

# Электронные свойства облученных полупроводников, модель закрепления уровня Ферми

© В.Н. Брудный<sup>†</sup>, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин\*

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова,  
634050 Томск, Россия

\* Филиал ГНЦ РФ „Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова“,  
249033 Обнинск, Россия

(Получена 22 июля 2002 г. Принята к печати 16 октября 2002 г.)

Предложена теоретическая модель наиболее локализованного дефектного состояния кристалла, пригодная для расчета стационарного положения уровня Ферми в радиационно-модифицированных полупроводниках, оценки высоты барьера контакта металл/полупроводник и разрывов энергетических зон в полупроводниковых гетеропарах. Показано, что такому состоянию соответствует наиболее глубокий уровень в области запрещенной зоны каждого полупроводника. Данный уровень выполняет роль, аналогичную уровню электронного химического потенциала, в объемном дефектном полупроводнике и на межфазной границе. Выполнены численные расчеты энергетического положения данного уровня в полупроводниковых группах IV и III–V.

## 1. Введение

Известно, что при воздействии высокоэнергетической радиации (бомбардировка  $\gamma$ -квантами, электронами, ионами, быстрыми нейтронами) в полупроводниках формируются или локальные энергетические дефектные состояния оборванных связей в случае облучения кристалла  $\gamma$ -квантами, электронами или протонами малых энергий, или локальные энергетические уровни и хвосты щелевых состояний за счет формирования точечных дефектов и макроскопических скоплений дефектов (кластеров) при бомбардировке полупроводника тяжелыми ионами или быстрыми нейтронами. Это приводит к значительному изменению электрофизических свойств полупроводников. Вызвано это тем, что в результате накопления в кристаллической решетке полупроводника радиационных дефектов (РД) изменяется положение уровня Ферми, что является главной причиной модифицирования электронных характеристик материала. При этом положение уровня Ферми в дефектном полупроводнике и соответственно электронные свойства такого материала определяются балансом между радиационными дефектами донорного и акцепторного типов. Поскольку природа и свойства большинства РД, особенно в сложных полупроводниках, до настоящего времени мало известны, главной проблемой при исследовании свойств радиационно-модифицированных материалов является разработка модели облученного полупроводника, пригодной для расчета его электронных характеристик при дефиците информации о природе и параметрах радиационных дефектов.

В предлагаемой работе развивается теоретическая модель, которая обеспечивает единое понимание процессов, происходящих как при радиационном модифицировании электронных характеристик полупроводников, так и при формировании межфазных границ. Эта

модель базируется на известном явлении закрепления (пиннинга) уровня Ферми в стационарном (предельном) положении  $F_{\text{sat}}$ , которое универсально для каждого полупроводника и не зависит от условий облучения и предыстории материала [1,2]. Как показывают многочисленные исследования, аналогичное закрепление уровня Ферми имеет место в ковалентных (и сильноковалентных) полупроводниках на границах раздела металл/полупроводник (барьер Шоттки), полупроводниковая гетеропара. Более того, экспериментальные данные выявляют близкое соответствие между значениями  $F_{\text{sat}}$  и величинами  $F_{bS}$  ( $F_{bS}$  — высота барьера Шоттки) в исследованных материалах [3,4]. Это указывает на единую природу закрепления уровня Ферми как для полупроводников с высокой плотностью собственных дефектов структуры, так и для межфазных границ и позволяет рассмотреть данное явление в рамках единого подхода.

## 2. Основная часть

Поскольку физика границ раздела в полупроводниках в настоящее время более развита по сравнению с физикой радиационно-модифицированных полупроводников, мы начнем с рассмотрения проблемы закрепления уровня Ферми на межфазных границах. Модели закрепления уровня Ферми на границах раздела обычно основываются на представлениях о природе дефектных (щелевых) состояний в запрещенной зоне полупроводника. В „дефектных“ моделях (модель поверхностного атомного разупорядочения [5], модель единого дефекта [6]) предполагается, что дефект является необходимым элементом межфазной границы и его характеристики имеют более решающее значение при ее формировании по сравнению с объемными термодинамическими потенциалами полупроводника (работа выхода, электронное сродство и т.п.). В модели атомного разупорядочения в качестве таких дефектов рассматриваются хвосты

<sup>†</sup> E-mail: brudnyi@ic.tsu.ru  
Факс: (3822) 533034

плотности состояний, возникающие в приповерхностной области полупроводника за счет атомного разупорядочения, при этом положение химического потенциала на границе раздела отождествляется с минимумом плотности поверхностных состояний. В модели единого дефекта предполагается, что закрепление уровня Ферми на границе раздела имеет место вблизи доминирующего по концентрации дефекта, в качестве которого рассматриваются вакансии, дефекты антизамещения и дефектные кластеры, которые формируются при изготовлении барьера. При этом недостаточная информация о природе возможных дефектов и трудности получения надежных расчетных значений энергий соответствующих дефектных состояний, ответственных за формирование межфазной границы, ограничивают возможности „дефектных“ моделей. Поэтому большее распространение получили „идеальные“ модели границы раздела, которые базируются на представлении о щелевых квантово-механических состояниях туннельного типа, наведенных в запрещенной зоне полупроводника в приповерхностной области [7]. Заполнение этих состояний электронами определяет положение уровня зарядовой (локальной) электронейтральности  $E_{LNL}$  для межфазной границы и тем самым ее свойства [8,9]. Существенная особенность этих работ состоит в том, что высота барьера Шоттки и соответственно значения разрывов энергетических зон в гетеропарах целиком определяются параметрами электронного зонного спектра объемного кристалла и не зависят от состояния межфазной границы. Это позволяет использовать расчетную величину  $E_{LNL}$  при оценке положения уровня  $F_{sat}$  в объемных полупроводниках, подвергнутых воздействию высокоэнергетической радиации. Выполненные на основе этих моделей расчеты значений  $E_{LNL}$  оказались близки к экспериментальным величинам как  $F_{sat}$  в облученных полупроводниках, так и значениям  $F_{BS}$  для барьеров Шоттки [2,4,9].

