

Энергетический спектр электронов глубоких примесных центров в широкозонных полупроводниках мезоскопических размеров

Г. Г. Зегря¹⁾, Д. М. Самосват, А. Я. Вуль

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 2 ноября 2020 г.

После переработки 5 ноября 2020 г.

Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

В статье теоретически рассмотрен энергетический спектр глубоких примесных центров в широкозонных полупроводниках ($E_g > 2$ эВ) мезоскопических размеров R ($R \gg \lambda_D$, где λ_D – длина волны де Бройля), при которых спектр свободных (несвязанных) носителей заряда не квантуется, но существенно влияние поверхности на физические процессы, происходящие в объеме. Показано, что энергия связи электрона на примесном центре, вблизи поверхности кристалла, стремится к нулю; при этом волновая функция электрона примесного центра, расположенного в приповерхностной области делокализована, т.е. энергия примесного электрона попадает в зону проводимости. Обсуждается возможное влияние такого энергетического перекрытия на эффекты, наблюдаемые в широкозонных полупроводниках мезоскопических размеров.

DOI: 10.31857/S1234567820240040

За последние десятилетия достигнут существенный прогресс в изготовлении образцов микронных и субмикронных размеров. Был открыт целый ряд новых физических эффектов, отсутствующих в макроскопических телах [1–3]. В конденсированных средах на масштабах, промежуточных между макроскопическими и нанометровыми размерами, так называемых мезоскопических средах, можно наблюдать ряд новых интересных эффектов. В таких средах, когда размер системы много больше длины волны де Бройля, спектр носителей заряда не квантуется, но процессы, происходящие в твердых телах, чувствительны к наличию границ раздела и их уже нельзя описывать в рамках макроскопической физики. Как будет показано далее, в полупроводниковых структурах мезоскопических размеров, граница раздела может существенно влиять на физические процессы и быть ответственной за новые эффекты, отсутствующие в макроскопических полупроводниках [2, 3].

В этой связи обращает на себя особое внимание исследование энергетического спектра глубоких примесных центров и дефектов в широкозонных полупроводниках мезоскопических размеров. Так, например, в [1] экспериментально и теоретически рассмотрено влияние глубоких примесных центров и дефектов на спектр поглощения и пропускания в видимой и ИК-области спектра для целого ряда широкозонных полупроводников и диэлектриков: NiO_2 , Al_2O_3 , MgO ,

BaO , MgF_2 , CaF_2 , CaCO_3 и BN . Обнаружено, что в этих материалах нанометровых размеров возникает низкопороговая оптическая нелинейность, при этом особенности нелинейного поглощения длинноволнового излучения авторы связывают с поглощением излучения дефектами вблизи границы раздела, тогда как поглощение в объеме частицы пренебрежимо мало. Это означает, что энергетический спектр глубоких дефектов испытывает существенное изменение вблизи границы [4].

Ключевой проблемой светодиодов на основе системы InGaN/GaN (ширина запрещенной зоны изменяется в пределах от 2.0 до 3.5 эВ, в зависимости от содержания In), является уменьшение внутренней квантовой эффективности при увеличении тока накачки и концентрации инжектированных носителей заряда [5]. Однако до сих пор однозначно не определен механизм, ответственный за уменьшение внутренней квантовой эффективности светодиодов InGaN/GaN с ростом тока инжекции [6–8]. Неоднократно было доказано экспериментально, что структуры с большим количеством глубоких центров характеризуются более низким значением внешней квантовой эффективности [9–12]. В работе [13], посвященной исследованию влияния глубоких центров на квантовую эффективность светодиодов, показано, что при увеличении содержания индия, квантовая эффективность убывает с ростом накачки.

В статье представлены результаты аналитических расчетов спектра глубоких примесных центров

¹⁾e-mail: zegrya@theory.ioffe.ru

в полупроводниковой частице мезоскопических размеров. Будет рассмотрено влияние резкой границы раздела на положение и ширину энергетического спектра глубоких центров в широкозонных полупроводниках в зависимости от размера. Будет показано, что волновая функция электрона примесного центра, расположенного в приповерхностной области мезоскопического полупроводника, делокализована. В результате энергия электрона примесного центра попадает в разрешенную зону и электрон может свободно перемещаться по кристаллу.

