

ГЛУБОКИЕ ЦЕНТРЫ ЭРБИЯ В КРЕМНИИ. I. ТЕОРИЯ

© Н.Т.Баграев, Д.Е.Онопко*, А.И.Рыскин*, Ю.А.Карпов**

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Всероссийский научный центр «ГОИ им. С.И.Вавилова»,
199034 Санкт-Петербург, Россия

** Государственный институт редкометаллической промышленности,
Москва, Россия

(Получена 7 сентября 1995 г. Принята к печати 25 декабря 1995 г.)

Представлены квантово-химические расчеты центров эрбия в кремнии, демонстрирующие понижение симметрии точечного дефекта — до тригональной или орторомбической — вследствие значительного различия электронной структуры примесного центра и атомов регулярной решетки.

Введение

Кремний, легированный эрбием, привлекает к себе значительное внимание в связи с тем, что длина волны люминесцентного $f-f$ -перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} (1.54 мкм) лежит в спектральной области максимальной прозрачности и минимальной дисперсии кварцевого стекловолокна, используемого в устройствах оптической связи [1–10]. Как и большинство редкоземельных (РЗ) элементов, эрбий при внедрении в полупроводниковые кристаллы имеет крайне низкие коэффициенты распределения и диффузии и проявляет высокую активность в образовании различных комплексов с остаточными примесями (O, C, S и др.) [4–7, 11–16], значительная часть которых вытесняется в процессе легирования в виде летучих соединений. Подобное поведение РЗ атомов существенно затрудняет получение объемных слоев монокристаллического кремния, содержащих высокую концентрацию оптически активных РЗ центров. Тем не менее в [11–16] были получены и исследованы кристаллы кремния, легированные РЗ элементами в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского. В этих работах были выяснены условия возникновения электрически и магнитно активных РЗ центров и высказаны соображения по их составу и строению. Однако указанные выше сложности в получении высокой концентрации эрбия при легировании кремния в расплаве привели к тому, что наибольшее внимание в настоящее время уделяется

ионно-имплантированным слоем Si:Er [$1-10$]. С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в них были обнаружены изолированные межузельные центры Er^{2+} кубической симметрии [$9,10$]. Вместе с тем, как показывают исследования спектров внутрицентральной люминесценции ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, основную оптическую активность проявляют низкосимметричные комплексы эрбия с остаточными примесями [$2-10$]. При этом остается открытым вопрос о взаимосвязи и оптической активности этих комплексов.

В нашей работе, состоящей из двух частей (I. Теория и II. Эксперимент), на основе квантово-химических расчетов и результатов исследований электрических, магнитных и оптических свойств монокристаллов кремния, легированных эрбием в процессе выращивания по методу Чохральского, предлагаются модели низкосимметричных точечных центров эрбия. В рамках предложенных моделей рассматривается взаимосвязь электрической активности указанных центров и эффективности внутрицентральной люминесценции образующих их ионов эрбия в монокристаллах Si:Er, легированных как в процессе выращивания из расплава, так и методом ионной имплантации. Будет показано, что эффективность внутрицентральной люминесценции Er^{3+} может резко возрасти вследствие оже-процесса, индуцируемого наличием глубокого уровня центра эрбия в запрещенной зоне кремния.

Центры замещения эрбия в кремнии

Для определения структуры примесного центра в кристалле нужно минимизировать полную энергию дефектного кристалла или достаточно представительного кластера по координатам всех образующих его атомов. Очевидно, насколько сложной оказывается такая задача. С другой стороны, свойства примесного центра и в первую очередь симметрия определяют его электронную структуру и отличают ее от структуры атомов регулярной решетки. В связи с этим возникает вопрос, нельзя ли из рассмотрения электронной структуры «идеального» примесного центра, т.е. такого, в котором отсутствуют дополнительные нарушения кристаллической решетки, помимо наличия легирующего атома, определить его возможную реконструкцию.