В представленной работе в развитие предыдущих экспериментальных и теоретических исследований авторов [1,2,4,10] развивается новый подход к проблеме закрепления уровня Ферми в дефектном кристалле и на межфазной границе, в котором уровень локальной электронейтральности  $E_{LNL}$  рассматривается как частный случай инвариантов электронной структуры, не зависящих от матрицы кристалла в группе полупроводников с близким характером химической связи. Такие инварианты, которые можно связать с наблюдаемыми физическими величинами, являются моментами одночастичной функции Грина. В частности, первый момент функции Грина характеризует зарядовую плотность, наибольшая локализация которой для щелевого состояния определяет энергетический уровень, единый в родственных полупроводниках. В модели предполагается, что существуют локализованные состояния, которые имеют близкие энергии во всех однотипных полупроводниковых материалах, и развивается модель для определения энергетического положения уровня такого локализованного состояния. Рассматривается связь

этого уровня с предельным положением уровня Ферми в объемном полупроводнике, насыщенном радиационными дефектами, а также с высотой барьера на границе раздела металл/полупроводник и разрывами энергетических зон в полупроводниковых гетеропарах.

### 3. Модельные расчеты

Пусть  $W$  — потенциал дефекта, создающего глубокое локализованное состояние,  $H_0$  — гамильтониан некоторого идеального кристалла. Энергия  $E$  и волновая функция  $\Phi(r)$  глубокого центра находятся из уравнения Шредингера

$$(H_0 + W)\Phi(r) = E\Phi(r).$$

Функцию  $\Phi(r)$  можно представить в виде разложения по состояниям идеального кристалла  $\psi_{nk}(r)$  как

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \sum_{nk} C_{nk} \psi_{nk}(r), \\ H_0 \psi_{nk}(r) &= E_{nk} \psi_{nk}(r) \end{aligned} \quad (1)$$

или определить из интегрального уравнения

$$\Phi(r) = \int G_0(r, r') W(r') \Phi(r') dV',$$

где  $G_0(r, r')$  — функция Грина идеального кристалла,

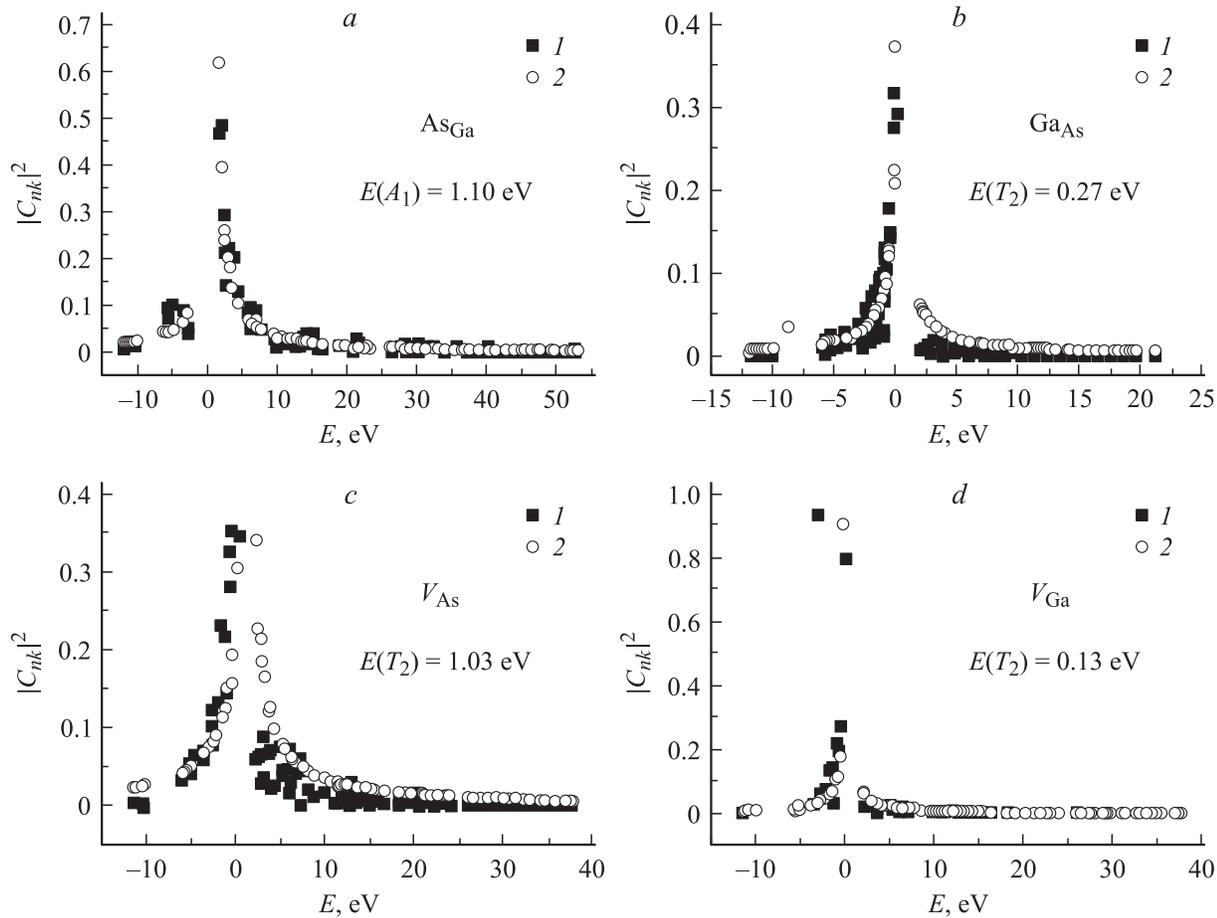
$$G_0(r, r') = \sum_{nk} \psi_{nk}(r) \psi_{nk}^*(r') / (E - E_{nk}). \quad (2)$$

