

# Туннельная спектроскопия атомов примесей в монокристаллической полупроводниковой матрице

© А.В. Картавых, Н.С. Маслова\*, В.И. Панов\*, В.В. Раков, С.В. Савинов\*

Институт химических проблем микроэлектроники,  
109017 Москва, Россия

\* Московский государственный университет (Физический факультет),  
199899 Москва, Россия

(Получена 28 июня 1999 г. Принята к печати 16 ноября 1999 г.)

Представлены результаты исследования атомов примесей, представляющих два важнейших класса (так называемые "мелкие" и "глубокие") в монокристаллической матрице полупроводников группы  $A^{III}B^V$  с целью определения возможностей и перспектив сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии для решения прикладных аналитических и технологических задач полупроводникового материаловедения.

## Введение

Сканирующая туннельная микроскопия/спектроскопия (СТМ/СТС) широко используется для анализа рельефа поверхности и электронных свойств поверхностных структур атомных размеров [1–3]. Наиболее ярко возможности метода проявляются при изучении локализованных состояний, в частности, образуемых примесными атомами или атомными дефектами в кристаллической решетке с зонной энергетической структурой [4,5]. Среди преимуществ метода следует выделить высокую пространственную разрешающую способность, сравнимую с радиусом внешних электронных оболочек изолированных атомов, достаточно большое поле сканирования (область растровых изображений), достигающее десятков микрон, а также возможность получать информацию о локальной плотности электронных состояний путем измерения туннельной проводимости исследуемого участка образца. Последнее обстоятельство принципиально важно как основа туннельной спектроскопии — метода, позволяющего изучать пространственное распределение энергетического спектра туннельного тока на локальных областях атомарной поверхности.

С практической точки зрения, важнейшие локализованные состояния в кристаллах полупроводников возникают на примесных атомах и атомных дефектах, искажающих периодичность распределения зарядовой плотности. По этой причине любая информация о влиянии локализованных состояний от единичных примесных атомов на электронные свойства материалов является весьма важной. Здесь ключевым моментом является влияние изолированной примеси на свойства материала в приборах субмикронной, а в дальнейшем и нанометровой геометрии, для которых неравномерность распределения легирующей примеси принципиально может изменять характеристики прибора.

В данной работе мы предприняли попытку исследования атомов примесей, представляющих два важнейших класса (так называемые мелкие и глубокие), в монокристаллической матрице полупроводников группы  $A^{III}B^V$  с целью определения возможностей и перспектив сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии для

решения прикладных аналитических и технологических задач полупроводникового материаловедения.

## 1. "Мелкая" (водородоподобная примесь) Те в матрице GaAs

Теллур (VI группа периодической системы) — хорошо известная донорная примесь замещения в подрешетке мышьяка. После валентного связывания в кристаллической решетке GaAs атом Те теряет 5 электронов, отданных в валентную зону из исходной конфигурации  $[Kr] 4d^{10}5s^25p^4$ . Таким образом, атом Те в кристалле обычно рассматривают как систему, состоящую из 5s-электрона, слабо связанного в поле положительно заряженного остова  $[Kr] 4d^{10}$ .

Решение уравнения Шредингера, аналогичное решению для свободного атома водорода ( $p^+ - 1s_e$ ), помещенного в изотропную диэлектрическую среду и имеющего эффективную массу электрона  $m_n^*$ , дает оценку энергии ионизации основного состояния s-электрона:

$$E_i = R(1/\vartheta^2)(m_n^*/m_e) = 6.8 \cdot 10^{-3} \text{ эВ.}$$

Здесь  $R = 13.6 \text{ эВ}$  — постоянная Ридберга;  $\vartheta = 11.6$  — диэлектрическая проницаемость GaAs;  $m_n^* = 0.067m_e$  — эффективная масса электрона в кристаллической решетке GaAs [6]. О корректности даже такой простой оценки свидетельствует неплохое соответствие расчетной и экспериментальной энергии ионизации Те. Последняя составляет ( $E_x \sim 5.95 \text{ мэВ}$ ) [7], что соответствует формированию "мелкого" донорного уровня в запрещенной зоне GaAs. Радиус локализации внешнего s-электрона  $r \propto m_e/m_n^*$  с учетом поправок к боровской модели имеет значение  $r \approx 7 \text{ нм}$ .