Подобный подход был реализован в [$17-21$]. Рассматривались центры замещения, образуемые весьма разнообразными по химической природе легирующими атомами в различных полупроводниковых кристаллах. Было показано, что существуют два «базовых» типа реконструкции: понижение тетраэдрической симметрии до тригональной C_{3v} или орторомбической C_{2v} . В первом случае примесной атом переходит на связь с тремя лигандами, четвертый лиганд остается с оборванной связью; во втором — легирующий атом образует связь с двумя лигандами, а вторая пара лигандов замыкается друг на друга. Конкретная реализация того или иного типа реконструкции определяется особенностями химической природы примесного и замещаемого атомов. При этом вероятность ее увеличивается при возрастании различий в электронной структуре идеального и легированного кристаллов.

В настоящей работе указанный подход используется для анализа возможной структуры центров эрбия в кремнии. Все необходимые

Si:Er ³⁺					Si:Er ²⁺	
Г	-ε, Ry	q _A	q _B	q _{II}	Г	-ε, Ry
3a ₁	0.125				3a ₁	0.094
					a ₁ (f)	0.160
					t ₁ (f)	0.201
					t ₂ (f)	0.220
3t ₂	0.259	20	38	26	3t ₂	0.252
1t ₁	0.269	1	44	45	1t ₁	0.264
2a ₁	0.294	11	43	34	2a ₁	0.272
2t ₂	0.370	13	25	54	2t ₂	0.357
1e	0.414	13	28	52	1e	0.421
a ₁ (f)	0.439	98	0.5	1		
t ₁ (f)	0.462	99	0.2	0.7		
t ₂ (f)	0.469	98	0.5	0.9		
1t ₂ (s)	0.794	7.8	61	26	1t ₂ (s)	0.774
1a ₁ (s)	0.837	5.9	58	32	1a ₁ (s)	0.818

Si [29]

3a ₁	0.143			
1t ₁	0.277	0.1	58	37
3t ₂	0.314	4.6	51	38
1e	0.332	1.0	48	46
2t ₂	0.431	25	35	36
2a ₁	0.700	28	52	16
1t ₂ (s)	0.851	6.6	61	30
1a ₁ (s)	1.076	41	26	32

Примечание. Г — неприводимое представление; ε — одно-электронная энергия; q_A, q_B, q_{II} — доли орбитального заряда в атомной сфере центрального атома, в атомных сферах лигандов и в межатомной области соответственно.

квантово-химические расчеты были выполнены на основе самосогласованного метода рассеянных волн (РВ) в рамках приближения минимального кластера АВ_n^Q (Q — полный заряд, n — число ближайших соседей) [17–21]. В необходимых случаях отклонения от модельного потенциала метода РВ учитывались на основе теории возмущения. Соответствующая методика была разработана ранее [22,23]. Для учета электронов оборванных связей использовался предложенный ранее вариант граничных условий [24], успешно зарекомендовавший себя при рассмотрении идеальных и примесных структур [25–27].

Основные характеристики одноэлектронных орбиталей для кристаллов Si и Si:Er (кластеров АВ₄) приводятся в таблице; рассмотрение проводилось для трех- и двухвалентного состояния эрбия. Значения одноэлектронных энергий ε для кристаллов Si:Er получены при учете отклонения от модельного потенциала метода РВ, а для монокристал-

да Si — без такого учета. Положение максимума валентной зоны (ϵ_v^{\max}) и минимума зоны проводимости (ϵ_c^{\min}) были определены соответственно с [28] ($\epsilon_v^{\max} = -0.24\text{Ry}$, $\epsilon_c^{\min} = -0.15\text{Ry}$).

