

СТРУКТУРА КОМПЕНСИРУЮЩИХ ЦЕНТРОВ В ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ *n*-ГЕРМАНИИ

Ерчак Д. П., Кособуцкий В. С., Стельмах В. Ф.

Предложена модель структуры одних из основных компенсирующих дефектов Ge—M1, Ge—M5, Ge—M6 в облученном нейтронами (10^{18} — 10^{20} см $^{-2}$) германии, сильно легированном ($2 \cdot 10^{18}$ — $3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) соответственно сурьмой, фосфором и мышьяком. Указанные центры парамагнитны в положительном зарядовом состоянии и представляют собой вакансию, два атома германия из ближайшего окружения которой замещены двумя атомами соответствующей мелкой донорной примеси. Основной вклад в нее (63 % для центров Ge—M5, 56 % для центров Ge—M6) вносят орбитали двух атомов германия, соседних с вакансией. Угол между связями каждого из указанных двух атомов германия с его тремя ближайшими соседями и направлением максимальной электронной плотности гибридной орбитали, связывающей оба атома германия между собой, больше тетраэдрического на $\sim 5^\circ$.

Выяснение механизмов радиационной компенсации легированных мелкой донорной примесью ковалентных полупроводников кремния и германия является важным как с научной, так и с практической точек зрения.

Главные значения *g*- и *A*-тензоров, коэффициенты α_j , β_j , η_j ($j=A, B$) волновой функции парамагнитного электрона ПЦ Ge—M1, Ge—M5, Ge—M6 и ширина (8-миллиметровый диапазон) высокополюевой компоненты спектров этих ПЦ в направлении $\langle 001 \rangle$ при 80 К

Параметры	Ge—M1	Ge—M5	Ge—M6
g_1 [110]	2.0542	2.0557	2.0544
g_2 [110]	1.9847	2.0020	1.9998
g_3 [001]	1.9942	2.0054	2.0010
$A_{ }$ $\langle 111 \rangle$, МГц	—	210.1 ± 1.0	184.2 ± 1.0
A_{\perp} , МГц	—	190.9 ± 1.0	166.3 ± 1.0
ΔH , Гс	43.0 ± 0.5	14.7 ± 0.1	19.5 ± 0.2
α_j^2	—	0.41	0.41
β_j^2	—	0.59	0.59
$\Sigma \eta_j^2$ (j)	—	0.63	0.56

Настоящая работа проводилась с целью установления структуры основных компенсирующих дефектов в германии, сильно легированном ($2 \cdot 10^{18}$ — $3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) сурьмой, фосфором и мышьяком и облученном нейтронами (10^{18} — 10^{20} см $^{-2}$).

Ранее нами сообщалось о наблюдении в германии ряда новых спектров ЭПР парамагнитных центров (ПЦ) радиационной природы [1–3]. Было установлено, что превалирующие по концентрации ПЦ имеют симметрию C_{2v} [1–3] и близкие численные значения компонент *g*-тензоров, зависящие от типа легирующей примеси [2, 3]. В данной работе исследовалось сверхтонкое взаимодействие (СТВ) парамагнитного электрона этих ПЦ с ядрами ^{73}Ge и легирующей примеси. Угловая зависимость линий сверхтонкой структуры (СТС) с ядрами ^{73}Ge изучалась при 80 К с помощью спектрометра 8-миллиметрового диапазона.

Спектр ЭПР в Ge : P, угловая зависимость зеемановских линий спектра превалирующих ПЦ в этих образцах (Ge—M5), а также угловая зависимость СТВ

с ^{73}Ge этих ПЦ представлены на рис. 1, 2. Симметрия СТВ, как видно из рис. 2, является $\langle 111 \rangle$ аксиальной.