Рассмотрим полупроводниковый кристалл мезоскопических размеров и сферической формы (рис. 1). Будем считать, радиус кристалла много больше длины волны де Бройля электрона, так что спектр носителей заряда не квантуется.

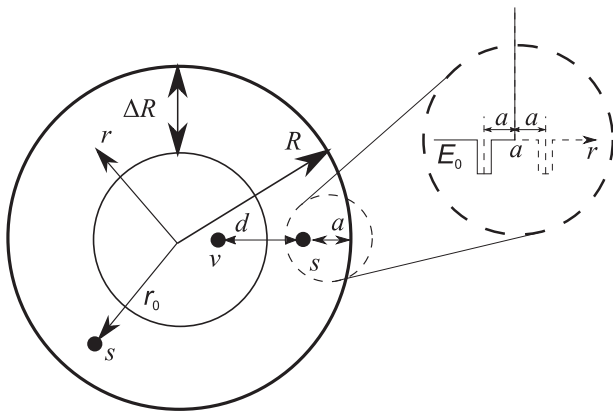


Рис. 1. Модельное представление взаимного расположения глубоких примесных центров в полупроводниковой сферической частице радиуса R . E_0 – энергия примесного центра в объеме частицы. v – положение глубокого примесного центра в объеме частицы, s – положение глубокого примесного центра, расположенного в поверхностном слое толщиной ΔR . a – расстояние примесного центра от поверхности, d – расстояние между объемным и поверхностным примесными центрами, r_0 – положение глубокого примесного центра относительно начала координат, r – радиус-вектор электрона, локализованного на глубоком центре. На вставке показан потенциал зеркального изображения поверхностного центра s

Теоретическое рассмотрение структуры глубоких примесных центров в широкозонных полупроводниках не простая задача. Во-первых, приближение эффективной массы не применимо, когда речь идет о сильно локализованном состоянии глубокого примесного центра [6]. Во-вторых, как правило, неизвестен характер взаимодействия носителей заряда с цен-

тром на малых расстояниях порядка нескольких постоянных решеток.

Однако, если энергия связи E_0 носителя заряда на глубоком примесном центре известна из эксперимента, то можно при определенных предположениях построить волновую функцию для интересующей нас области.

Для решения задачи в такой постановке можно воспользоваться моделью потенциалов нулевого радиуса [14]. Применимость модели потенциала нулевого радиуса к глубоким центрам в полупроводниках основана на том, что радиус действия потенциала примеси $\lambda_0 \simeq 2-3 \text{ \AA}$ порядка постоянной решетки, а волновая функция частицы в узкой и глубокой потенциальной яме имеет характерную протяженность $\kappa_v^{-1} \simeq \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_0}}$, существенно большую, чем радиус действия потенциала примеси; здесь \hbar – постоянная Планка, m – эффективная масса электрона. Такое предположение справедливо тогда, когда энергия связи электрона на глубоком центре меньше ширины запрещенной зоны полупроводника E_g , а эффективная масса электрона m , как правило, меньше массы свободного электрона m_0 [4].

Кратко рассмотрим спектр и выражение для волновой функции примесного центра в объеме частицы. В этом случае волновая функция электрона сосредоточена в основном в области, где потенциал атома примеси равен нулю, и в этой области уравнение Шредингера имеет вид [4]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -E_0\phi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Для основного (s -состояния) получаем следующее решение уравнения (1):

$$\phi(r) = C \frac{e^{-\kappa_v r}}{r}, \quad \kappa_v = \frac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar}, \quad r > \lambda_0, \quad (2)$$

где λ_0 – область действия потенциала примесного атома. Постоянная C находится из условия нормировки волновой функции:

$$\int d^3r |\phi(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (3)$$

Если $\kappa_v \lambda_0 \ll 1$, то $C = \sqrt{\frac{\kappa_v}{2\pi}}$, если $\kappa_v \lambda_0$ не слишком мало, то $C = \sqrt{\frac{\kappa_v}{2\pi}} \frac{1}{1+\beta}$, где β – параметр, который характеризует вклад области $r < \lambda_0$ в нормировочный интеграл [4].

