

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСИ НА ДИСЛОКАЦИИ

Гольдфарб М. В., Молоцкий М. И.

Предложена количественная теория электронной структуры примесей V группы на дислокациях в ковалентных полупроводниках. Показано, что обычное предположение о положении примеси непосредственно на оси дислокации не подтверждается опытами по ЭПР. Рассмотрена новая модель, в которой примесный атом предполагается расположенным не на самой оси, а вблизи нее на расстоянии порядка постоянной решетки. В рамках такой модели рассчитаны донорные, акцепторные и резонансные состояния. Положение резонансного уровня хорошо согласуется с результатами DLTS-экспериментов для атомов фосфора на дислокации в кремнии.

1. Опыты последних лет показывают, что осаждение примесей на дислокациях способно заметно изменить их электронную структуру и повлиять на свойства полупроводников — механические, электрические, оптические (см., например, [1-3]). Это обстоятельство открывает заманчивую перспективу создания новых методов управления свойствами полупроводников путем контролируемого осаждения примесей на дислокациях. Эффективность таких методов будет зависеть от степени понимания электронной структуры дислокаций с примесями. В настоящее время ясное понимание отсутствует даже для простейшего случая примесей V группы на дислокациях в ковалентных полупроводниках. Авторы немногочисленных теоретических работ [4-6] обычно ограничиваются анализом электронной структуры кулоновского центра, расположенного на оси дислокации. Недавно в работе [7] была рассчитана электронная структура атома фосфора на дислокации в кремнии кластерным методом. Однако состояния примеси сильно делокализованы вдоль оси дислокации. Поэтому расчет [7], использующий сравнительно небольшой кластер из 26 атомов кремния, вряд ли способен претендовать на получение количественных результатов.

Авторы теоретических работ [4-7] не делали попытки сопоставления результатов расчета с каким-либо экспериментом. В то же время можно показать, что обычно используемое предположение о положении примеси непосредственно на оси дислокации противоречит существующим экспериментам. Действительно, суперпозиция полей примеси и дислокации приводит к резкому увеличению электронной плотности на примесном ядре после осаждения кулоновского центра из объема полупроводника на дислокацию. Если использовать волновые функции, рассчитанные в работе [6], то видно, что в кремнии электронная плотность увеличивается на 2 порядка. Поэтому следовало бы ожидать такого же гигантского роста константы сверхтонкого расщепления сигнала ЭПР при осаждении примеси на дислокации. Однако опыты [8] показывают, что после осаждения атомов фосфора на дислокации в кремнии соответствующая линия (Si-K7) ЭПР вообще не испытывает сверхтонкого расщепления с ядром фосфора.

Для разрешения этого противоречия нами было высказано предположение, что атом фосфора располагается не на самой оси дислокации, а вблизи нее на расстоянии порядка постоянной решетки [9]. Упругие силы затягивают атом в область лишней полуплоскости, так как радиус фосфора меньше радиуса замещаемого им атома кремния. Электронное сродство ядра дислокации на порядок превышает потенциал ионизации кулоновского центра. Поэтому электрон

примеси практически полностью затягивается на оборванные связи ядра дислокации. Такие связи направлены в сторону недостающей полуплоскости и не перекрываются с ядром примеси, расположенным в области лишней полуплоскости, что согласуется с наблюдаемым отсутствием сверхтонкого расщепления сигнала ЭПР.

Электронные состояния атомов фосфора на дислокациях в кремнии исследовались методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [10]. Согласно [10], после осаждения фосфора на дислокации в спектрах DLTS появляется новый уровень, расположенный выше дна дислокационной зоны. В работе [9] было высказано предположение о возможной связи этого уровня с резонансным состоянием дислокационной зоны. В настоящей работе рассчитаны донорные, акцепторные и резонансные состояния примеси на дислокации и показано, что положение резонанса действительно близко к положению уровня, обнаруженного в опытах [10].

