

10. Vinokurov, K. V. Road intensification of the process of grain drying in the dryer drum [Text] / K. V. Vinokurov, S. N. Nikonorov, V. M. Sedelkina // Materials II Intern. scientific-practical. conf. Modern energy-saving heating technology SETT-2005 (Moscow, 11-14 October. 2005). – M., 2005. – T. 1. – P. 233-236.
11. Atamanyuk, V. M. Features Hydrodynamic filtration drying wheat [Text] / V. M. Atamanyuk, I. Ja. Matkivska, M. I. Mosiuk // Collected Works ONAFT. –2013. – Vol. 2, Issue 43. – P. 10-16
12. Deklar. Pat. a utility model UA-78 453, IPC 2006.01. Installation of filtration dry bulk materials [Text] / Atamanyuk V. M., Huzova I. A., Matkivska I. J., Mazyar G. O. – u 2012 08120; published. 03.25.2013, Bull №6. – 4 p.
13. Atamanyuk, V. M. Heat and Mass Transfer during filtration drying wheat [Text] / I. Ja. Matkivska, D. M. Symak, V. M. Atamanyuk // Chemical Industry of Ukraine. – Kyiv, 2013. – №2. – P. 55-59.
14. Matkivska, I. Ja. Kinetics of drying wheat filtration method [Text] / I. Ja. Matkivska, V. M. Atamanyuk, I. R. Barna // Proceedings of the National Technical University «KPI». – Kharkiv, 2014. – №17. – P. 130-138.
15. Lykov, A. V. Theory of Heat Conduction [Text] / A. V. Lykov. – M.: High School, 1967. – 600 p.
16. DSTU 2240-1993. Crop seeds. Varieties and crop quality. Specifications [Text]. – K.: State Standard of Ukraine, 1993. – 74 p.

На основі варіаційного методу Рітца та теорії збурень обчислено енергію іонізації мілких донорів для випадку L_1 та Δ_1 моделі зони провідності монокристалів германію. Порівняння теоретичних розрахунків з експериментальними даними показує, що водневоподібна модель домішки є наближеною і може бути використана лише для домішки Sb в германії. Для домішок, наприклад, P та As необхідно враховувати хімічний зсув

Ключові слова: теорія збурень, варіаційний метод Рітца, монокристали германію, енергія іонізації, інверсія типу ($L_1-\Delta_1$)

На основе вариационного метода Ритца и теории возмущений вычислена энергия ионизации мелких доноров для случая L_1 и Δ_1 модели зоны проводимости монокристаллов германия. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показывает, что водородоподобная модель примеси является приближенной и может быть использована только для примеси Sb в германии. Для примесей, например, P и As необходимо учитывать химический сдвиг

Ключевые слова: теория возмущений, вариационный метод Ритца, монокристаллы германия, энергия ионизации, инверсия типа ($L_1-\Delta_1$)

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27985

ВПЛИВ ІНВЕРСІЇ ТИПУ ($L_1-\Delta_1$) АБСОЛЮТНОГО МІНІМУМУ НА ЕНЕРГІЮ ІОНІЗАЦІЇ ОСНОВНОГО СТАНУ МІЛКИХ ДОНОРІВ В МОНОКРИСТАЛАХ n-Ge

С. В. Луньов

Кандидат фізико-математичних наук, доцент
Кафедра фізики і електротехніки
Луцький національний технічний університет
вул. Львівська 75, м. Луцьк, Україна, 43018
E-mail: luniovser@mail.ru

1. Вступ

Ванізотропному середовищі, на відміну від ізотропного, існує багато явищ, зумовлених анізотропними властивостями кристалів, вивчення яких важливе як з теоретичної, так і з експериментальної точок зору. Комплексні дослідження цих явищ є джерелом цінної інформації про енергетичну структуру напівпровідників, механізми розсіяння носіїв заряду та інші важливі дані, які є необхідними для розуміння фізичних процесів, які відбуваються в твердому тілі. Дослідження явищ переносу в анізотропному середовищі важливе ще й тому, що на основі них ґрунтується робота багатьох напівпровідникових приладів. Одним із таких

