

Расчет уровней $2p$ -состояний термодоноров в кремнии

© Л.Ф. Макаренко

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 11 мая 1996 г. Принята к печати 28 января 1997 г.)

Развивается модель двух центров для объяснения электронной структуры кислородных термодоноров в кремнии. В рамках теории эффективной массы проведен расчет энергетических уровней $2p$ -состояний однократно ионизованных термодоноров. Из сравнения результатов расчета с экспериментальными данными оценено расстояние между ядрами атомов пары, которое равно $0.75 \div 0.95$ нм для первых трех видов термодоноров (TDD1–TDD3) и $1.35 \div 1.75$ нм для четырех последующих (TDD4–TDD7).

1. Введение

Интерпретация спектров инфракрасного поглощения, связанных с электронными переходами между уровнями водородоподобных примесей в полупроводниках, основана на теории эффективной массы (ЭМТ) [1]. Эта теория весьма точно предсказывает разности между энергиями возбужденных состояний мелких доноров замещения [1–3]. Ее применение оказывается успешным и для описания электронной структуры таких сложных дефектных комплексов, как, например, двойные термодоноры в кремнии (TDD) [4]. Эти дефекты представляют собой целое семейство последовательно образующихся донорных центров. Известно по крайней мере 12 видов таких центров [4,5], которые будем обозначать так же, как и в [5], TDD0, TDD1, ... TDD11. Их оптические характеристики и электронная структура конфигурации с мелкими уровнями детально описаны в [4,6,7].

В предшествующих работах были также обнаружены отклонения свойств данных комплексов от предсказываемых стандартной теорией эффективной массы, рассмотренной в [1–3]. Одним из таких отклонений является двухдолинная структура основного состояния TDD, обнаруженная в [6] и подтвержденная данными [7]. Согласно теории эффективной массы, волновая функция (ВФ) мелкого донора в полупроводнике типа кремния представляет собой сумму вида

$$\psi(\mathbf{r}) = N \sum_{i=1}^{\nu} c_i F_i(\mathbf{r}) u(\mathbf{k}_{0i}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где ν — число долин, N — нормирующий множитель, $F(\mathbf{r})$ — огибающая блоховской ВФ i -ой долины зоны проводимости $u(\mathbf{k}_{0i}, \mathbf{r})$. В то время как для обычного мелкого донора (например, фосфора в кремнии) все коэффициенты $c_i = 1$, то для TDD четыре из них равны нулю [4–7].

Другой особенностью электронной структуры термодоноров является расщепление $2p_{\pm}$ -состояния. Причем в то время как энергия одного из расщепленных состояний $2p_{\pm h}$ так же, как и энергия основного состояния, увеличивается с ростом номера термодонора (n), энергия другого состояния $2p_{\pm l}$ понижается [4]. В этой же работе было обнаружено, что некоторые из

характеристик термодоноров изменяются скачкообразно с ростом n . Например, наблюдается явное различие между свойствами TDD3 и TDD4 [4].

Понимание причин, вызывающих подобные отклонения, еще не достигнуто. Так, например, в [4,6,7] двухдолинная структура объяснялась как следствие локальной одноосной деформации решетки. Другое объяснение связано с моделью двухцентрового кора [8,9]. Согласно этой модели, кор термодоноров состоит из двух точечных доноров, расположенных вдоль оси $[110]$ дефекта. Тогда вследствие анизотропии эффективной массы энергия состояний, построенных из ВФ двух долин, вытянутых вдоль перпендикуляра к этой оси (рис. 1), будет ниже энергии любых других комбинаций типа (1). Это предположение об атомной структуре рассматриваемых дефек-