2. Существующие методы расчета электронной структуры дислокаций в полупроводниках, основанные на первых принципах, пока еще дают результаты, которые плохо согласуются как между собой, так и с экспериментом. Поэтому такие методы заведомо неприменимы для решения более сложной задачи определения электронной структуры дислокаций с примесями. Для решения этой задачи поле ядра дислокации будем описывать короткодействующим модельным потенциалом. Начиная с работы [11] многие авторы использовали модельный потенциал в виде двумерной δ -функции и применяли метод эффективной массы. Такой подход оправдан, если большая часть волновой функции находится вне ядра дислокации и существенно не зависит от его реальной структуры. Структурно чувствительной оказывается лишь величина энергии связи электрона с дислокацией, которую можно определить из эксперимента. Подобный подход успешно используется в теории глубоких центров в полупроводниках, предложенной в работе [12] (см. также [13, 14]).

Собственными функциями двумерного δ -потенциала являются функции Макдональда, которые логарифмически расходятся в начале координат и неудобны для вычислений. Поэтому вместо δ -потенциала поле ядра дислокации будет описываться более реалистичным гауссовским потенциалом

$$U_d(\rho) = -U_0 \exp(-\rho^2/b^2), \quad (1)$$

где b — величина вектора Бюргерса. Потенциал вида (1) был впервые введен в [15] при изучении состояний дислокационных электронов в магнитном поле и в дальнейшем использовался при расчетах состояний дислокационных поляронов [16] и экситонов [17].

Если кулоновский центр расположен на расстоянии R от оси дислокации, то его потенциал имеет вид

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

где ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла, ρ, z, φ — полярные координаты. Здесь ось z считается совпадающей с осью дислокации. Поскольку ион примеси расположен вне области локализации электрона, в потенциал (2) не включены центрально-ячеичные поправки, учитывающие химическую природу примеси и зависимость диэлектрической проницаемости от расстояния.

Расчет электронных состояний кулоновского центра вблизи дислокации проведем вариационным методом. Огибающую волновую функцию локализованного электрона выберем в виде водородоподобной орбитали

$$\Psi(\rho, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{\perp}^2 a_{\parallel}}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\rho^2}{a_{\perp}^2} + \frac{z^2}{a_{\parallel}^2}}\right), \quad (3)$$

вытянутой вдоль оси дислокации ($a_{\parallel} > a_{\perp}$). В отсутствие дислокации $a_{\parallel} = a_{\perp} = \hbar^2 \epsilon \cdot (m_0 e_0^2)$ функция (3) переходит в сферически симметричную функцию основного состояния кулоновского центра в объеме полупроводника; здесь m_0 — эффективная масса электрона.

Энергия основного состояния примеси на дислокации определяется минимумом функционала

$$J[\psi] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int |\text{grad } \psi|^2 dV + \int [U_d(z) + U_c(z, z)] \psi^2 dV = \\ = \frac{\hbar^2}{3m_e} \left(\frac{1}{a_{\parallel}^2} + \frac{1}{2a_{\perp}^2} \right) - U_0 \frac{b^2}{a_{\perp}^2} \exp\left(\frac{b^2}{2a_{\perp}^2}\right) W_{1,1}\left(\frac{b^2}{a_{\perp}^2}\right) - \frac{e_0^2}{\varepsilon a} g\left(\frac{R}{a_{\parallel}}, \frac{a}{a_{\parallel}}\right), \quad (4)$$

где

$$g(\alpha, \beta) = 8 \int_0^{\infty} \frac{J_0(\alpha x) (x + 2\sqrt{4 + \beta^2 x^2}) dx}{(4 + \beta^2 x^2)^{3/2} (x + \sqrt{4 + \beta^2 x^2})^2},$$

$W_{\alpha, \beta}(x)$, $J_0(x)$ — функции Уиттекера и Бесселя.

Определим амплитуду U_0 потенциала дислокации (1). В отсутствие примеси ($e_0=0$) минимум функционала (4) должен совпадать с положением дна дислокационной зоны. Согласно опытам [10], в кремнии дно зоны E_d расположено на 0.54 эВ ниже дна зоны проводимости E_c . При $m_e=0.2987m_0$, $b=3.84 \text{ \AA}$ этому значению E_d соответствует амплитуда потенциала $U_0=2.77 \text{ эВ}$ и $a_{\perp}=3.81 \text{ \AA}$.