Суммирование ведется по всем зонам  $n$  и волновым векторам  $k$  в пределах первой зоны Бриллюэна. С использованием (1) и (2) коэффициенты разложения  $C_{nk}$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} C_{nk} &= M_{nk} / (E - E_{nk}), \\ M_{nk} &= \langle \psi_{nk} | W | \Phi \rangle. \end{aligned}$$

Для сильно локализованных дефектов матричный элемент  $M_{nk}$  слабо зависит от волнового вектора, и этой зависимостью в первом приближении можно пренебречь. Из анализа расчетов волновых функций точечных дефектов, кроме того, следует, что коэффициенты  $C_{nk}$  вблизи экстремумов зон имеют выраженные пики, которые определяются в основном энергетическим знаменателем  $(E - E_{nk})$ . Это позволяет пренебречь также зависимостью  $M_{nk}$  от номера зоны. В результате для волновой функции дефекта получается приближенное выражение

$$\Phi_E(r) = M \sum_{nk} \psi_{nk}(r) / (E - E_{nk}). \quad (3)$$



**Рис. 1.** Квадраты модулей в разложении локализованных функций собственных дефектов  $As_{Ga}$  (a),  $Ga_{As}$  (b),  $V_{As}$  (c),  $V_{Ga}$  (d) в GaAs по симметризованным блоховским функциям. 1 — результаты псевдопотенциального расчета, 2 — коэффициенты в модельной функции (3). Энергии отсчитаны относительно потолка валентной зоны.

Средний матричный элемент потенциала дефекта  $M$  находится из условия нормировки волновой функции:

$$M = \left( -\frac{\partial G_0(E)}{\partial E} \right)^{-1/2},$$

где

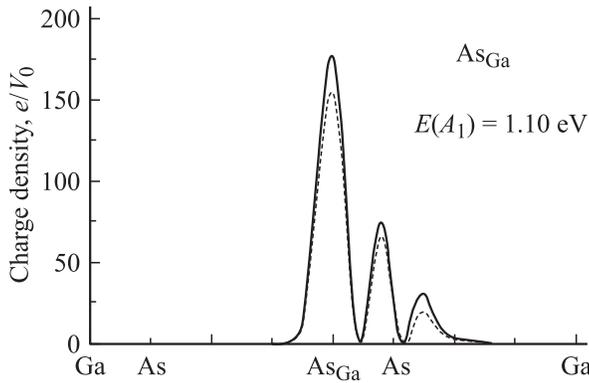
$$G_0(E) = \sum_{nk} \frac{1}{(E - E_{nk})} = \int \frac{\rho(E') dE'}{(E - E')}$$

— энергетическое представление функции Грина  $G_0(r, r')$ ,  $\rho(E)$  — плотность состояний идеального кристалла. Функция (3) определяется только объемным зонным спектром и блоховскими волновыми функциями идеального кристалла. Энергия, отвечающая этой функции, удовлетворяет уравнению  $[-\partial G_0(E)/\partial E]^{1/2} = G_0(E)$  и зависит только от плотности состояний.

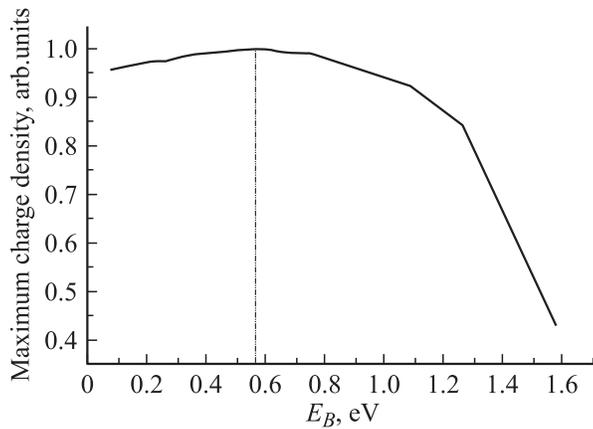
В работе [11] на основе метода функций Грина показана возможность описания с помощью модельной функции (3) глубокого состояния нерелаксированной вакансии в Si. Аналогичное исследование было проведено в настоящей работе для локализованных состояний, порожденных собственными дефектами в GaAs —

вакансиями галлия  $V_{Ga}$ , вакансиями мышьяка  $V_{As}$  и антиструктурными дефектами  $Ga_{As}$  и  $As_{Ga}$ , которые могут формироваться в кристаллической решетке при высокоэнергетическом облучении. Расчет глубоких дефектных уровней проводился методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки ( $8 \times 8 \times 8$ ) в базисе из симметризованных комбинаций блоховских функций идеального кристалла подобно [10,12].

На рис. 1 приведены вычисленные квадраты модулей коэффициентов  $C_{nk}$  при симметризованных функциях в точках зоны Бриллюэна, эквивалентных точке  $\Gamma$  сверхрешетки, и соответствующие коэффициенты в модельной функции (3), рассчитанные при энергиях глубоких уровней, найденных из псевдопотенциального расчета. С учетом поправки на спин-орбитальное расщепление валентной зоны значения уровней совпадают с данными [10,12]. Из рис. 1 следует, что для всех состояний, как и в случае вакансии в Si [11], волновые функции глубоких центров в основном построены из состояний вблизи экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, т.е. обнаруживают характер, свойственный получаемым в приближении метода эффективной массы.



**Рис. 2.** Распределение зарядовой плотности глубокого центра  $A_1$  антиструктурного дефекта  $As_{Ga}$  в GaAs вдоль направления ковалентной связи [111].  $V_0$  — объем расширенной элементарной ячейки. Сплошная линия — псевдопотенциальный расчет, штриховая линия — расчет с модельной функцией (3).