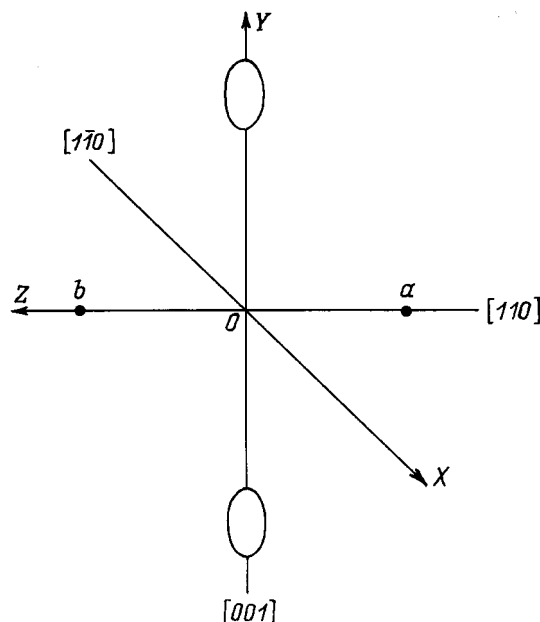


Рис. 1. Расположение осей декартовой системы координат относительно кристаллографических осей решетки кремния. Пара электрически активных атомов a и b помещена на ось OZ , и они имеют координаты $z_a = R/2$ и $z_b = -R/2$. Ось OY направлена вдоль длинной оси эллипсоидов вращения изоэнергетических поверхности тех долин зоны проводимости, из блоховских волновых функций которых "построено" основное состояние термодоноров.

тов сразу же дает правильную электронную структуру основного состояния TDD в Ge [10].

В рамках модели двухцентрового кора изменение энергии основного состояния с ростом номера TDD объяснялось в [9] изменением расстояния между атомами, обеспечивающими электрическую активность этих комплексов. Цель настоящей работы — дальнейшее развитие данных представлений для согласованного объяснения наблюдаемых особенностей электронной структуры возбужденных $2p$ -состояний всего семейства TDD и оценка расстояния между ядрами электрически активных атомов.

2. Расчеты

Наибольший интерес представляет расчет $2p$ -уровней однократно ионизированных TDD, поскольку именно для них имеются детальные спектроскопические данные [4,6,7]. Для проведения расчетов было выбрано расположение осей декартовой системы координат, показанное на рис. 1. В этом случае уравнение эффективной массы для огибающей ВФ можно записать в виде

$$\left[-\Delta + (1 - \gamma) \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{2}{r_a} - \frac{2}{r_b} \right] F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Уравнение (2) записано с использованием в качестве единицы длины эффективного боровского радиуса $a^* = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2) = 3.166$ нм и единицы энергии эффективного ридберга $Ry^* = m_e e^4/[2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2] = 19.94$ мэВ. Численные значения всех констант выбирались согласно [3]. Величины r_a и r_b представляют собой расстояния, измеренные от атомов a и b

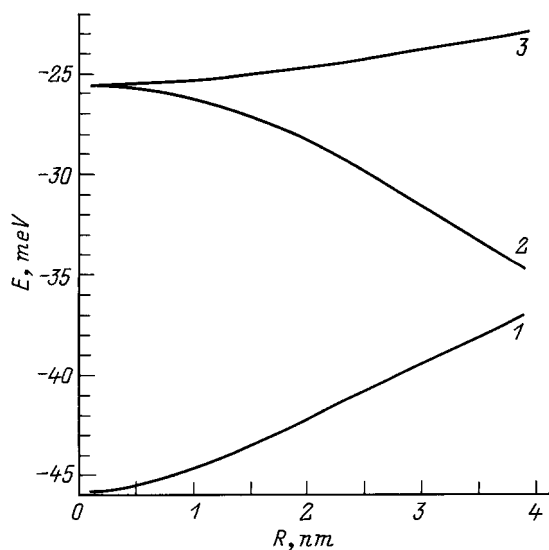


Рис. 2. Энергия (E) состояний $2p\pi_x$ (1), $2p\sigma_z$ (2) и $2p\pi_y$ (3) пары мелких доноров, рассчитанная в приближении эффективной массы, в зависимости от расстояния между ядрами доноров (R). Ориентация осей указана на рис. 1. Энергия отсчитывается от дна зоны проводимости.

соответственно (рис. 1). Для удобства последующего представления пробных функций $F(\mathbf{r})$ перейдем в деформированную систему координат: $\tilde{x} = x$, $\tilde{y} = y$ и $\tilde{z} = \beta z$. Множитель β является вариационным параметром.

