

## Влияние примесного германия на свойства центров серы в кремнии

© М.С. Юнусов, М. Каримов, Б.Л. Оксенгендлер, А. Юсупов

Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,  
702132 Улугбек, Узбекистан

(Получена 13 марта 1996 г. Принята к печати 24 октября 1996 г.)

Исследовано влияние атомов германия в  $n$ -Si (P, Ge, S) на параметры центров серы. Обнаружено увеличение концентрации некоторых центров, связанных с атомами S, и небольшое смещение их локальных уровней. Обнаруженные эффекты объясняются влиянием упругих деформаций, вызванных присутствием Ge в узлах кристаллической решетки кремния, на межузельную конфигурацию S. Упругая деформация индуцирует эффект вибронного усиления в таких ян-теллеровских центрах.

### Введение

В работах [1–2] было исследовано влияние примесного Ge, а также других изовалентных примесей в кремнии на ряд свойств переходных элементов (дополнительно введенных в Si диффузионным образом) на коэффициент их диффузии, на термический распад их электрически активных центров и т.п. Эти эффекты авторы связывают с механическими напряжениями, обусловленными деформацией кристаллической решетки из-за разницы ковалентных и ионных радиусов Si и изовалентной примеси. Как показывают исследования ряда авторов [3–7], такие напряжения обуславливают скопление вакансий вокруг изовалентной примеси  $Ge_s$ , образование комплексов  $Ge_s + V$  и кластерирование в кремнии. По мнению авторов, эти эффекты влияют на процессы радиационного дефектообразования. На наш взгляд, вполне естественно ожидать влияния таких деформационных полей как на особенности дефектообразования, так и на энергетический спектр примесей с глубокими уровнями. В связи с этим было исследовано влияние примесного Ge ( $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{18} \div 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) на параметры центров S в кремнии ( $n$ -Si (P, Ge, S)).

Следует отметить, что вопрос о состояниях S в кристаллической решетке Si и о связи наблюдаемых на эксперименте разнообразных энергетических уровней именно с этими состояниями является чрезвычайно сложным. Поэтому, несмотря на обильность экспериментальных результатов по этому вопросу, даже сегодня очень трудно однозначно утверждать, какие именно состояния S реализуются в Si и какие энергетические уровни они обуславливают. Например, в существующей литературе приводится большое количество примесных центров S в кремнии с соответствующими энергетическими уровнями [8–18]:

$$E_1 = E_c - 0.13 \text{ эВ}, \quad E_2 = E_c - 0.27 \text{ эВ}, \quad E_3 = E_c - 0.36 \text{ эВ},$$

$$E_4 = E_c - 0.5 \text{ эВ}, \quad E_5 = E_c - 0.18 \text{ эВ},$$

$$E_6 = E_c - 0.31 \text{ эВ}, \quad E_7 = E_c - 0.62 \text{ эВ}.$$

Обнаруженные глубокие уровни  $E_3$  и  $E_5$  в [8],  $E_2$  и  $E_4$  в [12],  $E_1$ ,  $E_3$ ,  $E_5$  и  $E_7$  в [10],  $E_1$ ,  $E_3$  и  $E_5$  в [11],  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  в [14,18],  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_5$  и  $E_6$  в [15],  $E_6$ ,  $E_7$  в [16],  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_4$

и  $E_6$  в [17] связываются с узловым состоянием атомов S;  $E_4$  и  $E_6$  в [15] — с комплексами с участием межузельных атомов Si, а  $E_3$  — с парой атомов S или атома S с Fe [9]. Кроме того, в работах [13,14,17,18] показано, что, во-первых, концентрация центров с энергиями ионизации  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_6$  составляет порядка 10% от общей концентрации электрически активных центров S в Si; во-вторых, эти центры образуются не регулярно, т.е. наблюдается зависимость их образования от температуры диффузии и режима последидиффузионной закалки [14,18].

