

С.В. ЛУНЬОВ, О.В. БУРБАН, П.Ф. НАЗАРЧУК

Луцький національний технічний університет
(Вул. Львівська, 75, Луцьк 43018; e-mail: luniover@mail.ru)

РОЗРАХУНОК ЕНЕРГІЇ ІОНІЗАЦІЇ ОСНОВНОГО СТАНУ МІЛКИХ ДОНОРІВ В Δ_1 -МОДЕЛІ ЗОНИ ПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ n -Ge

УДК 538.935

На основі варіаційного методу Рітца розраховано енергію іонізації основного стану донорів Sb, P, As для Δ_1 -моделі зони провідності монокристалів n -Ge з врахуванням анізотропії закону дисперсії та хімічного зсуву. Порівняння одержаних теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними показують, що модель кулонівського потенціалу домішки може бути використана в грубому наближенні лише для домішки Sb в Ge без врахування хімічного зсуву. Для домішок P та As розрахунки необхідно проводити вже з врахуванням хімічного зсуву, тобто, коли потенціал поля іона домішки не є кулонівським.

Ключові слова: варіаційний метод Рітца, хімічний зсув, Δ_1 -мінімум, фактор анізотропії.

1. Актуальність теми та об'єкта дослідження

Монокристалічний германій широко використовується в різних галузях науки і техніки в ролі сировинного матеріалу для виготовлення діодів, тріодів, силових випрямлювачів, дозиметричних приладів та приладів, що вимірюють напруженість постійних і змінних магнітних полів [1]. Одним з основних його застосувань є виготовлення оптичних елементів інфрачервоної техніки, зокрема використовується в конструкціях тепловізійних приладів наземного, повітряного, морського базування, що працюють в інтервалі довжин хвиль 2,5–14 мкм [2]. Монокристалічний германій також є перспективним матеріалом для потреб наноелектроніки. Висока рухливість електронів дозволяє створювати нанотранзистори з високопровідними каналами, час перемикання яких може складати пікосекунди [3, 4]. Використання наноструктур із самоіндукованими Ge/Si наноострівцями відкриває нові перспективи для розвитку опто- та наноелектроніки [5]. Масиви Ge(GeSi) квантових точок можуть бути застосовані для виготовлення фотодетекторів для ближнього інфрачервоного діапазону та світловипромінюючих діодів для цієї ж спектральної області [6].

© С.В. ЛУНЬОВ, О.В. БУРБАН,
П.Ф. НАЗАРЧУК, 2015

1022

Оптичні та електричні властивості напівпровідникових приладів значно залежать від деформації ґратки і просторового розподілу точкових дефектів. Останнім часом широке використання у мікроелектронних приладах знайшли гетероструктури як з напруженими границями, так і без них [7]. В кремній–германієвих гетероструктурах з квантовими точками пружні поля деформацій на межі гетеропереходу виникають за рахунок невідповідності сталих ґратки германію та кремнію. Взаємодія точкових дефектів із полем деформації, яке може виникати як за рахунок наявності цих дефектів, так і неоднорідності кристалічної системи (наприклад, гетеромежа), приводить до просторового перерозподілу дефектів і, за певних умов, до утворення самоорганізованих дефектно-деформаційних структур [8]. Тому актуальним як з теоретичної, так і практичної точок зору є дослідження електричних, оптичних, фотоелектричних властивостей напівпровідників при наявності деформації.

2. Мета та завдання дослідження

Зміна питомого опору монокристалів n -Ge під дією направлених одновісних деформацій $P < 1,6$ ГПа розглянуто в [9]. Основним механізмом спостережуваного тензорезистивного ефекту був деформаційний перерозподіл між однотипними мінімумами типу L_1 . Вперше експериментально радикаль-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 10

ну перебудову зонного спектра n -Ge за рахунок інверсії типу $(L_1 - \Delta_1)$ абсолютного мінімуму зони провідності при дії сильних одновісних пружних деформацій $P \sim 2,4$ ГПа було досягнуто в [10]. Як наслідок спостерігався деформаційно-індукований фазовий перехід метал-діелектрик.

Для кількісного ж трактування різних властивостей матеріалу при такій радикальній перебудові необхідно мати параметри Δ_1 -мінімумів. В роботах [11, 12] визначено компоненти тензора ефективної маси, параметр анізотропії ефективних мас, константи деформаційного потенціалу для Δ_1 -мінімуму в n -Ge. Спільним для цих робіт є те, що остаточний результат отримувався на основі використання даних різних експериментів, що може вносити додаткові похибки в значення шуканих параметрів. В роботах [13, 14] нами на основі лише одних експериментальних даних поздовжнього п'єзоопору монокристалів та теорії анізотропного розсіяння було знайдено уточнені значення компонент тензора ефективної маси та констант деформаційного потенціалу для Δ_1 -мінімуму зони провідності монокристалів n -Ge.