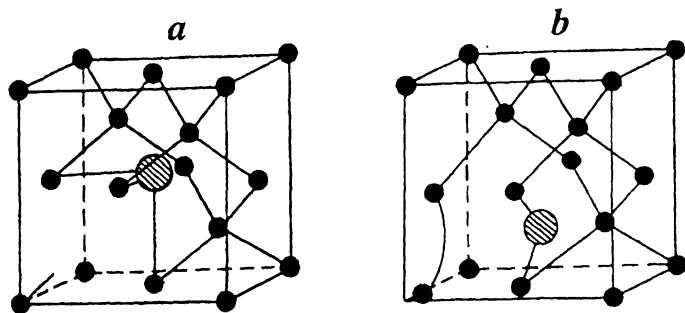
В соответствии с sp^3 -гибридизацией химическая связь в регулярном кремнии определяется $1a_1(s)$ -, $2t_2(p)$ -, а также $2a_1(p)$ -орбиталями [29] (таблица). Строго говоря, участие последних не является необходимым для построения формальной sp^3 -системы, оно обусловлено сильным взаимодействием $1a_1(s)$ - и $2a_1(p)$ - состояний.

$4f$ -уровни Er^{3+} оказываются расположенными внутри валентной зоны Si, $4f$ -уровни Er^{2+} — в запрещенной зоне. В первом случае на верхнем лигандном уровне $3t_2$ имеется 1 вакансия, во втором — 2. В этих условиях переход f -электрона двухзарядного иона Er^{2+} на указанный уровень $3t_2$ является энергетически более выгодным, чем обратный переход лигандного электрона с $3t_2$ на $4f$ -уровень трехзарядного иона Er^{3+} . Таким образом, в рассматриваемом узельном центре эрбий будет находиться в трехвалентном состоянии.

В кристалле Si:Er s -орбитали лигандов ($1a_1, 1t_2$) содержат лишь небольшую примесь функций атома Er (в соответствующей атомной сфере локализовано $6 \div 8\%$ орбитального заряда) и поэтому активного участия в образовании химической связи принимать не могут.

Самыми глубокими из p -состояний и наиболее сильно связывающими являются $1e$ - и $2t_2$ -орбитали, и в несколько меньшей степени — $2a_1$ -орбитали. Распределение электронного заряда перечисленных орбиталей подтверждает их связывающий характер (таблица). Вклад атома Er для $1e$ - и $2t_2$ -орбиталей обусловлен главным образом $5d$ -, а для $2a_1$ — $6s$ -функциями примесного атома; $4f$ -электроны эрбия заметного участия в образовании химической связи не принимают. Таким образом, эрбий в кремнии находится в обычном для него трехвалентном состоянии, когда его основными валентными электронами являются именно $6s$ - и $5d$ -электроны. Как известно, при химических взаимодействиях 1 из $4f$ -электронов редкоземельного атома переходит на $5d$ -орбиталь. Для свободного атома Er $\epsilon(6s) = -0.36\text{Ry}$ и $\epsilon(5d) > \epsilon(6s)$ [30].

В монокристалле кремния 4 лиганда поставляют 4 электрона ($a_1^1(s)t_2^3(p)$) для образования sp^3 -связи с центральным атомом. Для свободного атома Si соответствующие одноэлектронные энергии оказываются следующими: $\epsilon(3s) = -1.09\text{Ry}$, $\epsilon(3p) = -0.56\text{Ry}$ [30]. При замещении центрального атома Si примесным эрбием $t_2(p)$ -орбитали лигандов находят себе партнеров в виде близких им по энергии $t_2(5d)$ -состояний эрбия (результатирующая молекулярная орбиталь — $2t_2(p)$). Наряду с этим появляется дополнительная связывающая орбиталь $1e$, возникающая вследствие достаточно интенсивного взаимодействия состояний $e(5d)$ эрбия и $e(p)$ лигандов. В монокристалле кремния такого рода взаимодействие отсутствует и $e(p)$ является одним из основных состояний, на которых реализуется связь атомов первой и второй координационных сфер. Для лигандной $1a_1(s)$ -орбитали не оказывается близкого по энергии партнера со стороны примесного атома, вследствие чего эта орбиталь перестает участвовать в образовании химической связи и остается оборванной или заполняется электроном с одного из верхних лигандных уровней.



Тригональный (а) и орторомбический (б) РЗ примесные центры в кремнии: РЗ атом — штрихованный кружок, кремний — черный кружок.

