

УДК 621.315.592

© 1992

МЕТОД СПИНОВЫХ МЕТОК В КРЕМНИИ: ЦЕНТРЫ ВНЕДРЕНИЯ

С. М. Якубенья

Рассмотрен метод определения зарядового состояния дефекта, занимающего междоузельную позицию в кристаллической решетке кремния. В основу метода положено представление о подобии параметров центров, волновая функция которых формируется главным образом из состояний валентной зоны кристалла. Обсуждается возможность использования в качестве такого спинового маркера примесных ионов марганца, занимающих междоузельную позицию в кристаллической решетке кремния.

Одной из наиболее важных проблем, которые решают физики, занимающиеся изучением дефектов в полупроводниках, является исследование их электронной структуры и, в частности, определение зарядового состояния дефекта в полупроводнике. При этом широкое распространение получили комбинированные методы исследования (фото-ЭПР, оптически детектируемый двойной электронно-ядерный резонанс). Однако указанные выше методы могут использоваться только для исследования дефектов (X), находящихся в парамагнитном состоянии, что выполняется далеко не во всех случаях. Даже при выполнении столь жестких требований определение зарядового состояния дефекта и соответствующей спиновой конфигурации в большинстве случаев не может быть выполнено однозначно вследствие того, что двум различным зарядовым состояниям дефекта соответствует одно и то же значение суммарного спина (например, низкоспиновое основное состояние для зарядовых состояний X^{\cdot} и X^{n+2}).

Такая ситуация реализуется для большинства собственных и примесных дефектов, а волновая функция таких состояний формируется главным образом зонными состояниями кристалла.

Исключением из этого правила являются дефекты, обусловленные примесными ионами переходных элементов группы железа ($3d$ -элементы). Основное состояние таких ионов является, как правило, высокоспиновым. Как следствие этого спектры ЭПР иона переходного элемента сильно отличаются друг от друга для различных зарядовых состояний.

Изменение зарядового состояния дефекта в этом случае может происходить либо в результате изменения степени заполнения $3d$ -оболочки примесного иона (d -орбитали в результате взаимодействия с кристаллическим полем при введении примесного атома в полупроводниковую матрицу расщепляются на трех- и двукратно вырожденные по орбитальному квантовому числу L -состояния t_2^g и e^g), либо в результате заполнения состояний, волновая функция которых формируется как примесными, так и зонными состояниями. Последние получили название состояний оборванных связей (ДВН — dangling bond hybrids) [1]. В дальнейшем мы будем рассматривать только состояния типа ДВН.

Метод. Состояния зоны тяжелых дырок t_2^2 и отщепленные от нее в запрещенную зону локализованные состояния дают основной вклад в волновую функцию ДВН-состояния в таких полупроводниках, как Si и GaAs. Поэтому волновую функцию такого состояния можно записать в виде [2]

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

Согласно [2], для коэффициентов α и β можно написать следующие аналитические выражения:

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\delta}{(\delta^2 + V_0^2)^{1/2}} \right], \quad (2)$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\delta}{(\delta^2 + V_0^2)^{1/2}} \right], \quad (3)$$

где $\delta = \epsilon^d - \epsilon^v$; ϵ^d, ϵ^v — положение «затравочных» энергетических уровней без учета взаимодействия между ними; V_0 — константа андерсоновской гибридизации; $V_0 = (t_2^2 | W | t_2^2)$.

Проблема нахождения собственных значений для случая, когда рассеивающий потенциал W содержит как резонансную (d -компоненту), так и потенциальную (зонную) компоненту, была решена Флеровым и Кикоиным [3]. Положение соответствующего энергетического уровня в запрещенной зоне $\epsilon^{\text{ДВН}}$ в этом случае определяется из решения секулярного уравнения

$$(\epsilon^{\text{ДВН}} - \epsilon^v) - \frac{V_0^2 \bar{M}(E)}{1 - \epsilon^v \bar{M}(E)} = 0, \quad (4)$$

где

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

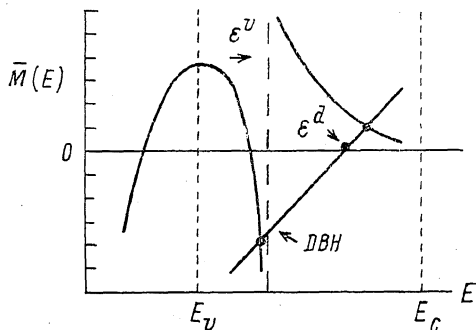


Рис. 1. Графическое решение секулярного уравнения [3].