Метою даної роботи є вивчення впливу інверсії типу $(L_1 - \Delta_1)$ абсолютного мінімуму в монокристалах n -Ge на зміну енергії іонізації невеликих донорів. Відомо, що енергія іонізації невеликого рівня описується параметрами тієї долини, хвильові функції якої описують його стан, коли $k_0 a \gg 1$ (a – борівський радіус, k_0 – відстань між мінімумами долин у просторі квазіімпульсів [15]). Для n -Ge ця умова виконується як для L_1 , так і для Δ_1 -долин. Крім того, також відомо, що рівняння Шредінгера для знаходження невеликих домішкових рівнів в багатодолинних напівпровідниках не має свого точного аналітичного розв'язку. Тому на практиці, зазвичай, доводиться використовувати наближені методи знаходження власних функцій та власних значень гамільтоніана [16]. В роботі [17] на основі варіаційного методу Рітца, для випадку ізотропного закону дисперсії з врахуванням екранування поля іона домішки, отримано аналітичний вираз для розрахунку енергії іонізації невеликих енергетичних рівнів. Для n -Ge такий підхід незастосовний, оскільки ізоенергетичні поверхні як для L_1 , так і для Δ_1 -долин є еліпсоїдами обертання. В такому випадку необхідно, перш за все, враховувати анізотропію ефективних мас, як це виконано у [18] для еліпсоїдоподібної енергетичної поверхні на основі

теорії збурень в кристалах CdS та ZnO. Тут в ролі малого параметра було вибрано фактор анізотропії, який залежить від відношення ефективних мас та діелектричної проникності матеріалу вздовж та поперек головної осі еліпсоїда. Зазначені фактори, а також те, що енергетичні рівні основного стану невеликих донорів у монокристалах германію зазнають значного хімічного зсуву, пов'язаного з корекцією потенціалу центральної комірки [16, 19], враховані нами при розгляді Δ_1 -моделі n -Ge.

3. Розрахунок енергії іонізації невеликих донорів в n -Ge на основі варіаційного методу Рітца

3.1. Без врахування хімічного зсуву

Гамільтоніан для електрона, який локалізований на донорі, у випадку еліпсоподібної ізоенергетичної поверхні в наближенні ефективної маси має вигляд [15]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{Zq^2}{\varepsilon \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (1)$$

де Zq , q – відповідно абсолютні значення зарядів іона та електрона, m_{\perp} , m_{\parallel} – поздовжня та поперечна складові тензора ефективної маси електрона, ε – діелектрична проникність матеріалу. Використовуючи перетворення Уілера і Діммока [20]:

$$x = x_1, \quad y = y_1, \quad z = z_1 \left(\frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

запишемо рівняння Шредінгера у вигляді

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\text{де} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{Zq^2}{\varepsilon \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2(1-\alpha)}}, \quad (4)$$

$$\alpha = 1 - \gamma, \quad \gamma = \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}, \quad (5)$$

де α – фактор анізотропії. Гамільтоніан (4) у сферичній системі координат можна представити так:

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \nabla^2(r, \theta, \varphi) - \frac{Zq^2}{\varepsilon r} f(\alpha, \theta), \quad (6)$$

де

$$f(\alpha, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha \cos^2 \theta}}. \quad (7)$$

Пробну функцію для основного стану електрона будемо шукати у вигляді

$$\psi_{1s} = ce^{-\sqrt{\frac{x^2+y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}}}. \quad (8)$$

У сферичній системі координат

$$\psi_{1s} = ce^{-r\sqrt{\frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \theta}{b^2}}}, \quad (9)$$

де c , a , b – невідомі варіаційні параметри. Тоді вираз для середнього значення енергії системи в стані, який задається пробною функцією (9),

$$E(c, a, b) = \frac{\int \psi_{1s}^* \hat{H}_1 \psi_{1s} dV}{\int |\psi_{1s}|^2 dV}. \quad (10)$$

