

©1994 г.

НОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КИСЛОРОДНЫХ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ

Л. Ф. Макаренко

Белорусский государственный университет,
220050, Минск, Беларусь
(Получена 24 января 1994 г. Принята к печати 10 марта 1994 г.)

Показано, что спектроскопические характеристики кислородных термодоноров в кремнии могут быть объяснены, рассматривая дефект как аналог молекулы водорода.

Проблема термодоноров в кремнии является одной из самых старых нерешенных проблем физики полупроводников. Особенно большое внимание к изучению поведения кислорода в кремнии и механизму донорной активности кислородных комплексов, образующихся при термообработке 400–500 °С, уделялось в последние десять лет (см. обзоры [1–3]). Оказалось, что эти центры обладают рядом необычных свойств [2], однозначного объяснения которым еще не найдено.

Из пьезоспектроскопических исследований [4] следует, что основное состояние термодоноров хорошо описывается теорией эффективной массы. Однако в отличие от других примесей с мелкими уровнями оно образовано из волновых функций не шести, как обычно, а только двух долин зоны проводимости кремния. Такая электронная структура основного состояния следует также из данных ЭПР измерений [5].

В качестве возможного объяснения этого эффекта в [2,4,5] предполагалось, что выделение двух долин зоны проводимости происходит вследствие анизотропной деформации решетки кремния, создаваемой ядром (кором) термодоноров. Причем деформация сжатия происходит в направлении [001], совпадающем с осью симметрии дефекта C_2 . В результате чего две долины в данном направлении опускаются, как это следует из теории деформационного потенциала [6], и волновая функция основного состояния центра будет образовываться из волновых функций этих двух выделенных долин.

Однако особенности энергетического спектра термодоноров можно объяснить, исходя из совершенно другой модели, без предположения о локальном изменении структуры зоны проводимости полупроводника

в области вблизи дефекта. Основное предположение модели состоит в том, что потенциал ко́ра термодоноров можно представить как потенциал системы двух положительных зарядов. Электроны, связанные с термодонорами, движутся в поле этих двух неподвижных ионов, которые удерживаются на своих местах валентными связями с окружающими атомами (а, возможно, и между собой). Так как речь идет о мелких уровнях, радиус локализации волновой функции электрона будет велик по сравнению с постоянной решетки, и соответственно плотность электронного облака в области между ионами будет относительно мала. Поэтому можно рассматривать ионы фиксированными независимо от зарядового состояния дефекта. Таким образом, предлагаемая модель является аналогом молекулы водорода с фиксированными ядрами.

Детальное рассмотрение энергетического спектра нейтральной и однократно ионизованной молекулы водорода проведено в [7]. Согласно [7], мерой, определяющей разность между уровнями энергии молекулы и атома гелия, является величина R/a_B , где R — расстояние между протонами в молекуле, a_B — боровский радиус. В полупроводнике роль a_B выполняет величина $a^* = a_B \epsilon m^*/m_0$, где m_0 и m^* — масса покоя и эффективная масса электрона соответственно, а ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Если расстояние между ионами R имеет порядок постоянной решетки, то, как правило, выполняется неравенство $R/a^* \ll 1$. Поэтому рассмотрение аналога молекулы H_2 можно проводить в рамках теории возмущений, приняв в качестве исходной (невозмущенной) задачи решение уравнения Шредингера для атома гелия. Возмущение исходной волновой функции возрастает с увеличением расстояния между ионами и соответственно повышается энергия основного состояния. Причем наиболее сильное отклонение волновой функции от решения, полученного для невозмущенной задачи, имеет место в направлении оси расположения ионов (ось молекулы) [7].

В анизотропном полупроводнике величина a^* будет зависеть от направления в кристалле, и, следовательно, величина R/a^* будет различна для различных направлений. Это должно привести к зависимости энергии основного и возбужденных состояний аналога молекулы H_2 от взаимной ориентации оси, на которой находятся ионы, и главных осей тензора эффективной массы.

Если ось молекулы совпадает с той главной осью тензора эффективной массы, которой соответствует наибольшее значение m_1^* , а следовательно, наименьшее a_1^* , то возмущение волновой функции будет максимальным из всех возможных при данном R . Если же ось ориентирована в направлении, вдоль которого эффективная масса m_3^* минимальна, а значение a_3^* максимально, то и возмущение волновой функции будет минимальным, так как $R/a_1^* > R/a_3^*$. Поскольку превышение энергии основного состояния возмущенной задачи над той же величиной для аналога атома гелия определяется возмущением волновой функции, можно ожидать, что $E_1 > E_2 > E_3$, где E_i — энергия основного состояния аналога молекулы водорода в анизотропном полупроводнике. Индекс i указывает вдоль какой из главных осей тензора эффективной массы направлена ось молекулы (принимается, что $m_1^* > m_2^* > m_3^*$).

