

КВАДРУПОЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ПРИМЕСЕЙ В СЛАБО ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПЕНСИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Барановский С. Д., Гельмонт Б. Л., Де Андрада е Силва Е. А.,
Да Кунья Лима И. К.

Аналитически при малых компенсациях и с помощью моделирования на ЭВМ в широком диапазоне компенсаций вычислена функция распределения градиентов электрических полей на нейтральных донорах в примесной зоне слабо легированного компенсированного полупроводника при низких температурах. Вычисленная функция распределения определяет форму спектральной линии перехода между состояниями $1s$ и $2p_0$ мелкого донора в GaAs в экспериментах по фототермической магнитной спектроскопии.

Для исследования мелких примесных центров в полупроводниках в последние годы широко применяется метод фототермической магнитной спектроскопии [1]. Особое внимание при этом уделяется теоретическому и экспериментальному изучению формы спектральных линий, поскольку она связана с концентрацией и степенью компенсации примесей [2, 3] в полупроводнике, что позволяет строить диагностику этих параметров материала на основе изучения формы линии [4]. Настоящая работа посвящена теоретическому расчету формы спектральных линий в случае, когда основной причиной уширения является взаимодействие квадрупольных моментов примесных состояний с градиентами электрического поля.

Для определенности рассмотрим полупроводник n -типа с концентрацией доноров N_D^+ и акцепторов $N_A < N_D$. При низкой температуре T , когда kT меньше энергии ионизации примесей, все акцепторы заряжены отрицательно и концентрация электронов на донорах равна $n = N_D - N_A$. Примесное оптическое поглощение происходит на нейтральных донорах. Основной причиной уширения спектральных линий в широком диапазоне концентраций является влияние электрических полей заряженных примесей на энергетические состояния нейтральных доноров [2, 3].

Энергетическое положение и форма линии внутримесного перехода из состояния j в состояние k определяются статистическим распределением энергий перехода [2]

$$\varepsilon_{kj} = \varepsilon_k - \varepsilon_j - \frac{1}{4} (Q_k - Q_j) \frac{\partial E_x}{\partial z} - e^2 [(C_{\perp}^{(k)} - C_{\perp}^{(j)}) E_{\perp}^2 + (C_z^{(k)} - C_z^{(j)}) E_z^2], \quad (1)$$

где $\varepsilon_{k(j)}$ — энергии термов изолированного донора, E_x , E_{\perp} — проекции электрического поля в месте расположения нейтрального донора на направление магнитного поля z и перпендикулярное ему соответственно, $C_{z(\perp)}^{k(j)}$ — соответствующие им поляризуемости, $Q_{k(j)}$ — квадрупольные моменты: $Q_{k(j)} = e \langle \varphi_{k(j)} | 3z^2 - r^2 | \varphi_{k(j)} \rangle$, где $\varphi_{k(j)}$ — волновые функции состояний, e — заряд электрона. Величины $\varepsilon_{k(j)}$, $Q_{k(j)}$, $C_{z(\perp)}^{k(j)}$ зависят от приложенного магнитного поля. В слабых магнитных полях, как показано в [3], основной причиной уширения спектральных линий является взаимодействие квадрупольных моментов доноров с градиентами электрических полей. Форма линии при этом близка

к симметричной. Влияние магнитных полей такую форму линии имеет переход $1s \rightarrow 2p_0$, в то время как линии переходов $1s \rightarrow 2p_+$ и $1s \rightarrow 2p_-$ являются резко асимметричными [2]. Это связано с тем, что величины $(Q_{1s} - Q_{2p_{\pm}})$ в (1) стремятся с ростом магнитного поля к нулю [2] и для переходов $1s \rightarrow 2p_{\pm}$ основной вклад в уширение линии в сильном магнитном поле вносит квадратичный эффект Штарка [последний член в уравнении (1)], что и приводит к асимметрии линий. Величина же $(Q_{1s} - Q_{2p_0})$ почти не зависит от магнитного поля [2], так что для перехода $1s \rightarrow 2p_0$, как и в слабых полях, основным является квадрупольное уширение. Именно для такого случая применим наш расчет.

