

К модели дивакансии в германии

© Н.Д. Долидзе, Б.Е. Цеквава

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили,
380028 Тбилиси, Грузия

E-mail: nugo@geo.net.ge

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 февраля 2002 г.)

Предложена модель дивакансии, объясняющая ряд экспериментальных фактов для Ga, облученного при температуре $T = 77$ К потоком ускоренных электронов. В рамках модели объяснены отсутствие фотопроводимости, связанной с фотовозбуждением соответствующих дивакансиям полос инфракрасного поглощения 0.44 и 0.52 eV; различие оптически и электрически определенных значений энергий активации уровней дивакансии; существование предельного положения уровня Ферми в запрещенной зоне при облучении большими потоками радиации.

В работе [1] было показано, что в германии p -типа, а также n -типа, конвертированного в p -тип в результате облучения при $T = 77$ К ускоренными электронами (1–5 MeV), создаются так называемые „светочувствительные дефекты“. Светочувствительность проявляется только в образцах, обладающих проводимостью p -типа после облучения [1–6]. В [4,6,7] показано, что „светочувствительные дефекты“ ответственны за полосы инфракрасного (ИК) поглощения 0.44 и 0.52 eV. Электрически (при измерении температурных зависимостей постоянной Холла) они проявляются как уровни в запрещенной зоне $E_V + 0.16$ eV и $E_V + 0.08$ eV, в зависимости от зарядового состояния дефекта [5]. В то же время электрически активные уровни $E_V + 0.52$ eV и $E_V + 0.44$ eV экспериментально не наблюдались. Отметим также, что при поглощении квантов с энергией 0.52 и 0.44 eV фотопроводимость отсутствует. В работах [4,7] указанные дефекты в германии были определены как дивакансии.

Аналогичная картина (различие между энергиями оптических полос поглощения ~ 0.69 и ~ 0.32 eV и энергиями электрически активных уровней в запрещенной зоне $E_C - 0.39$ eV и $E_C - 0.54$ eV [8]) имеет место для дивакансии в кремнии [9–11]. И здесь поглощение квантов, соответствующих энергиям полос оптического поглощения, не приводит к фотопроводимости.

Вместе с тем известно [12,13], что под действием радиации в германии и кремнии n - и p -типа происходит уменьшение концентрации основных носителей тока, т.е. уровень Ферми движется к середине запрещенной зоны и достигает некоторого предельного положения, одинакового для обоих типов проводимости (так называемый предельный уровень Ферми), которое меняется незначительно при дальнейшем увеличении интегрального потока облучения. В литературе нет единой точки зрения, объясняющей все указанные экспериментальные факты.

В настоящее время существует модель дивакансии в кремнии [9] (рис. 1). Эта же модель используется и для германия [7]. Согласно данной модели, на начальной стадии (до искажения Яна-Теллера) имеются две вакансии, находящиеся в соседних атомных узлах c, c'

(на рисунке пунктирные кружки), расположенных вдоль пространственной диагонали куба, и шесть близлежащих атомов (a, d, a', d', b, b') с „искривленными“ связями $a-d, a'-d', b-b'$. Соответствующая „многоатомная нелинейная молекула“ обладает симметрией D_{3d} . Группа D_{3d} имеет четыре одномерных и два двумерных неприводимых представления. Поэтому все электронные термы молекулы должны принадлежать к одному из шести неприводимых представлений группы D_{3d} . Таким образом, кроме невырожденных термов, соответствующих одномерным представлениям, имеются и двукратно вырожденные электронные термы, соответствующие двумерным неприводимым представлениям (без учета спина). Вырожденный электронный терм при наличии на нем электронов неустойчив относительно эффекта Яна-Теллера. Из-за этого эффекта искажается конфигурация „нелинейной молекулы“ и ее симметрия понижается до C_{2h} ; в группе C_{2h} всего три одномерных неприводимых представления [14] и, следовательно, имеются только невырожденные электронные термы. Пространственная модель дивакансии и волновые функции в модели ЛКАО без учета и с учетом эффекта Яна-Теллера (по [9]) приведены на рис. 1 и 2. Согласно этой модели, дивакансия является многозарядным центром с четырьмя уровнями: два нижних уровня (1 и 2) расположены чрезвычайно