**Рис. 3.** Зависимость максимума зарядовой плотности глубокого состояния симметрии  $A_1$  с модельной функцией (3) в катионной подрешетке от его энергетического положения (энергии  $E_B$ ) в запрещенной зоне GaAs.

Из сравнения видно, что коэффициенты модельной функции дают усредненное и достаточно удовлетворительное описание результатов точного расчета. Зарядовые плотности таких состояний локализованы около дефектов в пределах сферы с радиусом около  $2-3 \text{ \AA}$ . Функции глубоких центров определяются не только модулями, но и фазами коэффициентов в разложении (1). Если фазы в разложении модельной функции (3) взять такими же, как и в функции, вычисленной методом псевдопотенциала, то распределения их зарядовых плотностей становятся близкими (рис. 2). Локализация функции дефекта зависит от положения глубокого уровня в запрещенной зоне. На рис. 3 подобная зависимость показана для модельной функции (3), имеющей симметрию  $A_1$  и локализованную на катионном узле в GaAs ( $As_{Ga}$ ). Максимум зарядовой плотности этого дефектного состояния достигается при энергии  $E_B \approx E_V + 0.57 \text{ эВ}$ .

Отмеченные свойства модельной функции  $\Phi_E(r)$  позволяют использовать ее в качестве затравочной функции, зависящей от энергии  $E$  как от параметра, для нахождения глубокого уровня при известном потенциале дефекта. Релаксация и дисторсия решетки обычно приводят к понижению симметрии потенциала реального дефекта. Симметрия релаксированного дефекта зависит от его природы. У сложных дефектов, возникающих, например, при радиационном облучении, симметрия может полностью отсутствовать. Поэтому далее будем предполагать, что потенциал дефекта не обладает симметрией и разложение (3) построено из несимметризованных блоховских функций  $\psi_{nk}(r)$ .

Пусть теперь задан некоторый другой кристалл, кристаллический потенциал которого отличается от исходного на  $\Delta V$ . Прежнему дефекту будет отвечать, вообще говоря, другая энергия глубокого уровня ( $E + \Delta E$ ) и другая волновая функция ( $\Phi + \Delta\Phi$ ). С использованием (3) поправка первого порядка по возмущению  $\Delta V$  к энергии глубокого уровня исходного кристалла равна

$$\Delta E = M^2 \sum_{nk, n'k'} \langle \psi_{nk}(r) | \Delta V | \psi_{n'k'}(r) \rangle / (E - E_{nk})(E - E_{n'k'}).$$

Если блоховские волновые функции, отвечающие гамильтонианам  $H_0$  и  $H_0 + \Delta V$ , близки, то условие минимума  $\Delta E$  относительно положения глубокого уровня  $E$

$$\partial \Delta E / \partial E = 0$$

приводит к уравнению

$$\left[ \sum_{nk} 1/(E - E_{nk})^3 \right] \left[ \sum_{nk} 1/(E - E_{nk})^2 \right]^{-1} \times \sum_{nk} \Delta E_{nk} / (E - E_{nk})^2 - \sum_{nk} \Delta E_{nk} / (E - E_{nk})^3 = 0, \quad (4)$$

в котором  $\Delta E_{nk}$  — разность зонных спектров (разрывы зон) двух кристаллов. Определяемая этим уравнением энергия глубокого уровня зависит от характеристик двух кристаллов (через  $\Delta E_{nk}$ ) и поэтому не обладает свойством транзитивности. Однако у соединений с одинаковыми типом химической связи и кристаллической структурой зонные спектры во многом подобны, поэтому для них  $\Delta E_{nk}$  в среднем слабо зависит от номера зоны и волнового вектора по сравнению со знаменателем, если глубокий уровень  $E_B$  расположен в запрещенной зоне. Это особенно хорошо выполняется для второго слагаемого в уравнении (4), содержащего более высокую степень разности энергий,  $(E - E_{nk})^3$ . Отсюда следует, что уравнение (4) имеет приближенное решение, определяемое соотношением

$$2 \sum_{nk} 1/(E_B - E_{nk})^3 = \frac{\partial^2 G_0(E_B)}{\partial E^2} = 0, \quad (5)$$

в котором энергия  $E_B$  зависит от зонного спектра только одного кристалла и поэтому удовлетворяет условию

**Таблица 1.** Расчетные энергии ширины запрещенной зоны  $E_g$ , положения глубокого дефектного уровня  $E_B$ , уровня локальной электронейтральности  $E_{LNL}$ , экспериментальные значения стационарного положения уровня Ферми в облученном полупроводнике  $F_{sat}$  и высот барьера Шоттки  $F_{bS}$ , а также расчетное положение уровня  $E_B$  относительно уровня вакуума ( $E_B^{abs}$ )

| Кристалл | $E_g$ | $E_B$ | $E_{LNL}^*$ | $E_{LNL}$ [16] | $F_{sat}$ (эксперимент) [2,4] | $F_{bS}$ (эксперимент) [4,16] | $E_B^{abs}$ |
|----------|-------|-------|-------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|
| Si       | 1.20  | 0.47  | 0.39        | 0.36           | 0.39                          | 0.32–0.48                     | 4.65        |
| Ge       | 0.78  | 0.26  | 0.18        | 0.18           | 0.13                          | 0.07–0.18                     | 4.54        |
| 3C-SiC   | 2.42  | 1.53  | 1.40        | —              | —                             | 1.0–1.05                      | —           |
| BP       | 1.99  | 0.95  | 0.81        | —              | —                             | 0.87                          | —           |
| AlP      | 2.48  | 1.37  | 1.20        | 1.27           | —                             | —                             | —           |
| AlAs     | 2.24  | 1.07  | 0.88        | 1.05           | —                             | 0.94–1.04                     | 4.93        |
| AlSb     | 1.60  | 0.63  | 0.47        | 0.45           | 0.5                           | 0.55–0.60                     | 4.64        |
| GaP      | 2.37  | 1.16  | 1.00        | 0.81           | $1.0 \pm 0.2$                 | 0.94–1.27                     | 4.89        |
| GaAs     | 1.51  | 0.77  | 0.63        | 0.50           | 0.6                           | 0.52–0.82                     | 4.73        |
| GaSb     | 0.87  | 0.24  | 0.14        | 0.07           | 0.02–0.05                     | 0.07–0.10                     | 4.61        |
| InP      | 1.43  | 1.03  | 0.89        | 0.76           | 1.0                           | 0.76–0.98                     | 4.67        |
| InAs     | 0.42  | 0.53* | 0.51*       | 0.50           | 0.52                          | 0.42–0.47                     | 4.78        |
| InSb     | 0.24  | 0.17* | 0.12*       | 0.01           | 0.0                           | 0.0–0.15                      | 4.66        |