Как видно из (1), при квадрупольном уширении форма спектральной линии описывается статистическим распределением величины

$$\Delta_{kj} = \frac{1}{4} (Q_k - Q_j) \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (2)$$

на нейтральных донорах системы, т. е. статистическим распределением компоненты $V_{zz} = \partial E_x / \partial z$ тензора вторых производных потенциала, создаваемого заряженными примесями на нейтральных донорах,

$$V_{zz}(m) = \sum_{i=1}^N \frac{e(1-n_i)}{\kappa R_{im}^3} \left[1 - 3 \frac{Z_{im}^2}{R_{im}^2} \right] - \sum_{j=1}^{KN} \frac{e}{\kappa R_{jm}^3} \left[1 - 3 \frac{Z_{jm}^2}{R_{jm}^2} \right], \quad (3)$$

где m — номер нейтрального донора, κ — диэлектрическая проницаемость кристалла. Первая сумма берется по всем N донорам системы, вторая — по всем KN акцепторам, где $K = N_A / N_D$ — степень компенсации; $n_i = 1$, если донор заполнен электроном (нейтрален), и $n_i = 0$, если донор ионизован; $R_{im} = R_i - R_m$, Z_{im} — компонента величины R_{im} вдоль оси z . Далее приводится расчет функции распределения величин V_{zz} , которая и описывает форму спектральной линии в случае, когда квадрупольное уширение играет основную роль. Основные идеи расчета почерпнуты в [5], где вычислялась функция распределения электрических полей на нейтральных донорах, и в [3], где показана определяющая роль квадрупольного взаимодействия. Сначала описывается аналитическая теория, построенная в рамках дипольной модели для малых компенсаций, а затем приводятся результаты моделирования системы на ЭВМ по методу Монте-Карло, справедливые при любых степенях компенсации.

Рассмотрим случай низких температур, когда $kT \ll e^2 N_D^{1/2} / \kappa$. В этом случае распределение электронов по донорам определяется минимумом кулоновской энергии системы и расположение ионизованных и нейтральных доноров в пространстве сильно коррелировано. При промежуточных и больших компенсациях эта корреляция может быть исследована только численно (с помощью моделирования системы на ЭВМ), но при малых компенсациях $K \ll 1$ возможен аналитический расчет в рамках предложенной в [5] дипольной модели. Суть модели в том, что при $K \ll 1$ ионизованы только те доноры, которые являются ближайшими соседями акцепторов, причем большинство (97.4 %) акцепторов имеет вблизи себя по одному ионизованному донору. Таким образом, почти все заряды сгруппированы в диполи типа «акцептор — ближайший донор» с плечом порядка среднего расстояния между донорами. Диполи расположены в пространстве случайно и ориентированы хаотически [5], а функция распределения их по длине плеча r есть

$$f(r) = 4\pi r^2 N_D \exp\left(-\frac{4}{3} \pi r^3 N_D\right). \quad (4)$$

Пусть $W(V_{zz}) dV_{zz}$ есть вероятность того, что градиент компоненты E_x электрического поля вдоль оси z на нейтральном доноре попадает в интервал $(V_{zz}, V_{zz} + dV_{zz})$. Используя известный метод Маркова [6] для нахождения функции распределения величины, представляющей собой сумму вкладов от случайно распределенных источников, получаем

$$W(V_{zz}) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{-itV_{zz}} \exp\left\{-N_A \int d^3R \frac{1}{4\pi} \int d^3r f(r) [1 - \exp(itV_{zz}(\mathbf{R}, \mathbf{r}))]\right\}. \quad (5)$$

где \mathbf{R} — радиус-вектор центра диполя, \mathbf{r} — плечо диполя. Начало вектора \mathbf{R} совпадает с точкой, в которой вычисляется V_{zz} , а конец попадает в середину диполя. Тогда $V_{zz}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в (5) определяется выражением

$$V_{zz}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{e}{\chi} \left\{ \frac{1}{\left| \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \right|^3} \left[1 - 3 \frac{\left(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \right)_z^2}{\left| \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \right|^2} \right] - \frac{1}{\left| \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \right|^3} \left[1 - 3 \frac{\left(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \right)_z^2}{\left| \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \right|^2} \right] \right\}. \quad (6)$$

Большая часть нейтральных доноров, градиент поля на которых и представляет интерес, находится на расстояниях $N_A^{-1/3} \gg N_D^{-1/3}$ от рассматриваемых диполей. Таким образом, естественно считать в (6)

$R \gg r$.