Для того, чтобы определить дисперсионное уравнение, описывающее спектр электронов, локализованных на примесном центре, расположенного вблизи поверхности ΔR полупроводникового кристалла,

удобно вычислить функцию Грина уравнения Шредингера с граничными условиями на границе мезоскопического полупроводника (на сфере). Функция Грина удовлетворяет уравнению:

$$\begin{aligned} (\hat{H} - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ – функция Грина уравнения Шредингера, \hat{H} – гамильтониан электрона на примесном центре, $V(\mathbf{r})$ – потенциал сферической частицы, E – энергия связи электрона на поверхностном примесном центре, r_0 – положение примесного центра относительно центра частицы (см. рис. 1).

Поскольку потенциал полупроводниковой частицы обладает сферической симметрией, то функцию Грина трехмерного уравнения Шредингера можно представить через функцию Грина радиального уравнения в следующем виде [15]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, E) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos(\theta)) G_l(r, r_0, E). \quad (5)$$

Рассмотрим теперь выражение для функции Грина радиального уравнения Шредингера $G_l(r, r', E)$. Как показано в [15], функция Грина для радиального уравнения Шредингера может быть представлена в виде:

$$G_l(r, r', E) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\Delta} \chi^0(r^<) \chi^R(r^>), \quad (6)$$

где $\chi^0(r)$ – радиальная функция, регулярная на левой границе полупроводникового кристалла (в нуле), а $\chi^R(r)$ – радиальная функция, регулярная на правой границе (в точке R), $\Delta = r^2(\chi^R(r) \frac{d}{dr} \chi^0(r) - \chi^0(r) \frac{d}{dr} \chi^R(r))$, а $r^<$ и $r^>$ – меньшее и большее из пары (r, r') .

В результате, можно показать, что функцию Грина электрона на примесном центре, с учетом сказанного выше, можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} G_l(r, r_0, E) &= \frac{2mk}{\hbar^2} \left(j_l(kr^<)(n_l(kr^>) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{j_l(kr^>)n_l(kR)}{j_l(kR)} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $j_l(x)$ и $n_l(x)$ – сферические функции Бесселя.

Поскольку энергетический уровень электрона на примесном центре расположен в запрещенной зоне, то удобно переписать данную функцию Грина через функции Бесселя мнимого аргумента.

Тогда получаем:

$$\begin{aligned} G_l(r, r_0, \varkappa_s) &= -i \frac{4m\varkappa_s}{\pi\hbar^2} \\ &\quad \left(i_l(\varkappa_s r^<) k_l(\varkappa_s r^>) - \frac{i_l(\varkappa_s r^<) i_l(\varkappa_s r^>) k_l(\varkappa_s R)}{i_l(\varkappa_s R)} \right), \end{aligned}$$

где $k_l(x)$ и $i_l(x)$ – модифицированные сферические функции Бесселя, обратная длина затухания волновой функции поверхностного центра \varkappa_s связана с его энергией соотношением $E_s = -\frac{\hbar^2 \varkappa_s^2}{2m}$. Далее, используя (5), можно переписать функцию Грина трехмерного уравнения Шредингера в более удобном виде:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, E) &= -i \frac{4m\varkappa_s}{\pi\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos(\theta)) \\ &\quad \left(i_l(\varkappa_s r^<) k_l(\varkappa_s r^>) - \frac{i_l(\varkappa_s r^<) i_l(\varkappa_s r^>) k_l(\varkappa_s R)}{i_l(\varkappa_s R)} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Используя теорему сложения для сферических функций [16], можно выполнить суммирование в уравнении (8); тогда получаем:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \varkappa_s \frac{2l+1}{4\pi} i_l(\varkappa_s r^<) k_l(\varkappa_s r^>) = \frac{1}{8} \frac{\exp(-\varkappa_s r)}{r}. \quad (9)$$

Далее рассмотрим дисперсионное соотношение, а следовательно, и энергетический спектр связанного электрона на примесном центре. Полученная нами функция Грина электрона на примесном центре (8) удовлетворяет граничному условию на границе сферы, т.е. при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$: $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, E)|_{r=R} = 0$. Чтобы получить закон дисперсии, нужно удовлетворить граничному условию при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| \rightarrow 0$:

$$\psi = C \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} - \varkappa_v \right] + O(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|). \quad (10)$$

Условие (10) означает, что потенциал сферической частицы не искажает поведение волновой функции в окрестности примесного центра; константа C при этом произвольна. Граничное условие (10) можно получить, интегрируя уравнение Шредингера (4) в бесконечно малой окрестности центра при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_0$; кроме того, поведение волновой функции в окрестности примесного центра должно быть таким же, как и поведение функции (2).

