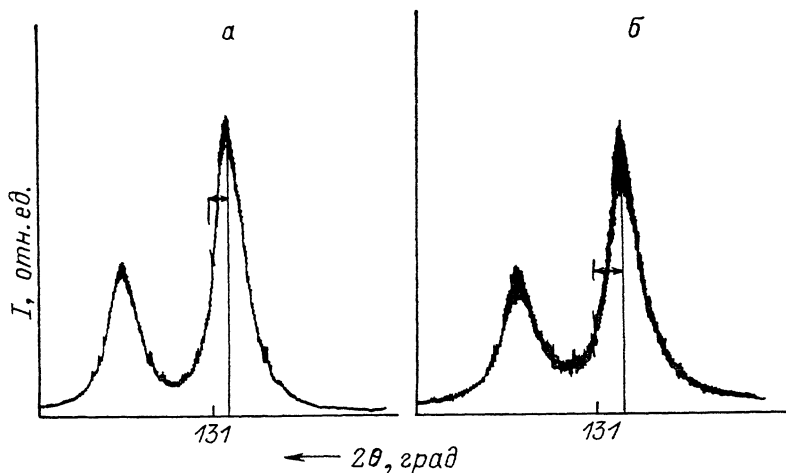


ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА ПРИ САМОИНТЕРКАЛЯЦИИ МЕДЬЮ

Олешко Е. В., Велиюлин Э. И., Козыренко В. Н., Кахраманов С. Ш.

Интерес к легированию теллурида висмута медью связан с возможностью протекания процесса самопроизвольного перераспределения этой примеси в объеме кристалла [1].

Слоистый характер кристаллической структуры матрицы Bi_2Te_3 [2] делает возможным перемещение атомов Cu из положений центров внедрения, где они находятся в активном донорном состоянии, в ван-дер-ваальсовы щели между пятислойными пакетами (квинтетами). При этом, согласно модели [3], атомы Cu упорядочиваются и становятся электрически нейтральными.



Дифракционные максимумы (12-й порядок) теллурида висмута.

а — $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, б — $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$.

В настоящем сообщении предпринята попытка подтвердить эту модель на основании рентгеноструктурных исследований $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, оптических измерений и результатов теоретических расчетов зонной структуры.

Рентгеноструктурные исследования образцов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Для повышения точности определения параметра решетки измерялось угловое положение 12-го порядка дифракционной картины (см. рисунок). Основной параметр структуры — период повторения пятислойных пакетов (квинтетов) d равен 10.1619 \AA для $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и 10.1650 \AA для $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$.

Таким образом, увеличение периода структуры d и у «постаревших» образцов составляет $\Delta d \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

Если этот результат связан с упорядочением нейтральных атомов Cu в ван-дер-ваальсовых промежутках, то он должен сопровождаться уменьшением концентрации носителей заряда. Действительно, на исследуемых образцах обнаружено уменьшение концентрации n от $2.1 \cdot 10^{19}$ до $9.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Одновременно изменение расстояния между квинтетами должно привести к прогнозируемому изменению энергетического спектра теллурида висмута. Согласно модели химической связи в Bi_2Te_3 [4], электронные валентные плотности атомов $\text{Te}^{(1)}$, находящихся на краю квинтетов, почти полностью втянуты внутрь слоев, так что между ними существует лишь слабое притяжение. Потенциальный барьер между квинтетами симметричен. Нейтральные атомы меди,

раздвигаются квинтеты, повышают потенциальный барьер. Это в свою очередь должно привести энергетический спектр кристалла к более двумерному виду. С другой стороны, так как структура пятислойного пакета не изменяется, то его потенциальный рельеф остается прежним. Поэтому энергетические зоны, связанные с атомными состояниями, размещенными в плоскости квинтета, должны остаться неизменными. Наоборот, те энергетические зоны, которые соответствуют электронным состояниям, размещенным в направлении, перпендикулярном плоскостям (ось z), должны чувствовать изменение потенциального барьера между квинтетами. Согласно [5], симметрия кристалла Bi_2Te_3 запрещает в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна смешивание состояний $|s\rangle$ и $|d_x\rangle$ с $|p_x\rangle$ и $|p_y\rangle$, а $|d_x\rangle$ с остальными d -состояниями. В низкосимметричных точках зоны Бриллюэна допускается смешивание всех состояний.

Поскольку известно [5] каким состояниям соответствуют энергетические зоны Bi_2Te_3 , можно определить номера зон, чувствительных и нечувствительных к изменению параметра d .

В рамках метода псевдопотенциала были оценены смещения энергетических зон в симметричных точках зоны Бриллюэна при изменении параметра d . Нечувствительными к изменениям параметра решетки оказались зоны $c2$, $c3$, $v9$, $v11$, $v13$ в точках Γ , L , Λ (обозначение согласно [5]).