перспективних анізотропних напівпровідників був і залишається германій, який широко використовується для виготовлення діодів, тріодів, силових випрямлячів, в дозиметричних приладах і приладах, що вимірюють напруженість постійних і змінних магнітних полів [1]. Монокристали германію з мінімальним вмістом дефектів і домішок є перспективним матеріалом для потреб наноелектроніки. Бездислокаційний германій забезпечує вирішення проблем, які виникають у зв'язку з використанням кремнію при створенні нанорозмірних транзисторних структур. Також для опису багатьох кінетичних ефектів як в об'ємних кристалах, так і наноструктурах, необхідно вивчити вплив пружних деформацій на положення локальних

рівнів в забороненій зоні, які створені домішками та дефектами різної природи. Такі внутрішні або зовнішні деформаційні поля можуть суттєво змінювати зонну структуру напівпровідників, що впливатиме на їх фізичні властивості. Вплив трансформації зонної структури монокристалів n-Ge під дією одноосісних деформацій $P < 1,6$ ГПа на електропровідність, фотопровідність, поглинання світла і т. д. є добре описаним в монографії [2]. Енергія іонізації мілкового рівня описується параметрами тієї дозволеної зони, до якої він практично прилягає [3]. Відомо, що при наявності деформації швидкість зміщення мілких домішкових рівнів така ж, як і відповідного мінімуму зони провідності багатодолинного напівпровідника [3]. За рахунок деформаційної перебудови при великих деформаціях зона провідності може складатись з мінімумів енергії різної симетрії, що в свою чергу впливатиме на положення мілких донорів в забороненій зоні напівпровідника. Наприклад, при одноосісній деформації тиску $P = 2,1$ ГПа вздовж кристалографічного напрямку $[100]$ зона провідності монокристалів n-Ge буде складатись з чотирьох L_1 та двох Δ_1 мінімумів і при одноосісних тисках $P = 2,7$ ГПа стає повністю Δ_1 - типу [2]. Тому цікавим та актуальним як з теоретичної, так і практичної точок зору є вивчення впливу радикальної деформаційної перебудови зонної структури монокристалів n-Ge на зміну енергії іонізації мілких донорів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Вперше радикальну перебудову зонного спектру n-Ge за рахунок інверсії типу $(L_1 - \Delta_1)$ абсолютного мінімуму зони провідності при дії сильних одноосісних пружних деформацій $P \sim 2,4$ ГПа було досягнуто в [4]. Як наслідок спостерігався деформаційно-індукований фазовий перехід метал-діелектрик. Для кількісного трактування різних властивостей матеріалу при такій радикальній перебудові необхідно мати параметри Δ_1 мінімумів. Одним із таких важливих параметрів є ефективна маса, яка є тензором як для L_1 , так і для Δ_1 мінімумів. В роботі [5] на основі лише одних експериментальних даних поздовжнього п'єзоопору кристалів n-Ge та теорії анізотропного розсіяння було знайдено компоненти тензора ефективної маси $m_{\parallel} = 1,65m_0$ і $m_{\perp} = 0,32m_0$ для Δ_1 мінімуму зони провідності монокристалів n-Ge. Використання технологій створення одноосісних деформацій каналів NMOSFET електронних приладів при заміні кристалів n-Si на n-Ge дозволяє збільшити як коефіцієнт підсилення [6, 7], так і тунельний струм [8]. Електричні та оптичні властивості кремній – германієвих гетероструктур з квантовими точками, тісно пов'язані з пружними деформаціями та внутрішніми механічними напруженнями всередині структур. Саме пружні поля деформацій, що виникають на межі гетеропереходу за рахунок невідповідності сталих ґратки германію та кремнію, відіграють ключову роль в процесі вирощування гетероструктур, зумовлюючи просторове впорядкування наноострівців та їх форму [9]. Такі поля можуть бути за величиною такими, що суттєво впливатимуть на зонну структуру, рухливість, ефективну масу електронів та дірок, зумовлюючи зміну властивостей гетероструктур у цілому [10].

3. Ціль та задача дослідження

Виходячи з вище сказаного, виникає цікавість вивчення впливу інверсії типу $(L_1 - \Delta_1)$ абсолютного мінімуму в монокристалах n-Ge на зміну енергії іонізації мілких донорів. Як відомо, рівняння Шредінгера для знаходження мілких 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 [11]. До найбільш поширених можна віднести теорію збурень та варіаційний метод.