3. Теперь все параметры, входящие в функционал (4), известны. Поэтому можно определить состояния примесного центра на дислокации. Расстояние между ионом примеси и осью дислокации R не может быть меньше расстояния R_0 между ближайшими узлами решетки. При $R=R_0=2.35 \text{ \AA}$, $\varepsilon=11.4$ минимум функционала (4), равный -0.70 эВ , достигается при $a=9.44 \text{ \AA}$ и $a_{\perp}=3.69 \text{ \AA}$. Видно, что осаждение донора из объема полупроводника на дислокацию приводит к радикальному изменению его электронной структуры. Радиусы связанных состояний a_{\parallel} и a_{\perp} вдоль и поперек оси дислокации значительно меньше объемного значения $\hbar^2 \varepsilon / m_e e_0^2 = 20.2 \text{ \AA}$. Энергетическая щель между уровнем примеси $E_g = E_c - 0.70 \text{ эВ}$ и дном дислокационной зоны $E_d = E_c - 0.54 \text{ эВ}$ в 5 раз превышает соответствующее значение в объеме $m_e e_0^2 / 2\hbar^2 \varepsilon^2 = 31.3 \text{ мэВ}$. Такой рост энергии связи локализованного электрона свидетельствует об общих свойствах одномерных кулоновских центров [18].

Нейтральный донор способен захватить второй электрон. Вычислим энергию акцепторного состояния примесного центра на дислокации. В синглетном состоянии энергия отталкивания локализованных электронов равна

$$U_{12}[\psi] = \frac{e_0^2}{\varepsilon} \iint \frac{\psi^2(\mathbf{r}_1) \psi^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_1 dV_2 = \frac{e_0^2}{\varepsilon a_{\parallel}} f\left(\frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}}\right),$$

где

$$f(\alpha) = 32 \int_0^{\infty} \left\{ \frac{x}{s_{\alpha}(x^2 - s_{\alpha}^2)} + \frac{3}{4s_{\alpha}} \left[\frac{2s_{\alpha} + x}{(s_{\alpha} + x)^2} - \frac{2s_{\alpha} - x}{(s_{\alpha} - x)^2} \right] + \right. \\ \left. + \frac{2s_{\alpha} + x}{(s_{\alpha} + x)^2} \left[\frac{2s_{\alpha} + x}{(s_{\alpha} + x)^2} + \frac{2s_{\alpha} - x}{(s_{\alpha} - x)^2} \right] \right\} \frac{dx}{s_{\alpha}}, \quad s_{\alpha}(x) = \sqrt{4 + \alpha^2 x^2}.$$

Двухэлектронный функционал $2J[\psi] + U_{12}[\psi]$ имеет минимум, равный -1.26 эВ , при $a_{\parallel}=12.38 \text{ \AA}$ и $a_{\perp}=3.74 \text{ \AA}$. Поскольку энергия связи одного электрона равна 0.70 эВ , то второму электрону соответствует акцепторный уровень $E_a = E_c - 0.56 \text{ эВ}$, расположенный на 0.02 эВ ниже дна дислокационной зоны. В объеме полупроводника энергия связи акцепторного состояния близка к $m_e e_0^2 / 36\hbar^2 \varepsilon^2 \approx 2 \text{ мэВ}$ [19], т. е. на порядок меньше, чем на дислокации. Таким образом, после осаждения примесей на дислокации энергия связи донорных и акцепторных состояний резко возрастает.

4. Как показывают опыты [10], после осаждения атомов фосфора на дислокациях в кремнии в спектрах DLTS возникает новое состояние B с энергией $E_B = E_c - 0.29 \text{ эВ}$. Авторы связывали уровень B с акцепторным состоянием примеси на дислокации. Однако, как показано выше, акцепторное состояние лежит ниже дна дислокационной зоны, в то время как $E_B = E_d + 0.25 \text{ эВ}$. В связи с этим вопрос о природе уровня B оставался открытым.

В работе [9] было высказано предположение о возможной связи уровня B с резонансным состоянием дислокационных электронов. Покажем, что такое предположение позволяет объяснить положение уровня B . В условиях опытов [10] заполнены все состояния, расположенные под уровнем B и вблизи него. В этом случае заполнены акцепторные состояния примеси и она находится в виде отрицательного иона фосфора. Зависимость энергии взаимодействия дислокационных электронов с ионом P^- от расстояния до примесного центра $U(z)$ может быть получена путем усреднения потенциала центра, содержащего положительный ион и два электрона, по волновым функциям поперечного движения дислокационных электронов.