Как видно, несмотря на многочисленные исследования примесных центров S в Si, пока нет их четкой однозначной модели. В этой ситуации мы исходили из следующих соображений. Если центр S представляет собой центр замещения, то введение внутренних упругих полей, обусловленных атомами Ge, сильно не скажется на положении локальных уровней таких центров, хотя можно ожидать увеличения растворимости S из-за возникновения вакансий, индуцированных упругими полями изовалентного германия [19]. Дополнительные сложности появляются, если центр S является каким-то вариантом межузельного состояния S, поскольку тогда возможна реализация эффекта или псевдоэффекта Яна–Теллера [20]. В этом случае упругая деформация, возникающая от атомов Ge, кроме генерации дополнительных вакансий V, включает так называемый эффект вибронного усиления [20]. Это, во-первых, приводит к смещению локальных уровней и, во-вторых, к изменению растворимости такого центра S.

### Методика эксперимента

Легирование примесью серы осуществлялось методом термодиффузии при температуре порядка 1000°C в течение 20 ч с последующим быстрым охлаждением ( $\sim 250^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). В качестве исходных образцов использовался  $n$ -Si (P, Ge, S) с удельным сопротивлением  $10 \div 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Одновременно серой легировались и контрольные образцы  $n$ -Si (P), не содержащие изовалентной примеси Ge, но с близкими электрическими параметрами. Измерение параметров глубоких уровней производилось с помощью метода релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [21]. Температур-

Тип образцов	Параметры центров	Исследованные центры			
		$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$
Si (P, S)	$E, \text{эВ}$	$E_c - 0.13$	$E_c - 0.257$	$E_c - 0.36$	$E_c - 0.50$
	$N, \text{см}^{-3}$	$3 \cdot 10^{12}$	$2.8 \cdot 10^{12}$	$< 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{12}$
	$\sigma_n, \text{см}^2$	—	$5.4 \cdot 10^{-14}$	—	$5 \cdot 10^{-15}$
Si (P, Ge, S) $N_{\text{Ge}} \simeq 5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$	$E, \text{эВ}$	$E_c - 0.13$	$E_c - 0.265$	$E_c - 0.37$	$E_c - 0.519$
	$N, \text{см}^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{12}$	$3.8 \cdot 10^{12}$	$3.8 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$
	$\sigma_n, \text{см}^2$	—	$7.2 \cdot 10^{-14}$	$4.1 \cdot 10^{-14}$	$2.2 \cdot 10^{-15}$

ная зависимость скорости носителей тока определялась путем измерения окон стробирования с измерительными временами релаксации заряда  $t_1 = 0.2 \div 20 \text{ мс}$ ,  $t_2 = 2t_1$  после импульса заполнения глубоких уровней основными носителями тока. В качестве выпрямляющих контактов на *n*-Si использовались барьеры Шоттки, полученные напылением Au после удаления поверхностных слоев Si, насыщенных S.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты обработки полученных спектров DLTS приведены в таблице, из которой видно, что в контрольных образцах *n*-Si (P, S) наблюдается известный спектр энергетических уровней серы [18]. Наличие атомов Ge в Si приводит, во-первых, к повышению концентрации центров S (особенно центров с энергиями  $E_3$  и  $E_4$ ) и, во-вторых, к небольшому смещению положений их энергетических уровней.<sup>1</sup> Отметим, что аналогичное явление наблюдалось в Si, легированном Ge и Au [22], а также Ge и Mn [23]; механизм этого явления в отмеченных работах остался не раскрытым. Возвращаясь к нашему случаю, заметим, что если центр S с энергией ионизации  $E_c - 0.36 \text{ эВ}$  в образцах без Ge имеет при температуре диффузии  $1000^\circ\text{C}$  очень малую концентрацию ( $< 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ), то в образцах с Ge концентрация этого центра значительно повышается ( $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ).

