

УДК 621.315.592

© 1992

МЕТОД СПИНОВЫХ МЕТОК В КРЕМНИИ: ПАРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ВНЕДРЕНИЯ С НЕЗАПОЛНЕННЫМ КОРОМ

С. М. Якубеня

Рассматривается метод определения зарядового состояния непарамагнитных дефектов в кремнии для дефектов, занимающих междоузельную позицию в кристаллической решетке и имеющих незаполненный остов, а также для парных дефектов, но с полностью заполненными остовными орбиталями. Обсуждается роль локальных эффектов в изменении положения маркирующего уровня в запрещенной зоне для дефектов, имеющих различное заполнение остовных орбиталей.

Определение типа дефекта и его зарядового состояния является одной из основных задач, которую решают исследователи, занимающиеся проблемой глубоких уровней в полупроводниках. При этом особый интерес представляет локальная структура электронной плотности в окрестностях дефекта, поскольку она играет определяющую роль в поведении примеси в различных технологических процессах. Вместе с тем экспериментальные методы исследования дефектов, широко используемые в современной физике твердого тела (ЭПР, ДЭЯР и их различные модификации), применимы к крайне ограниченному кругу дефектов (как примесных, так и собственных) в силу того, что большинство из них находятся в непарамагнитном состоянии и поэтому недоступно для исследования указанными методами. Более того, в большинстве случаев, даже если мы имеем дело с дефектами в парамагнитном состоянии, зарядовые состояния X^n и X^{n+2} отличить друг от друга крайне сложно, поскольку оба состояния будут характеризоваться спином $1/2$ (низкоспиновое основное состояние). Исключением из этого правила являются дефекты, обусловленные примесями с незаполненными остовными оболочками (d или f), для которых, наоборот, как правило, реализуется в качестве основного высокоспиновое состояние, а каждый случай реализации низкоспинового состояния является предметом дискуссий [1, 2].

При выполнении ряда условий положение глубокого уровня в щели, связанного с перезарядкой такого дефекта, будет определяться структурой шлейфа волновой функции и слабо зависеть от структуры остовных состояний. В то же время магнитные свойства дефекта будут зависеть от структуры как остова, так и шлейфа. Наличие такого эффекта позволило нам разработать метод определения зарядового состояния непарамагнитного дефекта, локализованного в междоузлии в решетке кремния. Этот метод был назван нами методом спиновых меток [3]. При этом в качестве спинового маркера использовался магнитный ион марганца, занимающий позицию в междоузлии. Иными словами, имел место эффект пиннинга глубокого уровня.

Рассмотрению возможности реализации такого эффекта в случае центров замещения и парных дефектов посвящена настоящая работа. Мы будем рассматривать ситуацию для парных дефектов, ионные остовы которых содержат

лишь полностью заполненные оболочки. Кроме того, мы также обсудим ряд вопросов, касающихся и центров внедрения, которые не рассматривались в работе [4].

1. Метод и его обсуждение

Под парным дефектом, как и ранее, мы будем понимать дефект, состоящий из собственного или примесного иона, локализованного в междоузлии, и дефекта, занимающего ближайшее к нему узельное положение в кристаллической решетке. Частным случаем узельного дефекта может быть вакансия кремния. Именно на рассмотрении таких парных дефектов мы и сосредоточимся в дальнейшем. Для их обозначения мы будем, как и ранее, использовать следующий символ: $[X_i - V_{Si}]$, где индекс i — interstitial. Заметим также, что в рамках модели двойного дефекта, предложенной нами для системы Si: Mn [5], допускается существование еще двух типов дефектов — внедрения и замещения. При этом, если их рассматривать с позиций двойного дефекта, они соответствуют двум предельным возможностям расположения примесного иона и вакансии: дефект внедрения $[X_i] + [V_{Si}]$, расстояние между партнерами l стремится к бесконечности; дефект замещения $[X_i - V_{Si}]$, расстояние между партнерами l стремится к нулю. Вакансия в данном случае носит виртуальный характер.