Тогда

$$V_{zz}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{er}{\chi R^4} [15 \cos^3 \theta \cos \vartheta + 15 \sin \theta \cos^2 \theta \sin \vartheta \cos(\Phi - \varphi) - 9 \cos \theta \cos \vartheta - 3 \sin \theta \sin \vartheta \cos(\Phi - \varphi)]. \quad (7)$$

Углы θ , Φ задают ориентацию вектора \mathbf{R} , углы ϑ , φ — ориентацию вектора \mathbf{r} в сферических системах координат, у которых полярные оси направлены вдоль магнитного поля z .

Подставив (7) в (5), после весьма громоздких вычислений получаем

$$W(x) = \frac{1}{2\pi V_{zz}^0} \int du \cos(ux) \exp(-B|u|^{3/4}), \quad (8)$$

где введена безразмерная переменная $x = V_{zz}/V_{zz}^0$, $V_{zz}^0 = eN_D K^{1/3}/\chi$. Для константы B при этом имеем выражение

$$B = \frac{C}{6} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) \cos \frac{3}{8} \pi,$$

где

$$C = 4 \int_{-1}^1 d\eta \int_{-1}^1 d\xi \int_{-1}^1 \frac{d\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} |\psi|^{3/4} \theta(\psi),$$

$$\psi = 15\eta^3\xi - 9\eta\xi + \mu [(1-\eta^2)(1-\xi^2)]^{1/2} (15\eta^2 - 3),$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

Численное интегрирование дает $C \approx 33.199$. При этом $B \approx 4.864$. Общий вид функции $W(x)$ после численного интегрирования в (8) приведен на рис. 1. Из определения x и выражения (8) видно, что ширина линии пропорциональна $N_D K^{1/3}$. В работе [3] с помощью моделирования на ЭВМ было показано, что при квадрупольном механизме уширения ширина пика оптического поглощения должна расти с увеличением K быстрее, чем по линейному закону при изменении K от 0.5 до 0.9. Здесь нам удалось при малой компенсации получить аналитическое выражение для зависимости ширины пика от K . Оказалось, что и при малых компенсациях зависимость является суперлинейной. Что касается линейной зависимости ширины линии от N_D , то она очевидна из соображений размерности. Выражение (8) описывает форму спектральной линии в пределе малых степеней компенсации $K \ll 1$, но не ясно, до каких степеней компенсации (в сторону увеличения K) справедлив этот результат. На этот вопрос может ответить только моделирование системы на ЭВМ.

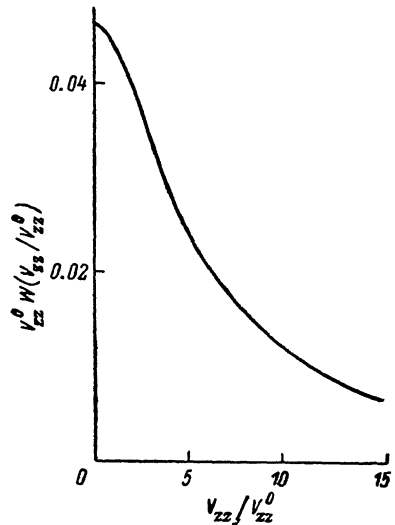


Рис. 1. Общий вид функции распределения градиентов электрических полей в дипольной модели.

Для расчета распределения $W(V_{zz})$ в широком диапазоне степеней компенсации мы осуществили моделирование системы на ЭВМ по методу Монте-Карло. Алгоритм моделирования состоит в следующем. С помощью датчика случайных чисел в сфере радиуса $R=(3N/4\pi)^{1/3}$ задаются координаты N доноров и KN акцепторов. По донорам случайно распределяется $N(1-K)$ электронов и вычисляются полная энергия системы и энергии всех состояний электронов на донорах. После этого по схеме, описанной в [7], производятся электронные перестановки, понижающие энергию системы, пока не будет найдено основное состояние при данной реализации координат примесей. В основном состоянии