Таким образом, атом Те, расположенный в As-узле решетки GaAs, характеризуется сильно делокализованным распределением плотности состояний, связанным с внешним электроном, имеющим сферическую симметрию с радиусом, охватывающим 15–20 периодов  $a$  кристаллической решетки GaAs ( $a = 0.565 \text{ нм}$ ). В

предположении хаотического объемного распределения примеси нетрудно оценить, что частичное перекрытие  $5s$ -электронных состояний соседних атомов Te начнется при достижении критической концентрации примеси в кристалле  $\approx 4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

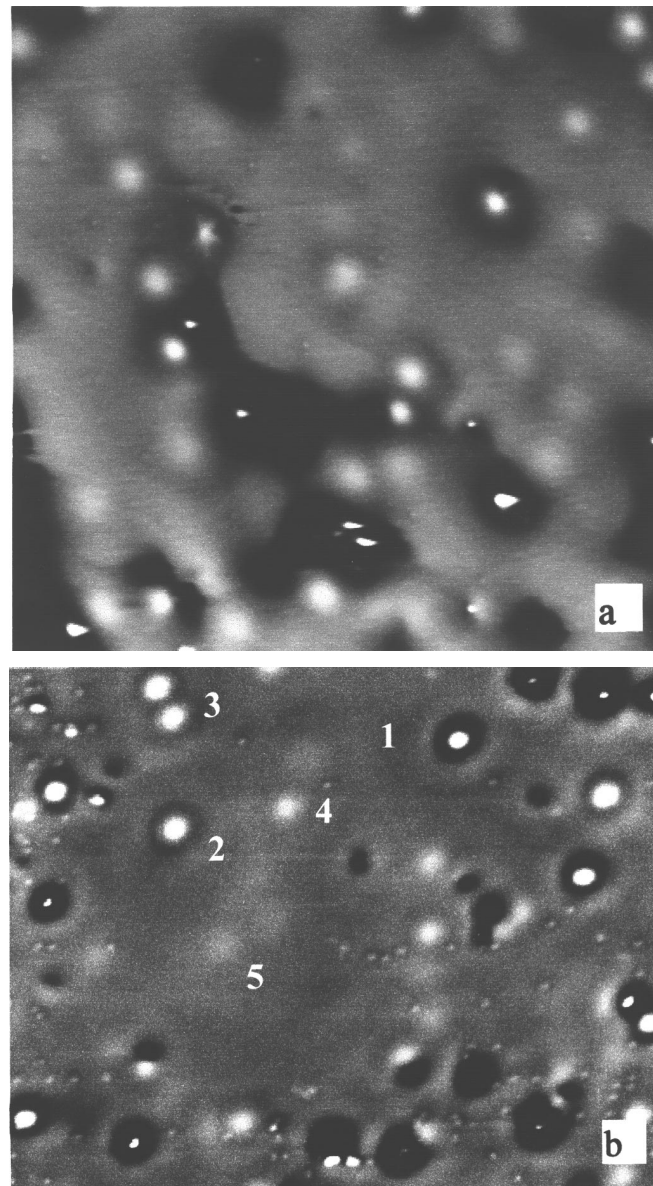
Объектом исследования был выбран монокристаллический образец GaAs с концентрацией электрически активного Te  $8.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , определенной по коэффициенту Холла. Измерения проводились при температуре 4.2 К с помощью сканирующего туннельного микроскопа, позволяющего производить очистку образца *in situ* с помощью механизма скалывания [8]. После скола поверхность растрового сканирования представляла собой атомарную плоскость (110). Результаты сканирования приведены на рис. 1, *a*, *b*, где СТМ изображение представляет собой двумерную картину распределения плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми, возрастающей в градации от черного к белому.

Поскольку величина туннельного тока определяется локальной плотностью электронных состояний, внешние  $5s$ -орбитали атомов Te, имеющие дополнительный электрон по отношению к атомам матрицы, проявляются на растровых картинах как светлые пятна. Как видно из рис. 1, *a*, зарядовая плотность соседних атомов примеси действительно начинает частично перекрываться при концентрации Te, приблизительно совпадающей с теоретическими оценками, что подтверждает предположение о хаотичном распределении примеси в исследуемом образце.

На рис. 1, *b* демонстрируется разрешение туннельного микроскопа по глубине исследуемого монокристалла GaAs. Здесь цифрами от 1 до 5 обозначены изображения, принадлежащие атомам Te, внедренным соответственно в 1, 2 и т.д. атомные плоскости, считая от поверхности образца. Таким образом, монокристаллическая матрица "прозрачна" для туннелирующих электронов на расстояниях, сравнимых с четырьмя параметрами решетки ( $\approx 2.0\text{--}2.5 \text{ нм}$ ).