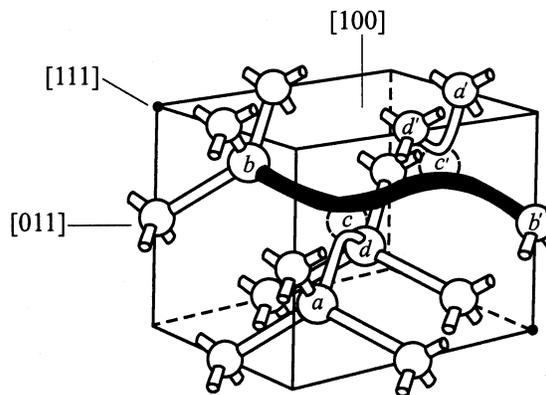


Рис. 1. Пространственная модель дивакансии в кремнии (по [9]).

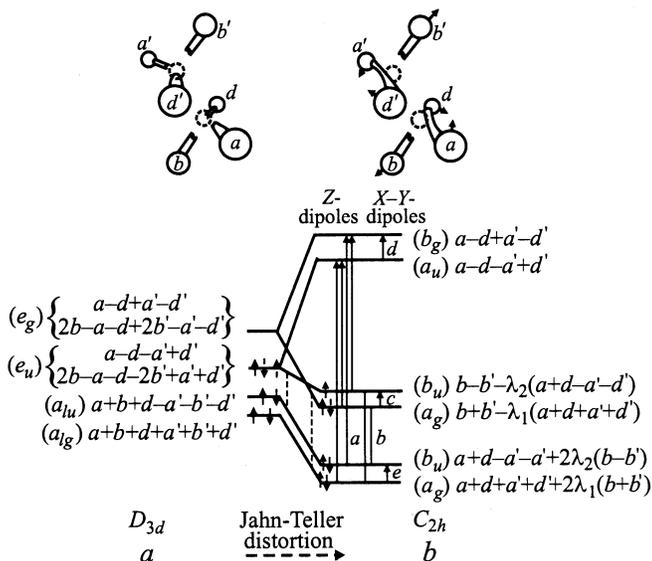


Рис. 2. Простая ЛКАО молекулярно-орбитальная модель электронной структуры дивакансии, a — до ян-теллеровского искажения (D_{3d}), b — после искажения (C_{2h}). Сплошные стрелки обозначают электроны и их спины для однократно положительно заряженного состояния, пунктирные — дополнительные электроны для однократно отрицательно заряженного состояния.

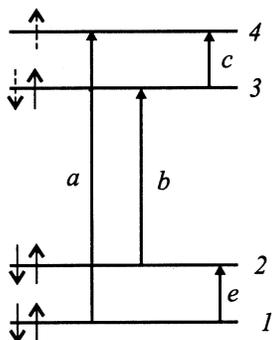


Рис. 3. Фрагмент рис. 2, показывающий уровни дивакансии, определяющие ее зарядовое состояние.

близко друг к другу в непосредственной близости от потолка валентной зоны, а два других (3 и 4) — в глубине запрещенной зоны. Зарядовое состояние дивакансии определяется количеством электронов, осуществляющих связь между атомами $b-b'$. Когда эта связь (уровни 3 и 4 на рис. 3) свободна от электронов, имеются дивакансии в двукратно положительно заряженном состоянии. Когда связь осуществляется одним или двумя электронами (заполнение уровня 3), соответственно имеем однократно положительно заряженную или нейтральную дивакансию. Указанная связь может принять еще один или два электрона на уровень 4. В этом случае дивакансия заряжается однократно отрицательно или двукратно отрицательно. Эта модель дивакансии, использованная в работах [7,9–11], хорошо описывает

отдельные экспериментальные результаты, однако не может объяснить все приведенные экспериментальные факты для кремния и германия.

Для решения данной задачи мы в отличие от авторов [7,9–11] предлагаем модель дивакансии с учетом искривления зон полупроводника флуктуационными электрическими полями заряженных дефектов. При этом предполагается, что корреляция в распределении дефектов в полупроводнике отсутствует и флуктуации их концентраций являются гауссовыми [15–17].