Тому для досягнення поставленої мети проводився розрахунок енергії іонізації мілких донорів для L_1 та Δ_1 моделі зони провідності n-Ge.

4. Методи розрахунку енергії іонізації основного стану мілких донорів в анізотропних напівпровідниках

4.1. Розрахунок енергії іонізації мілких донорів в анізотропних напівпровідниках на основі теорії збурень

Гамільтоніан для електрона, який локалізований на донорі, у випадку еліпсоподібної ізоенергетичної поверхні в наближенні ефективної маси вигляд [10]:

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

де Ze, e – відповідно абсолютні значення зарядів іона й електрона, де m_{\parallel}, m_{\perp} поздовжня та поперечна складова тензора ефективної маси електрона, ϵ - діелектрична проникність матеріалу. Використовуючи перетворення Уілера і Діммока [12]

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

запишемо рівняння Шредінгера у вигляді:

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{H}_{\alpha} \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (3)$$

де

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{ze^2}{\epsilon \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}}, \quad (4)$$

$$\hat{H}_{\alpha} = -\frac{ze^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} (1-\alpha)} - \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}} \right), \quad (5)$$

$$\alpha = 1 - \gamma, \quad \gamma = \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}. \quad (6)$$

Гамільтоніани (4) та (5) у сферичній системі координат можна представити так:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \nabla^2(r, \theta, \phi) - \frac{ze^2}{\epsilon r}, \quad (7)$$

$$\hat{H}_\alpha = -\frac{ze^2}{\epsilon r} (f(\alpha, \theta) - 1), \tag{8}$$

де

$$f(\alpha, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha \cos^2 \theta}}. \tag{9}$$

Розв'язки незбуреного рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (7) для основного стану електрона відомі:

$$\Psi_{IS}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{r}{r_0}}, \quad E_{IS}^0 = -\frac{m_\perp Z^2 e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2}, \tag{10}$$

де $r_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_\perp e^2}$.

Енергія іонізації основного стану мілких донорів у першому наближенні теорії збурень визначаються співвідношенням:

$$E_{IS} = E_{IS}^0 + \langle \Psi_{IS} / \hat{H}_\alpha / \Psi_{IS} \rangle, \tag{11}$$

де

$$\langle \Psi_{IS} / \hat{H}_\alpha / \Psi_{IS} \rangle = -\frac{2e^2}{\epsilon r_0^3} \int_0^\pi \sin \theta \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \alpha \cos^2 \theta}} - 1 \right) d\theta \int_0^\infty r e^{-\frac{2r}{r_0}} dr. \tag{12}$$

4. 2. Варіаційний метод Рітца розрахунку енергії іонізації мілких донорів в анізотропних напівпровідниках

Пробну функцію для основного стану електрона будемо шукати у вигляді:

$$\Psi_{IS} = c e^{-\sqrt{\frac{x^2+y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}}}. \tag{13}$$

У сферичній системі координат

$$\Psi_{IS} = c e^{-r \sqrt{\frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \theta}{b^2}}}, \tag{14}$$

де c, a, b – невідомі варіаційні параметри.

Тоді вираз для середнього значення енергії системи в стані, який задається пробною функцією (14),

$$E(c, a, b) = \frac{\int_V \Psi_{IS}^* \hat{H} \Psi_{IS} dV}{\int_V |\Psi_{IS}|^2 dV}, \tag{15}$$

де $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_\alpha$.

Для знаходження залежності середнього значення енергії від варіаційних параметрів інтегрування проводилось в сферичній системі координат за допомогою математичного середовища Mathcad.