Орбиталь $2a_1(p)$ лигандов активно взаимодействует с $a_1(6s)$ -орбиталью эрбия. Полное заполнение этих состояний не является в данном случае препятствием для участия их в химической связи: близко расположенное, не заполненное целиком $2t_2(p)$ -состояние кластера может принять возникающий излишек электронов (и при этом заполниться). Подобные соображения остаются справедливыми и для $1e(p)$ -состояния.

В целом проведенное рассмотрение показывает, что sp^3 -связь монокристалла кремния при легировании эрбием оказывается существенно модифицированной: перестает участвовать в образовании химической связи $1a_1(s)$ -орбиталь лигандов, и изменяется симметрия основных связывающих p -состояний кремния. Поэтому на основании [17-20] можно заключить, что вероятность реконструкции РЗ центра должна быть весьма значительной.

Если учесть, что для большинства РЗ атомов в химических соединениях характерным является трехвалентное состояние, что для кремния энергия валентных p -электронов оказывается близкой энергиям $6s$ -, $5d$ -электронов РЗ атома и что именно эти электроны определяют химическую связь в неискаженном тетраэдрическом кластере в кристалле кремния, то становится очевидной значительная вероятность тригональной (C_{3v}) реконструкции РЗ примесного центра в кремнии. Переход РЗ атома на связь с тремя лигандами должен привести к смещению его вдоль направления (111). Связь с четвертым лигандом при этом сильно ослабляется или даже разрывается (рисунок, а).

Следует подчеркнуть, что проведенное рассмотрение справедливо только для термодинамически равновесной ситуации, в частности для кристаллов кремния, легированных РЗ элементами в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского.

При неравновесном легировании, например, посредством ионной имплантации с последующими термическими отжигами будет иметь место образование различных вакансионных комплексов РЗ атома. Среди этих дефектов прежде всего следует упомянуть простейший комплекс, содержащий межузельный РЗ атом и вакансию. Рассмотрение структуры всевозможных дефектов последнего типа, отличающихся взаимным расположением примесного атома и вакансии, позволяет заключить (см. также ([31]), что РЗ атом будет образовывать две связи с атомами решетки, ориентированные в соответствии с C_{2v} -симметрией

(рисунок, *b*). На формирование этих связей будет израсходовано два из трех валентных электронов РЗ атома.

Таким образом, в зависимости от условий легирования РЗ элементы могут образовывать в кремнии дефекты двух типов — тригональный (C_{3v}) примесный центр, содержащий трехвалентный РЗ ион, (рисунок, *a*) и орторомбический (C_{2v}) центр, включающий двухвалентный РЗ ион (рисунок, *b*). На основе указанных дефектов возможно образование более сложных комплексов (см. вторую часть нашей работы — II. Эксперимент [32]).

Существование неискаженных узельных тетраэдрических РЗ центров в кремнии представляется достаточно маловероятным из-за отмеченного выше значительного отличия их электронной структуры от структуры идеального кристалла. В принципе, однако, возможно образование тетраэдрического РЗ центра в межузельной позиции. При этом, согласно [9,10], доминирующим будет двухзарядное состояние РЗ иона.

Каждый из рассмотренных низкосимметричных РЗ примесных центров имеет в своем составе ненасыщенную валентность: для тригонального дефекта — это оборванная связь четвертого атома кремния (рисунок, *a*), для орторомбического центра — третий валентный электрон РЗ атома (рисунок, *b*). В части II. Эксперимент будет показано, как подобная структура РЗ центров позволяет объяснить их высокую химическую активность при взаимодействии с остаточными примесями и соответствующее повышение термостабильности и радиационной стойкости полупроводниковых материалов [11–16].