Применим к нашей задаче метод „искривленных зон“. В работе [16] было показано, что флуктуационное поле пространственного заряда, искривляющее зоны, создается химическими примесями. В нашем случае таковыми являются исходные примеси (доноры), компенсирующие радиационные точечные дефекты и их несложные комплексы, образующиеся в n -Ge в результате облучения интегральным потоком ускоренных электронов ($E = 2-6$ MeV, $\Phi = 10^{16}-5 \cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$) при температуре $T = 77$ K. Об этом свидетельствует тот факт, что в исследуемых образцах n -Ge с исходной концентрацией электронов проводимости $n \sim 10^{14}-10^{16}$ cm $^{-3}$ в процессе облучения достигалась конверсия типа проводимости (перекомпенсация) и образцы после облучения обладали проводимостью p -типа. При этом равновесная концентрация дырок не превышала $\sim 10^{10}$ cm $^{-3}$.

Следует отметить, что в результате облучения возникают хаотически распределенные заряженные центры (дефекты). При этом в случае сильной компенсации необходимо учитывать гауссовы флуктуации концентраций заряженных примесей и радиационных дефектов. Они создают флуктуирующий крупномасштабный электростатический потенциал. Учет влияния этого потенциала на искривление зон и движение уровня Ферми в глубь запрещенной зоны необходим даже при умеренных концентрациях дефектов $10^{15}-10^{16}$ cm $^{-3}$. В этих условиях велика концентрация заряженных дефектов, создающих сильные флуктуационные поля, а экранирование слабо. Однако из-за малости концентрации подвижных носителей и большой плотности флуктуационного заряда возникают трудности, связанные с учетом экранирования [18–20].

В работе [16] удалось преодолеть трудности с экранированием при сильной компенсации с помощью гипотезы о коррелированном расположении примесей (для мелких центров), которое зависит от технологии выращивания кристалла. В этом случае имеет место специфический неэлектронный механизм экранирования (взаимная экранировка доноров и акцепторов). В случае радиационных дефектов такая модель экранирования не адекватна действительности. Поскольку экспериментально определенное энергетическое расстояние между минимумом и максимумом края (потолка) искривленной валентной зоны (потенциального рельефа) в германии приблизительно равно 0.3 eV, приближение линейного экранирования неприменимо. Причина состоит в том,

что такой большой флуктуационный потенциал приводит к глубокой пространственной модуляции электронной плотности. Теория же линейного экранирования основана на линеаризации уравнения Пуассона, что в конечном счете требует малой глубины потенциальной ямы и слабой неоднородности электронной плотности.

Далее воспользуемся основными идеями теории нелинейного экранирования, построенной в работах [18–20]. В этой теории одна из основных трудностей связана с вопросом о характере распределения примесей в полупроводниках. Следуя [18–20], предположим, что корреляция в распределении дефектов отсутствует, т.е. распределение является пуассоновским, а флуктуации — гауссовыми (малые флуктуации). Для оценки величины флуктуации потенциальной энергии используем приближение равномерно заряженного шара [20]. Предположим, что флуктуации представляют собой однородные сферические скопления дефектов радиуса R с пуассоновским распределением дефектов в них. Обозначим среднюю концентрацию дефектов через N_t . Тогда среднее число частиц в шаре $N = 4\pi N_t R^3 / 3 \approx 4N_t R^3$, среднеквадратичная флуктуация частиц $\Delta N = \sqrt{N} = 2\sqrt{N_t R^3}$. Типичный заряд шара равен $2Ze\sqrt{N_t R^3}$ ($Z = \pm 1, \pm 2$), а среднеквадратичная флуктуационная потенциальная энергия электрона $\gamma(R)$ есть

$$\gamma(R) = 2Ze^2\sqrt{N_t R^3} / \epsilon R = 2Ze^2\sqrt{N_t R} / \epsilon, \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, e — заряд электрона. При $R \rightarrow \infty$ $\gamma(R) \rightarrow \infty$ в полном согласии с известным результатом, что среднеквадратичная флуктуационная кулоновская энергия $[N_t \int (e^2 / \epsilon r)^2 dr]^{1/2}$ расходится на больших расстояниях. Бесмысленность такого результата указывает на то, что если кулоновские центры расположены случайным образом, то обязательно нужно тем или иным способом учитывать экранирование. В нашем случае крупномасштабных флуктуаций случайно расположенных заряженных центров единственно возможным механизмом нелинейного экранирования, ограничивающего радиус шара, является электронное (дырочное) экранирование, несмотря на малую концентрацию свободных носителей заряда. Введем радиус шара $R = R_0$ таким образом, чтобы плотность флуктуационного заряда $\delta N = 0.5Ze\sqrt{N_t / R_0^3}$ равнялась плотности заряда дырок. Очевидно, что в этом объеме дырки (электроны) нейтрализуют избыточную плотность отрицательного (положительного) заряда шара. Следовательно, имеем