В результаті обчислень інтегралів чисельника і знаменника (10) отримує таку залежність середнього значення енергії основного стану від варіаційних параметрів:

$$E(a, b) = -\frac{\hbar^2}{m_{\perp}} \frac{1}{a^2 b} \left(\left(-\frac{3ab}{8} \right) \frac{\ln \frac{a + \sqrt{a^2 + b^2}}{a - \sqrt{a^2 + b^2}}}{\sqrt{a^2 - b^2}} + \frac{b^2 - a^2}{2b} + \frac{m_{\perp} Z q^2}{\varepsilon \hbar^2} \frac{a^2 b^2}{\sqrt{b^2 (ab^2 + a^2 - b^2)}} \times \arctg \left(\frac{\sqrt{ab^2 + a^2 - b^2}}{b\sqrt{1 - \alpha}} \right) \right). \quad (11)$$

Варіаційні параметри знаходимо, розв'язавши таку систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{\partial E(a, b)}{\partial a} = 0, \\ \frac{\partial E(a, b)}{\partial b} = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Підставляючи знайдені параметри у вираз (11), можна обчислити енергію іонізації основного стану домішки E_{1s} .

3.2. Врахування хімічного зсуву

Величина хімічного зсуву залежить від природи самої домішки. Тому для даного випадку необхідно побудувати такий потенціал, який враховує конкретну природу домішкового іона. Деякі аспекти даної проблеми на прикладі невеликих донорів у кремнії вперше були розглянуті в роботі [21]. Авторами роботи [22] було запропоновано такий вигляд для потенціалу іона домішки з врахуванням його “серцевини”:

$$U(r) = -\frac{q^2}{\varepsilon r} \left(1 + Ae^{-\frac{r}{r_0}} \right) e^{-\frac{r}{R}}, \quad (13)$$

де A – параметр, який характеризує ефективність “серцевини” іона домішки, r_0 – половина відстані між двома найближчими сусідніми атомами кристалу (для германію $r_0 = 1,225 \cdot 10^{-10}$ м); R – радіус екранування. Для найбільш загального випадку радіус екранування має вигляд [23]:

$$R_0^2 = \frac{\hbar^3 \varepsilon}{16\pi^2 q^2 (m^*)^{3/2} (2kT)^{1/2} \Phi_{-1/2}(E_F^*)}, \quad (14)$$

де m^* – ефективна маса, $\Phi_{-1/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{-1/2} dx}{e^{x-E_F^*} + 1}$ – інтеграл Фермі індексу $-1/2$. Для обчислення даного інтеграла необхідно знати зведене значення енергії Фермі $E_F^* = \frac{E_F}{kT}$. Концентрація електронів в зоні провідності [24]:

$$n = \frac{2N_C}{\sqrt{\pi}} \Phi_{1/2}, \quad (15)$$

де

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (16)$$

$$m^* = N^{2/3} (m_{\parallel} m_{\perp}^2)^{1/3},$$

де N – число еквівалентних долин. Знаючи ефективну густину станів зони провідності N_C , легко з виразу (15) знайти інтеграл Фермі індексу $1/2$:

$$\Phi_{1/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-E_F^*} + 1}, \quad (17)$$

де $x = \frac{E}{kT}$ – зведене значення енергії електрона.

Отримане з (17) значення енергії Фермі E_F^* , дозволяє визначити інтеграл Фермі індексу $-1/2$, а, отже, і радіус екранування (14).

Враховуючи значення поздовжньої та поперечної компонент тензора ефективної маси для L_1 мінімуму зони провідності n -Ge, експериментальні значення енергії іонізації основного стану домішок Sb, P, As в германії ($E_{1s}(\text{Sb}) = 9,6$ меВ, $E_{1s}(\text{P}) = 12$ меВ, $E_{1s}(\text{As}) = 12,7$ меВ [25]), в роботі [22] було знайдено параметр A для даних домішок: $A(\text{Sb}) = 11,29$, $A(\text{P}) = 32,34$, $A(\text{As}) = 34,67$. Тоді гамільтоніан для електрона, який знаходиться в полі (13), у випадку еліпсоподібної ізоенергетичної поверхні, з врахуванням перетворень (2), матиме вигляд

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \nabla^2(r, \theta, \phi) - \frac{q^2}{\epsilon r} f(\alpha, \theta) \left(1 + A e^{-\frac{r}{r_0} f(\alpha, \theta)}\right) e^{-\frac{r}{R \cdot f(\alpha, \theta)}}. \quad (18)$$