Список литературы

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. Appl. Phys. Lett., **43**, 943 (1983).
- [2] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, J. Schneider. Appl. Phys. Lett., **46**, 381 (1985).
- [3] Y.S. Tang, K.C. Heasman, W.P. Gillin, B.J. Sealy. Appl. Phys. Lett., **5**, 432 (1989).
- [4] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. J. Appl. Phys., **70**, 2672 (1991).
- [5] J. Michel, L.C. Kimerling, J.L. Benton, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poate, Y.-H. Xie, R.F. Ferrante. Mater. Sci. Forum, **83–87**, 653 (1992).
- [6] A. Polman, J.S. Custer, E. Snoeks, G.N. van den Hoven. Appl. Phys. Lett., **62**, 507 (1993).
- [7] J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, Y.-H. Xie, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, J.M. Poate. J. Appl. Phys., **70**, 2667 (1991).
- [8] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellani, A. Carnera, C. Spinella. Phys. Rev. B, **48**, 11782 (1993).
- [9] H. Przybylinska, J. Enzenhofer, G. Hendorfer, M. Schoisswohl, L. Palmetschofer, W. Jantsch. Mater. Sci. Forum, **143–147**, 715 (1994).
- [10] H. Przybylinska, G. Hendorfer, M. Bruckner, L. Palmetschofer, W. Jantsch. Appl. Phys. Lett., **66**, 490 (1995).
- [11] А.Р. Салманов, Г.И. Александрова, Г.И. Воронкова, М.А. Ильин, Н.П. Гришин, Ю.А. Карпов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **14**, 85 (1978).
- [12] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, Э.П. Бочкарев, В.П. Гришин, Р.А. Житников, Ю.А. Карпов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **14**, 614 (1978).
- [13] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, В.М. Волле, В.Б. Воронков, И.В. Грехов, Ю.А. Карпов, Б.М. Туровский. ЖТФ, **54**, 207 (1984).
- [14] В.П. Гришин, Ю.А. Карпов, С.И. Корнюшин, Г.В. Лашкарев, В.Т. Матвеев, В.И. Шаховцев, В.Л. Шевченко, В.Л. Шиндич. УФН, **21**, 334 (1976).
- [15] Н.Т. Баграев. Изв. АН СССР. Сер. физ., **47**, 2331 (1983).

- [16] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, И.А. Меркулов. *ЖЭТФ*, **81**, 2160 (1981).
 [17] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *ФТТ*, **37**, 2376 (1995).
 [18] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *ФТТ*, **30**, 142 (1996).
 [19] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *ФТТ*, **38**, 689 (1996).
 [20] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **79**, вып. 5 (1995).
 [21] Д.Е. Онопко, Н.Т. Баграев, А.И. Рыскин. *Phys. Lett. A*, **198**, 58 (1995).
 [22] Д.Е. Онопко, С.А. Титов. *ТЭХ*, **20**, 709 (1984).
 [23] Д.Е. Онопко. *Опт. и спектр.*, **69**, 1269 (1990).
 [24] Д.Е. Онопко, Л.М. Могилева. *ФТТ*, **26**, 3483 (1984).
 [25] Д.Е. Онопко. *Опт. и спектр.*, **74**, 1105 (1993).
 [26] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *ФТП*, **27**, 1361 (1993).
 [27] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **75**, 1009 (1993).
 [28] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **75**, 1255 (1993).
 [29] Л.М. Могилева, Д.Е. Онопко. *ФТП*, **20**, 939 (1986).
 [30] J.В. Манн. *Atomic Structure Calculations* (Los Alamos, 1968).
 [31] Н.Т. Баграев. *Semicond. Sci Technol.*, **9**, 61 (1994).
 [32] Н.Т. Баграев, Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин, Ю.А. Карпов. *ФТП*, **30**, 1855 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Erbium-related deep centers in silicon. 1. Theory

N.T. Bagraev, D.E. Onopko, A.I. Ryskin, Yu.A. Karpov***

A. F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
 194021 St. Petersburg, Russia

*All-Russia Scientific Center «S.I. Vavilov State Optical Institute»,
 199034 St. Petersburg, Russia

**State Institute of Rare Metals Industry, Moscow, Russia

Quantum-chemical calculations of erbium-related centers in silicon are presented, which demonstrate both trigonal and orthorhombic symmetry of point defects as a result of the difference between the electronic structure of impurity centres and lattice atoms.