Как уже отмечалось [2, 3], ширина линий ΔH изучаемых ПЦ существенным образом зависит от типа легирующей примеси (см. таблицу). Кроме того, изме-

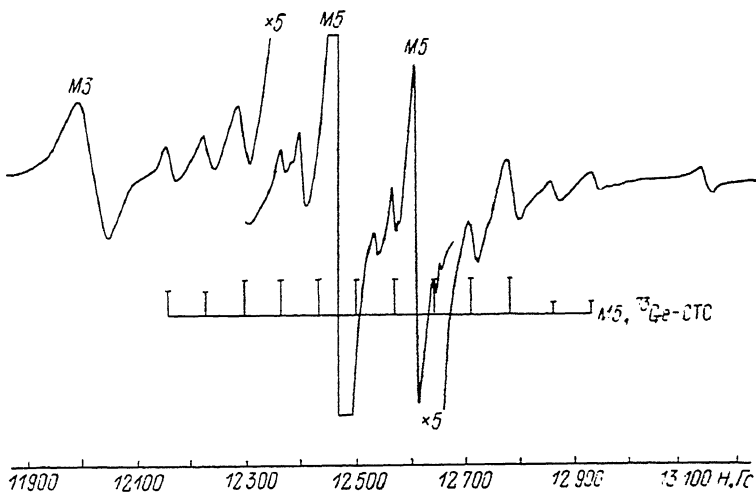


Рис. 1. Спектр ЭПР в Ge : P.

$\rho_n \approx 0.001$ Ом-см, $\Phi \sim 10^{19}$ см $^{-2}$, $\nu = 35\,390$ МГц. Н || $\langle 001 \rangle$, $T = 80$ К.

рения ширины линий, проведенные в 8-миллиметровом диапазоне, показали, что она является анизотропной. В частности, для ПЦ в Ge : Sb (Ge—M1) при

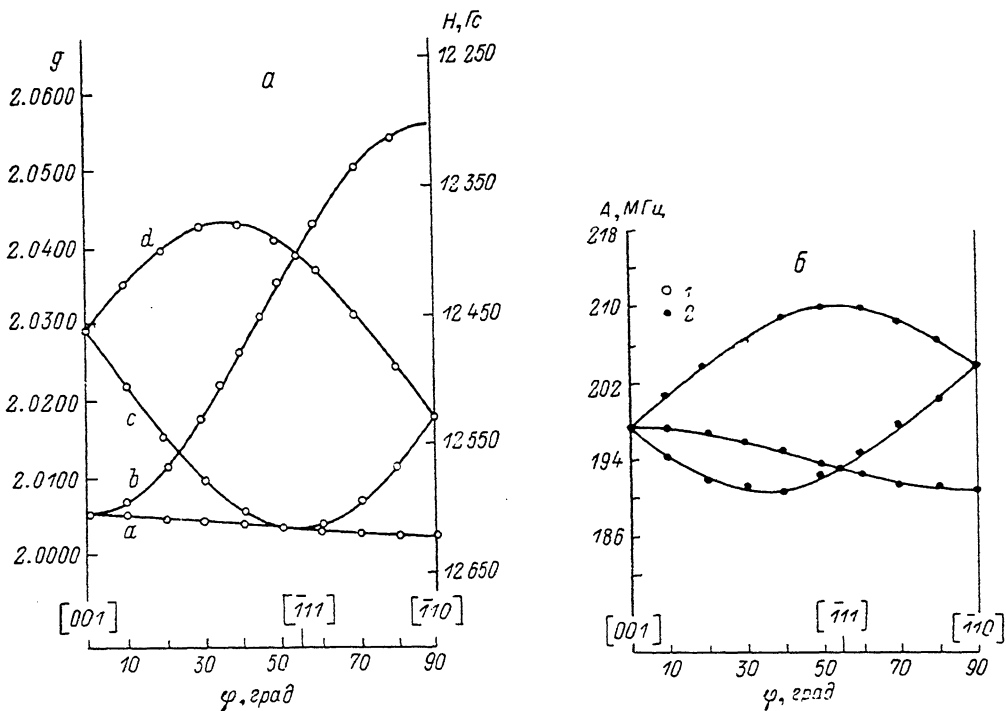


Рис. 2. Угловая зависимость зеемановских линий (а) и сверхтонкого взаимодействия (б) ПЦ Ge—M5.

$\nu = 35\,391.1$ МГц, $T = 80$ К; 1, 2 — экспериментальные значения. сплошные линии — расчет.