В результаті проведення громіздких математичних розрахунків, отримаємо наступну залежність середнього значення енергії основного стану від варіаційних параметрів:

$$E(a, b) = -\frac{\hbar^2}{m_\perp} \left(\frac{\left(-\frac{3ab}{8} \right) \frac{\ln \frac{a + \sqrt{a^2 + b^2}}{a - \sqrt{a^2 + b^2}} + \frac{b^2 - a^2}{2b}}{\sqrt{a^2 - b^2}} + \frac{m_\perp Z e^2}{\epsilon \hbar^2} \frac{a^2 b^2}{\sqrt{b^2 (a^2 + a^2 - b^2)}} \arctg \left(\frac{\sqrt{a b^2 + a^2 - b^2}}{b \sqrt{1 - \alpha}} \right)}{a^2 b} \right). \tag{16}$$

Варіаційні параметри знаходимо, розв'язавши наступну систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial E(a, b)}{\partial a} = 0, \\ \frac{\partial E(a, b)}{\partial b} = 0. \end{cases} \tag{17}$$

Підставляючи знайдені параметри у вираз (16), можна обчислити енергію іонізації основного стану домішки E_{IS} .

5. Результати числових розрахунків

Для розрахунку енергії іонізації мілких донорів в монокристалах *n*-Ge на основі теорії збурень та варіаційного методу Рітца необхідно мати, виходячи з виразів (11) та (16), компоненти тензора ефективної маси для відповідного мінімуму. Для найнижчого за шкалою енергій L_1 мінімуму дані параметри відомі: $m_\parallel = 1,58m_0$ та $m_\perp = 0,082m_0$ [2] (m_0 - маса вільного електрона). Для Δ_1 мінімуму $m_\parallel = 1,65m_0$ та $m_\perp = 0,32m_0$ були знайдені нами, як зазначено вище, в роботі [5]. Діелектрична проникність $\epsilon = 16$ для германію також є відомою величиною [2]. В таблиці 1 представлені результати розрахунків енергії іонізації мілких донорів в монокристалах *n*-Ge відносно мінімумів L_1 та Δ_1 з використанням теорії збурень та варіаційного методу Рітца.

Таблиця 1

Енергія іонізації основного стану мілких донорів в *n*-Ge

Метод розрахунку	Енергія іонізації основного стану мілких донорів, яка зв'язана з мінімумами енергії різної симетрії	
	$E_{IS}^{L_1}$, меВ	$E_{IS}^{\Delta_1}$, меВ
Теорія збурень	8,27	27,3
Варіаційний метод Рітца	9,3	30,4
Експериментальні результати [13–15]	Sb: 9,6 As: 12 P: 12,7	Sb: (35±2) As: (45±2) P: (41±2)

Проведені теоретичні розрахунки показують, що енергія іонізації основного стану мілких донорів в монокристалах *n*-Ge залежить від поздовжньої m_\parallel та поперечної m_\perp складової тензора ефективної маси для електронів відповідного мінімуму зони провідності та

від фактора анізотропії цих ефективних мас. Використання як варіаційного методу розрахунку Рітца, так і теорії збурень, дає добре узгодження з експериментом для донорів, які мають найменшу енергію іонізації, оскільки для даного випадку хороше наближення дає метод ефективної маси [3]. При збільшенні енергії іонізації наближення ефективної маси гірше виконується і потенціал домішки не можна вважати кулонівським. Треба враховувати при цьому природу самої домішки, тобто хімічний зсув. Тому, отримані теоретичні результати найбільше узгоджуються з відповідними експериментальними даними для домішки Sb в Ge.

6. Висновки

Як показують результати розрахунків, інверсія типу ($L_1-\Delta_1$) абсолютного мінімуму в n-Ge призво-

дить до суттєвого збільшення енергії іонізації мілких донорів. Використання варіаційного методу Рітца дозволяє більш точно описати експериментальні результати по відношенню до розрахунку на основі теорії збурень. Також слід зауважити, що використана в роботі водневоподібна модель домішки є наближеною, тому що необхідно враховувати додатково хімічний зсув для різних домішок. Він є найменшим для домішки Sb в германії. Для домішок, наприклад, P та As хімічний зсув є значно більшим. Відповідно для цих домішок є також більшою енергія іонізації і одержані теоретичні результати будуть більше розбігатись з експериментом. Тому для розрахунку локальних рівнів, створених різними домішками в кристалі, необхідно враховувати "індивідуальність" потенціалу поля іона кожної домішки, який не є кулонівським.