В этой системе координат могут быть введены эллиптические координаты

$$\tilde{\epsilon} = (\tilde{r}_a + \tilde{r}_b)/\tilde{R}, \quad \tilde{\eta} = (\tilde{r}_a - \tilde{r}_b)/\tilde{R}$$

и построены достаточно простые приближенные молекулярные орбитали, позволяющие вычислить с высокой точностью энергии $2p$ -состояний. Эти орбитали строились на основании работ [11,12] и приведены в таблице. Расчет показывает, что погрешность вычисления энергетических уровней молекулярного иона водорода при использовании данных орбиталей не превышает 0.1% для $R < 1.3a_B$, где a_B — боровский радиус. В таблице приведены также пробные функции $F(\mathbf{r})$ для расчета $2p$ -состояний точечного донора в полупроводнике типа Si и Ge [2]. Использование этих функций для вычисления энергии соответствующих состояний для кремния приводит к погрешностям не более 0.1% [3].

Все расчеты проводились численно. Для $2p\pi$ -орбиталей вариационными параметрами были α и β , а для $2p\sigma$ -орбиталей — α , β , p . Результаты расчетов приведены на рис. 2.

3. Обсуждение

Как видно из рис. 2, расщепление $2p_{\pm}$ -состояния термодоноров объясняется в рамках двух центров как результат различия энергий $2p\pi$ - и $2p\sigma$ -состояний молекулярного иона водорода. Так же как и повышение энергии основного состояния с ростом номера TDD, понижение энергии $2p\sigma$ -состояния вызывается увеличением расстояния между ядрами атомов, обуславливающих донорное действие комплекса. Таким образом, все отмеченные особенности находят свое согласованное объяснение в рамках стандартной теории молекулярного иона водорода [13]. Однако энергетические уровни аналога молекулярного иона водорода, рассчитанные в приближении эффективной массы, отличаются от экспериментальных [4]. Рассмотрим более подробно причины, вызывающие появления наблюдаемых отклонений.

Согласно [4], энергия связи $2p_0$ -состояний однократно ионизированных TDD1–TDD7 уменьшается с ростом номера центра от 50.4 до 47.7 мэВ. Эти значения превышают рассчитанные в рамках ЕМТ (рис. 2). Подобное соотношение между предсказываемыми теоретически и полученными экспериментально энергиями $2p$ -состояний наблюдалось для доноров, связанных с межузельными атомами магния [14] и алюминия [15]. В [14] предполагалось, что такое глубокое положение $2p_0$ -состояния обусловлено поправками на локальное поле, возникающими из-за межузельного положения донорного атома. Таким образом, можно сделать заключение,

Пробные функции (приближенные молекулярные орбитали) для расчета энергетических уровней 2p-состояний термодоноров и соответствующие им при $R = 0$ пробные функции для расчета уровней мелкого донора в полупроводнике типа Si [2,3]

Обозначение молекулярной орбитали	Приближенная молекулярная орбиталь	Пробная волновая функция при $R = 0$	Обозначение состояний мелкого донора
$2p\pi_x$	$N\tilde{x} \exp(-\alpha\tilde{\mu})$	$N\tilde{x} \exp(-\alpha\tilde{r})$	$2p_{\pm}$
$2p\pi_y$	$N\tilde{y} \exp(-\alpha\tilde{\mu})$	$N\tilde{y} \exp(-\alpha\tilde{r})$	$2p_0$
$2p\sigma_z$	$N(p + \alpha R\tilde{\mu}) \exp(-\alpha\tilde{\mu})$	$N\tilde{x} \exp(-\alpha\tilde{r})$	$2p_{\pm}$

Примечание. N — нормирующий множитель.

что электрически активные атомы термодоноров занимают межузельное положение в решетке кремния. Этот вывод согласуется с современными представлениями об атомной структуре термодоноров [16].

Отклонения от ЕМТ для $2p_{\pm}$ -состояний Mg_i и Al_i меньше, чем для $2p_0$ -уровней [14,15]. Кроме того, $2p_{\pm}$ -уровень Mg_i расщепляется на два. Причина появления такого расщепления не ясна. Оно может быть связано с химической природой донорного атома.

