

# Влияние электрического поля и границы раздела на ориентацию ян-теллеровских дисторсий вакансий в полупроводниках

© Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, С.Ю. Ильинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 июня 1998 г.)

Рассмотрено изменение энергии различных ян-теллеровских конфигураций вакансий в тонких приповерхностных слоях полупроводника. Расчеты выполнены в модели, в которой каждая оборванная связь вблизи вакансии описывалась волновой функцией электрона, локализованного на дефекте с потенциалом нулевого радиуса. Предполагалось, что энергия ян-теллеровской стабилизации много меньше, чем кристаллическое расщепление, но значительно больше, чем изменения энергии, вносимые другими возмущениями. Показано, что наиболее эффективной причиной возможного выстраивания вакансий при температурах жидкого азота и ниже в слоях полупроводников толщиной  $\geq 100 \text{ \AA}$  является электрическое поле, которое может существовать в слоях благодаря заряду на поверхностных состояниях. Прямое влияние границы раздела как на электронную, так и на ядерную энергии различных конфигураций мало и может проявляться только в слоях толщиной менее  $10 \text{ \AA}$  при температуре жидкого гелия.

Изолированные вакансии и содержащие их комплексы представляют собой широко распространенные дефекты в полупроводниках. Во многих случаях эти дефекты вводят в запрещенную зону ряд глубоких уровней, положение которых зависит от числа локализованных носителей. В кубических полупроводниках исходное состояние подобного глубокого центра может быть орбитально вырождено и благодаря эффекту Яна–Теллера иметь пониженную симметрию. Такие искажения симметрии действительно наблюдались для вакансий и комплексов, включающих вакансии в Si [1,2], GaAs [3,4] и ряде полупроводников  $A_2B_6$  [5]. При этом дисторсии дефектов могли спонтанно менять направления даже при относительно низких температурах и выстраиваться под влиянием одноосных деформаций кристалла [1,2,6], нарушающих исходную эквивалентность ян-теллеровских конфигураций дефектов с различной ориентацией дисторсий. Электрическое поле также нарушает исходную симметрию кристалла и может приводить к возникновению различий в энергии различных ян-теллеровских конфигураций дефекта, обусловленных взаимодействием электрического поля и дипольного момента дефекта. Последний для вакансий в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки может существовать в силу двух причин. Во-первых, благодаря исходной  $T_d$ -симметрии локального окружения вакансии в состоянии  $t_2$  обладает исходным дипольным моментом, который будет изменяться из-за эффекта Яна–Теллера. Во-вторых, даже в случае когда исходный дипольный момент равен нулю, возникновение пространственных искажений дефекта из-за эффекта Яна–Теллера может привести к появлению дипольного момента. Поскольку величина дипольного момента в первом случае определяется расстоянием между атомами решетки, а во втором — ян-теллеровским "сдвигом" вакансии, основной вклад в дипольный момент вносит составляющая, связанная с  $T_d$ -симметрией неискаженной вакансии, и именно эту

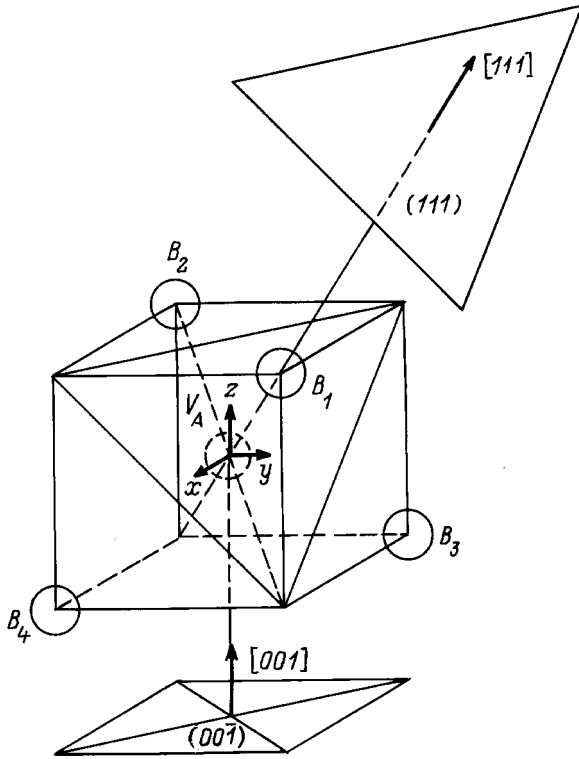
величину необходимо рассматривать при анализе влияния электрического поля. Это вызывает необходимость использовать для вычислений модели вакансии, учитывающие ее исходную  $T_d$ -симметрию.

