

## ДВУХЭЛЕКТРОННАЯ АКЦЕПТОРНАЯ ПРИМЕСЬ ЦИНКА В КРЕМНИИ

*Эргаш Тураев,*

*Термезский государственный университет, доктор  
физико-математических наук, профессор,*

*Тоирова Бахтигуль Хасановна,*

*Термезский государственный университет, магистр*

### АННОТАЦИЯ

Методом мессбауэровской спектроскопии изотопа  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) показано, что в Si примесь цинка является двухэлектронным акцептором. Определен знак корреляционной энергии для двухэлектронных центров цинка.

**Ключевые слова и фразы:** изотоп  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ), мессбауэровская спектроскопия, Si, соединения цинка, два электрона, корреляционная энергия.

### ABSTRACT

The method of Mossbauer spectroscopy of the isotope  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) is used to show that in Si the zinc impurity is a two-electron acceptor. The sign of the correlation energy for the two-electron zinc centers is determined.

**Key words and phrases:**  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) isotope, Mössbauer spectroscopy, Si, zinc compounds, two electrons, correlation energy.

**ВВЕДЕНИЕ.** Настоящая работа посвящена изучению состояния примесных атомов в полупроводниках, в частности, в кремнии, а также изучению локальной симметрии центров примесных атомов в кремнии. Для этой цели применена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ).

Структурные и электрофизические свойства полупроводников в основном зависят от состояния примесных атомов, вводимых в полупроводник. Примесь цинка в кремнии является акцептором и образует в запрещенной зоне два глубоких энергетических уровня [1,2], причем концентрация электрически активного цинка 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  $[\text{Zn}]^{2-}$  ионизованном.

**ОСНОВНОЙ ЧАСТЬ.** Первые попытки обнаружить спектр ЭПР парамагнитных центров  $[\text{Zn}]^-$  в кремнии не были успешными [3]. Авторы [4] таким центрам приписали спектр ЭПР образцов кремния, легированных цинком и находящихся под одноосным сжатием. 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; центры  $[Zn]^{\pm}$ ,  $[Zn]^{-}$  и  $[Zn]^{0}$  находятся в разных положениях решетки кремния (они являются центрами замещения, однако смещены относительно невозмущенного узла); из-за отрицательного знака  $U$  центр  $[Zn]^{-}$  оказывается нестабильным и спонтанно распадается по реакции  $[Zn]^{0}$  и  $2[Zn]^{-} \rightarrow [Zn]^{0+} + [Zn]^{\pm}$  [6,7]. Для выбора между двумя возможными моделями акцепторной примеси цинка в кремнии ( $U > 0$  [2] или  $U < 0$  [6,7]) необходима идентификация центров  $[Zn]^{0}$  и  $[Zn]^{\pm}$ , 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. Легирование кремния галлием  $^{67}Ga$  проводилось методом диффузии в вакуумированных кварцевых ампулах из газовой фазы при  $1320^{\circ}C$  в течение 5 часов (глубина проникновения составляла  $\sim 1.5$  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 (фооновая 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  $[Zn]^{0}$ ; В - исходный образец был электронным (фооновая примесь - фосфор,  $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); после диффузионного легирования галлием тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились; согласно [2,7] уровень Ферми закреплен вблизи дна зоны проводимости, и все центры цинка находятся в состоянии

$[Zn]^{\pm}$ ;

С - исходный образец был электронным (фооновая примесь - фосфор,  $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); вначале было проведено диффузионное легирование образца цинком (в вакуумированных кварцевых ампулах из газовой фазы при  $1080^{\circ}C$  в течение 60 часов с последующим снятием с поверхности слоя  $\sim 100$  мкм, концентрация цинка в образце была  $1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [2]), так что низкоомный исходный образец ( $\sim 0.3$  Ом.см) стал высокоомным ( $\sim 10^4$  Ом.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  $E_1 = 0.55$  эВ, так что центры цинка присутствуют преимущественно в состоянии  $[Zn]^{0}$ ; согласно [7] уровень Ферми закреплен между уровнями  $E_1 = 0.316$  эВ и  $E_2 = 0.167$  эВ и центры цинка присутствуют в виде  $[Zn]^{0}$  и  $[Zn]^{\pm}$ . Мессбауэровские спектры  $^{67}Ga(^{67}Zn)$