Зависимость $U(z)$ имеет громоздкий вид, и мы его не приводим. Результаты расчета функции $U(z)$ представлены на рис. 1. На больших расстояниях от

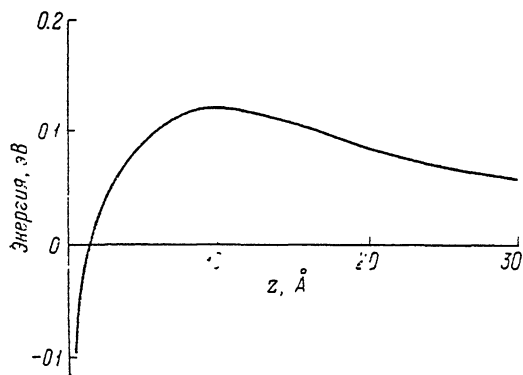


Рис. 1. Энергия взаимодействия дислокационного электрона с отрицательно заряженным примесным центром на дислокации.

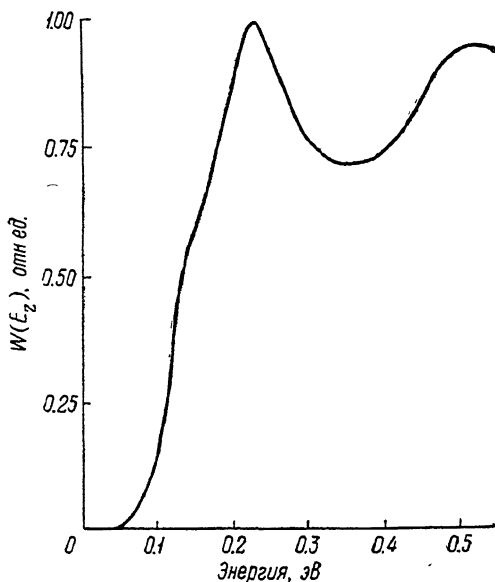


Рис. 2. Спектральная зависимость вероятности обнаружения дислокационного электрона на примеси.

центра основной вклад в потенциал $U(z)$ вносит кулоновское отталкивание. При $|z| \ll a_1$ начинает преобладать притяжение к центральному иону P^- . Подобные потенциалы существуют в атомных ядрах. Они приводят к появлению резонансов при рассеянии протонов на ядрах [20]. Аналогичные резонансы возникают в спектрах электронов при их рассеянии на точечных дефектах в полупроводниках [13, 21, 22].

Структуру резонанса в дислокационной зоне определим путем численного решения одномерного уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 F(z)}{dz^2} + U(z) F(z) = E_z F(z). \quad (5)$$

Здесь E_z — энергия, отсчитываемая от дна дислокационной зоны. Короткодействующее притяжение, существующее на малых расстояниях, способно вызвать появление резонансов только у четных состояний, у которых волновые функции имеют максимум в начале координат. Квазиклассическое решение уравнения (5), соответствующее четным состояниям, при $z \rightarrow 0$ имеет вид

$$F(z) \propto \cos \left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e (E_z - U(0))} z \right).$$

Эту функцию можно рассматривать как граничное условие, накладываемое на решение уравнения (5). Уравнение решалось методом Нумерова в интервале $0 \leq z \leq z_m = 100 \text{ \AA}$. Вероятность обнаружения электрона вблизи примеси определялась выражением

$$W(E_z) = \int_0^{a_1} F^2(z) dz \bigg/ \int_0^{z_m} F^2(z) dz.$$

При значениях энергии E_z , меньших максимума U_m функции $U(z)$, величина a_E выбиралась как наименьший корень уравнения $U(z) = E_z$. При $E_z > U_m$ величина $a_E = 9.32 \text{ \AA}$ считалась совпадающей с положением U_m .