Сравнение изменения энергии критических точек при изменении ширины ван-дер-ваальсовой щели на $\Delta\alpha$ с экспериментальными значениями энергии переходов по спектрам электроотражения

Особенности спектров электроотражения				Номера зон v, c (i, j)	Симметрия перехода	Теоретический сдвиг $\Delta E = E_i - E_j'$, эВ при $\Delta d = 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$
до старения		после старения				
E_i	$E, \text{ эВ}$	E_i	$E, \text{ эВ}$			
E_1	1.73	E_1	1.685	14.2	$L_6^- \rightarrow L_6^-$	0.044
		E_1'	1.705	14.3		$L_6^- \rightarrow \{L_4^+ + L_5^-\}$
E_2	1.95	E_2	1.860	9.1	$\{\Xi_3 + \Xi_4\} \rightarrow \{\Xi_3 + \Xi_4\}$ $\{\Xi_3 + \Xi_4\} \rightarrow \{\Xi_3 + \Xi_4\}$ $\{\Xi_3 + \Xi_4\} \rightarrow \{\Xi_3 + \Xi_4\}$ $\{\Lambda_4 + \Lambda_5\} \rightarrow \Delta_6$ $\{\Xi_3 + \Xi_4\} \rightarrow \{\Xi_3 + \Xi_4\}$ $\{\Xi_3 + \Xi_4\} \rightarrow \{\Xi_3 + \Xi_4\}$	0.116
			11.1	—		
		E_2'	1.880	13.2		0.057
			14.2	—		
E_3	2.03	E_3	1.95	14.2	$\{\Xi_3 + \Xi_4\}$	0.068
			14.3	—		
E_4	2.27	L_4	2.24	13.2	$\{\Xi_3 + \Xi_4\}$	—
			14.3	0.0021		

В низкосимметричных точках зоны Бриллюэна сдвиг происходит у всех зон, что приводит к уменьшению энергетических зазоров. В высокосимметричных точках из-за неодинаковой чувствительности зон изменяются не все энергетические промежутки.

Такой результат должен повлиять на размещение особенностей в оптических спектрах. Те из них, которые соответствуют переходам только в низкосимметричных точках, должны сдвигаться в сторону меньших энергий, а те, в которые дают вклад переходы между зонами разной чувствительности в высокосимметричных точках и одновременно в низкосимметричных, должны расщепиться на серии пиков.

Результаты теоретических расчетов сравнивались с данными анализа Крамерса—Кронига спектров электроотражения, полученных на начальной и конечной стадиях «старения». В таблице приводятся соответствующие данные.

Полученные результаты подтверждают реальность процесса самоинтеркаляции, который происходит в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ со временем при их старении.

- [1] Гольцман Б. М., Кудинов Б. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., 1972. 320 с.
 [2] Wyckoff P. W. G. Crystal Structures. Interscience. V. 2. 1967. 588 p.
 [3] Weiss J. et al. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1960. V. 2. P. 145.
 [4] Кузнецов В. Г. // Химическая связь в полупроводниковых и твердых телах. Минск, 1965. С. 311.
 [5] Олешко Е. В., Королюшин В. Н. // УФЖ. 1986. Т. 31. В. 6. С. 919—924.

Институт физики АН АзССР
Баку

Получено 21.12.1990
Принято к печати 28.01.1991

ФТП, том 25, вып. 6, 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ КРЕМНИЯ

Абдурахманов К. П., Куликов Г. С., Лебедев А. А.,
Утамурадова Ш. Б., Юсупова Ш. А.

Межпримесное взаимодействие в полупроводниках является одним из факторов, определяющих зачастую электрофизические свойства материала. Применительно к кремнию такое взаимодействие может происходить, например, между быстродиффундирующими примесями переходных металлов, неконтролируемое проникновение которых в приборную структуру может приводить к деградации параметров кремниевого прибора.

Целью настоящей работы было исследование взаимодействия в кремнии быстродиффундирующих примесей Mn и Ni, вносящих глубокие уровни (ГУ) в запрещенную зону кремния. Исследование проводилось с использованием радиоактивной методики, а также нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Известно, что примесь марганца создает в запрещенной зоне Si донорные уровни $E_c - 0.13$, $E_c - 0.20$, $E_c - 0.42$ и $E_c - 0.54$ эВ [1], а примесь никеля — акцепторные уровни $E_c - 0.20$ и $E_c - 0.41$ эВ [2] (по данным, приведенным в монографии Милнса [3], положение акцепторных уровней никеля соответствует $E_v + 0.23$ и $E_c - 0.35$ эВ). Коэффициенты диффузии примесей марганца и никеля в кремнии при 1200 °С составляют $D_{\text{Mn}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и $D_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а их растворимости соответственно — $N_{\text{Mn}} = 2 \cdot 10^{16}$ и $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [2].

Объектами исследования служили образцы размерами $14 \times 7 \times 2$ мм, вырезанные из слитка монокристаллического кремния *n*-типа, выращенного по методу Чохральского. Удельное сопротивление образцов составляло ~ 5 Ом·см.

Порядок эксперимента сводился к следующему: вначале диффузионным способом (первичный отжиг) образцы легировались радиоактивным изотопом марганца и исследовалось его концентрационное распределение в нескольких образцах; затем после обработки двумя различными способами образцов, диффузионно насыщенных радиоактивным марганцем, в них в процессе повторного отжига проводилась диффузия нерадиоактивного никеля и далее анализировалось концентрационное распределение примеси марганца в таких образцах с никелем, а также в контрольных образцах, прошедших повторный диффузионный отжиг (без никеля). Сравнение диффузионных профилей марганца в образцах с никелем и без него (в том числе и в контрольных), а также данных по наличию ГУ марганца или никеля в образцах, прошедших аналогичные эксперименты с нерадиоактивным марганцем, позволило сделать определенные заключения по поводу взаимодействия указанных примесей при их диффузионном введении в кремний.