

Мессбауэровское исследование двухэлектронной акцепторной примеси цинка в кремнии

© Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, С.И. Бондаревский

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 сентября 1999 г. Принята к печати 12 октября 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn) показано, что двухэлектронная акцепторная примесь цинка в кремнии в зависимости от положения уровня Ферми присутствует только в виде нейтральных $[\text{Zn}]^0$ и двукратно ионизованных $[\text{Zn}]^=$ центров, причем уширение спектров, отвечающих указанным центрам, свидетельствует об отличии их локальной симметрии от кубической. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов однократно ионизованного состояния $[\text{Zn}]^-$ рассматривается как доказательство отрицательного знака корреляционной энергии.

Примесные атомы цинка в кремнии являются акцепторами и образуют в запрещенной зоне два глубоких энергетических уровня [1,2]. Предполагается, что при высоких температурах цинк диффундирует по междоузлиям, а при охлаждении образца цинк стабилизируется преимущественно в узлах решетки, причем концентрация электрически активного цинка практически совпадает с общей концентрацией цинка [1]. Считается, что **примесные атомы цинка образуют в кремнии двухэлектронные акцепторные центры с энергиями ионизации $E_1 \sim 0.31$ эВ [процесс (0/–)] и $E_2 \sim 0.55$ эВ [процесс (–/–)]** [2], так что цинк в зависимости от положения уровня Ферми может стабилизироваться в трех зарядовых состояниях: нейтральном $[\text{Zn}]^0$, однократно $[\text{Zn}]^-$ и двукратно $[\text{Zn}]^=$ ионизованном.

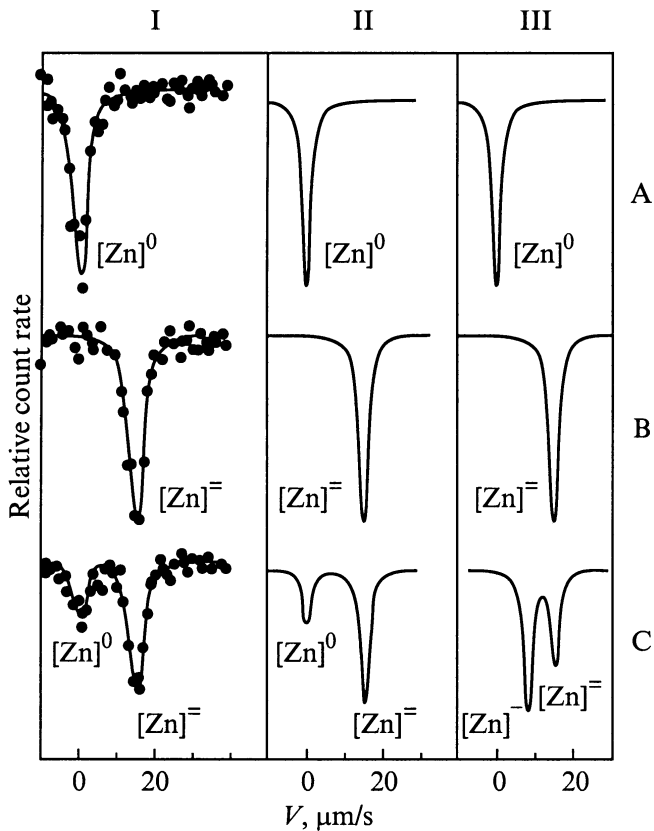
Первые попытки обнаружить спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных центров $[\text{Zn}]^-$ в кремнии не были успешными [3]. Авторы [4] таким центрам приписали спектр ЭПР, измеренный для образцов кремния, легированных цинком и находящихся под одноосным сжатием. Однако полная идентификация спектров не была проведена. Позднее авторы [5] сообщили о существовании в кремнии, легированном цинком, двух спектров ЭПР, появляющихся только в процессе подсветки высокоомных дырочных образцов белым светом. Один из этих спектров был связан с центрами $[\text{Zn}]^-$ с орторомбической симметрией [6]. В связи с таким поведением спектров ЭПР было предположено, что двухэлектронный акцепторный центр цинка в кремнии имеет отрицательную корреляционную энергию U : последовательность его уровней инвертирована (для процессов (0/–) и (–/–) энергии термической ионизации равны соответственно $E_1 = 0.316$ эВ и $E_2 = 0.167$ эВ); центры $[\text{Zn}]^=$, $[\text{Zn}]^-$ и $[\text{Zn}]^0$ находятся в разных положениях решетки кремния (они являются центрами замещения, однако смещены относительно невозмущенного узла, так что симметрия этих центров является соответственно C_{3v} , C_{2v} и D_{2d}); из-за отрицательного знака U центр $[\text{Zn}]^-$ оказывается нестабильным и спонтанно распадается по реакции $2[\text{Zn}]^- \rightarrow [\text{Zn}]^0 + [\text{Zn}]^=$ [6,7].