— средневзвешенная плотность состояний валентной зоны и отщепленных от нее локализованных состояний в запрещенной зоне.

Графическое решение уравнений (4) представлено на рис. 1. Отклонение Δ «реальной» величины $\epsilon^{\text{ДВН}}$ ($\epsilon^{\text{ДВН}} = (\epsilon^{n/n+1})^{\text{ДВН}}$) от «предельной» величины ϵ^v ($\epsilon^v = (\epsilon^{n/n+1})^v$) можно оценить, используя приведенное выше графическое решение

$$\Delta = \epsilon^{\text{ДВН}} - \epsilon^v \approx \delta / M', \quad (5)$$

где M' — первая производная гильбертова образа локальной плотности состояний M

$$M' = - \frac{dM}{dE} \Big|_{E=\epsilon^{\text{ДВН}}}, \quad (6)$$

$$M = V_0^2 / \left(\sum_{k\alpha} (E - \epsilon_{k\alpha}) \right). \quad (7)$$

Отметим, что в ряде случаев величина Δ может быть очень малой. Действительно, при $\delta \sim 0.5$ эВ, $M' \sim 10$ величина Δ составляет всего лишь 0.05 эВ,

что говорит о том, что положение глубокого уровня в запрещенной зоне определяется главным образом компонентой волновой функции и практически не зависит от ионного остова. Такое поведение численного решения секулярного уравнения (4) связано с тем, что гильбертов образ плотности состояний имеет особенность в окрестностях точки ε^v .

Поэтому проблема идентификации зарядового состояния дефекта, переадреска которого сопровождается изменением степени заполнения состояний, преобразующихся по представлению симметрии t_2 , распадается на две отдельные компоненты.

1. Определение степени заполнения n^{DBH} орбиталей $(t_2)^{\text{DBH}}$ при фиксированном относительно краев разрешенных зон энергий положении уровня Ферми (E_{F0}).

2. Определение степени заполнения «остовных» n^{core} орбиталей по шкале энергий, попадающих в резонанс с валентной зоной кристалла.

Степень заполнения n^{DBH} при заданном положении уровня Ферми в системе E_{F0} может быть определена экспериментально из измерений спектров ЭПР на двух различных кристаллах, легированных примесными $3d$ -ионами

$$n_x^{\text{DBH}}(E_{F0}) = n^{\Sigma}(E_F = E_{F0}) - n^{\Sigma}(E_F \rightarrow 0), \quad (8)$$

где $n^{\Sigma}(E_F = E_{F0})$, $n^{\Sigma}(E_F \rightarrow 0)$ — суммарное число электронов, локализованных на примесном ионе, при двух различных положениях уровня Ферми в запрещенной зоне. При этом энергия Ферми в системе отсчитывается от потолка валентной зоны.

На основе вышеизложенного задача об определении зарядового состояния дефекта X при заданном положении уровня Ферми в системе E_{F0} сводится к нахождению числа электронов, локализованных на остовных орбиталях n^{core} , по шкале энергий, попадающих в резонанс с одной из валентных зон кристалла. Учитывая, что эта величина известна из других экспериментов, суммарное число электронов n_x^{Σ} , локализованных на дефекте X , будет определяться следующим соотношением:

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

В качестве примера рассмотрим ситуацию, возникающую в случае центров внедрения атомов бора в кремнии.

Спиновый маркер для центров внедрения. Кристаллическая решетка кремния состоит из атомов только одного сорта, т. е. является «одноцветной» системой, и как следствие этого все тетраэдрические поры кристаллической решетки являются эквивалентными. Поэтому задача о спиновом маркировании запрещенной зоны в кремнии является более простой по сравнению с бинарными или еще более сложными полупроводниковыми соединениями. При этом примесные ионы марганца, занимающие позицию в тетрапорах кристаллической решетки кремния, удовлетворяют названным выше условиям, накладываемым на ион, который предположительно можно использовать в качестве спинового маркера степени заполнения орбиталей, преобразующихся по представлению симметрии t_2 по мере изменения положения уровня Ферми в запрещенной зоне.

Действительно, все четыре зарядовых состояния примесных ионов марганца, занимающих междоузельную позицию в кристаллической решетке кремния Mn_i^{\cdot} , Mn_i^0 , Mn_i^+ , Mn_i^{2+} , являются ЭПР-активными и детектируются в спектрах спинового резонанса при перемещении уровня Ферми в системе от дна зоны проводимости к потолку валентной зоны. Соответственно в запрещенной зоне локализуются три глубоких уровня, связанных с переадреской таких дефектов. Эти эффекты хорошо известны [4, 5]. Выполнение второго условия не столь очевидно и требует детального рассмотрения.

