

Исследование механизмов ионизации акцепторной примеси алюминия в кремнии

Т. Н. Мамедов¹⁾, Д. Г. Андрианов*, Д. Герлах[△], В. Н. Горелкин⁺, А. В. Стойков, У. Циммерман[△]

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

* Государственный научно-исследовательский и проектный институт, редкометаллической промышленности "Гиредмет"
109017 Москва, Россия

[△] Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

⁺ Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 12 ноября 2003 г.

Исследуются процессы ионизации мелких акцепторных центров (АЦ) в кремнии. Примесные атомы μAl в исследуемых образцах кристаллического кремния с примесью фосфора ($1.6 \cdot 10^{13}$, $2.7 \cdot 10^{13}$ и $2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и бора ($1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) создавались путем имплантации отрицательных мюонов. Установлено, что как в p -типа кремнии, так и в кремнии n -типа с концентрацией примеси $\lesssim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, основным механизмом ионизации акцепторной примеси Al при $T > 45 \text{ К}$ является тепловая ионизация. Скорость тепловой ионизации АЦ Al в Si изменяется от $\sim 10^5$ до $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 45–55 К.

PACS: 71.55.Cn, 76.75.+i

Исследования [1, 2] показывают, что применение поляризованных отрицательных мюонов позволяет получать обширную информацию о взаимодействиях акцепторных центров (АЦ) в кремнии. При имплантации μ^- в Si образуется мюонный атом μAl , который моделирует акцепторную примесь алюминия. Информация о зарядовом состоянии электронной оболочки данного мюонного атома (АЦ) и о его взаимодействиях со средой содержится в функции поляризации $P(t)$ мюона, находящегося на $1s$ -уровне атома μAl .

В перпендикулярном спину мюона магнитном поле поведение поляризации мюона описывается системой дифференциальных уравнений [3]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P_p &= (i\omega_p - \lambda_p - \nu_i) P_p + \nu_c P_d \\ \frac{d}{dt} P_d &= \nu_i P_p + (i\omega_d - \nu_c) P_d, \end{aligned} \quad (1)$$

где индексы p и d обозначают, соответственно, парамагнитное (нейтральное) и диамагнитное (ионизованное) состояния АЦ: μAl^0 и μAl^- ; P_p и P_d – комплексные величины (экспериментально наблюдаемой величиной является $P = \text{Re}(P_p + P_d)$); ν_i – скорость ионизации АЦ; ν_c – скорость захвата дырки на μAl^- ; ω_p и ω_d – частоты прецессии спина мюона; λ_p – скорость релаксации спина мюона в парамагнитном состоянии. В приближении изотропного сверхтонкого

взаимодействия магнитных моментов мюона и электронной оболочки АЦ парамагнитный сдвиг частоты прецессии и скорость релаксации спина мюона определяются как [4]

$$\frac{\omega_p - \omega_d}{\omega_d} = -\frac{g\mu_B}{2\mu_B^\mu} \cdot \frac{J(J+1)A}{3k_B T}, \quad (2)$$

$$\lambda_p = \frac{J(J+1)}{3} \left(\frac{(A/\hbar)^2}{\nu} + \frac{(A/\hbar)^2 \nu}{\nu^2 + \omega_e^2} \right), \quad (3)$$

где A – константа сверхтонкого взаимодействия, ν – скорость релаксации магнитного момента АЦ, $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана; μ_B и μ_B^μ – магнетон Бора для электрона и мюона соответственно; g – g -фактор для АЦ; $\omega_e = g\mu_B B/\hbar$ – угловая частота прецессии магнитного момента электронной оболочки АЦ в магнитном поле \mathbf{B} ; T – температура. Для мелкого АЦ в кремнии $J = 3/2$ [5], $g = -1.07$ [6].

При условии, что в начальный момент времени заселяется только одно из зарядовых состояний АЦ и переходы между состояниями отсутствуют ($\nu_i = \nu_c = 0$), решение системы (1) имеет вид

$$P(t) = P_0 e^{-\lambda t} \cos(\omega t + \phi), \quad (4)$$

где P_0 – поляризация мюона на $1s$ -уровне при $t = 0$; $\lambda = \lambda_p(0)$, $\omega = \omega_p(\omega_d)$ в парамагнитном (диамагнитном) состоянии АЦ; ϕ – начальная фаза прецессии спина мюона.

¹⁾ e-mail: tmamedov@nu.jinr.ru

Проведенные нами ранее исследования [1, 2] показывают, что функция вида (4) описывает экспериментальные данные для образцов невырожденного n - и p -типа кремния при $T \lesssim 50$ К, при этом наличие релаксации спина мюона и вид температурной зависимости ω свидетельствуют о том, что в начальный момент времени АЦ образуется в парамагнитном состоянии и вероятность его ионизации за время $\sim \tau_\mu$ ($\tau_\mu = 760$ нс – время жизни μ^- на $1s$ -уровне атома μAl [7]) пренебрежимо мала.

Однако в [8] при исследовании образца кремния с примесью фосфора $1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ было обнаружено, что зависимость $\Delta\omega/\omega_d = f(T)$ ($\Delta\omega = \omega - \omega_d$, ω – частота прецессии при температуре T) описывается $1/T$ -зависимостью (2) лишь при $T \lesssim 50$ К, в то время как уже при $T > 52$ К частота прецессии спина мюона соответствует диамагнитному состоянию АЦ. Был сделан вывод о том, что в данном образце при $T > 50$ К вероятность ионизации АЦ за время порядка τ_μ становится существенной. Однако имеющиеся в литературе данные о скорости таких процессов, как захват на акцепторный центр электронов из зоны проводимости и тепловая ионизация акцепторов, недостаточны для установления механизма ионизации АЦ. Разброс экспериментальных данных по величине коэффициента захвата электронов на нейтральный акцепторный центр в кремнии достигает пяти порядков [9]. Скорость тепловой ионизации примеси бора в кремнии была определена, например в [10] и составила $\approx 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $T = 21$ К. Однако, температурной зависимости скорости ионизации (в диапазоне 11–21 К) соответствовала энергия ионизации бора 8.3 мэВ, что существенно меньше табличного значения данной величины (45 мэВ [11]). Отметим, что знание скорости тепловой ионизации мелких примесных центров крайне важно для оценки быстродействия полупроводниковых приборов, работающих при низких температурах [10, 12].