80 К значения ΔH вдоль главных направлений g -тензора следующие: $\Delta H [110] = 43.7$, $\Delta H [\bar{1}\bar{1}0] = 47.3$, $\Delta H [001] = 43.0$ Гс (± 0.5 Гс).

Угловая зависимость ΔH превалирующих ПЦ в Ge : As (Ge—M6) пред-

ставлена на рис. 3. Характер ее указывает на C_{2v} -симметрию взаимодействия, определяющего ΔH .

Спектры СТС ПЦ Ge—M5 и Ge—M6 могут быть описаны спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta H g \hat{S} + \hat{S} A I \quad (1)$$

с $S = 1/2$, $I = 9/2$; g , A — g -тензор и тензор СТВ с ядрами ^{73}Ge соответственно.

Одноэлектронная волновая функция неспаренного электрона ПЦ может быть представлена как линейная комбинация атомных орбиталей, центрированных на атомах, входящих в состав дефекта:

$$\Psi = \sum_{(j)} \eta_j [a_j (\psi_{ns})_j + \beta_j (\psi_{np})_j], \quad (2)$$

где η_j — коэффициент, характеризующий вклад j -й атомной орбитали в волновую функцию, a_j , β_j — коэффициенты, определяющие s - и p -вклады в атомную гибридную орбиталь j -го атома и удовлетворяющие условию нормировки

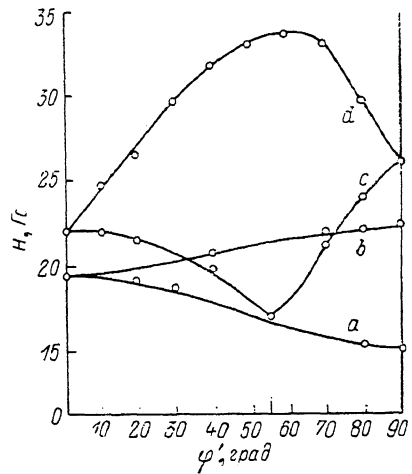


Рис. 3. Угловая зависимость ширины линий ПЦ Ge—M6.

$\nu = 36\ 115.6$ МГц, $T = 80$ К; угол между плоскостью вращения H и (110) $\tau_0 = 1.6^\circ$; значение угла φ'_0 , при котором указанные плоскости пересекаются. $\varphi'_0 = 158.7^\circ$. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — расчет.

$$a_j^2 + \beta_j^2 = 1. \quad (3)$$

Величины a_j^2 , β_j^2 , η_j^2 , определенные согласно (2), (3) с учетом аксиальной симметрии тензора сверхтонкого взаимодействия и значений $|\psi_{4s}(0)|^2 = 9.5721$ а. е., $\langle r_{4p}^{-3} \rangle = 4.7848$ а. е. [4] для двух атомов Ge, занимающих эквивалентные по отношению к преобразованиям симметрии ПЦ положения, приведены в таблице.

Значительная (63 % для ПЦ Ge—M5 и 56 % для ПЦ Ge—M6) степень локализации парамагнитного электрона на двух атомах Ge указывает на то, что исследуемые ПЦ являются глубокими. Отличие гибридизации от sp_3 означает, что два атома германия смещены из узлов решетки, при этом направления главных осей тензора ^{73}Ge —СТВ свидетельствуют о том, что их смещение происходит вдоль направления $\langle 111 \rangle$.

Оценка изменения валентных углов, выполненная с учетом значений a_j^2 , β_j^2 (см. таблицу), показывает, что угол между связями каждого из двух атомов Ge с одним из трех их ближайших соседей и направлением максимальной электронной плотности гибридной орбитали, связывающей оба атома Ge между собой, больше тетраэдрического примерно на 5° . Это указывает на удаление двух атомов Ge первой координационной сферы ПЦ от их трех ближайших соседей. Величина их смещения в предположении, что атомы второй координационной сферы остаются несмещенными, оценивается равной $0.1 a$ (a — расстояние между ближайшими соседями в решетке германия).

