

©1995 г.

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ В КРЕМНИИ

М.С.Юнусов, А.Азмадалиев, Б.Л.Оксенгендлер, К.А.Бегматов

Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,

702132 Ташкент, Узбекистан

(Получена 5 сентября 1994 г. Принята к печати 5 октября 1994 г.)

С помощью метода релаксационной спектроскопии глубоких уровней (метод DLTS) исследован электронный спектр кремния, легированного Co, Rh, Ir. В каждом случае обнаружено по два уровня как в верхней, так и в нижней половинах запрещенной зоны. При этом в локализации уровней выявлены четкие закономерности (во-первых, их симметрия относительно середины запрещенной зоны и, во-вторых, их монотонное изменение с увеличением атомного номера примеси), связанные с особенностью заполнения *d*-состояний примеси.

Несмотря на интенсивное исследование проблемы глубоких примесных уровней в полупроводниках в течение длительного времени, задача построения адекватной модели таких центров все еще остается далекой от своего решения [1-3]. В этой связи особую значимость приобретают целенаправленные эксперименты, особенно по части выбора объектов исследования, позволяющие выявить унифицированные тенденции в расположении энергетических уровней в запрещенной зоне. В этом плане крайне интересны элементы одного вертикального ряда VIII группы периодической таблицы элементов Co ($3d^7 4s^2$), Rh ($4d^8 5s^1$) и Ir ($5d^7 6s^2$), отличающиеся тем, что при стабилизации атомов этих примесей в узловом замещающем состоянии в тетраэдрических полупроводниках и образовании при этом четырех sp^3 -гибридных связей, *d*-оболочка этих примесей оказывается заполненной точно наполовину (d^5). Возникающие при этом конфигурации имеют симметрию 6A_1 , что приводит к отсутствию как расщепления *d*-состояний, так и эффекта Яна-Теллера в поле тетраэдрической симметрии [2]. Поэтому спектры локальных энергетических уровней атомов Co, Rh, Ir в состоянии узлового замещения должны обладать общими особенностями.

Для исследования мы использовали метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [4], обладающий достаточной разрешающей способностью и информативностью. Установка позволяла одновременно снимать спектры DLTS для пяти временных окон. В работе

№ п.п.	Примеси и их заряд	Энергия ионизации, сечения захвата носителей и концентрация примесных центров					
		$E_c - E_t, \text{эВ}$	$\sigma_n, \text{см}^2$	$N, \text{см}^{-3}$	$E_v + E_t, \text{эВ}$	$\sigma_p, \text{см}^2$	$N, \text{см}^{-3}$
1	Co ($Z = 27$)	$E_c - 0.37^*$	$1 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{13}$	$E_v + 0.36$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{13}$
		$E_c - 0.41$			$E_v + 0.40$	$7 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{13}$
2	Rh ($Z = 45$)	$E_c - 0.33$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{14}$	$E_v + 0.31$	$2 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{14}$
		$E_c - 0.55$	$4 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{14}$	$E_v + 0.54$	$1 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{14}$
3	Ir ($Z = 77$)	$E_c - 0.32$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{14}$	$E_v + 0.30$	$8 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{14}$
		$E_c - 0.58$	$4 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{14}$	$E_v + 0.57$	$6 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{14}$

Примечание.* Это значение энергии ионизации для Co в Si взято из работы [10].

использовались в качестве исходного материала монокристаллы кремния n - и p -типа марок КЭФ и КДБ с концентрациями мелких доноров (Р) и акцепторов (В) не более $5 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ в случае проведения дополнительного легирования примесями Ir и Rh и не более $5 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$ — в случае Co. Легирование примесями осуществлялось термодиффузионным способом в температурном интервале ($1100 \div 1200$)°C в течение ($10 \div 20$) ч с последующим быстрым охлаждением (~ 50 град/с). Принципиально, что методика эксперимента позволяла систематически в рамках единых технологических процедур получать как объекты исследования со строго контролируруемыми свойствами, так и проводить измерения в идентичных условиях. В результате оказалось возможным систематически исследовать как верхнюю, так и нижнюю половины запрещенной зоны кремния (в отличие от имеющихся работ [5–10], хотя и весьма интересных, однако выполненных фрагментарно).