Очевидно, что для выбора между двумя возможными моделями акцепторной примеси цинка в кремнии ($U > 0$ [2] или $U < 0$ [6,7]) необходима идентификация центров $[\text{Zn}]^0$ и $[\text{Zn}]^=$, определение симметрии их локального окружения, а также экспериментальное определение соотношения концентраций этих центров в зависимости от положения уровня Ферми. В связи с этим актуальным представляется исследование поведения примесных атомов цинка в кремнии методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn): диффузионное введение изотопа ^{67}Ga в кремний гарантирует стабилизацию как материнского ^{67}Ga , так и дочернего ^{67}Zn атомов в положении замещения; варьирование концентрации носителей в исходных образцах кремния позволяет управлять положением уровня Ферми и получать материал с контролируемым соотношением концентраций зарядовых состояний цинка; параметры мессбауэровских спектров ^{67}Zn позволяют надежно определять зарядовое (электронное) состояние атомов цинка, симметрию их локального окружения и соотношение концентраций между различными зарядовыми состояниями цинка.

Радиоактивный изотоп ^{67}Ga готовили по реакциям $^{67}\text{Zn}(p, n)^{67}\text{Ga}$ и $^{66}\text{Zn}(d, n)^{67}\text{Ga}$ с последующим хроматографическим выделением безносительного препарата. Легирование кремния галлием ^{67}Ga проводилось методом диффузии в вакуумированных кварцевых ампулах из газовой фазы при 1320°C в течение 5 ч (глубина проникновения составляла ~ 1.5 мкм, поверхностная концентрация галлия не превышала $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Были получены три образца А, В и С:

А — исходный образец был дырочным (фоновая примесь — бор, $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); после диффузионного легирования галлием тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились; согласно [2,7] уровень Ферми закреплен вблизи вершины валентной зоны и все центры цинка находятся в состоянии $[\text{Zn}]^0$;

В — исходный образец был электронным (фоновая примесь — фосфор, $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); после диффузионного легирования галлием тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились; согласно [2,7]



И. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ в кремнии при 4.2 К для образцов А (спектр отвечает центрам $[\text{Zn}]^0$), В (спектр отвечает центрам $[\text{Zn}]^-$) и С (спектр отвечает присутствию $[\text{Zn}]^-$ и $[\text{Zn}]^0$). II. Расчетные мессбауэровские спектры ^{67}Zn для образцов А, В и С при $U < 0$. Показаны положения спектров центров $[\text{Zn}]^0$ и $[\text{Zn}]^-$. III. расчетные мессбауэровские спектры ^{67}Zn для образцов А, В и С при $U > 0$. Показаны положения спектров центров $[\text{Zn}]^0$, $[\text{Zn}]^-$ и $[\text{Zn}]^-$. Скоростная шкала всех спектров приводится относительно спектра образца А.

уровень Ферми закреплен вблизи дна зоны проводимости и все центры цинка находятся в состоянии $[\text{Zn}]^-$;

С — исходный образец был электронным (фоновая примесь — фосфор, $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); вначале было проведено диффузионное легирование образца цинком (в вакуумированных кварцевых ампулах из газовой фазы при 1080°C в течение 60 ч с последующим снятием с поверхности слоя $\sim 100 \text{ мкм}$ концентрация цинка в образце была $1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [2]), так что низкоомный исходный образец ($\sim 0.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) стал высокоомным ($\sim 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) без изменения типа проводимости; затем было проведено диффузионное легирование галлием, причем после этого тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились; согласно [2] уровень Ферми закреплен вблизи уровня $E_1 = 0.55 \text{ эВ}$, так что центры цинка присутствуют преимущественно в состоянии $[\text{Zn}]^-$; согласно [7] уровень Ферми закреплен между уровнями $E_1 = 0.316$ и $E_2 = 0.167 \text{ эВ}$ и центры цинка присутствуют в виде $[\text{Zn}]^0$ и $[\text{Zn}]^-$.

Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ измерялись при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS (поверхностная плотность 1000 мг/см^2 по изотопу ^{67}Zn). Спектры образцов А (спектр А) и В (спектр В) представляли собой одиночные линии, причем переход от дырочного к электронному образцу приводит к сдвигу центра тяжести спектра S в область положительных скоростей (см. рисунок, I). Очевидно, спектр А отвечает нейтральным центрам $[\text{Zn}]^0$, а спектр В — двукратно ионизованным центрам $[\text{Zn}]^-$. При равенстве температуры измерения спектров величина S определяется

$$S = -(9/16)(k\Delta\theta/Mc^2) + \alpha\Delta\rho(0),$$

где k — постоянная Больцмана, M — масса ядра-зонда, c — скорость света в вакууме, $\Delta\theta$ — разность температур Дебая двух образцов, α — калибровочная постоянная, $\Delta\rho(0)$ — разность релятивистских плотностей электронного заряда на ядрах ^{67}Zn в двух образцах.

Первый член в этом выражении описывает влияние доплеровского сдвига 2-го порядка в дебаевском приближении и, поскольку оба спектра относятся к примесным атомам цинка в матрице кремния, этим членом можно пренебречь. Второй член представляет собой изомерный сдвиг, появляющийся из-за разности электронной плотности на ядрах ^{67}Zn в двух образцах. Возрастание S при переходе от $[\text{Zn}]^0$ к $[\text{Zn}]^-$ свидетельствует о возрастании электронной плотности на ядрах ^{67}Zn и, следовательно, о локализации на мессбауэровском центре двух электронов.

Спектр образца С (спектр С) представляет собой наложение спектров А и В (см. рисунок, I). На рисунке, II, III приведены ожидаемые формы мессбауэровских спектров ^{67}Zn для случаев $U < 0$ и $U > 0$. Методика построения таких спектров описана в [8] и использованы расчеты электронной плотности для различных электронных конфигураций цинка [9,10]. Сравнение экспериментальных (рисунок, I) и расчетных (рисунок, II, III) мессбауэровских спектров однозначно свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров цинка в кремнии величина $U < 0$.

Следует отметить, что спектры, отвечающие центрам $[\text{Zn}]^0$ и $[\text{Zn}]^-$, уширены (для спектра $\text{Cu}(^{67}\text{Ga})$ с поглотителем ZnS ширина спектральной линии на полувысоте $\Gamma = 2.6(3) \text{ мкм/с}$ [11], тогда как для спектров на рисунке, I получено $\Gamma = 5.0(5) \text{ мкм/с}$). Такое значительное уширение спектров свидетельствует об отличии локальной симметрии примесных атомов цинка от кубической и может интерпретироваться как доказательство "нецентральности" центров цинка в решетке кремния.

Таким образом, показано, что примесные атомы цинка в кремнии являются двухэлектронными акцепторными центрами с отрицательной корреляционной энергией, причем локальная симметрия центров $[\text{Zn}]^0$ и $[\text{Zn}]^-$ не является кубической.

Список литературы

- [1] C.S. Fuller, F.J. Morin. Phys. Rev., **103**, 379 (1957).
- [2] R.O. Carlson. Phys. Rev., **108**, 1390 (1957).
- [3] G.W. Ludwig, H.H. Woodbury. Sol. St. Phys., **13**, 223 (1962).
- [4] В.Б. Гиноман, П.С. Гладков, Б.Г. Журкин, Б.В. Корнилов. ФТП, **5**, 2214 (1971).
- [5] H.E. Altink, T. Gregorkiewicz, C.A. Ammerlaan. Sol. St. Commun., **75**, 115 (1990).
- [6] N.T. Bagraev. Semicond. Sci. Technol., **9**, 61 (1994).
- [7] N.T. Bagraev. Sol. St. Commun., **95**, 365 (1995).
- [8] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **31**, 291 (1997).
- [9] A. Svane, E. Antoncik. Phys. Rev. B, **34**, 1944 (1986).
- [10] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, G.M. Kalvius, H. Karzel, W. Schiessl, M. Steiner, M. Kofferlein. Phys. Rev. B, **48**, 16 449 (1993).
- [11] A. Forster, W. Potzel, G.M. Kalvius. Z. Phys. B, **37**, 209 (1980).

Редактор В.В. Чалдышев

Mössbauer's investigation of a zinc two-electron acceptor impurity in silicon

F.S. Nasredinov, N.P. Seregin, P.P. Seregin,
S.I. Bondarevskii

Abstract The $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ emission Mössbauer spectroscopy has shown that the zinc impurity in silicon is a two-electron acceptor with neutral $[\text{Zn}]^0$ and twofold ionized $[\text{Zn}]^-$ states only, their population depending on the Fermi level position. Broadening of the zinc spectra corresponds to some deviations of their local symmetry from the cubic one. Lack of the $[\text{Zn}]^-$ state in the spectra of partially compensated samples is an evidence in favour of the negative correlation energy of zinc centers.