В полупроводниках часто сильное электрическое поле возникает в приповерхностных слоях объемного заряда и связано с электрическими зарядами, локализованными на состояниях у границы раздела. Вакансии, расположенные в этих слоях, кроме электрического поля подвергаются воздействию и границы раздела, которая также нарушает эквивалентность ян-теллеровских конфигураций. В частности, существование границы раздела приводит к появлению механических и электрических сил изображения, влияние которых на ядерную подсистему ян-теллеровских дефектов рассматривалось в [7]. Однако граница раздела воздействует не только на ядра, но и на носители заряда, захваченные дефектом. Это воздействие связано с граничными условиями, налагаемыми на волновую функцию связанного носителя. Целями настоящей работы являются рассмотрение влияния указанных эффектов на энергию конфигураций вакансий в кубических полупроводниках и оценка роли различных механизмов в нарушении их эквивалентности вблизи поверхности.

## 1. Модель вакансий

Для определенности рассмотрим вакансию катиона в полупроводниках  $A^3B^5$ , на которой локализована одна дырка, взаимодействующая с  $F_2$ -модой локальных колебаний исходно тетраэдрической квазимолекулы  $V_A4B$  (см. рисунок).

Для описания электронной структуры дефекта воспользуемся моделью [8], согласно которой каждая оборванная связь вакансии описывается волновой функцией  $\varphi_i$  центра нулевого радиуса [9], находящегося на месте



Относительное расположение квазимолекулы  $V_A 4B$  и плоскостей раздела полупроводник–вакуум.

соседнего с  $V_A$  атома  $B_i$ . Это означает, что  $\varphi_i$  имеет вид

$$\varphi_i = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{e^{-\alpha r_i}}{r_i} \equiv \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} q(\alpha, r_i). \quad (1)$$

Здесь  $r_i$  — расстояние электрона от атома  $B_i$ ,

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m^*/E_0}}{\hbar},$$

где  $E_0$  — энергия, необходимая для удаления электрона с изолированной оборванной связи,  $m^*$  — эффективная масса электрона. В соответствии с методом потенциала нулевого радиуса [9] волновая функция  $\psi(\mathbf{r})$  электрона, локализованного на вакансии (четыре оборванных связи), представляет собой линейную комбинацию четырех функций  $q(\kappa, r_i)$ , которая должна удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\left. \frac{\partial}{\partial r} \ln(r\psi(\mathbf{r})) \right|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_i} = -\alpha, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (2)$$

где  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}_i$  — радиус-векторы электрона и  $i$ -го атома  $B_i$ . Поскольку атомы  $B_i$  расположены в вершинах тетраэдра, волновые функции  $\psi(\mathbf{r})$  будут отражать исходную локальную тетраэдрическую симметрию вакансии и обеспечивать существование электрического дипольного момента, присущего дефекту тетраэдрической симметрии. С другой стороны, использование в линейной комбинации волновых функций типа (1) позволяет аналитически описать влияние на вакансию как электрического поля, так и границы полупроводника.