$$p = 0.5Z\sqrt{N_t / R_0^3}, \quad \text{или} \quad R_0 = \sqrt[3]{Z^2 N_t / 4p^2}. \quad (2)$$

В наших экспериментах германий n -типа компенсирован облучением: $N_t = N_d + N_a$ (N_d и N_a — концентрации радиационных дефектов донорного и акцепторного типа соответственно). Учитывая, что достигнута компенсация, приближенно можно положить $N_t = 2N_d$.

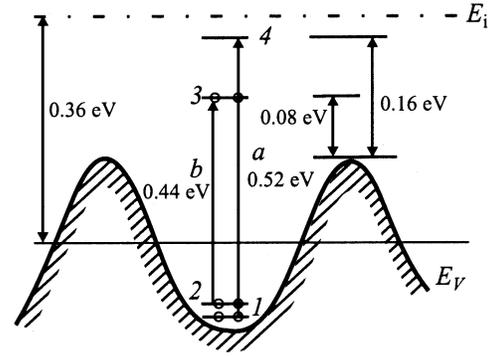


Рис. 4. Схема, объясняющая разницу между оптически и термически определенными энергиями активации уровней дивакансии в германии: 0.52 eV есть энергия оптического возбуждения электрона с нижнего уровня дивакансии на уровень $E_V + 0.16$ eV, а 0.44 eV — на уровень $E_V + 0.08$ eV (внутрицентровые переходы). E_i — середина запрещенной зоны необлученного кристалла. Изогнутой линией показано искривление потолка валентной зоны E_V флуктуационным потенциалом заряженных дефектов, сплошной прямой — потолок невозмущенной валентной зоны.

Из вышеизложенного следует, что флуктуации с размерами $R > R_0$ будут полностью нейтрализованы свободными носителями, а флуктуации с размерами $R < R_0$ останутся неэкранированными. Поэтому оценочное значение γ , согласно (1), (2), будет

$$\gamma = \sqrt[3]{4Z^4 e^6 N_t^2 / \epsilon^3 p}. \quad (3)$$

При малых концентрациях дырок потенциальная яма оказывается достаточно глубокой. Электронные уровни дивакансии находятся в этой яме (рис. 4).

Для $p = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($N_t \approx 2N_d$) оценка амплитуды колебаний потенциальной энергии γ для Ge по формуле (3) дает $\gamma = 0.16$ eV. Условие же размещения уровней основного состояния в яме $\eta^2 / 2mR_0^2 \ll \gamma$, согласно (2), (3), записывается в виде $(p / N_t)^{5/3} \ll a^{-1} N_t^{-1/3}$, где $a = \epsilon \eta^2 / m e^2$ (m — эффективная масса электрона). Поскольку $p \ll N_d$, это неравенство выполняется с большим запасом и уровни дивакансии (1 и 2) оказываются у дна ямы (потолок валентной зоны в данной части кристалла). Энергетическое расстояние от дна до горба потенциального рельефа (искривленной зоны) $\Delta U = 2\gamma \approx 0.32$ eV, экспериментальное же значение, определенное с помощью оптических и электрических измерений, $\Delta U_{\text{exp}} = (0.52 - 0.16) \text{ eV} = (0.44 - 0.08) \text{ eV} = 0.36$ eV (рис. 4). Если учесть, что вышеприведенные значения параметров являются типичными для наших экспериментов, согласие с теоретической моделью можно считать удовлетворительным.