В соответствии со сказанным выше парный дефект является промежуточным случаем с расстоянием между партнерами $l \sim d$ (период решетки). В общем случае следовало бы говорить о бесконечно большом наборе таких парных дефектов, отвечающих различным значениям l . Однако в силу того, что электронная плотность $\eta(r)$ спадает по экспоненциальному закону с увеличением расстояния между партнерами $\eta \sim \exp(-r/r_0)$, получаем, что этот ряд практически отсутствует и мы можем говорить только об одном типе парных дефектов, соответствующих $l \sim d$. При изменении l в ту или иную сторону мы приходим к одному из названных выше предельных случаев двойного дефекта. В частности, для вакансии кремния V_{Si} параметры η_0 и r_0 равны соответственно 0.27 и 3.5 [6].

Для обозначения орбиталей, с изменением заполнения которых и связано появление в запрещенной зоне глубоких уровней, сформированных преимущественно из зонных состояний, мы будем использовать аббревиатуру $(t_2)^{DBH}$ [7] (t_2 — состояния, преобразующиеся по данному представлению симметрии, иными словами, p -подобные состояния; DBH — dangling bond hybrid). При этом волновая функция такого состояния может быть представлена в виде [7]

$$|t_2|^{DBH} = \alpha |t_2|^d - \beta |t_2|^v. \quad (1)$$

Для всех других случаев $(t_2)^d$ следует заменить на $(t_2)^x$, где $(t_2)^x$ — p -состояния примесного иона. Аналогично для связывающей компоненты $|t_2|^{VBH}$ подобно $|t_2|^{DBH}$ можно записать

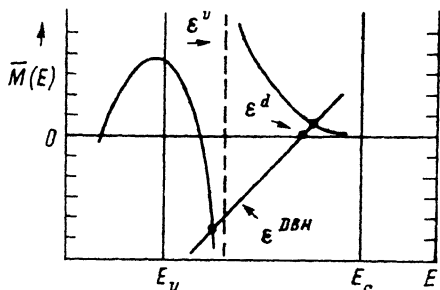
$$|t_2|^{DBH} = \alpha |t_2|^v + \beta |t_2|^d, \quad (2)$$

α и β — константы, подчиняющиеся условию нормировки на 1 с точностью до интеграла перекрытия.

Задача о положении глубокого уровня, связанного с изменением степени заполнения орбиталей $(t_2)^{DBH}$ (рассеивающий потенциал содержит как резонансную (d), так и потенциальную (p) компоненты), была решена авторами работы [8]. Собственное значение ϵ^{DBH} находится из решения следующего секулярного уравнения:

$$(\epsilon - \epsilon^d) - \frac{V_0^2 \bar{M}(E)}{1 - \epsilon^v \bar{M}(E)} = 0, \quad (3)$$

Рис. 1. Графическое решение секьюлярного уравнения $\Delta = \varepsilon^{DBH} - \varepsilon^v$.



где $\bar{M}(E) = 1 / \left(\sum_{k\alpha} (E - E_{k\alpha}) \right)$ — среднее

значение электронной плотности в представлении Гильберта, ε^d и ε^v — положение затравочных уровней до гибридизации, V_0 — параметр андерсоновской гибридизации. Графическое решение такого секьюлярного уравнения представлено на рис. 1.

Таким образом, мы получаем, что в том случае, когда положение затравочного уровня ε^d лежит выше соответствующего полюса ε^v , имеет место эффект пиннинга. В таком случае определение зарядового состояния дефекта X , локализованного в междоузлии, сводится к решению двух задач.

1. Определение степени заполнения $(t_2)^{DBH}$ -орбиталей (n^{DBH}) при заданном положении уровня Ферми.

2. Определение степени заполнения остовных орбиталей (n^{core}), локализованных по шкале энергий ниже центра тяжести валентной зоны и, как следствие этого, не вызывающих отщепления дополнительного уровня в запрещенную зону.

В этом случае суммарное число электронов, локализованных на дефекте X при данном положении уровня Ферми $n_X^{\Sigma}(E_{F0})$, можно определить следующим образом:

$$n_X^{\Sigma}(E_{F0}) = n^{DBH}(E_F = E_{F0}) + n^{core}. \quad (4)$$

Из вышеизложенного следует, что при выполнении названных условий мы имеем ситуацию с пиннингом глубокого уровня, причем пиннинг является достаточно жестким, Δ составляет величину порядка 0.05 эВ (рис. 1) [4].