Существенная локализация волновой функции парамагнитного электрона на $\langle 111 \rangle$ связях указывает скорее на вакансионный или вакансионно-примесный, чем на междоузельный, тип дефектов. Для кремния этот критерий справедлив при степени локализации $\geq 55\%$ [5]. То обстоятельство, что степень локализации волновой функции парамагнитного электрона на донорных центрах в германии меньше, чем в кремнии (различие составляет более 2 раз), позволяет считать, что степень локализации волновой функции на атомах глубоких центров в германии также не будет превосходить степень локализации на атомах дефектов в кремнии с аналогичной структурой. Следовательно, полученное значение степени локализации парамагнитного электрона на двух атомах гер-

мания с учетом зависимости ширины линий, компонент g - и A -тензоров ПЦ от типа легирующей примеси (см. таблицу) указывает на то, что ПЦ Ge—M1, Ge—M5, Ge—M6 есть примесно-вакансионные комплексы.

Определим механизм анизотропии ширины линий. Основной причиной, приводящей к сильной анизотропии уширения резонансных линий мелких донорных центров в германии, являются, как известно, внутренние напряжения в сочетании со значительной анизотропией g -тензора их однодолинного спектра. Поскольку и для глубоких ПЦ в Ge, исследуемых нами, анизотропия g -тензора (см. таблицу) существенно превышает анизотропию g известных вакансионных и вакансионно-примесных ПЦ в кремнии, следует выяснить, может ли и для них проявляться аналогичный механизм уширения. Так, в результате разброса внутренних напряжений могла бы нарушаться эквивалентность положений двух атомов Ge в ПЦ, на которых в основном локализован парамагнитный электрон. Но тогда, например, в результате действия $\langle 111 \rangle$ компонент внутренних напряжений (являющихся определяющими в уширении линий мелких доноров) следует ожидать анизотропного уширения линий a , c , d (рис. 2, a) изучаемых ПЦ, в то время как ширина линии b должна оставаться изотропной и наименьшей по величине (здесь учтено, что наблюдение ^{73}Ge —СТВ дает возможность различить направления главных осей g_1 и g_2 g -тензора). Однако из угловой зависимости ширины линий (рис. 3) видно, что анизотропия линии b существенна. Более того, при всех ориентациях выполняется соотношение $\Delta H_b > \Delta H_a$. Это позволяет исключить из рассмотрения вклад в анизотропию ΔH не только механизма, обусловленного внутренними напряжениями, но и любого другого, связанного с анизотропией g и приводящего к неэквивалентности распределения электронной плотности на атомах германия в ПЦ с их симметричным относительно преобразований группы C_{2v} положением.

Анализ характера парамагнитного насыщения линий ПЦ Ge—M5, Ge—M6 при 80 К позволил установить, что анизотропия их ширины не связана с анизотропией скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Указанные зависимости для высокополевой и низкополевой компонент спектра Ge—M5 в направлении $\langle 111 \rangle$, отличие ΔH для которого близко к максимальному, практически совпадают. Для Ge—M6 наблюдалось некоторое различие в характере насыщения линий, однако более широким линиям соответствовало более сильное насыщение, чем узким.

Поскольку главные оси и главные значения g -тензора одни и те же при 80 и 173 К, анизотропия ΔH при 80 К не связана с механизмами двигательного уширения или сужения. Отсюда следует вывод, что механизм анизотропии ширины линий определяется прежде всего анизотропными сверхтонкими взаимодействиями с ядрами атомов примеси. Это прямое подтверждение того, что атомы примеси входят в состав этих ПЦ.

Анализ g -сдвигов с учетом эмпирического критерия [6] позволяет допустить, что, во-первых, зарядовое состояние ПЦ положительное, во-вторых, парамагнитный электрон во всех трех ПЦ находится в связи, образованной орбиталями, составляющими между собой угол, близкий к тетраэдрическому.

Первый вывод согласуется с тем, что указанные ПЦ наблюдаются в материале, конвертированном в r -тип.