Исходя из этих соображений запишем энергию $2p$ -уровней TDD в виде

$$E_n^{(i)} = E_{EMT,n}^{(i)} + E_{LFC,n}^{(i)}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ — номер TDD, $i = 1$ соответствует $2p_0$ -состоянию; $i = 2$ соответствует нижнему $2p_{\pm}$ -состоянию, обозначенному в [4] как $2p_{\pm l}$, $i = 3$ — верхнему $2p_{\pm}$ -состоянию, обозначенному в [4] как $2p_{\pm h}$. Величина $E_{EMT,n} = E_{EMT}(R_n)$ есть энергия, рассчитанная в рамках ЕМТ, которая зависит от расстояния между ядрами электрически активных атомов R_n . Величина $E_{LFC,n} = E_{LFC}(r_n, R_n)$ — это поправка к ЕМТ-энергии, связанная с локальным полем и зависящая от координаты донорного атома в элементарной ячейке r_n и, возможно, от искажения решетки, которое различно для различных R_n . Из-за наличия члена $E_{LFC,n}$ непосредственное сравнение результатов расчета и экспериментальных данных невозможно. Однако такое сравнение становится более оправданным для разностей вида

$$\delta_n = E_n^{(3)} - E_n^{(2)},$$

$$\Delta_n = E_n^{(3)} - E_n^{(1)}.$$

При сравнении расчетных и экспериментальных значений δ_n и Δ_n необходимо учесть, что поправка на локальное поле E_{LFC} для $2p_0$ -состояний межузельного донора значительно больше, чем для $2p_{\pm}$ -состояний [14]. Поэтому, если для точечного ЕМТ-донора с $Z = 2$ $\Delta = 20.4$ мэВ при $E(+/+ +) = E_c - 0.125$ мэВ, то для Mg_i^+ $\Delta = 21.8$ мэВ при $E(+/+ +) = E_c - 0.26$ мэВ [14]; а для Al_i^+ $\Delta = 22.8$ мэВ при $E(+/+ +) = E_c - 0.96$ мэВ [15]. Следовательно, расчетные кривые $\delta(\Delta)$ будут смещены относительно экспериментальных в первую очередь вдоль оси абсцисс. Поскольку величина Δ_{LFC} для термодоноров неизвестна и может быть различна для дефектов с различными

номерами, имеет смысл добавить к расчетным значениям $\Delta(R)$ некоторую среднюю поправку на локальное поле, которую выберем равной 4 мэВ. Сравнивая расположение экспериментальных точек и ход таким образом скорректированной теоретической кривой (рис. 3), можно сделать вывод, что расчетные данные в целом верно отражают корреляцию между величинами δ_n и Δ_n для различных TDD. Экспериментальные данные взяты из работ [4,15]. Данные о $2p_{\pm}$ -уровнях TDDn с $n > 7$ являются неопределенными из-за наложения полос, принадлежащих различным центрам.

Поправки на локальное поле для $2p_{\pm}$ -уровней значительно меньше. Так, для Mg_i^+ имеем $\delta = 0.23$ мэВ [14], а для Al_i^+ $\delta = 0$. Примем в качестве исходного допущения, что для всех термодоноров так же, как и для Al_i^+ , $\delta_{LFC} = 0$. При этом условии можно оценить расстояние между ядрами атомов пары из сравнения экспериментальных значений δ_n с расчетными (рис. 4). Такое сравнение приводит к значениям $R = 0.75 \div 0.95$ нм для первой группы центров с номерами $n = 1-3$ и $R = 1.35 \div 1.75$ нм для второй группы с номерами