Проанализируем полученные результаты с точки зрения влияния атомов Ge на концентрацию свободных вакансий, а также возникающих деформаций — на характер ян-теллеровских искажений конфигурации межузельной S, т. е. на расщепление *p*-состояний в поле симметрии  $T_d$ . Рассмотрим систему кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dN_V}{dt} &= -k_1 N_I N_V - k_2 N_V N_{\text{Ge}} - N_V / \tau_V - k_4 N_V N_S^i, \\ \frac{dN_I}{dt} &= -k_1 N_I N_V - N_I / \tau_I, \\ \frac{dN_S^i}{dt} &= -k_4 N_V N_S^i. \end{aligned}$$

<sup>1</sup> В принципе это смещение лежит в пределах  $kT$ , однако оно всегда происходит в сторону углубления уровня.

Начальные условия: при  $t = 0$   $N_V = N_V^0$ ;  $N_I = N_I^0$ ;  $N_S^i = (N_S^i)^0$ . Здесь  $N_V, N_I, N_{\text{Ge}}, N_S^i$  — концентрации вакансий собственных межузельных атомов Si и Ge в узлах, а также атомов S в междоузлиях соответственно;  $N_V / \tau_V, N_I / \tau_I$  — вероятности ухода вакансий *V* и собственных межузельных атомов кремния *I* на стоки;  $t$  — время охлаждения и протекания всех квазихимических реакций (КХР). Полагая, что  $1 / \tau_V \ll k_2 N_{\text{Ge}}$ , получим

$$N_I = N_I^0 \exp(-t / \tau_I).$$

Далее, если  $[k_1 N_I, k_4 N_S^i] < [k_2 N_{\text{Ge}}, 1 / \tau_V]$ , то

$$N_V = N_V^0 \exp[-(1 / \tau_V + k_2 N_{\text{Ge}})t].$$

Тогда, в свою очередь

$$\frac{dN_S^i}{dt} = -k_4 N_V^0 (N_S^i)^0 \exp[-(1 / \tau_V + k_2 N_{\text{Ge}})t],$$

что дает

$$N_S^i(t) = (N_S^i)^0 - k_4 N_V^0 (N_S^i)^0 \tilde{\tau} [-(1 - \exp(-t / \tilde{\tau}))],$$

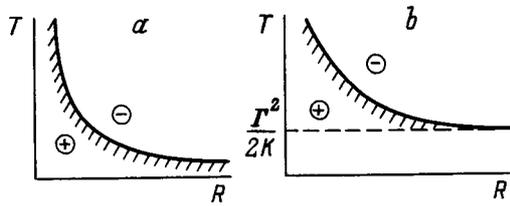
где  $1 / \tilde{\tau} = 1 / \tau_V + k_2 N_{\text{Ge}}$ ,  $k_i$  — константы соответствующих КХР. Таким образом, имеем кинетику для концентрации межузельных атомов серы  $N_S^i(t)$ , зависящую от концентрации атомов Ge, причем  $dN_S / dN_{\text{Ge}} > 0$ .

Теперь рассмотрим вопрос о возможном влиянии изо-валентной примеси Ge<sub>s</sub> на электронный спектр других примесей, которыми легирован Si. Здесь необходимо различить 2 случая: проявляется эффект Яна-Теллера для атома примеси или нет.

*Примесь не имеет эффекта Яна-Теллера.* В этом случае потенциальная энергия примеси с захваченным электроном в упругом поле  $V = V_0(a/R)^3$  атома Ge имеет вид

$$V(q) = \varepsilon(q) + V_0 \left( \frac{a}{R+q} \right)^3,$$

где  $\varepsilon(q) = \varepsilon_0 + (1/2)\kappa q^2$  — энергия локального центра в зависимости от смещения атома примеси ( $q$ ) от центра его локализации,  $\varepsilon < 0$ ;  $V_0$  — параметр упругого взаимодействия;  $a$  — межатомное расстояние;  $\kappa$  — упругая константа центра с захваченным электроном;  $R$  — расстояние между примесным центром и атомом Ge.



