

УДК 621.315.592

ВЕРОЯТНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ ГЛУБОКОГО ЦЕНТРА ВБЛИЗИ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Шека Д. И., Король А. Н., Воскобойников А. М.

Влияние поверхности полупроводника на электронный спектр примесного центра рассмотрено в ряде работ [1–4]. Основное внимание в этих работах уделено расчету потенциала ионизации как в случае отсутствия таммовских состояний (пулевые граничные условия для волновой функции на поверхности) [1–3], так и в случае возможного их существования [4]. При наличии таммовских состояний возможен эффект уширения уровня примеси, связанный с конечной вероятностью ухода локализованного носителя в поверхностную зону. Этот эффект, очевидно, становится особенно важным по мере удаления примесного центра от поверхности, когда изменение потенциала ионизации пренебрежимо мало, а характерное время, связанное с уширением уровня, может быть меньше характерных значений времени жизни примеси в объеме.

В настоящей работе проведен расчет вероятности ионизации в таммовскую зону сильно локализованного (глубокого) центра, расположенного на таком расстоянии от поверхности, когда можно пренебречь приповерхностным искажением объемных характеристик.

Для решения задачи использовано уравнение Дайсона для функции Грина системы полуограниченный полупроводник – глубокий центр (расположенный на расстоянии Δ от поверхности):

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_{\text{от}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' G_{\text{от}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'' - \Delta) G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (1)$$

Здесь $U(\mathbf{r})$ – потенциал глубокого центра, для которого примем модель Слэтера – Костера [5]:

$$\langle nk | U | n' k' \rangle = \frac{U_0 \Omega}{(2\pi)^3} \delta_{nn'}, \quad (2)$$

где $|nk\rangle \equiv \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ – зонные функции в полупроводнике, Ω – объем элементарной ячейки. Одним из основных аргументов в пользу выбора модели (2) является возможность провести дальнейшее рассмотрение без дополнительных приближений.

Функция $G_{\text{от}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ представляет собой функцию Грина полубесконечного ($z > 0$) полупроводника и может быть записана в виде

$$G_{\text{от}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + G_\tau(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (3)$$

причем

$$G_v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{\psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}')}{E - \varepsilon_n(\mathbf{k}) + i\alpha}; \quad (\alpha \rightarrow +0, z, z' > 0) \quad (4)$$

является функцией Грина неограниченного полупроводника, а слагаемое, связанное с таммовскими состояниями, имеет форму

$$G_\tau(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{p, \mathbf{x}} \frac{\psi_{\tau, p}(\mathbf{r}) \psi_{\tau, p}(\mathbf{r}')}{E - \varepsilon_{\tau, p}(\mathbf{x}) + i\alpha}. \quad (5)$$

В этом выражении $\boldsymbol{\kappa}$ — двумерный приведенный квазиимпульс в плоскости, отвечающей движению носителей вдоль поверхности полупроводника; $\varepsilon_{\tau, p}(\boldsymbol{\kappa})$ — закон дисперсии в p -й таммовской зоне, а собственные функции $\Psi_{\tau, p}(\mathbf{r})$ могут быть получены на основании результатов работ [6–8]:

$$\Psi_{\tau, p}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda \geq 0}^N A_{\lambda}^p e^{-q_{\lambda} z + i \boldsymbol{\kappa} \rho} u(\varepsilon_{\tau, p} \mathbf{r}) \quad \text{при } z \geq 0, \quad (6)$$

$$\Psi_{\tau, p}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu \geq 0}^N B_{\mu}^p e^{a_{\mu}(\delta_{\tau, p}) z + i(\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{k}_{\mu}) \rho} \quad \text{при } z < 0.$$

Здесь $a_{\mu}(E) = [2(w - E) + (\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{k}_{\mu})^2]^{1/2}$; \mathbf{k}_{μ} — вектор обратной решетки в плоскости $z=0$; q_{λ} является решением уравнения $\varepsilon(\boldsymbol{\kappa}, iq) = E$, где $\varepsilon(\mathbf{k})$ — закон дисперсии полупроводника, аналитически продолженный в комплексную область $k_z = iq$ (в «петлю закона дисперсии»); u_{λ} — соответствующие этим решениям блоховские множители. Коэффициенты B_{μ}^p, A_{μ}^p определяются на основании условия сшивания волновой функции на плоскости $z=0$ [6–8].