Середнє значення енергії для електрона, стан якого задається пробною функцією (9), на основі варіаційного методу

$$E(a, b) = \frac{\int_V \psi_{1s}^* \hat{H}_2 \psi_{1s} dV}{\int_V |\psi_{1s}|^2 dV} = -\frac{\hbar^2}{m_{\perp} a^2 b} \left(\left(-\frac{3ab}{8}\right) \frac{\ln \frac{a+\sqrt{a^2+b^2}}{a-\sqrt{a^2+b^2}}}{\sqrt{a^2-b^2}} + \frac{b^2-a^2}{2b} + \frac{2m_{\perp} q^2}{\epsilon \hbar^2} \int_0^{\pi} d\theta f(\alpha, \theta) \phi(\alpha, \theta, a, b, R, r_0, A) \right), \quad (19)$$

де

$$\phi(\alpha, \theta, a, b, R, r_0, A) = \frac{1}{\left(2 \left(\frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \theta}{b^2}\right)^{1/2} + \frac{1}{R f(\alpha, \theta)}\right)^2} + \frac{A}{\left(2 \left(\frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \theta}{b^2}\right)^{1/2} + \frac{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_0}}{f(\alpha, \theta)}\right)^2}. \quad (20)$$

Розв'язавши систему рівнянь (12) відносно невідомих варіаційних параметрів, можна обчислити на основі виразу (19) енергію іонізації основного стану для різних невеликих домішок.

4. Результати чисельних розрахунків та висновки

Для розрахунку енергії іонізації невеликих донорів в Δ_1 -моделі зони провідності монокристалів n -Ge необхідно мати компоненти тензора ефективної маси для відповідного мінімуму та діелектричну проникність матеріалу. Для Δ_1 -мінімуму $m_{\parallel} = 1,65m_0$ та $m_{\perp} = 0,32m_0$ (m_0 – маса вільного електрона) були знайдені нами, як зазначалось вище, в роботі [13]. Діелектрична проникність $\epsilon = 16$ для германію є відомою величиною [25]. В роботі [26] з аналізу залежностей поля ударної іонізації від одновісного тиску вздовж кристалографічного напрямку [100] для монокристалів n -Ge, легованих домішками Sb та As концентрацією $n = N_d = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, було визначено енергію іонізації основного стану цих домішок при реалізації інверсії типу ($L_1 - \Delta_1$) абсолютного мінімуму. На основі методу, який був використаний в [26], авторами роботи [27] було знайдено енергію іонізації основного стану домішки P з концентрацією $n = N_d = 1,15 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, зв'язаної з Δ_1 -долинами. В таблиці наведено результати розрахунків енергії іонізації основного стану невеликих донорів в монокристалах n -Ge без врахування та з врахуванням хімічного зсуву для цих домішок. Для порівняння одержаних нами теоретичних результатів з експериментальними даними робіт [26, 27] обчислення проводились, відповідно, для концентрацій домішок Sb, P, As, які використовувались в даних роботах.

Як показують результати розрахунків, при переході від L_1 до Δ_1 -моделі зони провідності монокристалів n -Ge енергія іонізації основного стану домішок Sb, P, As суттєво збільшується. Модель кулонівського потенціалу домішкового іона може

Енергія іонізації основного стану мілких донорів в n -Ge, зв'язаних з Δ_1 -долинами

Енергія іонізації основного стану мілких донорів $E_{1s}^{\Delta_1}$, меВ		
Без врахування хімічного зсуву	З врахуванням хімічного зсуву	Експериментальні результати [26, 27]
30,4	Sb : 32,6 As : 42,5 P : 39	Sb : (35 ± 2) As : (45 ± 2) P : (41 ± 2)

бути використана в грубому наближенні лише для домішки Sb в Ge. Для домішок P та As розрахунки необхідно проводити з врахуванням хімічного зсуву, тобто, коли проявляється “індивідуальність” потенціалу поля іона домішки, який не є кулонівським.