Фазовые диаграммы  $T-R$ , где  $T$  — температура,  $R$  — расстояние между атомом изовалентной примеси и неизоделентным дефектом для случаев, когда дефект:  $a$  — не имеет эффекта Яна–Теллера,  $b$  — имеет этот эффект. Понижение электронного уровня дефекта в областях, обозначенных знаками:  $\oplus$  — заметно,  $\ominus$  — смазано температурными колебаниями.

Поскольку

$$\left(\frac{a}{R+q}\right)^3 \approx \frac{a^3}{R^3} \left(1 - 3\frac{q}{R}\right),$$

то  $\bar{q} = 6V_0a^3/R^4\kappa$ , поэтому локальный уровень повышается и его энергия становится равной

$$\varepsilon(\bar{q}) = \varepsilon_0 + \frac{\kappa^2}{2} \left[\frac{6V_0a^3}{R^4\kappa}\right]^2 = \varepsilon_0 + \frac{\text{const}}{R^8}.$$

Величина постоянной в этом равенстве весьма мала, так что высокая степень при  $R$  делает эффект смещения ощутимым только вблизи примеси, что возможно при аномально высоких концентрациях Ge. Отметим, что такой сдвиг уровня на фоне температуры может быть замечен лишь, если выполняется неравенство:  $\text{const}/R^8 > kT$  (рисунок,  $a$ ).

*Примесь имеет эффект Яна–Теллера.* В этом случае, когда электрон захвачен на вырожденную орбиталь, потенциальная энергия атома примеси в решетке имеет вид

$$V(q) = \frac{1}{2}Kq^2 - \Gamma q,$$

так что минимум потенциала находится в точке  $q_0 = \Gamma/K$ , а энергия локального уровня понижается на  $\Delta\varepsilon = \Gamma^2/2K$  (здесь  $\Gamma$  — вибронная константа,  $K$  — упругая постоянная локального центра без захватываемого электрона [20]). Учет упругого взаимодействия с атомом Ge, делает барьер между ян–теллеровскими минимумами равным

$$Q + \Delta Q = \frac{\Gamma^2}{2K} + 3V_0 \frac{\Gamma a^3}{KR^4} = Q + \frac{\text{const}}{R^4},$$

где  $Q$  — барьер между эквивалентными минимумами в адиабатическом потенциале с учетом эффекта Яна–Теллера;  $\Delta Q$  — дополнительный барьер в асимметричном адиабатическом потенциале при воздействии упругих полей, возникающих, от присутствия в решетке кремния атомов Ge. Условие заметности асимметричного расположения примеси имеет вид  $Q + \Delta Q > kT$  (рисунок,  $b$ ).

Исследования [24,25] показывают, что для примесей типа S ян–теллеровские эффекты вполне реальны именно

для межузельных конфигураций. Поэтому существование разброса по энергии локального электронного уровня (см. сноску<sup>1</sup>), по-видимому, связано с межузельной конфигурацией примеси S.

## 1. Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные результаты и представленные теоретические соображения позволяют в рамках одних и тех же квазикристаллических приближений непротиворечиво связать физико-химические явления, происходящие в материале при введении в него изовалентной примеси, и электронные свойства глубоководной примеси, введенной в такой материал.

Работа поддержана Фондом развития науки Государственного комитета по науке и технике Республики Узбекистан.