Из результатов наших исследований следует, что для центров Co в Si(Co) наблюдаются 3 локальных уровня (см. таблицу). В работе [10] Лемке сообщает, что в n -Si(Co) он наблюдал уровни с энергией $E_c - 0.37$ эВ и $E_c - 0.41$ эВ и при этом установил, что центр Co с энергией ионизации $E_c - 0.37$ эВ при термообработке при $T \geq 80^\circ\text{C}$ полностью трансформируется в состояние с энергией ионизации $E_c - 0.41$ эВ. Центр $E_c - 0.37$ эВ мы не наблюдали, что, видимо, связано с используемой нами в технологическом процессе изготовления диодных структур путем термообработки при $T \geq 100^\circ\text{C}$. Таким образом, с учетом результатов работы [10] и наших данных можно утверждать, что в Si(Co) спектр локальных электронных уровней обладает характерной особенностью: в каждой половине запрещенной зоны наблюдается по 2 электронных уровня, расположенных симметрично относительно середины запрещенной зоны.

При исследовании образцов Si(Rh) мы также наблюдали характерный электронный спектр: по 2 локальных уровня в каждой половине запрещенной зоны (см. таблицу). Таким образом, и для Si(Rh) спектр локальных электронных состояний также характеризуется зеркальной симметрией относительно середины запрещенной зоны.

Наконец, при исследовании образцов $\text{Si}(\text{Ir})$ мы также наблюдали локальные состояния с теми же характерными особенностями: по два уровня как в верхней, так и в нижней половине запрещенной зоны с симметричным расположением относительно середины запрещенной зоны (см. таблицу).

Из приведенных выше результатов следует еще одна нетривиальная особенность в расположении локальных электронных уровней: с возрастанием атомного номера примеси Z локальные уровни, расположенные ближе к краям зон, приближаются к этим краям, тогда как уровни, расположенные ближе к середине запрещенной зоны, приближаются к середине (см. таблицу).

Следует отметить, что локальные уровни, расположенные в нижней половине запрещенной зоны $p\text{-Si}(\text{Rh})$ и $p\text{-Si}(\text{Ir})$, нами обнаружены впервые. В работах [5,8] отмечается, что в $p\text{-Si}$ не обнаружены электрически активные центры, обусловленные примесями Rh и Ir. Наши исследования, однако, показали, что образование и стабильность образующихся примесных центров родия и иридия в Si сильно зависят от условий диффузионного легирования, охлаждения и последующих термообработок. Возможно поэтому некоторые авторы не наблюдали эти уровни, либо, как в работе [8], обнаруженный уровень в нижней половине запрещенной зоны кремния ошибочно отнесли к неконтролируемым примесям, хотя его концентрация была порядка 10^{14} см^{-3} .

Мы проводили также исследования с целью выяснения роли кислорода и оказалось, что концентрация кислорода практически не влияет на концентрацию и свойства наблюдаемых центров Co, Rh и Ir в кремнии.

Обнаруженные универсальные закономерности в расположении локальных электронных состояний примесей Co, Rh и Ir заслуживают детального анализа в рамках наиболее современных теоретических схем [11]. Однако определенного понимания ситуации можно достигнуть и на основе упрощенной (впрочем, вполне адекватной именно для примесей замещения) теории поля лигандов в приближении сильной связи [12]. Действительно, при образовании химической связи «примесь-Si» после гибридизации $nd(n+1)s \rightarrow (n+1)sp^3$ образованная связь отличается от регулярной «Si-Si» в трех отношениях: интегралами перекрытия $S \equiv \langle \tilde{1}|2 \rangle \neq \langle 1|2 \rangle \equiv S_0$, обменными интегралами $\beta \equiv \langle \tilde{1}|\hat{H}|2 \rangle \neq \langle 1|\hat{H}_0|2 \rangle \equiv \beta_0$ и потенциалами ионизации $\alpha_1 \equiv \langle \tilde{1}|H|\tilde{1} \rangle \neq \langle 1|H_0|1 \rangle = \langle 2|H_0|2 \rangle \equiv \alpha_0$. Здесь $|\tilde{1}\rangle$ и $|1\rangle$ — sp^3 -гибридные связи (центрированные на позиции примесного узла), относящиеся к заполнению этого узла как примесью, так и собственно Si; \hat{H} и \hat{H}_0 — гамильтонианы связей примесь-Si и Si-Si соответственно. Тогда в приближении локализованных орбиталей [13] энергии состояния связи E_b и антисвязи E_a запишутся в виде