Что касается пределов применимости формул (2) и (3), то следует отметить, что в компенсированном полупроводнике при малых концентрациях подвижных носителей заряда характерные масштабы флуктуаций и соответственно амплитуда колебаний потенциальной

энергии $\gamma(R)$, согласно (2), (3), могут стать сколь угодно большими (например, больше ширины запрещенной зоны). Однако, как показано в [19], если дно зоны проводимости опустится ниже $0.5E_g$ относительно его положения в необлученном кристалле, то оно пересечет уровень Ферми в этой области кристалла и возникнут собственные подвижные носители — электроны — в таком количестве, что это приведет к экранированию возникшей потенциальной ямы и дальнейшее опускание дна зоны прекратится. Аналогично в той области кристалла, где имеется избыток отрицательного заряда (потенциальная яма для дырок), при пересечении уровня Ферми возникнут дырки в достаточном количестве для того, чтобы предотвратить дальнейшее поднятие потолка валентной зоны. Поэтому формулы (2) и (3) для малых концентраций подвижных носителей, когда $\gamma(R) \geq 0.5E_g$, неприменимы. В наших экспериментальных условиях $\gamma(R) < 0.5E_g$ и формулы (2) и (3) справедливы.

Перейдем теперь к объяснению экспериментальных фактов на основе предложенной модели дивакансии.

1) Отсутствие фотопроводимости при оптическом возбуждении уровней 3 и 4 (переходы a и b на рис. 3). Оценки, приведенные выше, показывают, что уровни основного состояния дивакансии (1 и 2) расположены у дна потенциальной ямы. Когда поглощаются кванты с энергиями 0.44 или 0.52 eV, осуществляется переход электрона с этих уровней на уровни 3 и 4 (внутрицентровый переход). При этом должен произойти переход электронов из валентной зоны на нижележащие освобожденные уровни 1 и 2, т.е. рождаются дырки вблизи дна ямы в валентной зоне (следовательно, должна появиться фотопроводимость). Однако при этом дивакансия в яме окажется в неустойчивом зарядовом состоянии и „лишний“ электрон с верхнего уровня мгновенно рекомбинирует с ближайшей дыркой. Дырка „погибнет“, не успев принять участие в фотопроводимости.

2) Различие оптически и электрически определенных значений энергии активации уровней дивакансий 3 и 4 (рис. 3). Из измерений энергий активации уровней по температурным зависимостям коэффициента Холла следует, что с увеличением температуры происходит сдвиг уровня Ферми к середине запрещенной зоны. В этом случае присутствие электронов на уровнях 3 и 4 разрешено, т.е. дивакансия может изменить зарядовое состояние. Электроны будут переходить на эти уровни уже с горба искривленной валентной зоны. Для возбуждения этих электронов необходима энергия, соответствующая зазору между горбом искривленной валентной зоны и уровнями 3 и 4. На рис. 4 показана схема, объясняющая разницу между оптически и электрически определенными энергиями активации уровней дивакансии в германии: оптически определенной энергии активации уровня 4 (0.52 eV) соответствует электрически активный уровень

$E_V + 0.16$ eV, а энергии активации уровня 3 (0.44 eV) — $E_V + 0.08$ eV.