В кремнии и германии из трех главных значений тензора эффективной массы два значения, называемые обычно поперечной эффективной массой m_i^* , совпадают, а для продольной эффективной массы выполняется соотношение $m_l^* > m_i^*$. Изоэнергетические поверхности имеют вид эллипсоидов вращения, вытянутых вдоль оси [100]. Кроме того, зона проводимости этих полупроводников имеет несколько долин, что существенно усложняет количественные расчеты энергетических уровней [8]. Поэтому в данной работе ограничимся лишь полуколичественным рассмотрением проблемы. Для этого изучим влияние взаимной ориентации оси молекулы относительно оси m_l^* тензора эффективной массы на энергию основного состояния, рассчитанную в рамках теории эффективной массы в однодолинном приближении [8-12]. Будем рассматривать только однократно ионизованное состояние дефекта.

Для определения энергетического спектра уровней аналога иона молекулы водорода в анизотропном кристалле в рамках теории эффективной массы необходимо решить уравнение

$$\left[-\Delta - (1 - \gamma) \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \right] F(x, y, z) = EF(x, y, z), \quad (1)$$

где r_1 и r_2 — расстояния электрона до 1-го и 2-го ядер соответственно, $\gamma = m_l^* > m_i^*$. При написании уравнения (1), так же как и в [10-12], в качестве единицы длины выбиралось $a_i^* = \hbar^2 \epsilon / m_i^* e^2$, а энергии — $E_i^* = m_i^* e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2$. Энергию основного состояния водородоподобного центра можно вычислить с высокой точностью вариационным методом [9-12], взяв пробную функцию в виде

$$F(x, y, z) = \exp \left[-\alpha (x^2 + y^2 + \beta^2 z^2)^{1/2} \right] = \exp[-\alpha r'], \quad (2)$$

где α и β — вариационные параметры, которые определяются из условия минимума энергии, и $r'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$, $x' = x$, $y' = y$, $z' = \beta z$.

Дальнейшее упрощение задачи может быть достигнуто путем введения в уравнение (1) эффективных зарядов ядер $Z(\beta)$, которые определяются как $Z(\beta) = \beta \arctg \delta / \delta$, где $\beta^2 = 1 + \delta^2$. Как было показано в [13], такой прием равносителен учету анизотропии в 1-м порядке теории возмущений. В результате этих преобразований получаем в штрихованной системе координат уравнение для функции $F(r)$ в виде

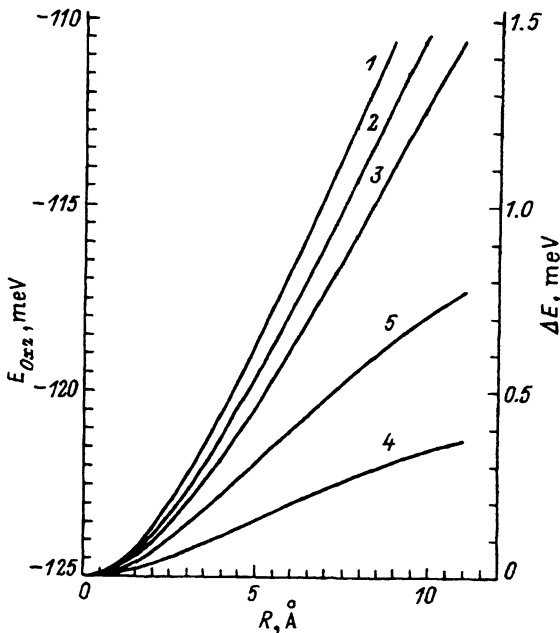
$$\left[-\Delta + (1 - \beta\gamma) \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{2Z(\beta)}{r_1} - \frac{2Z(\beta)}{r_2} \right] F(r) = EF(r). \quad (3)$$

Выбрав, согласно [7], пробную функцию для вычисления энергии основного состояния в виде суммы двух функций (2), центрированных на первом и втором ядрах, получаем разность между энергией основного состояния при параллельных осях m_l^* и оси молекулы E_{0zz} и этой же величиной при перпендикулярном расположении осей E_{0xz} , равной

$$\Delta E = E_{0zz} - E_{0xz} = (1 - \beta\gamma)(\alpha^2 R)^2 / \left(9 [1 + \alpha R + e^{\alpha R} + (\alpha R)^2 / 3] \right). \quad (4)$$

Зависимости энергии основного состояния E_{0xz} (1-3) двухионного комплекса и величины $\Delta E = E_{0zz} - E_{0xz}$ (4-5) от расстояния между ионами R в изотропном полупроводнике (1) и в анизотропном полупроводнике с $\gamma = 0.5$ (2, 4) и для Si $\gamma = 0.2079$ (3, 5).

E_{0zz} — энергия основного состояния, рассчитанная, когда ось, на которой расположены ионы, параллельна оси m_i^* тензора эффективной массы; E_{0xz} — энергия основного состояния, когда эти оси перпендикулярны. Величины эффективной массы выбирались таким образом, чтобы значения энергии при $R = 0$ во всех случаях совпадали.