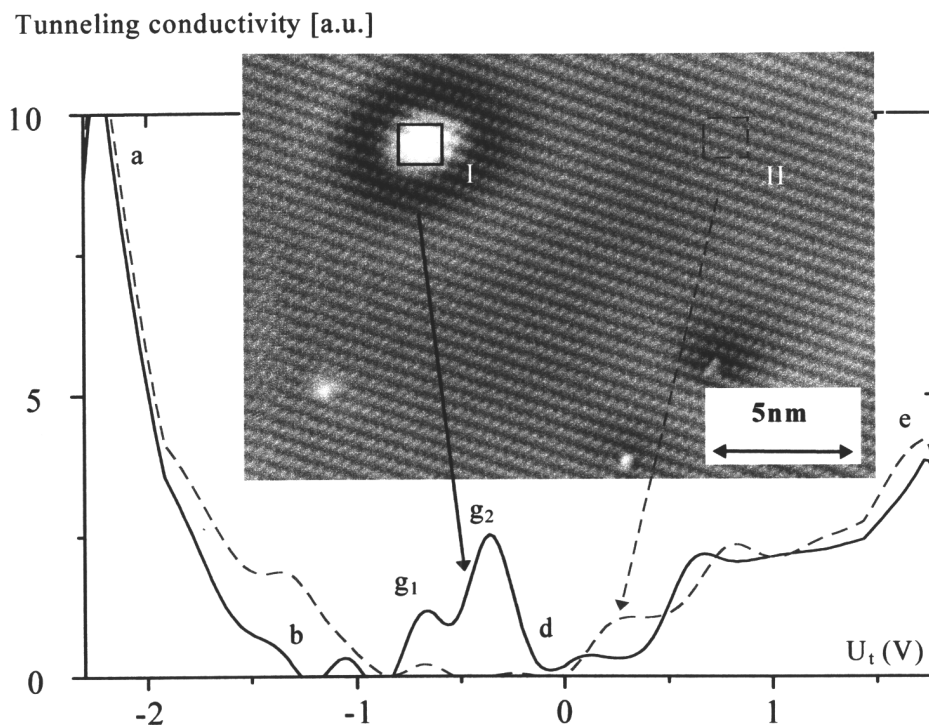
На вставке к рис. 2 виден отдельный атом примеси на фоне атомных рядов GaAs. Область локализации внешнего электрона Te действительно имеет симметрию, близкую к сферической. Ее размеры, близкие к расчетным, легко оценить, пользуясь известным периодом кристаллической решетки.

Для случая значительной делокализации электронной плотности дефекта пространственная разрешающая способность туннельного микроскопа позволила использовать его в режиме локальной спектроскопии, что представляет значительный интерес. На рис. 2 приведены спектры туннельной проводимости локальных областей, отмеченных I и II на вставке. По существу спектры представляют собой численно проинтегрированные вольт-амперные характеристики  $(dI/dV)/(I/V)$  избранных участков поверхности образца, полученные при фиксированном туннельном зазоре и неподвижном положении иглы микроскопа над выбранным участком поверхности.



**Рис. 1.** СТМ изображения поверхности (110) монокристалла GaAs, легированного Te до уровня  $8.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температуре 4.2 К: *a* — отчетливо видно перекрытие волновых функций внешних  $5s$ -электронов соседних атомов Te, размер кадра  $80 \times 80 \text{ нм}$ , туннельное напряжение  $-2.5 \text{ В}$ , туннельный ток  $10 \text{ пА}$ ; *b* — демонстрация "прозрачности" монокристаллической матрицы для туннельных электронов — цифрами 1–5 обозначены изображения примесных атомов, расположенных на различной глубине от исследуемой поверхности, размер кадра  $70 \times 50 \text{ нм}$ , туннельное напряжения  $-1 \text{ В}$ , туннельный ток  $40 \text{ пА}$ .

Ветви (*ab*) и (*de*) на кривых туннельной проводимости соответствуют возбуждению обобществленных электронов матрицы GaAs из зоны проводимости  $E_c$  и валентной зоны  $E_v$  соответственно. Существенным образом спектры областей I и II различаются на участке (*bd*), соответствующем запрещенной зоне  $E_g$  полупроводника.