измерялись при 4.2 К с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ . 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. рис.1). Очевидно, спектр А отвечает нейтральным центрам  $[\text{Zn}]^0$ , а спектр В -двукратно ионизованным центрам  $[\text{Zn}]^{\ominus}$ . Приравненстве температуры измерения спектров величина S определяется

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

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

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

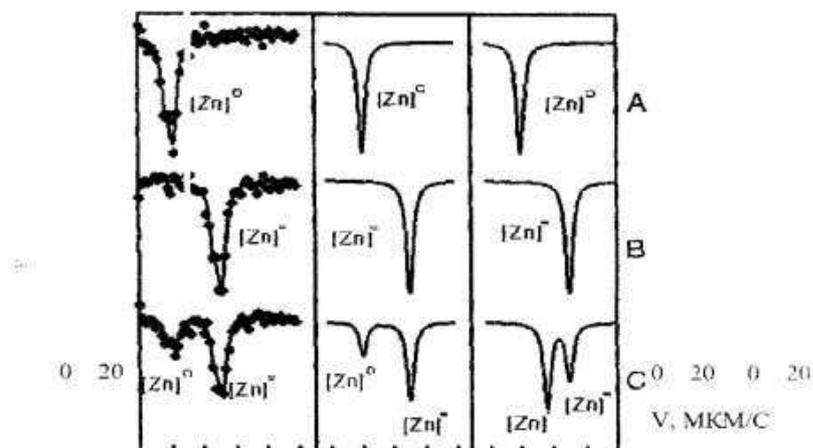


Рис. 1.1.

I. 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  $[\text{Zn}]^{\ominus}$ ) и С (спектр отвечает присутствию  $[\text{Zn}]^{\ominus}$  и  $[\text{Zn}]^0$ ).

II. Расчетные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Zn}$  для образцов А, В и С при  $U < 0$ . Показаны положения спектров центров  $[\text{Zn}]^0$  и  $[\text{Zn}]^{\ominus}$ .

III. Расчетные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Zn}$  для образцов А, В и С при  $U > 0$ . Показаны положения спектров центров  $[\text{Zn}]^0$ ,  $[\text{Zn}]^{\ominus}$  и  $[\text{Zn}]^{\ominus}$ . Скоростная шкала всех спектров приводится относительно спектра образца А.

Спектр образца С (спектр С) представляет собой наложение спектров А и В (см. рис.1.1). На рис.1. II,III приведены ожидаемые формы мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  для случаев  $U < 0$  и  $U > 0$ . Методика построения таких спектров описана в [8], и использованы расчеты электронной плотности для различных

конфигуратций цинка [9,10]. Сравнение экспериментальных (рис.1.I) и расчетных (рис.1.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  $[Zn]^0$  и  $[Zn]^-$ , уширены (для спектра  $^{67}Cu(^{67}Ga)$  с поглотителем ZnS ширина спектральной линии на полувысоте  $\Gamma = 2.6(3)$  мкм.с<sup>-1</sup>[11], тогда как для спектров на рис.1.I получено  $\Gamma = 5.0(5)$  мкм.с<sup>-1</sup>). 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.

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

### Литература:

1. Fuller S., Morin F.J. Phys. Rev. 1957. 103. P. 379.
2. Carlson O. Phys. Rev. 1957. Vol. 108. P. 1390.
3. Ludwig W., Woodbure H.H. Solid State Phys. 1962. Vol.13. P. 223.
4. Гинодман В.Б., Гладков П.С. и др. ФТП. 1971. Т. 5. С. 2214.
5. Altnik H.E., Gregorkiewicz T. Et al. Solid State Comun. 1990. Vol. 75. P.115.
6. Bagraev N.T. Semicond. Sci. Technol. 1994. Vol. 9. P. 61.
7. Bagraev N.T. Solid State Comun. 1995. Vol. 95. P.365.
8. Местеров В.Ф., Насрединов Ф.С. и др. ФТП. 1997. Т.31. С.291.
9. Svane A., Antoncik E. Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P.1944.
10. Mitchell D.W., Das T.P. et al. Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P.16449.
11. Forster A., Potzel W. et al. Z.Phys. B. 1980. Vol. 37. P. 209.