Из (1), (2) следует, что исходно четырехкратно вырожденный (по числу атомов  $B$ ) одноэлектронный уровень энергии квазимолекулы  $V_A 4B$  расщепляется на синглет, имеющий наименьшую энергию, и триплет. Поскольку локализация на вакансии одной дырки означает, что на оборванных связях находятся семь электронов, основное состояние одной дырки соответствует триплету ( $t_2$ -состояние). Как уже отмечалось, дырка в этом состоянии взаимодействует с  $F_2$ -колебаниями квазимолекулы, что приводит к возникновению четырех конфигураций квазимолекулы, имеющих  $C_{3v}$ -симметрию. Эти конфигурации в объеме кристалла в отсутствие анизотропных воздействий эквивалентны, т.е. их энергии  $W_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) одинаковы. Будем для простоты предполагать, что энергия ян-теллеровской стабилизации  $E_{JT}$  намного меньше величины расщепления между синглетом и триплетом

$$E_{JT} \ll |E_{t_2} - E_{a_1}| = \Delta. \quad (3)$$

Тогда волновые функции дырки  $\phi_j$  в каждой из эквивалентных конфигураций  $j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) сформированы только из волновых функций  $t_2$ -состояний

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{1t} + \psi_{2t} + \psi_{3t}), \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_{1t} - \psi_{2t} + \psi_{3t}), \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_{1t} + \psi_{2t} - \psi_{3t}), \\ \phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{1t} - \psi_{2t} - \psi_{3t}), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\psi_{1t}$ ,  $\psi_{2t}$ ,  $\psi_{3t}$  — волновые функции  $t_2$ -состояния дырки, удовлетворяющие условиям (2). Эти функции, как следует из уравнений (2), имеют вид

$$\begin{aligned} \phi_{3t} &= C(q(\kappa, r_1) + q(\kappa, r_2) - q(\kappa, r_3) - q(\kappa, r_4)) \sim Z, \\ \phi_{2t} &= C(q(\kappa, r_1) - q(\kappa, r_2) + q(\kappa, r_3) - q(\kappa, r_4)) \sim Y, \\ \phi_{1t} &= C(q(\kappa, r_1) - q(\kappa, r_2) - q(\kappa, r_3) + q(\kappa, r_4)) \sim X. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $C$  — нормировочная константа, а положительный параметр  $\kappa$  определяется из уравнения

$$\kappa = \alpha - \frac{e^{-\kappa R_0}}{R_0}, \quad (6)$$

где  $R_0$  — расстояние между атомами  $B$ .

## 2. Влияние электрического поля

Поскольку для реальных величин электрических полей расщепление исходного  $t_2$ -состояния вакансии значительно меньше  $\Delta$ , матричные элементы дипольного момента следует вычислять на функциях (5). Это

приводит к следующим выражениям для гамильтониана, описывающего взаимодействие рассматриваемой системы (вакансия, связывающая дырку с зарядом  $q$ ) с электрическим полем  $\mathbf{E}$ :

$$H_{\{111\}}^{\mathbf{E}} = -\frac{q}{2\sqrt{6}} ER_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

в случае, если направление  $\mathbf{E}$  совпадает с направлением  $[111]$ ;

$$H_{\{001\}}^{\mathbf{E}} = -\frac{q}{4\sqrt{2}} ER_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

в случае, если направление  $\mathbf{E}$  совпадает с направлением  $[001]$ . Если вакансия подвержена сильному эффекту Яна–Теллера, превосходящему влияние электрического поля, то изменение полных энергий  $\Delta W_i$  эквивалентных конфигураций квазимолекулы  $V_B 4A$  может быть вычислено аналогично тому, как это было сделано для учета влияния донора на эту квазимолекулу в работе [8]. В электрическом поле, направленном по оси  $[111]$ , энергия конфигурации 1, имеющей ось третьего порядка, совпадающую с этим направлением, изменится на

$$\Delta W_1 = -\frac{qER_0}{\sqrt{6}}. \quad (9)$$

Энергии трех других конфигураций изменятся на одинаковую величину

$$\Delta W_{2,3,4} = \frac{qER_0}{3\sqrt{6}}. \quad (10)$$

В электрическом поле, направленном по оси  $[001]$ ,

$$\Delta W_1 = \Delta W_2 = -\Delta W_3 = -\Delta W_4 = -\frac{qER_0}{6\sqrt{2}}. \quad (11)$$

### 3. Влияние границы раздела

Будем предполагать, что на границе раздела существует бесконечно высокий потенциальный барьер, и, следовательно, волновая функция носителя обращается в нуль. Обусловленное этим понижение симметрии волновых функций вызывает расщепление исходного  $t_2$ -состояния дырки, локализованной на вакансии, даже в случае, когда эффект Яна–Теллера отсутствует. Величина этого расщепления зависит как от расстояния вакансии до поверхности, так и от ориентации этой поверхности относительно осей кристалла.