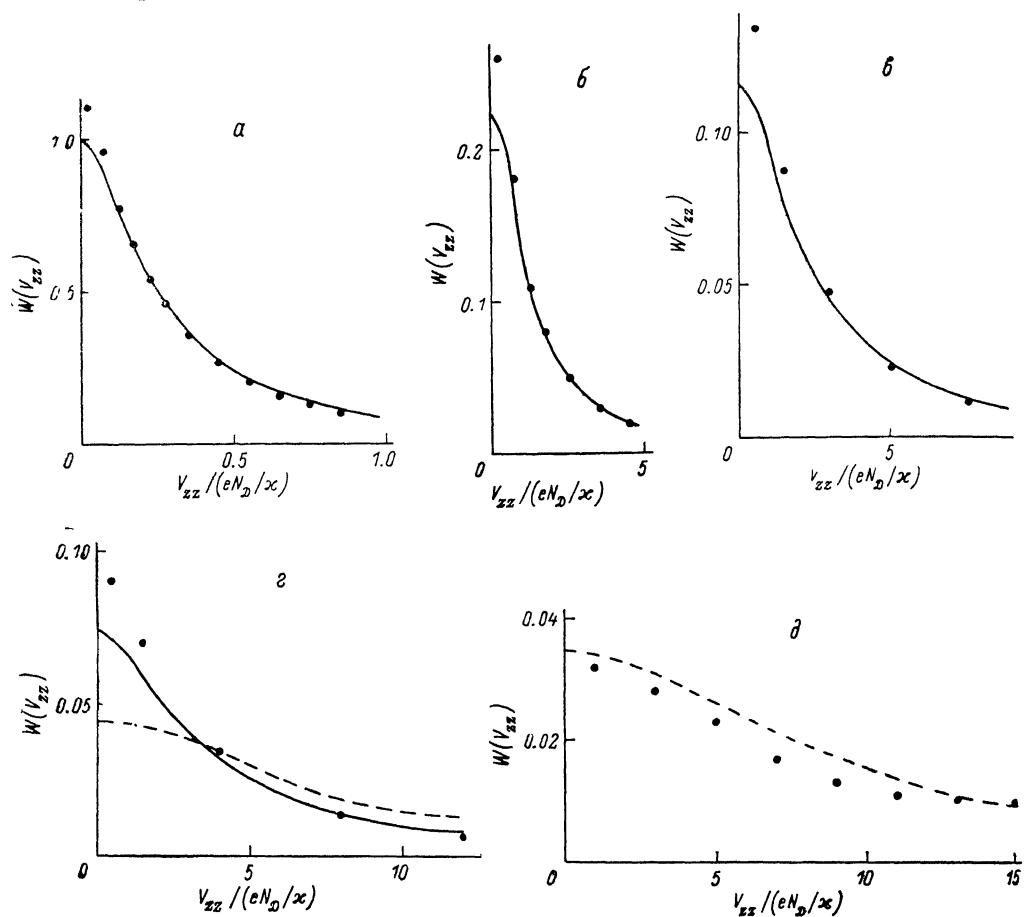


Рис. 2. Функции распределения градиентов полей при разных степенях компенсации. К: а — 0.1, б — 0.3, в — 0.5, г — 0.7, д — 0.9. Сплошные кривые — дипольная модель [формула (8)], штриховые — случайное распределение зарядов [формула (9)], точки — результаты моделирования на ЭВМ.

системы вычисляются значения $V_{zz}(m)$ по формуле (3) для каждого нейтрального донора и рассчитывается функция распределения $W(V_{zz})$, усредненная по многим реализациям координат системы. Исследовались значения $K=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$. При каждом значении K моделировались массивы $N=50, 100, 200, 400, 800$. Количество реализаций координат примесей, по которому проводилось усреднение, уменьшалось от 400 при $N=50$ до 25 при $N=800$. Оказалось, что заметный граничный эффект (зависимость результатов от размера массива N) имеет место только при $K=0.1$. В этом случае для получения результатов, соответствующих бесконечной системе, проводилась линейная экстраполяция значений $W(V_{zz})$ для разных N , отложенных как функция $N^{-1/3}$ [5].