Используя граничное условие (10) и выражение (8) для функции Грина, получаем следующее дисперсионное соотношение для нахождения энергетического спектра поверхностного примесного центра:

$$\varkappa_v = \varkappa_s + \varkappa_s \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{\pi} \frac{i_l(\varkappa_s r_0) i_l(\varkappa_s r_0) k_l(\varkappa_s R)}{i_l(\varkappa_s R)}. \quad (11)$$

Исходя из выражения (11), можно получить условие, когда энергия электрона глубокого примесного центра выходит в непрерывный спектр. Устремляя в (11) $\kappa_s \rightarrow 0$ и суммируя полученный ряд, можно написать:

$$r_{cr} = R\sqrt{1 - \frac{1}{\kappa_v R}}. \quad (12)$$

Радиус, равный r_{cr} , разделяет два отличных случая: примесный центр, расположенный в объеме, для которого энергия электрона отрицательна ($r < r_{cr}$) и случай, когда энергия электрона выходит в непрерывный спектр ($r > r_{cr}$). Отметим, что выражение (12) отличается от условия для нахождения положения энергетического уровня примесного центра в случае плоской геометрии. В случае, когда $R \rightarrow \infty$, выражение (12) переходит в известное уравнение для плоской геометрии [4, 17]. Из (12) можно также определить толщину шарового слоя, при котором примесный центр становится поверхностным. Это происходит при $\Delta R \simeq \frac{1}{2\kappa_v}$.

Выражение (11) представляет собой дисперсионное уравнение для нахождения энергетического спектра электронов глубоких примесных центров в сферической полупроводниковой частице.

Проанализируем дисперсионное уравнение (11) для двух предельных случаев.

Рассмотрим, как ведет себя волновая функция электрона на примесном центре вблизи поверхности полупроводниковой частицы и как изменяется энергия электрона на примесном центре в случае, когда радиус сферической частицы большой по сравнению с $1/\kappa_v$. Эту задачу рассмотрим в рамках той же модели потенциала нулевого радиуса. Волновая функция электрона для примесного центра, локализованного в объеме частицы, дается выражением (2). Волновая функция электрона (2) вне центра (при $r \neq 0$) должна удовлетворять уравнению Шредингера с потенциалом, равным нулю при нулевых граничных условиях на стенке:

$$\phi(r)|_{r=a} = 0, \quad (13)$$

и условию при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_0$:

$$\psi = C \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} - \kappa_v \right] + O(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|). \quad (14)$$

Условие (14) означает, что присутствие границы не меняет сам потенциал, локализуемый электрон. Условию (13) можно удовлетворить, если ввести зеркальное изображение центра (см. рис. 1) и построить асимптотическое решение свободного уравнения Шредингера [4]:

$$\phi(r) = A \left(\frac{\exp(-\kappa_s r)}{r} - \frac{\exp(-\kappa_s |\mathbf{r} - 2\mathbf{a}|)}{|\mathbf{r} - 2\mathbf{a}|} \right). \quad (15)$$

Величина κ_s связана с энергией связи E_s электрона на центре, лежащего вблизи поверхности, соотношением

$$E_s = \frac{\hbar^2 \kappa_s^2}{2m} \quad (16)$$

Подставляя $\phi(r)$ из (15) в (14), получаем уравнение для определения κ_s , а значит и энергии E_s [4, 17]:

$$\kappa_s + \frac{\exp(-2\kappa_s a)}{2a} = \kappa_v. \quad (17)$$

Рассмотрим другой предельный случай уравнения (11), когда глубокий центр расположен в центре сферической полупроводниковой частицы. В этом случае уравнение (11) примет вид:

$$\kappa_v = \kappa_s + \kappa_s \frac{\exp(-\kappa_s R)}{\cosh(\kappa_s R)}. \quad (18)$$