3) Существование предельного положения уровня Ферми в запрещенной зоне. Как отмечалось выше, экспериментально установлен факт существования предельного уровня Ферми в полупроводниках обоих типов. Было показано, что предельный уровень Ферми различен для разных полупроводников: в кремнии он находится около середины запрещенной зоны, а в германии расположен в нижней ее половине. При этом в n -Ge наблюдается конверсия типа проводимости. Разные авторы для различных температур и видов облучения дают разное положение предельного уровня Ферми в запрещенной зоне германия: от $E_V + 0.07$ eV до $E_V + 0.24$ eV. В работе [12] предельное положение уровня Ферми для p -Ge, а также и для n -Ge, конвертированного в p -тип облучением быстрыми электронами при $T = 77$ K, определено как $E_V + 0.07$ eV. Автор [12] предполагает наличие в этом месте амфотерного уровня, принадлежащего сложному радиационному дефекту. Идея закрепления уровня Ферми в области амфотерного уровня является привлекательной. Мы придерживаемся такой же точки зрения. Однако в отличие от автора [12] мы показали, что таким амфотерным центром является именно многоэлектронный центр — дивакансия, схема уровней которой приведена на рис. 4. Поскольку по нашим оценкам $\gamma \sim 0.16$ eV, оптические уровни 0.52 и 0.44 eV должны быть на расстоянии ~ 0.08 и 0.16 eV от горба искривленной валентной зоны, что соответствует расстоянию ~ 0.1 eV от середины запрещенной зоны необлученного кристалла. При облучении в n - или p -Ge вводятся дивакансии, которые в обоих случаях являются компенсирующими центрами. В образцах p -типа образованная дивакансия может находиться в двукратно положительном (на уровне 3 нет электронов), однократно положительном (на уровне 3 один электрон) или нейтральном (на уровне 3 два электрона) зарядовом состоянии. В первых двух случаях дивакансия является положительно заряженным ионизованным центром и ведет себя как донор, поэтому уровень Ферми при облучении образца, т.е. с увеличением концентрации дивакансий, перемещается вверх к середине запрещенной зоны. Когда уровень Ферми оказывается между уровнями 3 и 4 и удален от них хотя бы на расстояние 2–3 kT, меняется зарядовое состояние дивакансии и она становится нейтральной (уровень 3 занят двумя электронами, а уровень 4 пуст). Такая ситуация реализуется, поскольку энергетическое расстояние между уровнями 3 и 4 $\Delta E \gg kT$, $\Delta E/kT \geq 10$ ($T = 77$ K). Дальнейшее движение уровня Ферми вверх в процессе облучения приводит к переходу дивакансии в однократно или двукратно отрицательно заряженное состояние (заполнение уровня 4), а это значит, что дивакансия (в данном случае как отрицательно заряженный ионизованный центр) стала акцептором. В результате уровень Ферми начинает смещаться опять в сторону валентной зоны и, достигнув нижнего уровня, снова превратит дивакансию в до-

нор, после чего картина повторяется. Уровень Ферми оказывается закрепленным между двумя уровнями, что и является причиной существования предельного уровня Ферми. Такая же картина будет наблюдаться и в *n*-Ge с той лишь разницей, что уровень Ферми с облучением будет двигаться в глубь запрещенной зоны со стороны зоны проводимости.

Список литературы

- [1] А.Б. Герасимов, Н.Д. Долидзе, Н.Г. Кахидзе, Б.М. Коноваленко, Н.В. Челидзе. ФТП **1**, 7, 982 (1967).
- [2] H. Saito, N. Fukuoka, H. Hattori, J.H. Crawford. Radiation Effects in Semiconductors / Ed. F.L. Vook. Plenum press, N.Y. (1968). P. 232.
- [3] T.M. Flanagan, E.E. Klontz. Phys. Rev. **167**, 789 (1968).
- [4] H.J. Stein. Radiation Damage and Defects in Semiconductors/ Ed. J.E. Whitehouse. The Institute of Physics, London (1973). P. 315.
- [5] А.Р. Басман, А.Б. Герасимов, Н.Г. Кахидзе, Б.М. Коноваленко, А.А. Церцвадзе. ФТП **7**, 7, 1347 (1973).
- [6] А.Б. Герасимов, Н.Д. Долидзе, Б.М. Коноваленко, М.Г. Мцхветадзе. ФТП **11**, 7, 1349 (1977).
- [7] A.B. Gerasimov, N.D. Dolidze, R.M. Donina, B.M. Konovaleiko, G.L. Ofengeim, A.A. Tsertsvadze. Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 23 (1982).
- [8] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. Действие излучений на полупроводники. Наука, М. (1988).
- [9] G.D. Watkins, J.W. Corbet. Phys. Rev. **138**, A543 (1965).
- [10] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbet, G.D. Watkins. Phys. Rev. **152**, 761 (1966).
- [11] A.H. Kalma, J.C. Corelli. Phys. Rev. **173**, 734 (1968).
- [12] А.Б. Герасимов. ФТП **12**, 6, 1194 (1978).
- [13] В.С. Вавилов. Действие излучений на полупроводники. Физматгиз, М. (1963).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1974).
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич. ФТТ **4**, 9, 2660 (1962).
- [16] Л.В. Келдыш, Г.П. Прошко. ФТТ **5**, 12, 3378 (1963).
- [17] E.O. Kane. Phys. Rev. **131**, 79 (1963).
- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ **60**, 2, 867 (1971).
- [19] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ **62**, 3, 1156 (1972).
- [20] А.Л. Эфрос. УФН **111**, 3, 451 (1973).