Используя соображения симметрии, можно показать, что гамильтонианы, описывающие это расщепление в базисе функций (5) в случаях, если поверхности раздела параллельны плоскости  $\{111\}$  или плоскости  $\{001\}$ , имеют соответственно вид

$$H_{\{111\}}^s = -\frac{\delta_0}{3} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$H_{\{001\}}^s = -\frac{1}{6} \begin{pmatrix} \delta_1 + 2\delta_2 & 3\delta_1 & 0 \\ 3\delta_1 & \delta_1 + 2\delta_2 & 0 \\ 0 & 0 & -2(\delta_1 + 2\delta_2) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Величины  $\delta_k$  могут быть вычислены в модели потенциала нулевого радиуса, в рамках которой равенство нулю волновой функции на поверхности раздела удовлетворяется, если эта функция выбирается в виде линейной комбинации функций  $q(\kappa, r_i) - q'(\kappa, r_i)$ , где  $q'(\kappa, r_i)$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) соответствует оборванной связи зеркального отражения атома  $B_i$  в плоскости границы раздела (см. (1)). При этом использование базиса (5) означает, что изменение энергии уровней под влиянием поверхности намного меньше, чем  $\Delta$ , т.е. расстояние от вакансии до поверхности раздела ( $R$ ) значительно превышает наименьшее расстояние между атомами  $B$

$$R \gg R_0. \quad (14)$$

Можно показать (см., например, [8,9]), что в модели потенциалов нулевого радиуса связанное  $t_2$ -состояние существует, если

$$\alpha R_0 > 1. \quad (15)$$

С другой стороны, рассматриваемая нами модель для простоты предполагает, что расщепление в кристаллическом поле  $\Delta$  превышает все расщепления  $t_2$ -состояния. Поскольку величина  $\Delta$  экспоненциально уменьшается с ростом  $\alpha R_0$  [8,9], неравенство (3) требует, чтобы  $\alpha R_0$  было не слишком велико. При выполнении условий (14) и (15) выражения для  $\delta_k$  для поверхностей раздела, показанных на рисунке, имеют вид

$$\delta_0 = -\frac{E_0}{8} e^{-2\alpha R} \frac{R_0}{R} \left[ 6\sqrt{3}(\sqrt{2} - 1) \times \left( 1 - \frac{e^{-\alpha R_0}}{\alpha R_0} \right) - 7e^{-\alpha R_0} \right], \quad (16)$$

$$\delta_1 = -\frac{E_0}{2} e^{-2\alpha R} \left( \frac{R_0}{R} \right)^2 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha R_0}}{\alpha R_0} \right) \sinh h \frac{\alpha R_0}{\sqrt{2}}, \quad (17)$$

$$\delta_2 = -2E_0 \frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha R} \left( 1 - \frac{e^{-\alpha R_0}}{\alpha R_0} \right) \left( \cosh h \frac{\alpha R_0}{\sqrt{2}} - 1 \right). \quad (18)$$

Как видно, матрицы (12), (13) подобны матрицам (7), (8). Поэтому расщепление энергий ян-теллеровских конфигураций, описываемое гамильтонианами (12) и (13), в первом порядке теории возмущений по  $H_{\{111\}}^s$  и  $H_{\{001\}}^s$  будет пропорциональным  $\delta_0$  (для  $H_{\{111\}}^s$ ) и  $\delta_1$  (для  $H_{\{001\}}^s$ ). Соответствующие выражения для  $\Delta W_j$  в случае границы раздела (11) получаются из (9), (10) заменой  $-9ER_0/\sqrt{6}$  на  $2\delta_0/3$ , в случае границы (001) — из (11) заменой  $qER_0/2\sqrt{2}$  на  $-\delta_1$ .