## Список литературы

- [1] М.К. Бахадурханов, Ф.М. Талипов, У.С. Джурабеков. Письма ЖТФ, **16**, 77 (1990).
- [2] Ф.М. Талипов, Р. Хамидов. Письма ЖТФ, **19**, 23 (1993).
- [3] В.Г. Голубев, В.В. Емцев, П.М. Клиггер, Г.И. Кропотов, Ю.В. Шмарцев. ФТП, **26**, 574 (1992).
- [4] В.И. Кузнецов, П.Ф. Лугаков, А.Р. Салманов, А.В. Цикунов. ФТП, **23**, 1492 (1989).
- [5] М.Я. Дашевский, Д.Н. Корляков, Е.А. Ладыгин, А.М. Музалитин, Б.А. Шилин. ФТП, **24**, 2073 (1990).
- [6] Л.И. Хируненко, В.И. Шаховцов, В.К. Шинкаренко, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец. ФТП, **21**, 562 (1987).
- [7] G.D. Watkins. Trans. IEEE, **NS-16**, 13 (1969).
- [8] R.O. Carlson, R.N. Hall, M. Pell. J. Phys. Chem. Sol., **8**, 81 (1959).
- [9] C.W. Ludwig. Phys. Rev., **137**, A1520 (1965).
- [10] W.E. Krag, W.H. Kleiner, H.J. Zeiger, S. Fischler. J. Phys. Soc. Japan, Suppl. **21**, 230 (1966).
- [11] D.L. Camphausen, H.M. James, R.J. Sladek. Phys. Rev. B, **2**, 1899 (1970).
- [12] L.L. Rosier, C.T. Sah. Sol. St. Electron., **14**, 41 (1941).
- [13] М.С. Юнусов, Ш. Махкамов, М. Каримов. ФТП, **10**, 1015 (1976).
- [14] М.С. Юнусов, М. Каримов, Н.А. Турсунов. Радиационно-активируемые процессы в кремнии (Ташкент, Фан, 1977) с. 146.
- [15] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев. ФТП, **17**, 2152 (1983).
- [16] H.G. Grimmeiss, M. Kleverman. J. Phys. Chem. Sol., **49**, 615 (1988).
- [17] G. Pensl, G. Roos, C. Holm, P. Wagner. Defects in Semiconductors, ed. by H.J. van Bardeleben. (Mater. Sci. Forum., v. 10–12, 1986) p. 911.
- [18] М.С. Юнусов, М. Каримов, Р.Х. Кочкаров, А.А. Каримов. ДАН УзР, **6**, 22 (1991).
- [19] Е.В. Соловьева, М.Г. Мильвидский. ФТП, **17**, 2022 (1983).
- [20] И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений (М., Мир, 1986).
- [21] D.V. Lang. J. Appl. Phys., **45**, 3023 (1974).

- [22] М.С. Саидов, А. Юсупов, И.Г. Атабаев. В кн.: *Тез. докл. II Всес. совещ. по глубоким уровням в полупроводниках* (Ташкент, 1980) с. 118.
- [23] Ш.Б. Утамурадова, Т.А. Умаров, В.Э. Рафикова, Р.М. Эргашев. В кн.: *Современные проблемы физики полупроводников и диэлектриков* (Ташкент, Фан, 1995) с. 87.
- [24] G.G. DeLeo, G. Watkins, W. Fowler. *Phys. Rev. B*, **37**, 1013 (1988).
- [25] S. Pantelides, W. Harrison, F. Yndurian. *Phys. Rev. B*, **34**, 6038 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

## The influence of Ge atoms on S-centers in silicon

M.S. Yunusov, M. Karimov, B.L. Oksengendler,  
A. Yusupov

Institute of Nuclear Physics,  
Academy of Sciences of Uzbekistan,  
702132 Ulugbek, Uzbekistan

**Abstract** In this paper, the influence of Ge atoms on parameters of a set of sulfur centers in samples of  $n$ -Si (P, Ge, S) has been investigated. An increase in the concentration of certain sulfur centers and an insignificant displacement of their local electron levels was found. Effects under consideration were explained in terms of an elastic deformation due to Ge atoms in the silicon lattice sites, which distorts configuration of sulfur atoms thus inducing the effect of vibronic enhancement at Jahn–Teller centers of this type.