Література

1. Selesniov, A. A. Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity coefficient of the germanium single crystal [Text] / A. A. Selesniov, A. Y. Aleinikov, P. V. Ermakov, N. S. Ganchuk, S. N. Ganchuk, R. E. Jones // *Phys Solid State March*. – 2012. – Vol. 54, Issue 3. – P. 462–467. doi:10.1134/s1063783412030286
2. Баранский, П. І. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу [Текст] / П. І. Баранский, А. В. Федосов, Г. П. Гайдар. – Луцьк: Надстир'я, 2000. – 280 с.
3. Бир, Г. Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках [Текст] / Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
4. Баранский, П. И. Инверсия энергетических зон под влиянием предельно больших одноосных упругих деформаций в n-Ge в условиях перехода металл-полупроводник (переход Мотта) [Текст] / П. И. Баранский, В. Н. Ермаков, В. В. Коломоец, П. Ф. Назарчук // Тезисы докладов XI Международной конференции МАРИВД. – В кн. Высокие давления в науке и технике. – Киев, ИСМ АН УССР, 1987. – 127 с.
5. Луньов, С. В. Параметри високоенергетичного Δ_1 – мінімуму зони провідності n-Ge [Текст] / С. В. Луньов, П. Ф. Назарчук, О. В. Бурбан // *Журнал фізичних досліджень*. – 2013. – Т. 17, № 3. – С. 1–5.
6. Kobayashi, M. Uniaxial Stress Engineering for High-Performance Ge NMOSFETs [Text] / M. Kobayashi, T. Irisawa, B. Magyari-Kope, K. Saraswat Wong, Y. Nishi // *Electron Devices*. – 2010. – Vol. 57, Issue 5. – P. 1037–1046. doi:10.1109/ted.2010.2042767
7. Kobayashi, M. GeO₂/Ge interface formed by SPA radical oxidation and uniaxial stress engineering for high performance Ge NMOSFETs [Text] / M. Kobayashi, T. Irisawa, B. Kope, Yun Sun, K. Saraswat, H. Wong, S. Pianetta, Y. Nishi // Presented at VLSI Technology. Honolulu. – 2009. – P. 76–77.
8. Choi, Y. S. Mechanical stress altered electron gate tunneling current and extraction of conduction band deformation potentials for germanium [Text] / Y. S. Choi, J.-S. Lim, T. Numata, T. Nishida, S. E. Thompson // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102, Issue 10. – P. 104–507. doi:10.1063/1.2809374
9. Пелешак, Р. М.. Енергетичний спектр електронів у тришаровій гетеросистемі із самоорганізованими дефектно – деформаційними структурами [Текст] / Р. М. Пелешак, О. В. Кузик, О. О. Даньків // *Укр. фіз. журн.* – 2012. – Т. 57, № 8. – С. 841–846.
10. Murphy-Armando, F. Giant enhancement of n-type carrier mobility in highly strained germanium nanostructures [Text] / F. Murphy-Armando, S. Fahy // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, Issue 11. – P. 113–703. doi:10.1063/1.3590334
11. Коган, Ш. М. Спектры мелких доноров в германии и кремнии [Текст] / Ш. М. Коган, Р. Таскинбоев // *Физика и техника полупроводников*. – 1983. – Т. 17, № 9. – С. 1583–1586.
12. Wheeler, R. G. Exciton Structure and Zeeman Effects in Cadmium Selenide [Text] / R. G. Wheeler, J. O. Dimmock // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 125, Issue 6. – P. 1805–1815. doi:10.1103/physrev.125.1805
13. Kohn, W. Shallow Impurity States in Si and Ge [Text] / W. Kohn // *Sol. St. Phys.* – 1957. – Vol. 5. – P. 257–320.
14. Baidakov, V. V. Breakdown of Impurity States of As and Sb in Germanium at Uniaxial Compression $\bar{P} // [001] // \bar{E}$ [Text] / V. V. Baidakov, V. N. Ermakov, N. N. Grugorev, V. V. Kolomoets, T. A. Kudykina // *Phys. stat. sol. (b)*. – 1984. – Vol. 122, Issue 2. – P. K163–K167. doi:10.1002/pssb.2221220259
15. Горин, А. Е. Междолинное перераспределение электронов при ударной ионизации мелких доноров в одноосно деформированном Ge [Текст] / А. Е. Горин, В. Н. Ермаков, В. В. Коломоец // *Физика и техника полупроводников*. – 1995. – Т. 29, № 4. – С. 1147–1151.