Второй вывод подтверждается общей симметрией ПЦ C_{2v} , а также согласуется с результатами анализа ^{73}Ge —СТВ, в частности с тем, что ось аксиальной симметрии этого взаимодействия направлена вдоль $\langle 111 \rangle$. Он означает, что атомы Ge в эквивалентных положениях A , B разделены нечетным числом вакансий как для ПЦ Ge—M1 [7], так и для ПЦ Ge—M5, Ge—M6. Отметим далее, что обнаруживаемая экспериментально значительная концентрация ПЦ, составившая $(2 \div 4) \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ в образцах Ge : Sb с исходным удельным сопротивлением $\rho_0 \approx 0.004$ Ом·см после отжига при 160 °C и $2 \div 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ в образцах Ge : P, Ge : As с $\rho_0 \approx 0.001$ Ом·см, ограничивает число атомов примеси, входящих в состав ПЦ, т. е. для ПЦ Ge—M5, Ge—M6 оно не превышает 3—5. Это также означает, что центры Ge—M1, Ge—M5, Ge—M6 являются одними из основных дефектов, приводящих к компенсации сильно легированного n -германия в результате указанного облучения.

Сказанное позволяет предложить в качестве модели структуры ПЦ Ge—M1,

Ge—M5, Ge—M6 следующую (рис. 4), т. е. структура исследуемых ПЦ представляет собой вакансию, два атома германия из ближайшего окружения которой (*C*, *D*) замещены атомами сурьмы, фосфора и мышьяка соответственно. Именно наблюдаемая нами чувствительность величины ^{73}Ge —СТВ к замене примеси (атомов фосфора на атомы мышьяка) означает, что примесные атомы должны находиться поблизости: либо в ближайшем окружении вакансии

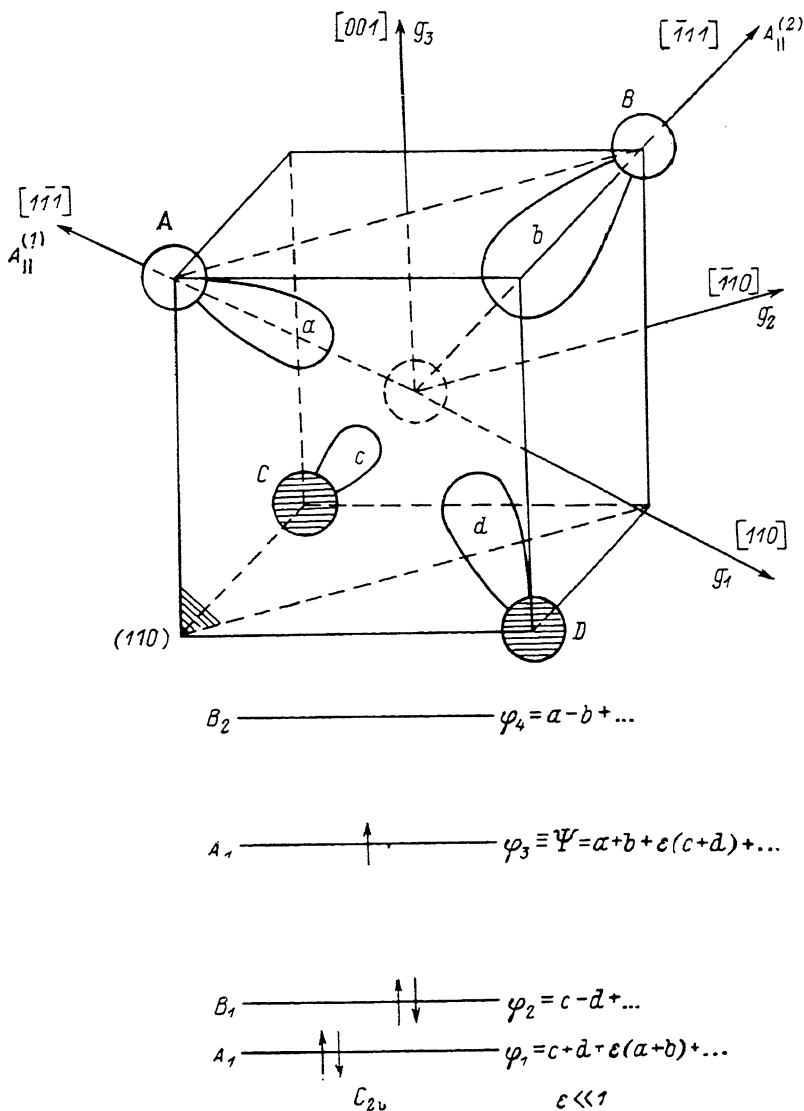


Рис. 4. Модель парамагнитных центров Ge—M1, Ge—M5, Ge—M6 и схема энергетических уровней этих ПЦ.