Атом марганца имеет следующую структуру внешних электронных оболочек: $3d^5 4s^2$, т. е. наполовину заполненную $3d$ -оболочку и вследствие этого обладающую повышенной устойчивостью, и два слабо связанных s -электрона.

В работах Людвиг и Вудбури [5] была выдвинута гипотеза, что при введении такого иона в кристалл кремния и локализации его в междоузельной позиции в решетке происходит «вдавливание» $4s$ -электронов в $3d$ -оболочку примесного иона. В результате центр Mn^0 будет иметь электронную конфигурацию $3d^7 4s^0$. В соответствии с этим глубокий уровень, связанный с перезарядкой такого иона, будет иметь чисто примесное происхождение и не может быть использован в качестве спинового маркера. Вместе с тем энергия активации примесного центра не является в силу своего определения локальной характеристикой примесного иона, а является некоторой усредненной характеристикой, определяющей изменение полной энергии системы примесь + матрица в результате перезарядки примесного иона.

Параметром, который более адекватно описывает изменение степени заполнения именно примесных орбиталей при переходе от одного зарядового состояния иона к другому, является константа сверхтонкого взаимодействия A_{hf} . Вклад в константу сверхтонкого взаимодействия дают как орбитальная компонента A_L , так и спиновая компонента, определяющая контактную плотность электронов на ядре A_S . При этом $A_S < 0$ для всех перечисленных зарядовых состояний примесных ионов марганца [6], а A_L равна нулю для ионов, основное состояние которых в результате взаимодействия атомных термов с кристаллическим полем является орбитальным синглетом ($Mn^{2+} - ^3A_1$, $Mn^{3+} - ^6A_1$) и $A_L > 0$ для ионов с триплетным основным состоянием ($Mn^{0+} - ^4T_1$, $Mn^{1+} - ^5T_2$) [5].

Такая ситуация реализуется для изолированных центров внедрения, симметрия кристаллического окружения которых описывается группой симметрии T_d . Вместе с тем измерения спинового резонанса в таких системах показали, что, хотя симметрия кристаллического окружения и описывается такой группой T_d , для центров Mn^{1+} и Mn^{0+} [5] имеет место сильный динамический эффект Яна—Теллера и как следствие этого орбитальная компонента g -фактора Ланде, а вместе с ней и A_L будут испытывать «хэмовское сокращение» [6]. Тогда для всех четырех зарядовых состояний примесных ионов марганца g -фактор Ланде будет иметь чисто спиновое происхождение и константа $A_{hf} < 0$.

Расчеты, выполненные в таком приближении Зангером [7], подтверждают этот вывод. Однако эксперименты [5] показывают, что константа сверхтонкого взаимодействия зависит от того, какое состояние (орбитальный синглет или триплет) является основным, и в соответствии с этим является либо отрицательной, либо положительной, т. е. реализуется ситуация, характерная для центров, не подверженных эффекту хэмовской редукции орбитального момента. Вместе с тем чисто спиновые значения g -фактора Ланде, наблюдаемые для таких центров, могут быть реализованы только в результате «замораживания» орбитальной компоненты углового момента.

Возникающее противоречие, как было показано [8], можно разрешить только в рамках модели двойного дефекта, состоящего из примесного иона и вакансии кремния. Применительно к ситуации, возникающей в случае центров внедрения, эта модель гласит, что вследствие эффектов перекрытия волновых функций электронов примесного иона и атомов кристаллической решетки, являющихся ближайшими соседями, будет происходить частичный перенос электронной плотности с орбиталей, преобразующихся по представлению симметрии t_2^g (образующих состояния валентной зоны), на орбитали t_2^g (принадлежащих примесному атому). В результате в запрещенной зоне будут локализоваться орбитали типа $(t_2)^{DBH}$, а не $(t_2)^d$, как это следовало бы ожидать при рассмотрении междоузельных дефектов с точки зрения изолированных центров внедрения.