*Примечание.* \* Уточненные значения, полученные в настоящей работе при учете 913 специальных точек.  $E_{LNL}^*$  — расчет в модели [2]. Энергии приведены в эВ; отсчет величин  $E_B$ ,  $E_{LNL}$ ,  $F_{sat}$  осуществлен относительно потолка валентной зоны.

транзитивности. Из вида модельной волновой функции глубокого центра (3) следует, что уравнение (5) соответствует условию максимума ее нормировочного коэффициента и средней величины дефектного потенциала  $M$ , а значит, и наибольшей локализации состояния около дефекта. Таким образом, глубокий центр с наиболее локализованной волновой функцией имеет энергию  $E_B$ , наименьшим образом зависящую от кристаллической матрицы, в которую он внедрен.

Расчет энергий  $E_B$  по формуле (5) для различных кристаллов проводился с применением методов специальных точек [13] и эмпирического нелокального псевдопотенциала [14,15] с учетом спин-орбитального взаимодействия. Для большинства соединений значения  $E_B$  находятся с точностью  $\sim 0.02$  эВ при учете 10 специальных точек и  $\sim 100$  спин-орбиталей. В случае узкозонных соединений InSb и InAs положение уровня  $E_B$  сильнее зависит от состояний  $\Gamma$ -долины нижней зоны проводимости, имеющей малую эффективную массу. Поэтому для повышения точности расчета  $E_B$  в этих соединениях было учтено 913 специальных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, определенных методом расширенной элементарной ячейки ( $32 \times 32 \times 32$ ). Графическое решение уравнения (5) на примере GaAs показано на рис. 2. Вычисленные энергии уровней  $E_B$  относительно потолка валентной зоны даны в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены значения уровней электронейтральности  $E_{LNL}$ , вычисленные в этих полупроводниках в работах [2] и [16], а также экспериментальные значения высоты барьера Шоттки  $F_{bS}$  (в основном для контактов с Au и Al [9,16]).

Из приведенных результатов видно, что, несмотря на приближения, сделанные при выводе уравнения (5), полученные значения  $E_B$  близки к предельному положению уровня Ферми в облученных полупроводниках  $F_{sat}$  и

высотам барьеров Шоттки  $F_{bS}$ , а изменение величины  $E_B$  в зависимости от ширины запрещенной зоны в ряду исследованных материалов подобно соответствующим зависимостям  $F_{bS}$  и  $F_{sat}$ . Такая корреляция расчетных и экспериментальных данных показывает, что, так же как и  $E_B$ , положение  $E_{sat}$  и  $F_{bS}$  определяется в основном усредненными интегральными характеристиками энергетического спектра кристалла. Используя расчетные значения  $E_B$  и экспериментальные измерения первых потенциалов ионизации  $I_p$  для рассматриваемых полупроводников [17], можно оценить положение уровня  $E_B$  в абсолютной энергетической шкале (относительно уровня „вакуума“). Эти значения  $E_B^{abs} = (I_p - E_B)$  представлены в табл. 1. Согласно оценкам, среднее значение величины  $\langle E_B^{abs} \rangle$  для исследованных материалов составляет  $\sim 4.71$  эВ. Эти данные подтверждают, что  $E_B$  является единым энергетическим уровнем во всех родственных тетраэдрических полупроводниках.

Была рассмотрена зависимость уровня  $E_B$  от температуры на примере GaAs, InAs, InSb. Данная зависимость связана с изменением зонной структуры, вызванным тепловым расширением и колебаниями атомов решетки. Для учета колебаний псевдопотенциалы атомов перенормировывались фактором Дебая–Уоллера с использованием среднеквадратичных отклонений из работы [18]. Результаты расчета для двух температур — низкой ( $T = 10$  К) и комнатной ( $T = 300$  К) — приведены в табл. 2. Данные показывают, что  $\partial E_B / \partial T \approx (1/3) \partial E_g / \partial T$  для широкозонного полупроводника (на примере GaAs) и  $\partial E_B / \partial T \approx (1/2) \partial E_g / \partial T$  в узкозонных полупроводниках (на примере InSb, InAs). Увеличение температурного коэффициента для уровня  $E_B$  в узкозонных полупроводниках связано с соответствующим ростом температурной зависимости энергий боковых долин нижней

**Таблица 2.** Энергии межзонных переходов  $E_g$ ,  $E_{GX}$ ,  $E_{GL}$ ,  $E_1$ ,  $\Delta_0$ , уровня глубокого центра  $E_B$ , уровня локальной электро-нейтральности  $E_{LNL}$  в модели [2] для GaAs, InAs, InSb при разных температурах  $T$

| Полупроводник | $T, K$ | $E_g$ | $E_{GX}$ | $E_{GL}$ | $E_1$ | $\Delta_0$ | $E_{LNL}$ | $E_B$ |
|---------------|--------|-------|----------|----------|-------|------------|-----------|-------|
| GaAs          | 10     | 1.52  | 1.94     | 1.82     | 3.12  | 0.34       | 0.61      | 0.76  |
|               | 300    | 1.44  | 1.88     | 1.78     | 3.06  | 0.34       | 0.59      | 0.73  |
| InAs          | 10     | 0.42  | 1.84     | 1.51     | 2.70  | 0.41       | 0.51      | 0.53  |
|               | 300    | 0.35  | 1.76     | 1.43     | 2.62  | 0.41       | 0.49      | 0.49  |
| InSb          | 10     | 0.24  | 1.03     | 0.71     | 2.00  | 0.86       | 0.12      | 0.17  |
|               | 300    | 0.17  | 0.93     | 0.63     | 1.93  | 0.86       | 0.09      | 0.12  |

*Примечание.* Энергии приведены в эВ.