Оценим и сравним разницы энергий различных конфигураций вакансий, связанные с существованием электрического поля и границы раздела в реальных случаях. Для определенности будем считать, что  $\alpha R_0 = 2$ . Это означает, например, для GaAs, что энергия отрыва электрона с одной из связей вакансии  $\sim 1$  eV

( $R_0 = 2.45 \text{ \AA}$ ). Согласно (9)–(11), в электрическом поле  $E = 10^5 \text{ V/cm}$  различия в энергии ранее эквивалентных конфигураций составляют 3–1 meV. Это означает, что такое поле может вызвать заметное выстраивание дисторсий вакансии при температурах 77 К и ниже. Величина напряженности поля  $\sim 10^5 \text{ V/cm}$  представляется реальной для арсенида галлия *n*-типа, в котором изгиб энергетических зон поверхности из-за поверхностных состояний составляет  $\sim 1 \text{ eV}$ . При концентрации электронов в таком материале  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ширина области объемного заряда  $\sim 400 \text{ \AA}$ , среднее поле  $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ , и, таким образом, поле выше  $10^5 \text{ V/cm}$  существует в слоях шириной  $\sim 300 \text{ \AA}$ .

С другой стороны, согласно (16), (17), при  $\alpha R_0 = 2$   $\delta_0$  и  $\delta_1$  не превосходят 0.1 meV даже при расстояниях от поверхности  $R = 2R_0$  и экспоненциально убывают с ростом  $R$ . Поэтому изменение волновых функций локализованного носителя под влиянием границы раздела не оказывает существенного влияния на энергию различных конфигураций в приповерхностном слое толщиной более 5  $\text{ \AA}$ .

Кроме того, как уже указывалось, граница раздела оказывает влияние и на ядерную подсистему ян-теллеровской квазимолекулы и через нее также изменяет энергию конфигурации. В первую очередь такое изменение связано с изменением упругих констант дефекта. Оценка разницы энергии различных конфигураций дефекта с использованием результатов [7] показывает, что ее величина на расстоянии 10  $\text{ \AA}$  не превышает 0.1 meV.

Изложенное выше позволяет заключить, что заметное выстраивание ян-теллеровских дисторсий вакансии в приповерхностных слоях полупроводника толщиной порядка 100  $\text{ \AA}$  и более может происходить только под влиянием сильного электрического поля. В случае отсутствия такого поля прямое влияние границы раздела на ориентацию дисторсий возможно только в слоях толщиной не более 10  $\text{ \AA}$  и при температурах  $\sim 1 \text{ K}$  и ниже.

Настоящая работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 96-15-96955 и 98-02-18327).

## Список литературы

- [1] G.D. Watkins. In: *Deep Centers in Semiconductors* / Ed. S.T. Pantelides. Gordon and Breach Science Publ., N. Y. (1986). P. 147.
- [2] E.L. Elkin, G.D. Watkins. *Phys. Rev.* **174**, 881 (1968).
- [3] Y.Q. Jia, H.J. von Bardeleben, D. Stivenard, C. Delerue. *Phys. Rev.* **B45**, 1645 (1992).
- [4] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Рещиков, В.Е. Седов. *ФТП* **30**, 6, 1123 (1996).
- [5] D.Y. Jeon, H.P. Gislason, G.D. Watkins. *Phys. Rev.* **B48**, 7872 (1993).
- [6] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Рещиков, В.Р. Сосновский. *ФТП* **26**, 7, 1269 (1992).

- [7] В.С. Вихнин, Н.С. Аверкиев. *ФТТ* **36**, 5, 1480 (1994).
- [8] N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, S.Yu. P'inskii, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. *Z. Phys. Chem.* **200**, 209 (1997).
- [9] Ю.Н. Демков, В.Н. Островский. *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*. Изд-во ЛГУ, Л. (1975). 240 с.