Вместе с тем использование ионов марганца в качестве спинового маркера накладывает вполне определенные ограничения на дефект X , для которого он может быть использован. Данное ограничение вытекает из того, что ионный остов такого иона имеет наполовину заполненную d -оболочку, и, как следствие этого, локальные эффекты типа ян-теллеровских искажений локальной симметрии кристаллического окружения для такого дефекта не имеют места. Иными словами, отсутствует поправка на положение затравочного уровня относительно уровня вакуума при переходе от свободного иона к дефекту в кристаллической матрице.

Указанное требование можно сформулировать следующим образом.

3. Спиновый маркер (магнитный ион) и предполагаемый дефект X должны иметь одинаковую структуру остовных состояний.

Принимая во внимание, что на p -орбиталях может быть локализовано не более 6 электронов, а основное многоэлектронное состояние дефекта является низкоспиновым, получаем, что следует различать дефекты с n^{core} , равным: $n^{core} = 0, 2, 6$ и т. д. (полностью заполненные оболочки s, p), $n^{core} = 1$ (один лишний электрон сверх заполненной оболочки), $n^{core} = 2$ (два электрона сверх заполненной оболочки), $n^{core} = 3$ (три электрона сверх заполненной оболочки). Для дефектов с n^{core} , равным соответственно 4, 5, 6, будут повторяться те же комбинации многоэлектронных термов начального и конечного состояний, что и для дефектов с $n^{core} = 2, 1, 0$. При этом а priori можно утверждать, что наибольшее изменение в положение маркирующих уровней следует ожидать для ионов, имеющих 1 или 2 электрона сверх заполненной оболочки на остовных орбиталях. Этот вывод следует из того факта, что вакансия кремния V_{Si}^{\cdot} (один электрон сверх заполненной оболочки s_2) является центром с отрицательной $-U$.

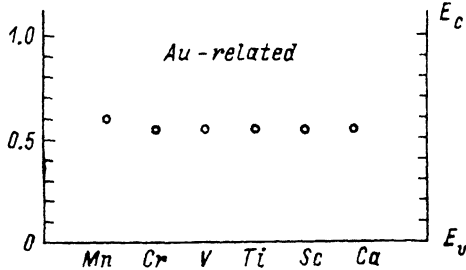


Рис. 2. Электронные ловушки, связанные с ионами переходных элементов в кремнии [11].

Принимая во внимание сказанное выше, получаем, что ионы марганца можно использовать для идентификации зарядового состояния дефектов X , для которых выполняется следующее условие:

$$I_X^{k-1} < I_{Mn}^2, \quad I_X^k > I_{Mn}^3, \quad (5)$$

где k — целое число, а I_{Mn}^3, I_{Mn}^2 — третий и второй потенциалы ионизации свободных ионов марганца; $I_X^k - k$ — потенциал ионизации дефекта X ; $I_{Mn}^3 = 15.64$, $I_{Mn}^2 = 33.67$ эВ [9]. Численные значения даны относительно уровня вакуума. В таком случае мы будем иметь дело с дефектами $n^{core} = 0$.

Теперь мы перейдем к рассмотрению непосредственно парных дефектов. Образование парного дефекта из двух изолированных дефектов можно описать как перенос электронной плотности с орбитали t_2^{DBH} на орбиталь t_2^{VBH} . Иными словами, на дефект накладывается дополнительное возмущение тригональной симметрии C_{3v} и, как следствие этого, увеличивается энергия связи E_b . Такой процесс может быть описан следующим образом:

$$(t_2^0)^{VBH} + (t_2^0)^{DBH} \Leftrightarrow (t_2^1)^{VBH} + (t_2^{-1})^{DBH} \quad (6)$$