**Таблица 3.** Значения разрывов валентных зон  $\Delta E_V$  на гетерограницах полупроводников в соответствии с данной работой ( $\Delta E_V^*$ ) и согласно расчетам в моделях [2,16]

| Гетеропара | $ \Delta a , \text{Å}$ | $\Delta E_V^*$ | $\Delta E_V [2]$ | $\Delta E_V [16]$ | $\Delta E_V$ , эксперимент [17,19] |
|------------|------------------------|----------------|------------------|-------------------|------------------------------------|
| Ge/Si      | 0.22                   | 0.21           | 0.21             | 0.18              | 0.17, 0.2, 0.4                     |
| GaP/Si     | 0.02                   | 0.69           | 0.61             | 0.45              | 0.62, 0.80                         |
| GaAs/Si    | 0.22                   | 0.30           | 0.24             | 0.14              | 0.05                               |
| Si/GaSb    | 0.66                   | 0.23           | 0.25             | 0.29              | 0.05, 0.15                         |
| InAs/Si    | 0.62                   | 0.06           | 0.11             | 0.14              | 0.15                               |
| InP/Si     | 0.43                   | 0.56           | 0.50             | 0.40              | 0.56, 0.57                         |
| GaAs/Ge    | 0.01                   | 0.51           | 0.45             | 0.32              | 0.35, 0.56, 0.65                   |
| AlAs/Ge    | 0.01                   | 0.81           | 0.70             | 0.87              | 0.89, 0.92, 0.95                   |
| GaP/Ge     | 0.20                   | 0.90           | 0.82             | 0.63              | 0.80, 0.88                         |
| InP/Ge     | 0.21                   | 0.77           | 0.71             | 0.58              | 0.64                               |
| InAs/Ge    | 0.40                   | 0.27           | 0.32             | 0.32              | 0.33                               |
| AlAs/GaAs  | 0.01                   | 0.30           | 0.25             | 0.55              | 0.34, 0.45, 0.56                   |
| InAs/GaAs  | 0.40                   | 0.24           | 0.12             | 0.0               | 0.05, 0.17                         |
| GaSb/InAs  | 0.04                   | 0.29           | 0.36             | 0.43              | 0.40, 0.46, 0.51, 0.57             |
| AlSb/GaSb  | 0.04                   | 0.39           | 0.33             | 0.38              | 0.4, 0.45, 0.46                    |
| GaP/InP    | 0.41                   | 0.13           | 0.11             | 0.05              | 0.27                               |
| InP/GaAs   | 0.21                   | 0.26           | 0.26             | 0.26              | 0.36                               |
| GaP/GaAs   | 0.20                   | 0.39           | 0.37             | 0.31              | 0.63                               |

*Примечание.*  $|\Delta a|$  — разность постоянных решетки компонент гетеропары. Энергии приведены в эВ.

зоны проводимости, которые дают большой вклад в функцию Грина и ее производные по энергии.

Используя условие непрерывности уровня  $E_B$  на гетерограницах родственных полупроводников, из выражения

$$\Delta E_V = E_B(1) - E_B(2),$$

где  $E_B(1)$  и  $E_B(2)$  — энергии уровня  $E_B$  относительно потолка валентной зоны полупроводников 1 и 2, можно также оценить разрывы валентных зон  $\Delta E_V$  для различных полупроводниковых гетеропар (табл. 3). В нашем расчете, как и в [2,9], напряжения слоев, вызванные несоответствием постоянных решеток компонент, не учитывались, поэтому лучшее согласие результатов теории с экспериментом наблюдается в основном для менее напряженных структур. При известных значениях

параметров деформации слоев поправки к разрывам зон могут быть учтены в рассмотренной модели через соответствующие изменения зонных спектров полупроводников.