**Рис. 2.** Зависимости величины дифференциальной проводимости от напряжения (туннельные спектры) для локальных областей, показанных на вставке: I — бездефектная монокристаллическая матрица; II — электронная оболочка атома Te в узле подрешетки As. На вставке — СТМ изображение отдельного атома Te при туннельном напряжении  $-1.5$  В и туннельном токе 20 пА. Размер кадра  $22 \times 12$  нм.

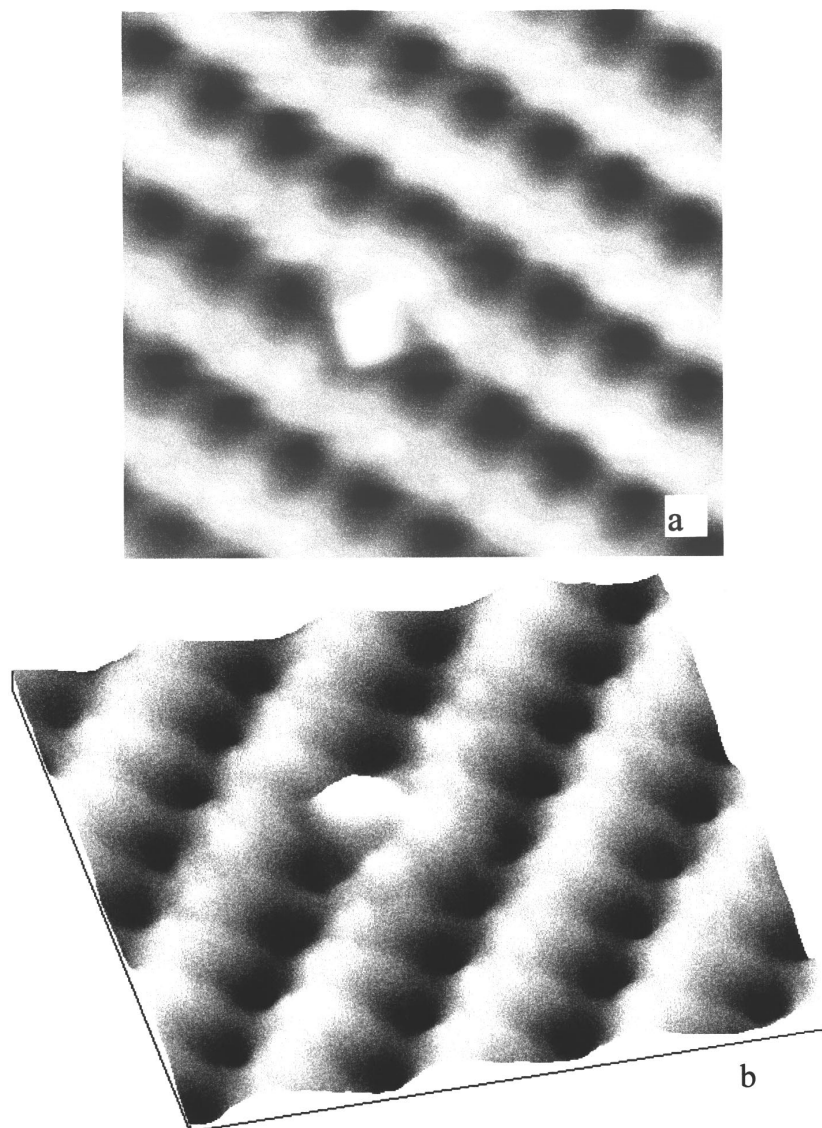
На спектре I (беспримесная монокристаллическая матрица) ток в пределах запрещенной зоны практически отсутствует. В то же время на спектре II, соответствующем атому Te на поверхности, туннельный ток отличен от нуля, что соответствует существованию канала туннелирования при возбуждении внешнего электрона. В спектре туннельной проводимости в диапазоне от  $-1$  до  $0$  В присутствует широкий пик, разрешенный в дублет  $g_{1g2}$ .

Специфический вид кривых туннельной проводимости может быть связан с резонансным механизмом туннелирования электронов через "примесный" канал (уровень) в запрещенной зоне, впервые описанным нами в [9]. Положение пиков пока не удается непосредственно связать с энергией ионизации атома Te в решетке GaAs. Этот факт свидетельствует о сложной физике явлений, происходящих на поверхности в области туннельного перехода.

Количественная расшифровка "примесного" состояния каждого атома требует учета поправок, связанных с действием кулоновского потенциала заряда, скапливающегося на конце острого СТМ вследствие конечного времени релаксации неравновесных электронов. Такой заряд влияет на относительное положение примесного уровня в запрещенной зоне, а также на возможное его расщепление из-за деформации внешней электронной оболочки атома.