для каждого из партнеров, входящих в состав такого парного дефекта. Предельное изменение энергии связи ΔE_b можно оценить, используя следующие соображения: аналогичный процесс имеет место, когда происходит перезарядка вакансии кремния $V_{Si}^{+/+}$

$$(t_2^0)^{DBH} \Leftrightarrow (t_2^1)^{DBH} + h_v^+ \quad (7)$$

Энергия термической активации такого процесса хорошо известна [10] и составляет 0.13 эВ. Данная величина является предельной для изменений энергии связи в системе ΔE_b , вызванных как локальными изменениями симметрии ближайшего кристаллического окружения (эффект Яна—Теллера), так и возможными нелокальными эффектами, поскольку именно в случае вакансии подобный эффект имеет место. В результате сдвиг по шкале энергий положения маркирующего уровня не может превышать для рассмотренных типов дефектов 0.13 эВ. В результате получаем следующие значения положения маркирующих уровней для парных дефектов, имеющих полностью заполненный остов: ($E_c - 0.26$ эВ; $E_c - 0.55$ эВ; $E_v + 0.17$ эВ) соответственно при изменении степени заполнения орбиталей

$$\begin{aligned} (t_2^3)^{DBH} &\Rightarrow (t_2^2)^{DBH} + e_c^-, \\ (t_2^2)^{DBH} &\Rightarrow (t_2^1)^{DBH} + e_c^-, \\ (t_2^1)^{DBH} &\Rightarrow (t_2^0)^{DBH} + e_c^-. \end{aligned} \quad (8)$$

Рис. 2 является хорошей иллюстрацией возникающей ситуации. Степень заполнения определяется следующим выражением:

$$n_x^\Sigma(E_{F0}) = n^{DBH}(E_F = E_{F0}) + n^{core} + n^{VBH}, \quad (9)$$

где $n^{VBH} = 1$. Отметим, что данное выражение остается справедливым и для междоузельных дефектов, имеющих на основных орбиталях на один электрон больше сверх заполненной оболочки, т. е. соответствует случаю $n^{core} = 1$.

В то же время такие дефекты (чисто междоузельные и парные, перезарядка которых приводит к появлению в запрещенной зоне одних и тех же уровней) имеют различную энергию активации процессов диффузии. Более того, парные дефекты будут стабильными, если партнеры, входящие в его состав, имеют различный заряд $[X^+ - Y^-]$, и нестабильными, а в ряде случаев и нестабильными для одноименно заряженных партнеров $[X^- - Y^-]$ или $[X^+ - Y^+]$. Последние будут диссоциировать на два изолированных дефекта X^- и Y^- или X^+ и Y^+ .

Мы обсудим возможность разработки метода спинового маркирования для парных и междоузельных дефектов с незаполненным остовом. Более того, предложена классификация различных дефектов на 4 различных класса. Проблему центров замещения мы будем обсуждать в дальнейшем.

Список литературы

- [1] Hennel A. N., Twardowski A. // Acta Physica Polonica. 1985. V. 67A. N 3. P. 313—315.
- [2] Ulrici W., Kreißl K., Hayes D. G., Eaves L., Friedland K. // Materials Science Forum. 1989. V. 38—41. P. 875—880.
- [3] Alexandrov P. A., Yakubehya S. M. // Proceedings ICSTDS-16. V. 2. P. 1605—1608 (Yokohama, 1989) / Ed. K. Sumino. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990.
- [4] Якубеня С. М. // ФТТ. 1992. Т. 33. № 2. С. 345—349.
- [5] Якубеня С. М. // ФТТ. 1991. Т. 32. № 5. С. 1462—1478.
- [6] Van Kemp R., Stenverts E. G., Ammerlaan C. A. G. // Phys. Rev. 1989. V. 40. N 6. P. 4037—4053.
- [7] Zunger A., Lindefelt U. // Phys. Rev. 1983. V. 27B. № 2. P. 1991—2019.
- [8] Flerov V., Kikoïn K. // J. Phys. 1986. V. 19C. P. 887—895.
- [9] Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и ионов. Справочник. М., 1986. 344 с.
- [10] Newton J. L., Chatterjee A. P., Harris R. D., Watkins G. D. // Physica B + C. 1983. V. 116B. P. 219—225.
- [11] Kimerling L. C., Benton J. L., Rubin J. J. // Proceedings of 11th Conference on defect and Radiation Effect in Semiconductors / Ed. R. R. Hasiguti. London, 1981.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
24 февраля 1992 г.