В этом случае вклад в константу сверхтонкого взаимодействия будут давать помимо электронов, локализованных на орбиталях t_2^g (A_S , A_L), также элект-

троны с неспаренным спином зонного происхождения $(A_L)'$. Тогда выражение для константы сверхтонкого взаимодействия будет иметь следующий вид:

$$A_{nf} = A_s + A_L + A'_L, \quad (10)$$

$$(A_L)/(A'_L) = \frac{\langle \Psi(r) | r^{-3} | \Psi(r) \rangle}{\langle \Psi'(d-r) | r^{-3} | \Psi'(d-r) \rangle},$$

где d — расстояние между примесным атомом и ближайшим соседом по кристаллической решетке, а $\Psi(r)$ и $\Psi'(d-r)$ — волновые функции электронов примесного иона и ионов кремния соответственно. При этом $A'_L > 0$, так же как и A_L , но в отличие от последней она не будет подвергаться «хэмовскому сокращению» вследствие того, что эти вклады обусловлены электронами, принадлежащими разным атомам, и, кроме того, электроны, определяющие орбитальную компоненту A'_L , не вносят вклада в g -фактор по тем же причинам.

Положение маркирующих уровней в запрещенной зоне кремния изображено на рис. 2.

Используя полученную информацию, можно легко идентифицировать зарядовые состояния междоузельных центров бора, перезарядка которых обуславливает появление в запрещенной зоне двух глубоких состояний [9, 10] ($E_c - 0.42$ эВ, $E_c - 0.13$ эВ), которые являются соответственно первым и вторым акцепторными уровнями междоузельных центров бора, а вовсе не первым акцепторным и первым донорным уровнем, как это предполагалось ранее [9, 10]. Иными словами, центр с отрицательной энергией кулоновской корреляции (negative $-U$) не имеет места для примесных ионов бора, занимающих междо-

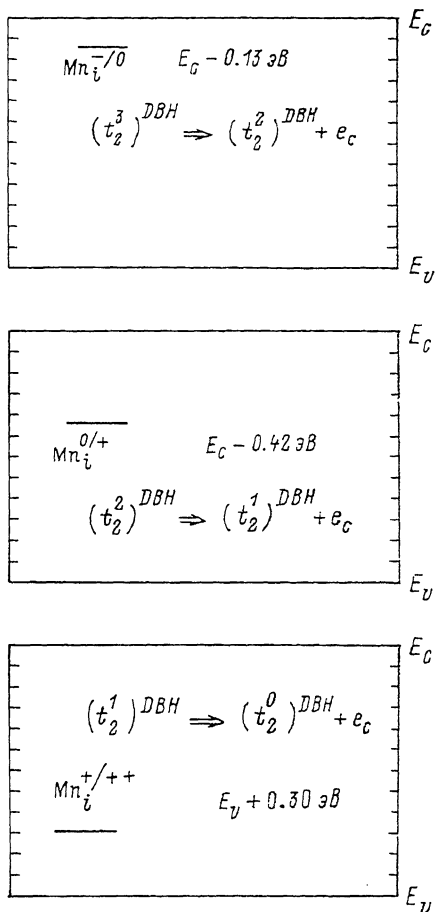


Рис. 2. Положение маркирующих уровней в запрещенной зоне кремния в случае центров внедрения для различных значений n^{DBH} .

узельную позицию в кристаллической решетке кремния и находящихся в нейтральном зарядовом состоянии, как это предполагалось ранее [9, 10]. При этом было принято во внимание, что « n^{core} » равняется двум (два электрона локализуются на $2s$ -орбиталях в атоме бора).

Более детальное обсуждение причин и возможности объяснения экспериментальных результатов по таким центрам без привлечения представлений о центре с отрицательной энергией кулоновской корреляции применительно к междоузельным центрам бора будет выполнено в отдельной работе.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность К. А. Кикоину за стимулирующие дискуссии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Zanger A., Lindefelt U. // Phys. Rev. 1983. V. 27B. N 2. P. 1991—2019.
- [2] Lannoo M. et al. // Phys. Rev. 1984. V. 30B. N 7. P. 7138—7145.
- [3] Flerov V., Kikoin K. // J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 887—895.
- [4] Czaputa R. et al. // Sol. St. Comm. 1983. V. 47. N 4. P. 223—228.
- [5] Ludwig H., Woodbury G. Electronic paramagnetic resonance in Solid St. Phys. V. 13 / Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turbull. Academic, New York, 1962.
- [6] Yakubenyа S., Tugushev V. // Phys. Lett. A. 1989. V. 134. N 1. P. 261—263.
- [7] Yakubenyа S. // Preprint IAE-4812/9.
- [8] Harris R. D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. N 4. P. 1271—1274.
- [9] Harris R. D. et al. // Phys. Rev. 1987. V. 36B. N 2. P. 1094—1097.
- [10] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 563 с.
- [11] Zanger A. // Sol. St. Phys. 1986. V. 39. P. 291.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
18 февраля 1991 г.