(т. е. в положениях *C*, *D*), либо в положениях ближайших соседей к атомам *A*, *B* (рис. 4). В последнем случае для сохранения эквивалентности положений *A*, *B* атомов германия и симметрии C_{2v} ПЦ в целом требуется, однако, шесть атомов примеси, что противоречит концентрационным измерениям. Симметрия C_{2v} означает также, что оба узла (*C* и *D*) должны быть заняты атомами примеси. Если бы одно из положений (*C* или *D*) было занято атомом примеси, второе — атомом германия, то это был бы аналог центра Si—G8, симметрия которого C_{1h} .

Учтем далее следующее. Поскольку межатомные связи в идеальной решетке кремния и германия образуют одни и те же углы ($\Omega_0 = 109.47^\circ$), естественно считать, что значение величин углов Ω между связями собственных атомов решетки для дефектов аналогичной структуры и одного и того же зарядового

состояния в германии и кремнии близки во всяком случае для тех дефектов, отклонения углов $\Delta \Omega = \Omega - \Omega_0$ между указанными связями у которых относительно малы. Тем самым значения величин валентных углов и однозначно связанных с ними *s*- и *p*-характеров соответствующих атомных орбиталей могут быть использованы при идентификации дефектов в другом материале, если в одном из них структура установлена. Сопоставление значений *s*- и *p*-характеров орбиталей атомов всех известных вакансионных и вакансионно-примесных ПЦ в кремнии показало, что только ПЦ Si—NL1 (комплекс фосфор—вакансия—фосфор) имеет значения α_j^2, β_j^2 , совпадающие с α_j^2, β_j^2 ПЦ Ge—M5, Ge—M6. Значения α_j^2, β_j^2 всех других ПЦ заметно различаются. Более того, для всех многовакансионных комплексов [дывакансии (Si—G6, Si—G7), $\langle 110 \rangle$ трехвакансионного комплекса (Si—A4), тетравакансии (Si—P3), пятиякансии (Si—P1)] характерно отклонение Ω от Ω_0 , противоположное наблюдаемому для исследуемых ПЦ. В пользу предложенной модели говорит также совпадение направлений осей симметрии СТВ с атомами фосфора ПЦ Si—NL1 и неразрешенного СТВ с атомами фосфора и мышьяка ПЦ Ge—M5, Ge—M6. Далее как Si—NL1, так и Ge—M5, Ge—M6 (а также Ge—M1) наблюдаются в положительном зарядовом состоянии.

Таким образом, центры Ge—M1, Ge—M5, Ge—M6, являющиеся одними из основных компенсирующих радиационных дефектов в Ge, облученном нейтронами, представляют собой вакансию, два атома германия из ближайшего окружения которой замещены двумя атомами сурьмы, фосфора или мышьяка соответственно.

Список литературы

- [1] Ерчак Д. П., Павлов Н. М., Стельмах В. Ф., Ткачев В. Д. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 10. С. 1993—1995.
- [2] Ерчак Д. П., Осика В. А., Стельмах В. Ф., Ткачев В. Д. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 7. С. 1249—1253.
- [3] Ерчак Д. П., Стельмах В. Ф. // Тр. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов. Тбилиси, 1980. С. 805—808.
- [4] Эткинс П., Саймонс М. // Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970. 340 с.
- [5] Brower K. L. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 3. P. 872—883.
- [6] Lee Y.-H., Corbett J. W. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 6. P. 2810—2826.
- [7] Sieverts E. G., Ammerlaan C. A. J. // Radiation effects in semiconductors. Bristol—London, 1977. P. 213—220.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Получена 10.02.1989
Принята к печати 3.04.1989