Для сферической геометрии условие, разделяющее связанные и несвязанные состояния электрона на примесном центре, дается уравнением (12). В случае плоской геометрии для примесного центра вдали от поверхности, когда $\kappa_v a \gg 1$, как это следует из (17), граница практически не влияет на положение уровня объемного центра; при этом $\kappa_s \rightarrow \kappa_v$. Однако, при приближении примесного центра к поверхности, как следует из (17), энергия связи электрона на примесном центре уменьшается и, когда расстояние примесного центра от границы: $a = \frac{1}{2\kappa_v}$, $\kappa_s = 0$; при этом энергия электрона попадает в сплошной спектр (см. рис. 2, 3). Данное условие является частным предельным случаем условия (12) при $R \rightarrow \infty$, что означает переход от сферической границы к плоской.

Таким образом, в статье рассмотрены особенности энергетического спектра глубоких примесных центров в широкозонных полупроводниках ($E_g > 2\text{эВ}$) мезоскопических размеров. Показано, что волновая функция электрона примесного центра, расположенного в приповерхностной области сферической полупроводниковой частицы делокализована. В результате такой делокализации энергия электрона примесного центра попадает в зону проводимости, и электрон может свободно перемещаться по кристаллу. Предложенная модель применима для достаточно крупных полупроводниковых кристаллов, размер которых существенно больше длины волны де Бройля электрона, при этом спектр таких полупроводников не квантуется. Предлагаемая модель дает основу для понимания многих эффектов в полупроводниковых частицах мезоскопических размеров ($R \gg \lambda_D$), содержащих глубокие примесные центры. Перестройка спектров глубоких примесных центров представляется существенно важной для понимания

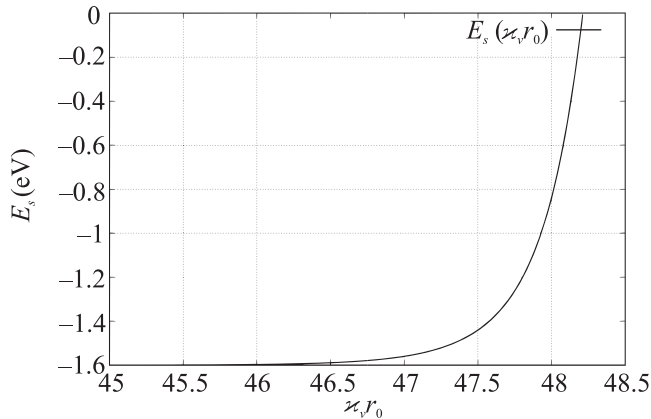


Рис. 2. Зависимость энергии примесного центра от его положения в кристалле. На оси абсцисс показано положение примесного центра относительно центра сферической частицы мезоскопических размеров с глубиной примесного центра $E_0 = 1.6$ эВ, $E_g = 4$ эВ, эффективной массы $m = 0.57m_0$ и радиуса частицы $R = 10$ нм

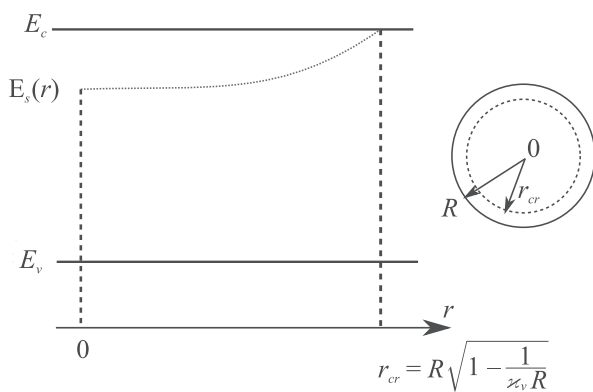


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость энергии примесного центра от его положения в кристалле. На схеме показаны зона проводимости и валентная зона, критический радиус r_{cr} и энергия связи примесного центра E_s , зависящая от его положения в сферической частице; E_c и E_v – энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. На вставке схематически показана сферическая частица и начало отсчета радиуса r_{cr}