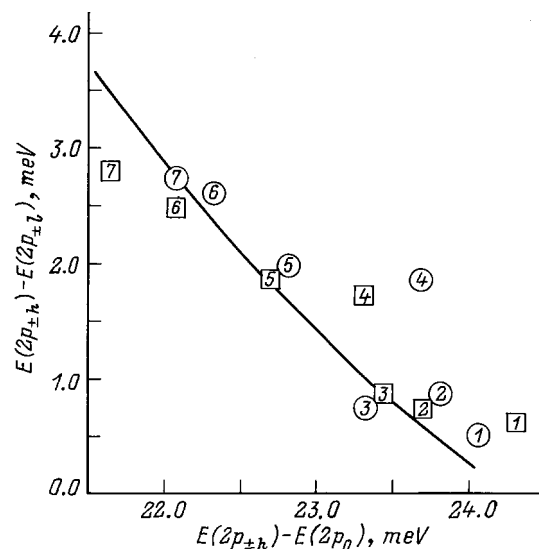


Рис. 3. Сравнение разностей энергий $\Delta = E(2p_{\pm h}) - E(2p_0)$ и $\delta = E(2p_{\pm h}) - E(2p_{\pm l})$, полученных для различных видов термодоноров (номера указаны) из данных инфракрасной спектроскопии в работах [4] (квадраты) и [15] (кружки), и разностей $\Delta = E(2p\pi_x) - E(2p\pi_y) + 4$ мэВ и $\delta = E(2p\pi_x) - E(2p\sigma_z)$, рассчитанных в данной работе (сплошная линия).

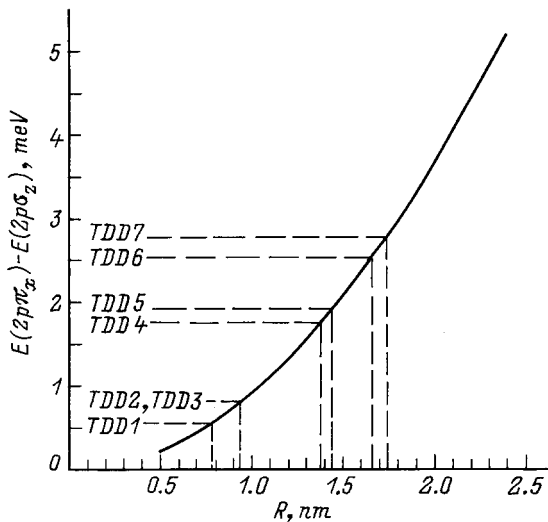


Рис. 4. Расчетная зависимость расщепления $2p_+$ -уровня пары мелких доноров от расстояния между ними. Указаны экспериментальные значения $\delta = E(2p_{\pm h}) - E(2p_{\pm 1})$ для термодоноров различных видов, взятые как средние арифметические данных [4,15].

$n = 4-7$. Причем следует отметить, что погрешность определения межъядерного расстояния убывает с ростом номера термодонора. Если, исходя из данных для Mg_i^+ , принять неопределенность δ_n равной ± 0.23 мэВ, то это приведет к погрешности в определении R_7 , равной всего лишь ± 0.07 нм.

Обращает на себя внимание явный разрыв между параметрами TDD3 и TDD4, отмеченный также в [4] для других спектроскопических характеристик этих двух дефектов. Его возникновение можно объяснить на основании полученных значений для межъядерных расстояний пары электрически активных атомов, входящих в состав дефектов с различными порядковыми номерами n . Все величины R_n группируются вблизи значений mR^* , где $m = 1, 2$, $R^* = \sqrt{2}a_0 = 0.768$ нм есть расстояние между двумя тетраэдрическими межзельными позициями, ближайшими в направлении [110], a_0 — постоянная решетки кремния. При этом, если донорные атомы пары для TDD3 находятся в двух ближайших элементарных ячейках ($m = 1$), то при трансформации TDD3 в TDD4 один из этих атомов перемещается в следующую ячейку, т.е. TDD4 занимает уже не две, а три соседние в направлении [110] элементарные ячейки ($m = 2$). В результате такой трансформации резко изменяется не только величина $E_{EMT, n}$, но и $E_{LFC, n}$, поскольку другими будут и координаты r_n обоих доноров пары в своих элементарных ячейках. Таким образом рассматриваемые дефекты можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести TDD1–TDD3 и, по-видимому, ненаблюдаемый методами инфракрасной спектроскопии TDD0. Ко второй группе относятся следующие четыре дефекта: TDD4–TDD7.

