нелокализованном пределе ($2T > U_c$) приводит к следующим адиабатическим потенциалам:

$$E_2(2, \{Q, q\}) = H_2(Q) - 2\varepsilon + \frac{1}{2} kq^2 + U_c \left[1 + \frac{c^2q^2}{2T^2} \right]^{-1}, \quad (8)$$

$$E_{3,4}(2, \{Q, q\}) = H_2(Q) - 2\varepsilon + \frac{1}{2} kq^2 \pm 2T \left[1 + \frac{c^2q^2}{2T^2} \right]^{1/2}. \quad (9)$$

Термы E_2 и E_4 являются одноямыми при условии $c^2/2kT < 1$ и двухъямыми в альтернативном случае. Двухъямость термов, как и в случае заполнения $n=1$, обусловлена характером распределения электронов в системе — два электрона на одном узле. Так, для терма E_4 при выполнении условий $2T \gg U_c$, $c^2/kT \gg 1$ волновая функция в минимумах потенциала имеет структуру

$$\psi_4 \approx \left\{ \frac{2T}{U_c + \frac{c^2}{2}} a_{i\uparrow}^+ a_{i\downarrow}^+ |0\rangle + (a_{1\uparrow}^+ a_{2\downarrow}^+ + a_{2\uparrow}^+ a_{1\downarrow}^+) |0\rangle \right\}, \quad (10)$$

т. е. вклад связи ковалентного типа мал, и связь имеет в основном ионный характер: происходит спаривание электронов на отдельном узле i ($i=1, 2$). При альтернативном условии $c^2/kT < 1$ потенциал E_4 одноямыный и связь в основном ковалентная.

В другом (локализованном) пределе ($2T < U_c$) потенциалы имеют вид

$$E_2(2, \{Q, q\}) = H_2(Q) - 2\varepsilon + \frac{1}{2} kq^2 + \frac{1}{4} U_c \left\{ \varphi - \sqrt{\varphi^2 + \frac{32T^2}{U_c^2}} \right\}, \quad \varphi = 1 - \frac{4T^2}{U_c^2} - \frac{2c^2q^2}{U_c^2}, \quad (11)$$

$$E_{2,4}(2, \{Q, q\}) = H_2(Q) - 2\epsilon + \frac{1}{2}kq^2 + U_c \pm U_c \left[\frac{4T^2}{U_c^2} + \frac{2c^2q^2}{U_c^2} \right]^{1/2}, \quad (12)$$

Основному состоянию при выполнении условий $kU_c/c^2 > 2$, $c^2/kT > 1$ и $4T^2/U_c^2 < kT^2/c^2U_c - 1$ соответствует терм E_4 . При невыполнении хотя бы одного из этих неравенств основному состоянию соответствует терм E_2 , причем при $kU_c/c^2 < 2$ терм E_2 является двухъямным. Однако при $16T^2c^2/kU_c^3 < 1$ этот терм имеет дополнительный минимум при $q=0$.

1.3. Система с $n=3$. Термы A^- -состояния имеют вид

$$E_{1,2}(3, \{Q, q\}) = H_3(Q) - 3\epsilon + \frac{1}{2}kq^2 + U_c \pm T \left(1 + \frac{c^2q^2}{2T^2} \right)^{1/2} \quad (13)$$

и соответствуют различным размещениям трех электронов на связывающей и антисвязывающей орбиталях.

2. Параметры A^- -центра

Значения атомной энергии ϵ и энергии хаббардовского взаимодействия U_c электронов, находящихся на одном и том же атоме, можно оценить, используя данные работ [3, 4]. Так, из экспериментальных данных, приведенных в [3] для случая обрванных связей на дислокациях в Si, можно найти $\epsilon \approx 0.7$ эВ (отсчет ведется от дна зоны проводимости). Величина U_c оценена в работе [4] и равна ≈ 0.5 эВ.