## 2. Примесь переходного металла Cr в матрице InAs

Хром — типичный переходный элемент в Периодической системе. Группа переходных элементов (металлов) характеризуется похожими химическими свойствами, обусловленными частичным заполнением электронами внешних  $d$ -орбиталей. Поскольку незавершенная  $d$ -оболочка с близкими вероятностями может как отдавать электроны (вплоть до конфигурации  $d^0$ ), так и принимать их (до завершеного состояния  $d^{10}$ ) при образовании химических связей, такие элементы имеют широкий набор степеней окисления (валентностей). Сложная симметрия  $d$ -оболочки приводит к строгой направленности химических связей атома в соединениях (комплексах), сохраняющейся и при размещении  $d$ -элемента в узле кристаллической решетки полупроводника. В этом случае размер локализованного состояния в первом приближении будет ограничен лигандами ближайшего окружения. Такая квазимолекула для атома Cr состоит из ближних атомов матрицы, расположенных по углам описанного октаэдра (координационное число равно 6). Следовательно, возмущающий потенциал состоит из вкладов не только самого примесного атома, но и окружающих его атомов решетки, смещенных из положений первоначального равновесия (эффект Яна–Теллера). Электроны в таких центрах сильно локализованы и, как правило, приближение эффективной массы неприменимо.



**Рис. 3.** СТМ изображение локализованного состояния примесного атома Cr на поверхности (110) монокристалла InAs при температуре 4.2 К (а) и соответствующая квазитрехмерная картина (b). Размер кадра  $2.9 \times 2.6$  нм, туннельное напряжение  $-1$  В, туннельный ток 20 пА.

Атом Cr имеет электронную конфигурацию  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ . Согласно теории валентных связей, при замещении As-узла в решетке InAs конфигурация изменится на  $[\text{Ar}]3d^1$ , что соответствует электрону  $d$ -оболочки, локализованному в окрестностях замкнутой электронно-ядерной системы  $[\text{Ar}]$ . В соответствии с координационной теорией локализованное состояние будет характеризоваться коллективным электронным облаком, окружающим атом Cr и представляющим смешанную электронную плотность химических связей центрального атома и ближайших его соседей. При этом на каждую из 6 связей в среднем приходится по одному электрону из  $d$ -оболочки атома примеси (перестройка конфигурации  $3d^54s^1 \rightarrow 3d^64s^0$  и далее  $sp^3d^2$ -гибридизация). Теория кристаллического поля учитывает деформацию гибридного электронного облака, приводящую к энергетическому расщеплению уровней локализован-

ного состояния. Все перечисленные подходы с различной степенью приближения описывают реальную картину.

Вышеуказанные обстоятельства приводят к неприменимости боровской модели для квантово-механического описания атома переходной примеси в кристалле. Приближенное решение уравнения Шредингера на сегодняшний день возможно только численными методами с учетом волновых функций всех атомов "молекулярного кластера", да и то в случае матрицы, состоящей из атомов-лигандов одного сорта [10]. Обычно такому решению удовлетворяет энергетический уровень с локализованной волновой функцией, отщепленный от  $E_c$  (для атома-донора) или  $E_v$  (для акцептора) и расположенный глубоко в запрещенной зоне. В связи с этим атомы переходных металлов являются частным случаем глубоких примесей в полупроводниках.

Методика исследования примеси Cr в матрице InAs была аналогична предыдущим исследованиям примеси Te в матрице GaAs. Сканирование проводилось по атомарно-чистой поверхности (110) монокристалла InAs(Cr) при температуре 4.2 К. СТМ изображение участка поверхности приведено на рис. 3, *a*. Для большей наглядности на рис. 3, *b* демонстрируется соответствующее трехмерное изображение. Здесь атомные ряды As, обладающего большим электронным сродством, изображены белым, а подрешетка In — черным цветом. Хорошо видно, что примесь Cr замещает узел подрешетки мышьяка на исследуемой поверхности. В отличие от “мелкой” примеси Te (ср. вставку к рис. 2) возмущающий потенциал, вносимый атомом Cr, ограничен всего лишь двумя параметрами кристаллической решетки полупроводниковой матрицы. Область повышенной электронной плотности, наблюдаемая вблизи примесного атома, вероятнее всего, соответствует пространственной локализации неспаренного электрона на гибридной орбитали разорванной химической связи Cr с “верхним” атомом In, удаленным при скалывании образца. Вытянутая форма электронного облака демонстрирует направленность химической связи, характерной для гибридной орбитали с участием *d*-электронного состояния.