1. A.A. Selesnirov, A.Y. Aleinikov, P.V. Ermakov, N.S. Ganchuk, S.N. Ganchuk, and R.E. Jones, *Phys. Solid State* **54**, 436 (2012).
2. Д.Ю. Воронович, А.В. Шелопаев, А.Б. Залетов, И.А. Каплунов, *Вестник ТьГУ. Серия “Физика”* **8**, 48 (2010).
3. C.Y. Sung, L. Ji-Song, N. Toshihori, N. Toshihazu, and T.E. Scott, *J. Appl. Phys.* **102**, 104507 (2007).
4. K. Masaharu, I. Toshifumi, M. Blanka, S. Krishna, W.H.-S. Philip, and N. Yoshio, *IEEE Trans. on Electr. Dev.* **57**, 1037 (2010).
5. Д.Н. Дроздов, А.Н. Яблонский, В.Б. Шмагин, З.Ф. Красильник, Н.Д. Захаров, Р. Werner, *ФТП* **43**, 332 (2009).
6. S. Tong, J. Liu, L.J. Wan, and K.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1189 (2002).
7. Р.М. Пелешак, О.В. Кузик, О.О. Даньків, *УФЖ* **57**, 841(2012).
8. F.Kh. Mirzade, K.R. Alakverdiev, and Z.Yu. Salaeva, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 764 (2008).
9. П.І. Баранский, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар, *Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу* (Надстир’я, Луцьк, 2000).
10. П.І. Баранский, В.Н. Ермаков, В.В. Колмоєц, П.Ф. Назарчук, *Тезиси докладов XI Международной конференции МАРИВД* (ИСМ АН УССР, Киев, 1987), 127 с.
11. В.В. Байдаков, Н.Н. Григорьев, В.Н. Ермаков, В.В. Колмоєц, Т.А. Кудыкина, *ФТП* **17**, 370 (1983).
12. V.N. Ermakov, V.V. Kolomoets, and V.S. Timochuk, *Phys. Status Solidi B* **116**, K77 (1983).
13. С.В. Луцьов, П.Ф. Назарчук, О.В. Бурбан, *Журн. Фіз. Дослідж.* **17**, 3702 (2013).
14. S. Luniov, O. Burban, and P. Nazarchuk, *J. Adv. Phys.* **5**, 705 (2014).
15. Г.Л. Бир, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (Наука, Москва, 1972).
16. Ш.М. Коган, Р. Таскинбоев, *ФТП* **17**, 1583 (1983).
17. Я.С. Буджак, М.П. Заячковский, *УФЖ* **13**, 1798 (1968).
18. A.V. Konstantinovich, S.V. Melnychuk, P.I. Savitskii, I.M. Rarenko, and I.A. Konstantinovich, *J. Optoelectr. Adv. Mater.* **2**, 391 (2000).
19. П. Ю, М. Кардона, *Основы физики полупроводников* (Физматлит, Москва, 2002).
20. R.G. Wheeler and J.O. Dimmock, *Phys. Rev.* **125**, 1805 (1962).
21. H. Nara and A. Morita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 1852 (1967).

22. П.К. Катана, Н.В. Дернович, Ш.Д. Тирон, *ФТП* **4**, 1147 (1970).
23. В.И. Фистуль, *Сильно легированные полупроводники* (Наука, Москва, 1967).
24. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, *Физика полупроводников* (Наука, Москва, 1977).
25. W. Kohn, *Solid State Phys.* **5**, 257 (1957).
26. V.V. Baidakov, V.N. Ermakov, N.N. Grigoryev, V.V. Kolomoets, and T.A. Kudykina, *Phys. Status Solidi B* **122**, K163 (1984).
27. А.Е. Горин, В.Н. Ермаков, В.В. Колмоєц, *ФТП* **29**, 1147 (1995).

Одержано 12.08.14

С.В. Луцьов, О.В. Бурбан, П.Ф. Назарчук

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МЕЛКИХ ДОНОРОВ В Δ_1 -МОДЕЛИ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ n -Ge

Резюме

На основе вариационного метода Ритца рассчитана энергия ионизации основного состояния доноров Sb, P, As для Δ_1 -модели зоны проводимости монокристаллов n -Ge с учетом анизотропии закона дисперсии и химического сдвига. Сравнение полученных теоретических результатов с соответствующими экспериментальными данными показывает, что модель кулоновского потенциала примеси может быть использована в грубом приближении только для примеси Sb в Ge без учета химического сдвига. Для примесей P и As расчеты необходимо проводить уже с учетом химического сдвига, то есть, когда потенциал поля иона примеси не является кулоновским.

S. V. Luniov, O. V. Burban, P. F. Nazarchuk

CALCULATION OF THE GROUND-STATE IONIZATION ENERGY FOR SHALLOW DONORS IN n -Ge SINGLE CRYSTALS WITHIN THE Δ_1 -MODEL FOR THE CONDUCTION BAND

Summary

On the basis of the Ritz variational method, the ionization energies for the ground states of Sb, P, and As donors in n -Ge single crystals are calculated in the framework of the Δ_1 -model for the conduction band and taking the dispersion law anisotropy and the chemical shift into account. A comparison of theoretical results with corresponding experimental data shows that the model of impurity’s Coulomb potential can be used as a rough approximation only for Sb impurities in Ge, making no allowance for the chemical shift. For the P and As impurities, when the potential field of an impurity ion is not Coulombic, the calculations have to be carried out with regard for a chemical shift.