A^- -центр в Si является акцепторным дефектом, соответствующим энергетическому уровню в запрещенной зоне $E_c - 0.17$ эВ. Этому уровню должен соответствовать уровень заполнения, вычисленный по формуле (1) и определяющий $E(2, \{Q, q\})$ и $E(3, \{Q, q\})$, для разных соотношений между параметрами c , k , T и U_c . Как показывает анализ, к непротиворечивым результатам приводят выражения для тех адиабатических потенциалов, которые при всех числах заполнения являются однопямными. Поэтому

$$E_{th}\left(\frac{2}{3}\right) = \epsilon - T + \frac{5}{4} \frac{c^2}{k} = 0.17 \text{ эВ}. \quad (14)$$

Донорный уровень A^- -центра, соответствующий обмену электронами нейтрального A^- -центра с зоной проводимости ($A^0 \rightleftharpoons A^- + e$), насколько нам известно, экспериментально не наблюдался. Однако известно, что при действии света с частотой $\omega \approx E_g/\hbar$ в компенсированных образцах Si, когда уровень Ферми расположен ниже $E_{th}(2/3)$, в спектре ЭПР наблюдался A^- -центр со спином, равным 1 [5]. (Этой ситуации может соответствовать расположение одного электрона в связывающем и другого в антисвязывающем состояниях. Освещение образца проводилось в камере при наличии магнитного поля). Тогда, используя (2) и соответствующие выражения для $E(2, \{Q, q\})$ и $E(1, \{Q, q\})$, получим

$$E_{FK}\left(\frac{1}{2}\right) = \epsilon + \frac{c^2}{k} + T - U = E_g = 1.12 \text{ эВ}. \quad (15)$$

Из (14) и (15) при найденных выше значениях ϵ и U_c находим $T \approx 0.92$ эВ и $E = c^2/k = 0.08$ эВ.

Характер адиабатического потенциала, полученного для A^- -центра в отрицательно заряженном состоянии ($n=3$), может позволить интерпретировать наблюдаемые экспериментально возбужденные состояния этих дефектов в начальные времена непосредственно после облучения. При деформации решетки, возбужденной действием облучения, интеграл переноса может принять значение T^* , соответствующее двухъямному потенциалу, и отличное от исходного T . После релаксации решетки, когда атомы, окружающие A^- -центр, возвращаются в нормальные положения, величина интеграла переноса также изменится и примет первоначальное значение, соответствующее значению однопямного потенциала.

Проведенное здесь вычисление адиабатических потенциалов дефектов типа A^- -центра показывает, что конкуренция между хаббардовской энергией U_c

и реакцией решетки на изменение зарядового состояния дефекта может приводить к существенному вкладу ионности в связь между атомами 1 и 2 в достаточно деформированной решетке (при облучении тяжелыми частицами и т. п.). Это может быть одной из причин появления оптических полос в области решеточного поглощения, соответствующих эффективному заряду 0.5 на связи. Именно такие полосы ($\approx 495 \text{ см}^{-1}$) были обнаружены в кристаллическом кремнии, облученном большими дозами нейтронов (подробное обсуждение $\alpha\text{-Si}$ см. в [6]).

Возможно, наличие двухъямных потенциалов, описанных здесь и появляющихся при сильном искажении связей между атомами, может также привести к еще не объясненным особенностям температурной зависимости теплопроводности облученных нейтронами полупроводников Ge, Si [7], к обсуждению которых мы надеемся вернуться позже.

В заключение отметим, что аналогичная рассмотренной ситуации может реализоваться в случае твердых растворов типа $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, где возможно образование пар атомов Ge, между которыми связь слабее, чем между атомами матричного вещества Si.

Список литературы

- [1] Watkins G. D. // *Physica*. 1983. V. 117B-118B. P. 9—15.
- [2] Toyozawa L. // *LXXXIX Corso sur Haliano di Fisica*. Bologna, 1985. P. 10—25.
- [3] Барраев Н. Т., Гусаров А. И., Машков В. А. // *ЖЭТФ*. 1987. Т. 92. В. 3. С. 968—987.
- [4] Beall W., Fowler H., Elliott R. J. // *Phys. Rev.* 1986. V. B3. N 8. P. 5525—5529.
- [5] Brower K. L. // *Radiation Effects in Semiconductors* / Ed. by J. W. Corbett, G. D. Watkins. 1971. P. 189—196.
- [6] Петухов А. В., Радчик А. В., Фойгель М. Г. // *Письма ЖЭТФ*. 1985. Т. 41. В. 12. С. 502—505.
- [7] Коноплева Р. Ф., Литвинов В. Л., Ухин Н. А. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высокой энергии. М., 1971. 176 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 29.12.1989
Принята к печати 8.02.1990