Результаты расчета величин E_{0xz} и ΔE показаны на рисунке. При расчете численные значения параметров для Si брались такими же, как и в [12]: $\gamma = 0.2079$, $\epsilon = 11.4$, $m_i^* = 0.1905$. Как видно из рисунка, увеличение степени анизотропии приводит к понижению энергии основного состояния E_0 при одинаковом расстоянии R и к большей разнице между уровнями, соответствующими различным ориентациям оси молекулы относительно главных осей тензора m^* . Причем более низкую энергию имеют состояния, образованные из волновых функций долин, оси m_i^* которых перпендикулярны оси молекулы.

Численные значения ΔE , полученные в используемом приближении, следует понимать как нижнюю границу для данной величины. Так как, во-первых, методический прием введения эффективных зарядов уменьшает анизотропию задачи. Поэтому даже в рамках однодолинного приближения и кулоновского потенциала ионов величина ΔE будет больше, чем получено из (4). Во-вторых, еще более значительного расщепления следует ожидать при учете междолинных эффектов, приводящих к значительному возрастанию кинетической энергии электрона [8].

Обнаруженные в [4,5] особенности энергетического спектра термодоноров в кремнии будут иметь место, когда ось, на которой расположены ионы, ориентирована перпендикулярно оси симметрии дефекта C_2 , не совпадая при этом ни с одним из направлений [100] и [010]. Тогда шестикратное междолинное вырождение частично снимается и волновая функция основного состояния будет построена из волновых функций только двух долин, вытянутых вдоль оси [001]. Из соображений симметрии ясно, что эти два иона должны располагаться в одной из плоскостей симметрии дефекта $\sigma_v = (\bar{1}10)$ либо $\sigma'_v = (110)$.

Идентичность свойств термодоноров в Si [2] и Ge [14] позволяет сделать вывод, что их ядро имеет одну и ту же структуру. Так как зона

проводимости Ge состоит из четырех долин, вытянутых в направлении [111], в рамках предложенной модели основное состояние дефекта должно быть построено из волновых функций двух долин, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси расположения ионов. Такая электронная структура и наблюдалась в [14]. Более того, из данных [14] можно более точно указать ориентацию оси молекулы. Поскольку выделяются долины, находящиеся в плоскости σ_v , ось молекулы должна быть перпендикулярна этой плоскости и соответственно совпадать с главной осью g -тензора g_2 [110].

При такой ориентации оси молекулы естественным образом возникает расщепление состояний $2p_{\pm}$. Это расщепление, очевидно, является следствием неэквивалентности состояний $|p_x\rangle$ и $|p_y\rangle$, где оси X и Y направлены вдоль осей $[\bar{1}10]$ и $[110]$ дефекта соответственно. Причем более высокую энергию будет иметь состояние $|p_x\rangle$, что согласуется с данными [5] и может служить еще одним свидетельством в пользу предлагаемой модели термодоноров.

Таким образом, в настоящей работе показано, что особенности электронной структуры основного состояния термодоноров в Si и Ge могут быть объяснены согласованным образом, предполагая наличие в коре дефекта двух ионов, которые находятся на его оси [110].

Список литературы

- [1] A. Bourett. In: *Proc. 13th, Int. Conf. Def. in Semicond.*, ed. by L.C. Kimerling, R. Parsey, Jr. (N.Y., TMS-AIME, 1985) p. 129.
- [2] P. Wagner, J. Hage. *Appl. Phys. A*, **49**, 123 (1989).
- [3] P. Deak, M. Heinrich, L. Snyder, J.W. Corbett. *Mater. Sci. Forum.*, **83-87**, 395 (1991).
- [4] M. Stavola, K.M. Lee, J.C. Nabity, P.E. Freeland, L.C. Kimerling. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2639 (1985).
- [5] P. Wagner, H. Gqtschalk, J.M. Trombetta, G.D. Watkins. *J. Appl. Phys.*, **61**, 346 (1987).
- [6] Г.Е. Бир, Г.Л. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М.: Наука, 1972).
- [7] J.C. Slater. *Electronic Structure of Molecules* (McGraw-Hill, N.Y. etc., 1963).
- [8] M. Altarelli, F. Bassani. In: *Handbook on Semiconductors*, ed. by W. Paul (Amsterdam, 1982) v. 1, p. 269.
- [9] C. Kittel, A.H. Mitchell. *Phys. Rev.*, **96**, 1488 (1955).
- [10] W. Kohn, Lattinger. *Phys. Rev.*, **98**, 915 (1955).
- [11] W. Kohn. In: *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz, D. Turnbull (N.Y., Academic, 1957) v. 5, p. 257.
- [12] R.A. Faulkner. *Phys. Rev.*, **184**, 713 (1969).
- [13] B. Gerlach, J. Pollman. *Phys. St. Sol. B*, **67**, 93 (1975).
- [14] P. Clauws, F. Callens, F. Maes, Y. Vennik, E. Boesman. *Phys. Rev. B*, **44**, 3665 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

A New Model that Explains the Spectroscopic Characteristics of Oxygen Thermal Donor in Silicon

L.F. Makarenko

The Byelorussian State University, 220050, Minsk, Byelorussia