электрических, оптических и магнитных эффектов в сферических частицах мезоскопических размеров. В рамках такой модели можно понять и объяснить особенности нелинейного поглощения длинноволнового излучения рассмотренного в работе [1]. Отметим, что оптические свойства диэлектриков и металлов мезоскопических размеров, также чувствительны к изменению их размеров. Так в работе [18] показано, что диэлектрические сфероиды мезоскопических размеров, сопоставимых с длиной волны света, способны, при определенных условиях, усилить более, чем в

100 раз интенсивность рассеянного света по сравнению с интенсивностью падающего. В статье [19] показано, что зонная структура частиц золота существенно изменяется уже для мезоскопических критических размеров ниже 30 нм. Экспериментально показано, что при уменьшении размеров пленки золота ниже 30 нм наблюдается 100-кратное увеличение нелинейного оптического сигнала. Результаты работы также будут полезными для решения проблемы уменьшения внутренней квантовой эффективности светодиодов на основе InGaN/GaN при увеличении количества глубоких примесных центров. Поскольку спектр глубоких примесных центров вблизи гетерограницы сильно модифицируется, то такие центры становятся потенциальными источниками безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда [20]. А это в свою очередь может существенно повлиять на внутреннюю квантовую эффективность светодиодов.

Авторы благодарны Александру Шамесу (Ben-Gurion University, Israel) и Владимиру Осипову (ФТИ им. А.Ф.Иоффе), обсуждение с которыми стимулировало данное исследование.

1. О. П. Михеева, А. И. Сидоров, ЖТФ **74**(6), 77 (2004).
2. Y. B. Band and Y. Avishai, *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science*, Academic Press, Amsterdam, The Netherlands (2013), p. 749.
3. Й. Имри, *Введение в мезоскопическую физику*, Физматлит, М. (2002).
4. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич, *Безизлучательная рекомбинация в полупроводниках*, изд-во ПИЯФ им. Б. П. Константинова, СПб. (1997).
5. L. Wang, J. Jin, Ch. Mi, Zh. Hao, Y. Luo, Ch. Sun, Y. Han, B. Xiong, J. Wang, and H. Li, *Materials* **10**, 1233 (2017).
6. Ch. Jaehae, E. F. Schubert, and J. K. Kim, *Laser & Photonics Rev.* **7**, 408 (2013).
7. G. Verzellesi, D. Saguatti, M. Meneghini, F. Bertazzi, M. Goano, G. Meneghesso, and E. Zanoni, *J. Appl. Phys.* **114**, 071101 (2013).
8. C. Weisbuch, M. Piccardo, L. Martinelli, J. Iveland, J. Peretti, and J. S. Speck, *Phys. Stat. Sol. (a)* **212**, 899 (2015).
9. Q. Dai, M. F. Schubert, M. H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111109 (2009).
10. M. F. Schubert, S. Chhajed, J. Kyu Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer,

- G. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231114 (2007).
11. S. Chhajed, J. Cho, E. F. Schubert, J. K. Kim, D. D. Koleske, and M. H. Crawford, *Phys. Stat. Sol. (a)* **208**, 947 (2011).
12. W. Liu, D. Zhao, D.-Sh. Jiang, and P. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 145104 (2016).
13. A. M. Armstrong, M. H. Crawford, and D. D. Koleske, *Appl. Phys. Express* **7**, 032101 (2014).
14. Ю. Н. Демков, В. И. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, изд-во ЛГУ, Л. (1975).
15. В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин, *ТМФ* **6**(3), 392 (1971).
16. Д. А. Варшалович, В. К. Херсонский, Е. В. Орленко, А. Н. Москалев, *Квантовая теория углового момента и ее приложения*, Физматлит, М. (2018), т. 1.
17. А. А. Пахомов, И. Н. Яссиевич, *ФТП* **27**(3), 482 (1993).
18. M. J. Mendes, I. Tobías, A. Martí, and A. Luque, *Opt. Express* **19**(17), 16208 (2011).
19. S. Gromann, D. Friedrich, M. Karolak, R. Kulloock, E. Krauss, M. Emmerling, G. Sangiovanni, and B. Hecht, *Phys. Rev.* **122**, 246802 (2019).
20. V. N. Abakumov, V. I. Perel, and I. N. Yassievich, *Nonradiative recombination in semiconductors*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1991), v. 33.