Появление этих двух групп можно связать с характером расположения межзельных атомов кислорода, входящих в состав дефекта. Из-за сил кулоновского отталкивания между ядрами пара доноров деформирует решетку, приводя к появлению растягивающих напряжений в направлении, перпендикулярном оси их расположения. О наличии таких анизотропных напряжений свидетельствуют данные [7]. Возникающее таким образом поле деформаций притягивает атомы кислорода, которые встраиваются в решетку между атомами пары. Добавление нового атома кислорода в свою очередь изменяет локальные напряжения решетки и, следовательно, расстояние между донорными центрами. При присоединении каждого пятого атома кислорода происходит трансформация дефекта, сопровождающаяся переходом одного из атомов пары в более далекую межзельную позицию.

Природа атомов пары еще не ясна. Это могут быть собственные межзельные атомы кремния, что объясняет малую величину $\delta_{LFC, n}$. Нельзя вместе с тем исключать, что электрически активной может быть и пара атомов кислорода. Однако на основании только данных инфракрасной спектроскопии, по-видимому, невозможно дать ответ на этот вопрос.

Заключение

В приближении эффективной массы проведен расчет $2p$ -уровней однократно ионизованного состояния двойных термодоноров в кремнии в предположении, что кор данных дефектов представляет собой пару мелких донорных центров, расположенных вдоль оси [110]. Результаты расчета сравниваются с данными инфракрасной спектроскопии. Как следует из экспериментальных данных, первые семь термодоноров могут быть разделены на две группы: TDD1–TDD3 и TDD4–TDD7. Высказывается предположение, что электрически активные атомы пары для первой группы размещаются в межзельных позициях, находящиеся в соседних направлениях [110] элементарных ячеек, и через одну элементарную ячейку — для второй группы.

Автор выражает благодарность Я.И. Латушко за многочисленные полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] F.K. Ramdas, S. Rodriguez. Rep. Progr. Phys. **44**, 1297 (1981).
- [2] W. Kohn, J.M. Luttinger. Phys. Rev., **98**, 915 (1955); W. Kohn. In: *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, N.Y., 1957) v. 5.
- [3] R.A. Faulkner. Phys. Rev., **184**, 713 (1969).
- [4] P. Wagner. J. Hage. Appl. Phys. A, **49**, 123 (1989).
- [5] G.D. Watkins. Revs. Sol. St. Phys., **4**, 279 (1990).
- [6] M. Stavola, K.M. Lee, J.C. Nabity, P.E. Freeland, L.C. Kimerling. Phys. Rev. Lett., **54**, 2639 (1985).

- [7] P. Wagner, H. Gottschalk, J.M. Trombetta, G.D. Watkins. J. Appl. Phys., **61**, 346 (1987).
- [8] Л.Ф. Макаренко. ФТП, **28**, 1434 (1994) [L.F. Makarenko. Semicond., **28**, 835 (1994)].
- [9] Л.Ф. Макаренко. Докл. АНБ, **39**, 44 (1995).
- [10] P. Clauws, F. Callens, F. Maes, Y. Vennik, E. Boesmaa. Phys. Rev. B, **44**, 3665 (1991).
- [11] A. Dolgarno, G. Poots. Proc. Phys. Soc. A, **67**, 343 (1954).
- [12] B.L. Moiseiwitsch, A.L. Stewart. Proc. Phys. Soc. A, **67**, 457 (1954).
- [13] J.C. Slater. *Electronic Structure of Molecules* (McGraw-Hill, N.Y. etc., 1963).
- [14] A. Thilderkvist, M. Kleverman, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **49**, 16 338 (1994).
- [15] Я.И. Латушко. Автореф. канд. дис. (Белорус. гос. ун-т, Минск, 1988).
- [16] P. Deak, L.C. Snyder, J.W. Corbett. Phys. Rev. B, **45**, 11 612 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Calculation of $2p$ -levels for thermal double donors in silicon

L.F. Makarenko

Belarus State University,
220050 Minsk, Belarus

Abstract A model of two center structure is developed for thermal double donors (TDD) in silicon. Calculations of $2p$ -levels of singly ionized TDD's are performed in the effective mass approximation. From the comparison of the calculation results with experimental data, the internuclear distance between the two electrically active atoms is evaluated to be of $0.75 \div 0.95$ nm for the TDD1–TDD3 and of $1.35 \div 1.75$ nm for the next four species: TDD4–TDD7.

Fax: 0172/265-940

E-mail: root@fpm.bsu.minsk.by