Из рис. 3 можно определить характерный размер локализованного состояния, связанного с *d*-орбиталью, который составляет около 0.5 нм. Отметим, что оценка для характерной энергии кулоновского отталкивания локализованных электронов в модели Хаббарда дает  $U \sim e^2/a_0 \sim 0.5 - 1$  эВ, если радиус локализованного состояния  $a_0 \sim 0.5$  нм. Величина кулоновского отталкивания в этом случае оказывается сравнимой с шириной запрещенной зоны, что приводит к существенному влиянию внутриузельного кулоновского взаимодействия на энергию примесного состояния и спектры туннельной проводимости в окрестности примесного атома. Отсюда можно ожидать значительную зависимость СТМ изображения примесных атомов от приложенного напряжения, а также появление дополнительных пиков в спектрах туннельной проводимости вблизи границ запрещенной зоны. В результате различные примесные атомы должны иметь индивидуальные особенности в СТМ изображениях и СТС спектрах.

## Заключение

Представленная работа посвящена экспериментальному исследованию локализованных электронных состояний, вносимых атомами примесей в монокристаллы полупроводников, методом низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС). На первом этапе объектами исследования были выбраны хорошо известные примеси Te и Cr в кристаллах GaAs и InAs соответственно. По терминологии физики полупроводников, они являются типичными представителями разных классов электрически активных дефектов, вносящих в запрещенную зону кристалла “мелкие” (Te) и “глубокие” (Cr) энергетические уров-

ни. С точки зрения кристаллохимии, принципиальным различием этих примесных центров являются сила связывания внешних электронов и, следовательно, размеры локализации возмущающего потенциала, вносимого в атомную решетку кристалла.

Полученные результаты демонстрируют уникальность метода СТМ, дающего возможность изучения примесных состояний в кристалле на уровне размеров отдельно взятых атомов. Показано, что атомы водородоподобной (Te) и переходной (Cr) примеси, располагаясь в подрешетке As, различаются на растровых изображениях СТМ по размерам области деформации кристаллической решетки, а также размером, формой и симметрией областей локализации внешних электронных оболочек. Экспериментальные оценки этих параметров достаточно хорошо соответствуют теоретическим квантово-механическим представлениям.

На примере Te нами впервые получен туннельный спектр локализованного электронного состояния одного отдельно взятого атома примеси. Мы считаем, что теоретическое и экспериментальное развитие метода СТМ в этом направлении заслуживает особого внимания. Принципиальная возможность идентификации единичных примесных атомов по характеристикам их туннельных спектров в перспективе может послужить базисом для развития нового метода анализа вещества.

## Список литературы

- [1] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. Phys. Rev. Lett., **50**, 120 (1983).
- [2] Н.С. Маслова, В.И. Панов. УФН, **157**, 185 (1989).
- [3] C.S. Jiang, T. Nakayama, M. Aono. Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 1336 (1997).
- [4] R.S. Goldman, R.M. Feenstra, B.G. Briner, M.L. O'Steen, R.J. Hauenstein. Appl. Phys. Lett., **69**, 3698 (1996).
- [5] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban. Phys. Rev. B, **54**, 10 288 (1996).
- [6] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).
- [7] С.С. Стрельченко, В.В. Лебедев. *Соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>*. Справочник (М., Металлургия, 1984).
- [8] S.I. Oreshkin, V.I. Panov, S.V. Savinov, A. Depuydt, C. Van Haesendonck. Instr. Exper. Techn., **40**(4), 566 (1997).
- [9] A. Depuydt, N.S. Maslova, V.I. Panov, V.V. Rakov, S.V. Savinov, C. Van Haesendonck. Appl. Phys. A, **66**, S171 (1998).
- [10] О. Маделунг. *Физика твердого тела. Локализованные состояния* (М., Мир, 1985).

Редактор В.В. Чалдышев

## Tunnelling spectroscopy of impurity atoms in a crystalline semiconductor matrix

A.V. Kartavykh, N.S. Maslova\*, V.I. Panov\*, V.V. Rakov, S.V. Savinov\*

Institute of Chemical Problems of Micro-Electronics,  
109017 Moscow, Russia

\* Moscow State University,  
199899 Moscow, Russia