## 4. Обсуждение полученных результатов

Отметим, что в настоящей работе модель глубокого центра не связана с каким-то конкретным дефектом кристалла. В ней в развитие модели единого дефекта [5] учитывается лишь один, основной, признак глубокого центра — наиболее сильная локализация его волновой функции среди возможных дефектов материала. Именно при энергии  $E = E_B$  обеспечивается наименьшая чувствительность данного глубокого уровня к кристаллической матрице полупроводника и типу металла на границе раздела. При этом локализованные состояния с близкими к уровню  $E_B$  энергиями выступают как состояния, наименее чувствительные к типу кристалла в группе родственных полупроводников, а соответствующие им дефекты, такие, например, как широко известный дефект  $EL2$  в GaAs (антиструктурный дефект  $As_{Ga}$ ), могут накапливаться в процессе облучения, что подтверждается экспериментальными измерениями спектров электронного парамагнитного резонанса [20]. Следует при этом отметить, что конкретный тип доминирующих РД в полупроводнике в сильной степени зависит от условий облучения (температура образца, энергия и масса бомбардирующих частиц), а иногда и предыстории материала, и в частном случае в области энергий  $E = E_B$  плотность дефектных состояний может быть несущественной. Например, в случае облучения GaAs  $\gamma$ -квантами или электронами (1–2 МэВ) при температурах  $T \lesssim 295$  К накапливаются так называемые электронные ( $E$ ) и дырочные ( $H$ ) ловушки, предположительно простые дефекты в подрешетке As, энергетические уровни которых группируются соответственно в верхней и нижней половине запрещенной зоны, т.е. вдали от энергии  $E_B = E_V - 0.77$  эВ для GaAs [21]. Такая система РД оказывается неустойчивой к повышению температуры и отжигается вблизи  $200^\circ\text{C}$ . В то же время облучение GaAs при повышенных температурах ( $> 200^\circ\text{C}$ ) электронами или бомбардировка ионами или быстрыми нейтронами вблизи комнатных температур приводит к преимущественному формированию так называемых  $P$ -центров, энергетические уровни которых группируются вблизи энергии  $E_B$  [21,22]. Предположительно это более сложные дефекты — кластеры, так как они более устойчивы к нагреву до высоких температур (до  $450$ – $650^\circ\text{C}$ ). Можно предположить, что при высокотемпературном облучении, когда простые дефекты подвижны в кристаллической решетке, или при бомбардировке полупроводника тяжелыми ионами или быстрыми нейтронами, которые формируют в полупроводнике коллективные дефекты, так называемые пики

смещения, должны преимущественно формироваться дефекты кластерного типа, которые способны закреплять уровень Ферми вблизи  $E_B$ , как это показано на примере кластеров Ga в GaAs [10]. Однако применительно к облученным полупроводникам эта проблема требует специального рассмотрения с учетом природы и размеров дефектных кластеров.

Поскольку глубокий дефект с энергией  $E_B$  формируется из блоховских состояний, отвечающих большому участку зоны Бриллюэна кристалла и многим энергетическим зонам, его свойства слабо зависят от деталей зонной структуры в энергетическом интервале вблизи запрещенной зоны  $E_g$  полупроводника, а также от конкретного вида материала и ориентации межфазной границы. При этом электронные свойства облученного полупроводника (эффект Холла, коэффициент Зеебека) определяются именно особенностями зонного спектра кристалла в энергетическом интервале вблизи  $E_B$ , т.е. положением уровней  $\Gamma_{6C}$  в прямозонных полупроводниках и уровней  $X_{6C}$  и  $L_{6C}$  в непрямозонных, а также положением  $\Gamma_{8V}$ -уровня относительно энергии  $E_B (\equiv F_{sat})$ . Например, высокое удельное сопротивление облученного GaAs ( $\sim 10^8 - 10^9$  Ом·см при 300 К [23,24]) и  $n^+$ -тип проводимости облученного InAs ( $\sim 10^{-3}$  Ом·см при 300 К [25]) обусловлены тем, что уровень  $F_{sat}$  закрепляется вблизи середины минимальной запрещенной зоны GaAs и соответственно в зоне проводимости InAs (табл. 1). Это связано с особенностями энергетических спектров рассмотренных полупроводников. В частности,  $n^+$ -тип проводимости облученного InAs обусловлен „низким“ расположением уровня  $\Gamma_{6C}$ , сформированного тяжелым катионом In, относительно энергии  $E_B$ . Аналогичным образом могут быть рассмотрены особенности электронных свойств других облученных полупроводников. Так, например,  $p(p^+)$ -тип проводимости облученных бинарных антимонидов обусловлен значительным спин-орбитальным расщеплением валентной зоны данных материалов. Таким образом, положение  $F_{sat} (\equiv E_B)$  в энергетическом спектре кристалла определяют значения стационарных концентраций электронов  $n_{sat}$  (дырок  $p_{sat}$ ) и соответственно электронные свойства облученного полупроводника. При этом радиационное модифицирование электрофизических характеристик полупроводника можно рассматривать как процесс „компенсации“ электрической активности легирующих химических примесей за счет введения в кристалл РД, при котором исходная концентрация свободных электронов  $n_0$  или дырок  $p_0$  изменяется в соответствии с выражениями

$$n_{sat} = n_0 \exp[(F_0 - F_{sat})/kT], \quad p_{sat} = p_0 [-(F_0 - F_{sat})/kT].$$

Здесь  $F_0$  — исходное (до облучения) положение уровня Ферми в полупроводнике. По аналогии с легированием материала путем введения химических примесей высокоэнергетическое облучение может рассматриваться как процесс „легирования“ полупроводника путем введения РД, как это отмечалось некоторыми авторами [26].

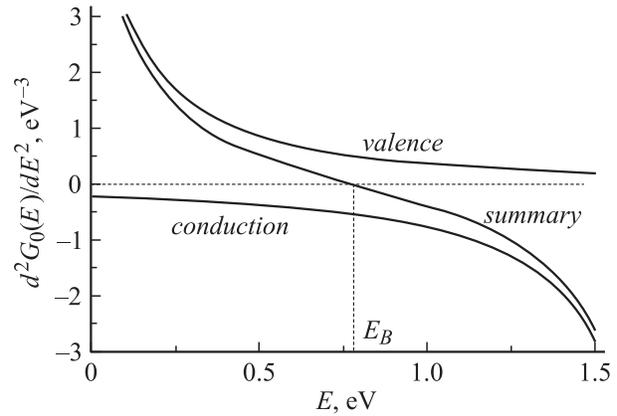


Рис. 4. Графическое решение уравнения (5) для кристалла GaAs. Показаны парциальные вклады от валентных зон, зон проводимости и их сумма.

Необходимо только учитывать, что в первом случае свойства материала (тип проводимости, концентрация свободных носителей заряда) определяются выбором химической примеси и пределом ее растворимости в полупроводнике, а во втором случае „предельные“ электронные параметры облученного материала всегда строго заданы соответствующим универсальным значением  $F_{sat} (\equiv E_B)$  для каждого полупроводника, которое определяется энергетическим спектром идеального кристалла и не зависит от условий высокоэнергетического облучения и предыстории (способа выращивания и примесного состава) материала.