Зависимости $W(V_{zz})$, полученные моделированием системы при разных значениях K , приведены на рис. 2. На рис. 2, б—д по оси абсцисс одинаковый мас-

штаб. Сравнение этих рисунков показывает, как сильно уширяется линия с ростом K при фиксированной концентрации N_D . На этих же рисунках при $K \leq 0.7$ построены зависимости $W(V_{zz})$, полученные в рамках дипольной модели [выражение (8)]. Видно, что дипольная модель неплохо описывает распределение $W(V_{zz})$ при $K \leq 0.5$. Аналогичный результат был получен в [5] для распределения электрических полей и в [8] для энергии примесной зоны.

При высоких степенях компенсации $K > 0.5$ больше половины доноров в системе становятся заряженными. При этом дипольная модель теряет смысл. В пределе $K \rightarrow 1$ естественно сравнивать результаты моделирования не с дипольной моделью, а с моделью, в которой заряды расположены в пространстве случайно. Такая модель изучалась в [9, 2], где для распределения $W(V_{zz})$ было получено выражение

$$W(V_{zz}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{V_{zz}^2 + \Gamma^2}, \quad (9)$$

$$\Gamma = \frac{16\pi^2}{3^{5/2}} \frac{eKN_D}{\alpha}.$$

Соответствующие (9) кривые построены на рис. 2 для $K=0.7, 0.9$. Видно, что при $K=0.9$ результаты моделирования близки к (9), причем большие значения V_{zz} ($V_{zz} > 14 eN_D/\alpha$) в реальной системе даже более вероятны, чем в системе случайно расположенных зарядов. Этот эффект был предсказан в [10]. Он связан с тем, что при $1-K \ll 1$ нейтральными являются, как правило, те доноры, которые имеют вблизи себя на расстоянии много меньше среднего $N_D^{-1/3}$ ионизованного соседа. При этом градиент поля, создаваемого заряженным донором на нейтральном, может быть больше, чем при случайном распределении заряженных примесей относительно нейтральных.

Итак, результаты моделирования в предельных случаях больших и малых компенсаций неплохо согласуются с результатами аналитических теорий, подтверждая последние. Как уже отмечалось, функция распределения $W(V_{zz})$ описывает форму спектральной линии перехода $1s \rightarrow 2p_0$ примесного оптического поглощения. Полученные теоретические результаты позволяют описывать форму линии в широком диапазоне степеней компенсации образцов K от 0.1 до 0.9. В последующей публикации мы надеемся сравнить эти результаты с экспериментальными данными по фототермической спектроскопии мелких примесей.

Авторы благодарны В. Г. Голубеву, В. И. Иванову-Омскому и А. В. Осутину за полезные обсуждения и В. В. Роткину за помощь в расчетах.

Л и т е р а т у р а

- [1] Kogan Sh. M., Lifshits T. M. — Phys. St. Sol. (a), 1977, v. 39, N 1, p. 11—39.
- [2] Larsen D. M. — Phys. Rev. B, 1973, v. 8, N 2, p. 535—552.
- [3] Коган Ш. М., Нгуен Ван Лиен. — ФТП, 1981, т. 15, в. 1, с. 44—54.
- [4] Барановский С. Д., Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Осутин А. В. — Письма ЖЭТФ, 1987, т. 46, в. 10, с. 405—407.
- [5] Коган Ш. М., Нгуен Ван Лиен, Шкловский Б. И. — ЖЭТФ, 1980, т. 78, в. 5, с. 1933—1944.
- [6] Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947.
- [7] Baranovskii S. D., Efros A. L., Gelmont B. L., Shklovskii V. I. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1979, v. 12, N 5, p. 1023—1034.
- [8] Барановский С. Д., Узаков А. А., Эфрос А. Л. — ЖЭТФ, 1982, т. 83, в. 2, с. 756—767.
- [9] Кальфа А. А., Коган Ш. М. — ФТТ, 1971, т. 13, в. 7, с. 1973—1980.
- [10] Кальфа А. А., Коган Ш. М. — ФТП, 1972, т. 6, в. 11, с. 2175—2181.

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

Институт космических исследований
Сан Жозе дус Кампус
Бразилия

Получена 5.03.1988
Принята к печати 15.03.1988