Результаты расчета функции $W(E_z)$ представлены на рис. 2. В интервале энергий, лежащих в запрещенной зоне кремния, вероятность обнаружения электрона на примеси имеет два ярко выраженных максимума, соответствующих резонансам при рассеянии дислокационных электронов на примеси. Широкий максимум расположен на 0.51 эВ выше дна дислокационной зоны. Он почти сливается с дном зоны проводимости и его трудно обнаружить. Острый резонанс имеет энергию $E_z + 0.23 \text{ эВ}$, которая хорошо согласуется с положением уровня примеси $E_B = E_d + 0.25 \text{ эВ}$, обнаруженным в опытах [10]. Хотя столь хорошее согласие теории с экспериментом, по-видимому, является случайным, следует признать, что предлагаемая модель электронной структуры примеси на дислокации находится в разумном количественном согласии с экспериментом.

Таким образом, существующие методы исследования [8, 10] способны дать информацию о положении атомов примесей на дислокации, энергии их резонансных состояний. В то же время они не дают информации о важнейшей характеристике примесных центров — положении их локальных уровней. Как показали расчеты [23], выполненные в рамках предложенной модели, такую информацию можно получить из спектров поглощения. Поэтому для комплексного изучения электронной структуры примесей на дислокациях необходимо совместное применение ЭПР, DLTS и оптических методов.

Авторы глубоко благодарны В. Я. Кравченко за многочисленные обсуждения работы на различных этапах ее выполнения.

Список литературы

- [1] Sumino K. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. V. 14. P. 307—321.
- [2] Sumino K. // Defect Engineering / Ed. by J. Chikawa, K. Sumino, K. Wada. Tokyo, 1987. P. 227—259.
- [3] Sumino K. // II Int. Autumn. Meet. Proc. Getter. Def. Eng. Semicond. Techn. Garzau. Frankfurt / Oder, 1987. P. 218—231.
- [4] Kechechyan K. O., Kirakosyan A. A. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 87. N 2. K123—K126.
- [5] Белявский В. И., Даринский В. М., Шалимов В. В. // Изв. вузов СССР. Физика. 1981. № 9. С. 73—78.
- [6] Молоцкий М. И. // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 9. С. 1811—1813.
- [7] Heggei M. I., Jones R., Lister G. M. S., Umerski A. // Proc. VI Int. Symp. Structure and Properties of Dislocation in Semicond. Oxford, 1989. 4 p.
- [8] Weber E., Alexander H. // Sol. St. Commun. 1981. V. 37. N 5. P. 371—373.
- [9] Гольдфарб М. В., Молоцкий М. И. // Тез. докл. XIV Всес. (Пекаровского) совещ. по теории полупроводников. Донецк, 1989. С. 53.
- [10] Omling P., Weber E. R., Montelius L., Alexander H., Michel J. // Phys. Rev. 1985. V. B32. N 10. P. 6571—6581.
- [11] Косевич А. М., Танатаров Л. В. // ФТТ. 1964. Т. 6. В. 11. С. 3423—3434.
- [12] Lucovsky G. // Sol. St. Commun. 1965. V. 3. N 9. P. 299—302.
- [13] Pantelides S. T. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. N 4. P. 797—858.
- [14] Перель В. И., Ясевич И. Н. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. В. 1. С. 237—245.
- [15] Ortenberg M. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 60. N 1. P. 273—280.
- [16] Молоцкий М. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 4. С. 1204—1206.
- [17] Кленова Т. В., Молоцкий М. И. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 3. С. 472—476.
- [18] Loudon R. // Am. J. Phys. 1959. V. 27. N 9. P. 649—655.
- [19] Гершензон Е. М., Мельников А. П., Рабинович Р. И., Серебрякова Н. А. // УФН. 1980. Т. 132. В. 2. С. 353—378.
- [20] Мигдал А. Б., Переломов А. М., Попов В. С. // Ядерная физика. 1971. Т. 14. В. 4. С. 874—885.
- [21] Карпов В. Г., Колесников Н. В. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 8. С. 1595—1598.
- [22] Altarelli M., Bassani F. // Handbko on Semicond. Amsterdam, 1982. V. 1. P. 269—322.
- [23] Гольдфарб М. В., Молоцкий М. И. // Письма ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 5. С. 71—75.