Функции (6) совместно с функциями, отвечающими разрешенным зонам образуют полную ортонормированную систему. В представлении этих функций уравнение (1) для полной функции Грина с учетом формы потенциала Слэтера — Костера (2) принимает следующий вид:

$$\langle m\lambda | G | m'\lambda' \rangle = \langle m\lambda | G_{\text{ст}} | m'\lambda' \rangle \delta_{mm'} + \frac{u_0 \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}z} \langle m\lambda | G_{\text{ст}} | m\mathbf{k} \rangle \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}'z} \langle m\mathbf{k}' | G | m'\lambda' \rangle, \quad (7)$$

причем

$$\langle m\lambda | L | m'\lambda' \rangle = \int \Psi_{m\lambda}^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_{m'\lambda'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (8)$$

В дальнейшем будем интересоваться решениями, отвечающими запрещенной зоне кубического полупроводника типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, которая отделяет валентные зоны и зону проводимости. В этом случае в множестве $\{q_{\lambda}(\varepsilon_{\tau})\}$ всегда существует такой один элемент q_0 [6, 8], что

$$q_0 \ll q_{\lambda}, \lambda \geq 1.$$

При этом индекс 0 нумерует петлю, связывающую зону проводимости с зоной легких дырок. Замечая, кроме того, что $a_{\mu}(E) \gg q_0$, в области полупроводника можно получить

$$\Psi_{\tau}(\mathbf{r}) = \sqrt{2q_0} \exp(-q_0 z + i \boldsymbol{\kappa} \rho) u_0(\varepsilon_{\tau} \mathbf{r}). \quad (9)$$

Уравнение (7) решается стандартным способом [9], и результат для рассматриваемого случая $m=m'=c$ с учетом выражений (3)–(5) и (9) есть

$$\langle c\lambda | G | c\lambda \rangle = \langle c\lambda | G_{\text{ст}} | c\lambda \rangle + \frac{u_0 \Omega}{(2\pi)^3} \times$$

$$\times \frac{|\langle c\lambda | G_{\text{ст}} | c\lambda \rangle|^2}{1 - \frac{u_0 \Omega}{(2\pi)^3} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} [E - \varepsilon_c(\mathbf{k}) + i\alpha]^{-1} + \sum_{\mathbf{x}} 2q_0(\boldsymbol{\kappa}) e^{-2q_0 \Delta} [E - \varepsilon_{\tau}(\boldsymbol{\kappa}) + i\alpha]^{-1} \right\}}$$

$$(10)$$

Видно, что эта функция имеет полюса, отвечающие объемным и поверхностным состояниям полупроводника без примеси, — полюса $G_{\text{ст}}$ (3), и кроме того, полюс, связанный с наличием глубокого центра. Последне-

му соответствует собственное значение $E = \varepsilon_\Delta$, определяемое уравнением

$$\Phi(E, \Delta) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{E - \varepsilon_\infty}{[E - \varepsilon_c(\mathbf{k})][\varepsilon_\infty - \varepsilon_c(\mathbf{k})]} - \sum_{\mathbf{x}} \frac{2q_0(\mathbf{x}) e^{-2q_0\Delta}}{E - \varepsilon_\tau(\mathbf{x}) + i\alpha} = 0. \quad (11)$$

В выражении (11) величина ε_∞ является потенциалом ионизации глубокого центра в объеме полупроводника [5].

Рассмотрим корни уравнения (11), заключенные в границах

$$\varepsilon_\tau(\mathbf{x}) < E < \varepsilon_c(\mathbf{k}). \quad (12)$$

В этом случае второе (и только второе) слагаемое в уравнении (11) содержит полюс на действительной оси и, следовательно, уравнение $\Phi(E, \Delta) = 0$ содержит мнимую часть, экспоненциально убывающую с ростом Δ . Формально [10] это приводит к появлению мнимой добавки в искомом собственном значении $E = \varepsilon_\Delta - i\Gamma$, где Γ имеет смысл обратного характерного времени, связанного с взаимодействием глубокого состояния с таммовской зоной. Линеаризация уравнения (11) ($\Gamma \ll \varepsilon_\Delta$) дает

$$\Gamma = \frac{\text{Im} \Phi(\varepsilon_\Delta, \Delta)}{\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{Re} \Phi(\varepsilon, \Delta)} \Big|_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_\Delta} \approx \frac{2\pi^2 \kappa_\tau q_0(\kappa_\tau) e^{-2q_0\Delta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} \right)_{\kappa_\tau}}{\int_{\text{ЗБ}} [\varepsilon_\Delta - \varepsilon_c(k)]^{-2} k^2 dk}. \quad (13)$$

Здесь κ_τ есть решение уравнения $\varepsilon_\tau(\mathbf{x}) = \varepsilon_\Delta$, а интегрирование в формуле (13) проводится по 1-й зоне Бриллюэна.

Конкретные расчеты величины Γ по формуле (13) проведем для полупроводника GaAs с Кейновским законом дисперсии [11], когда

$$k^2(E) = \frac{E(E + \varepsilon_g)}{P^2 - a(E + \varepsilon_g)}, \quad (14)$$

где $P = 1,07$ и $a = 13$ [12].

С помощью этой же модели зонной структуры таммовский спектр рассчитан в работе [6]:

$$\kappa_\tau^2(E) = k^2(E) + \frac{(E + \varepsilon_g)^2}{2(W + \varepsilon_g) + k^2(E)}, \quad (15)$$

причем $q(\mathbf{x}) = [\kappa^2 - k^2(E)]^{1/2}$, а W — работа выхода из полупроводника.