### 5. Заключение

Результаты экспериментальных исследований и расчеты настоящей работы показывают, что закрепление уровня Ферми в объемном дефектном полупроводнике, облученном высокоэнергетическими частицами, и на межфазной границе раздела (барьер Шоттки, гетеропара) имеет место вблизи наиболее глубокого дефектного состояния кристалла в области запрещенной зоны полупроводника. Данное дефектное состояние построено из наиболее коротких щелевых состояний, что подтверждают экспериментальные исследования облученных полупроводников в условиях всестороннего сжатия [27], поэтому его уровень  $E_B$  согласуется с усредненным по всем направлениям положением точки ветвления комплексной зонной структуры полупроводника и результатами расчетов в рамках моделей [2,9], основанных на этом представлении. Действительно, как следует из данных, приведенных на рис. 4, решение уравнения (5) для определения положения  $E_B$  и соответствующие решения для расчета энергетического положения уровня локальной электронейтральности  $E_{LNL}$  в моделях [2,9] находятся вблизи точки перегиба функции Грина. Это объясняет корреляцию расчетных данных табл. 1 при различных модельных подходах к проблеме закрепления

уровня Ферми в полупроводниках. Уровень  $E_B$  является универсальным энергетическим уровнем, единым во всех родственных полупроводниках, который выступает как фундаментальный параметр кристалла, характеризующий как свойства объемного дефектного материала, так и интерфейсные характеристики полупроводника. Поскольку данный уровень инвариантен относительно типа радиационных нарушений кристаллической решетки, модели закрепления уровня Ферми, основанные на представлениях о щелевых (хвосты плотности состояний) и локальных дефектных состояниях кристалла, должны давать близкие количественные результаты. Это обеспечивает единство электронных характеристик (положения уровня  $F_{\text{sat}}$ ) в полупроводнике, содержащем точечные дефекты структуры (облученном  $\gamma$ -квантами, электронами или протонами малых энергий), а также в материале с кластерами дефектов (облученном быстрыми нейтронами или тяжелыми ионами).

Работа выполнена при поддержке проекта № 1630 „Высокостабильные радиационно-стойкие полупроводники“ МНТЦ.

## Список литературы

- [1] В.Н. Брудный. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 84 (1986).
- [2] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, **212**, 429 (1995).
- [3] W. Walukiewicz. J. Vac. Sci. Technol. B, **5** (4), 1062 (1987).
- [4] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев. ФТП, **32** (3), 315 (1998).
- [5] H. Hasegawa, Hideo Ohno. J. Vac. Sci. Technol. B **4** (4), 1130 (1986).
- [6] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeatch, C.Y. Su, L. Lindau. J. Vac. Sci. Technol., **16**, 1422 (1979).
- [7] V. Heine. Phys. Rev. A, **138** (6), 1689 (1965).
- [8] F. Flores, C. Tejedor. J. Phys. C, **20** (2), 145 (1987).
- [9] J. Tersoff. Phys. Rev. B, **30** (8), 4874 (1984).
- [10] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. ФТП, **35** (1), 84 (2001).
- [11] S.T. Pantelides, N.O. Lipari, J. Bernholc. Sol. St. Commun., **33**, 1045 (1980).
- [12] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. ФТП, **30** (12), 2195 (1996); ФТП, **32** (9), 1094 (1998).
- [13] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev., **8** (12), 5747 (1973).
- [14] В.А. Чалдышев, С.Н. Гриняев. Изв. вузов. Физика, **26** (3), 38 (1983).
- [15] S.N. Grinyaev, S.G. Kataev. Physica B, **191**, 317 (1993).
- [16] J. Tersoff. J. Vac. Sci. Technol. B, **4** (4), 1066 (1986).
- [17] Ying-Chao Ruan, W.Y. Ching. J. Appl. Phys., **62** (7), 2885 (1987).
- [18] V.T. Bublik. Phys. St. Sol. (a), **45** (2), 543 (1978).
- [19] G. Margaritondo. Phys. Rev. B, **31** (4), 2526 (1985).
- [20] H.J. Bardeleben, J.C. Bourgoin. Phys. Rev. B, **38**, 2800 (1980).
- [21] D. Pons, J.C. Bourgoin. J. Phys. C, **18**, 3839 (1985).
- [22] V.N. Brudnyi, V.V. Peshev. Phys. St. Sol. (a), **105**, K57 (1988).
- [23] V.N. Brudnyi, V.M. Diamond. Sol. St. Commun., **54**, 355 (1985).
- [24] Н.Г. Колин, Л.В. Куликова, В.Б. Освенский. ФТП, **22** (6), 1025 (1988).
- [25] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рытова, У.С. Югова. ФТП, **21**, 521 (1987).

[26] В.В. Козловский, В.А. Козлов, В.Н. Ломасов. ФТП **34** (2), 129 (2000).

[27] В.Н. Брудный. ФТП **33**, 1290 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electronic properties of irradiated semiconductors. A model of the Fermi level pinning

V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin\*

Siberian V.D. Kuznetsov  
Physical Technical Institute,  
634050 Tomsk, Russia

\* Obninsk Branch of the State Research Center  
„L.Ya. Karpov Physical Chemistry Institute“,  
249033 Obninsk, Russia

**Abstract** A theoretical model of the localized defect state which can be used for numerical calculations of stationary Fermi-level position in radiation-modified semiconductors, the Schottky barrier heights, the valence-band discontinuities at the heterojunction interfaces are considered. It has been shown that it is the deepest energy level within the energy range near the band gap of each semiconductor that corresponds to this defect state. This energy level plays a role similar to the chemical potential in a bulk defective semiconductor and at the interfaces. The numerical calculations of this energy level position in the IV and III–V semiconductor groups are fulfilled.