$$E_{a,b} = \left\{ -\alpha_0 - (\delta\alpha_1/2) + S\beta \pm \right.$$

$$\left. \pm [(\delta\alpha_1/2)^2 + \beta^2(1+S^2) + 2S\beta(\alpha_0 + \delta\alpha_1/2)]^{1/2} \right\} / (1-S^2),$$

где $\delta\alpha_1 = \alpha_1 - \alpha_0$. Из условий симметричного расположения уровней в запрещенной зоне в используемом приближении $E_a^0 - E_a = E_b - E_b^0$

(где верхние индексы «0» соответствуют идеальной связи Si-Si, когда $S \rightarrow S_0$, $\delta\alpha_1 \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \beta_0$) следует, что

$$[S\beta - \alpha_0 - (\delta\alpha_1/2)]/(1 - S^2) = (S_0\beta_0 - \alpha_0)/(1 - S^2) = F = \text{inv.}$$

Видно, что только увеличение перекрытия ($S > S_0$) с одновременным увеличением потенциала ионизации ($\delta\alpha_1 > 0$) способно удовлетворять полученному условию. Элементарные оценки (с использованием табличных данных и правил Слетера-Бацанова [13,14]) показывают, что именно для указанного класса примесей величина F остается инвариантной. Более детальный анализ с учетом различных зарядовых состояний и деформации решетки и с привлечением более строгого подхода будет опубликован позднее.

Данное исследование поддержано грантом Государственного комитета по науке и технике Республики Узбекистан.

Список литературы

- [1] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977). [Пер. с англ.: A.G. Milnes. *Deep Impurities in Semiconductors* (N.Y.-London-Sydney-Toronto, John Wiley & Sons, 1973)].
- [2] Е.М. Омеляновский, В.И. Фистуль. *Примеси переходных металлов в полупроводниках* (М., Металлургия, 1983).
- [3] В.И. Фистуль. *Амфотерные примеси в полупроводниках* (М., Металлургия, 1992).
- [4] С.Р. Crowell, S. Alipanihi. *Sol. St. Electron.*, **19**, 25 (1981).
- [5] Ф.Р. Каримов, А.А. Лебедев, А.Т. Мамадалимов, М.С. Юнусов. *ФТП*, **7**, 159 (1973).
- [6] А.А. Pals. *Sol. St. Electron.*, **17**, 1139 (1974).
- [7] К.Р. Lisiak, A.G. Milnes. *Sol. St. Electron.*, **19**, 115 (1976).
- [8] С.А. Азимов, А.А. Лебедев, А.Т. Мамадалимов, Б.В. Умаров, М.С. Юнусов. *ФТП*, **9**, 1828 (1975); *ФТП*, **9**, 2391 (1975).
- [9] Н. Lemke. *Phys. St. Sol. (a)*, **91**, 143 (1985).
- [10] Н. Lemke. *Phys. St. Sol. (a)*, **91**, 649 (1985).
- [11] S. Pantelides. *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 797 (1978).
- [12] М. Ланно, Ж. Бургуэн. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., 1984). [Пер. с англ.: M. Lannoo, J. Bourgoin. *Point Defects in Semiconductors* (Berlin-Heidelberg-N.Y., Springer-Verlag, 1981)].
- [13] М.С. Юнусов, А.Ш. Махмудов, Б.Л. Оксенгендлер и др. *Элементарные атомные процессы и электронная структура дефектов в полупроводниках* (Ташкент, Фан, 1986).
- [14] С.С. Бацанов, Р.А. Звягина. *Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов* (Новосибирск, Наука, 1966).

Редактор Т.А. Полянская

On some regularities of the electron spectrum of impurity centers of d -elements in silicon

M.S. Yunusov, A. Akhmadaliev, B.L. Oksengendler, K.A. Begmatov

Institute for Nuclear Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan, 702132 Tashkent, Uzbekistan