Подстановка формул (14) и (15) в формулу (13) приводит к следующему окончательному выражению для характерного времени, связанного с делокализацией глубокого состояния вблизи поверхности полупроводника:

$$T = \Gamma^{-1} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} W^{3/2} k_B^3 \frac{\exp\left\{ \frac{2(\varepsilon_\Delta + \varepsilon_g)\Delta}{[2(W + \varepsilon_g) + k^2(\varepsilon_\Delta)]^{1/2}} \right\}}{\left[(\varepsilon_\Delta + \varepsilon_g) \left(\varepsilon_\Delta + \varepsilon_g - \frac{P^2}{a} \right) \right]}, \quad (16)$$

где k_B — радиус сферы, равной по объему 1-й зоне Бриллюэна. Выражение (16) справедливо для значений потенциала ионизации, удовлетворяющих неравенству (12); если же глубокий уровень расположен ниже дна таммовской зоны ($\varepsilon_\Delta < \varepsilon_\tau(0)$), то $\Gamma = 0$.

Отметим, что приведенное рассмотрение не может быть распространено на случай $\Delta \rightarrow 0$, поскольку при этом необходимо учитывать приповерхностное искажение как функции Грина $G_v = (r, r')$ (4), так и потенциала примесного центра (на расстоянии порядка межатомного). Такое ограничение допустимых значений Δ приводит на основании уравнения

Re $\Phi(\epsilon_\Delta, \Delta) = 0$ к соотношению $|(\epsilon_\Delta - \epsilon_\infty)/\epsilon_\infty| \ll 1$, и, таким образом, значение ϵ_Δ в формуле (16) следует заменить на ϵ_∞ .

В качестве иллюстрации проведем расчет по формуле (16), используя параметры зонной структуры GaAs, значения работы выхода $W = 4,3$ эВ [13] и потенциала ионизации $\epsilon_\infty = 0,5$ эВ. В этом случае выражение (16) принимает вид

$$T = 3,18 \cdot 10^{-15} e^{0,26\Delta} \text{ с} \quad (17)$$

(здесь Δ измерено в Å).

Из формулы (17) следует, что описанный механизм изоэнергетического перехода электронов из глубокого центра в зону поверхностных состояний может определять характерное время жизни электрона на уровне примеси вблизи поверхности полупроводника. Пусть, например, в рассмотренном полупроводнике с концентрацией легирующей примеси N объемное время жизни определяется межпримесным изоэнергетическим туннелированием [14]. Расчет показывает, что характерное время T в уравнении (17), связанное с описанным в настоящей работе механизмом, оказывается меньше объемного при $\Delta \lesssim 50$ Å для $N = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и $\Delta \lesssim 100$ Å для $N = 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дейзен М. Ф., Глинчук М. Д. Физ. тв. тела, 1963, т. 5, с. 405.
2. Петухов Б. В., Покровский В. Л., Чаплик А. В. Физ. тв. тела, 1967, т. 9, с. 70.
3. Levine J. D. Phys. Rev., 1965, v. 140, p. A586.
4. Панченко М. А., Шадрин В. Д. В кн.: VII Всес. симп. по электронным процессам на поверхности полупроводников и границе раздела полупроводник — диэлектрик. Новосибирск, 1980, с. 130.
5. Koster O. F., Slater J. C. Phys. Rev., 1951, v. 95, p. 1167.
6. Шека Д. И., Воскобойников А. М., Стрижа В. И. Физ. и техн. полупров., 1979, т. 13, с. 1068.
7. Степанов В. Е., Чалдышев В. А. Физ. тв. тела, 1971, т. 12, с. 1671.
8. Волков В. А., Пинскер Т. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 1976, т. 70, с. 2268.
9. Каллауэй Д. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1966.
10. Базь А. И., Зельдович Я. В., Переломов А. М. Рассеяния, реакции, распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971.
11. Kane E. O. J. Phys. Chem. Sol., 1957, v. 1, p. 249.
12. Sheka D. I., Korol' A. N. Phys. St. Sol. (b), 1976, v. 76, p. 413.
13. Фоменко В. С., Подчерняева Н. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975.
14. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977, 562 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
13.VIII.1982.

PROBABILITY OF IONIZATION OF A DEEP CENTER NEAR THE FREE SURFACE OF A SEMICONDUCTOR

Sheka D. I., Korol' A. N., Voskoboynikov A. M.

The authors calculated the probability of ionization of a deep impurity center in a semi-limited semiconductor by a possible isoenergetic drift of electrons in the zone of surface states. The calculations for the free surface of GaAs using the Slater — Koster potential show that characteristic life-times, connected with the process, can be considerably less than bulk times even at a large (in comparison with the state radius) distance between the deep center and the surface.