Настоящая работа была направлена на выяснение механизма ионизации АЦ μAl в Si и получение данных о скорости ионизации данного центра. С этой целью было исследовано поведение поляризации отрицательных мюонов в образцах кремния с примесью фосфора ($1.6 \cdot 10^{13}$, $2.7 \cdot 10^{13}$ и $2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и бора ($1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в диапазоне температур 10–300 К.

Измерения были выполнены на спектрометре GPD [13], расположенном на мюонном канале μE1 ускорителя протонов Института Пауля Шеррера (PSI, Швейцария). Исследуемые образцы, вырезанные из монокристаллов кремния, имели форму дисков (диаметром ~ 30 мм и высотой ~ 12 мм) и устанавливались так, чтобы ось диска совпадала

с осью пучка мюонов. Для создания магнитного поля на образце использовались кольца Гельмгольца. Величина магнитного поля составляла 2.5 кГс при долговременной стабильности не хуже, чем 10^{-4} . Температура образцов поддерживалась с точностью 0.1 К.

Поляризация мюонов измерялась путем регистрации электронов распада из реакции $\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$. При этом зависимость количества зарегистрированных электронов от времени имеет вид экспоненты, модулированной функцией $P(t)$. Методика измерений и процедура восстановления параметров поляризации спина мюона из аппаратурных μ^- -SR-спектров подробно описаны в [1, 3].

Температурные зависимости скорости релаксации λ и сдвига частоты прецессии спина мюона $\Delta\omega/\omega_d$ (в качестве ω_d принималась частота прецессии при комнатной температуре, равная $212.22 \pm \pm 0.05$ рад/мкс), полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных с использованием функции поляризации (4), представлены на рис.1 и 2.

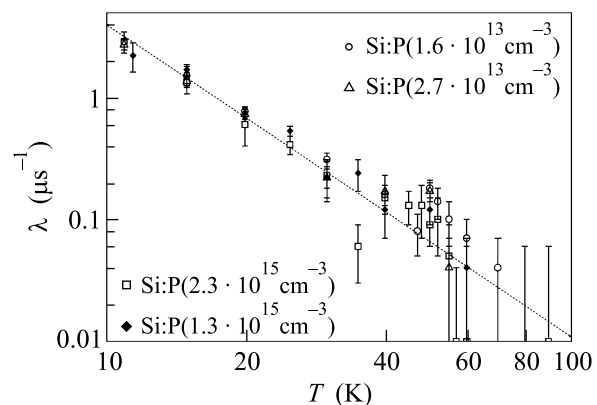


Рис.1. Температурные зависимости скорости релаксации спина мюона. Пунктирная линия проведена для наглядности.

Как видно из рис. 1, скорость релаксации спина мюона для всех образцов возрастает с понижением температуры примерно как T^{-q} ($q \sim 3$). Такое поведение λ согласуется с полученными ранее данными для невырожденных образцов и обусловлено спин-решеточной релаксацией магнитного момента АЦ (см. [1, 2]).

Поведение сдвига частоты прецессии спина мюона в n -типа кремнии с примесью фосфора (рис. 2 а) при $T \lesssim 45$ К описывается $1/T$ -зависимостью (2) при значении константы сверхтонкого взаимодействия $A/h = 23.6 \pm 0.4$ МГц. При $T > 45$ К начинается отклонение $\Delta\omega/\omega_d$ от зависимости (2) и при

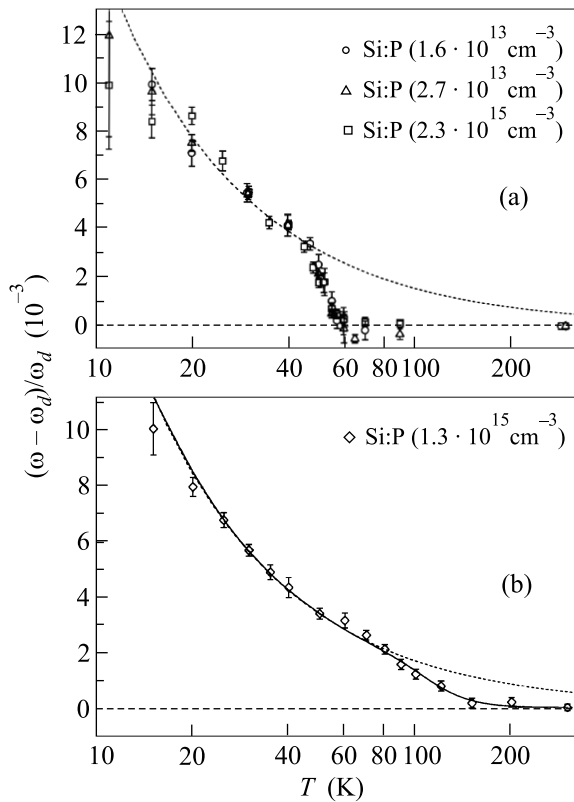


Рис.2. Температурные зависимости сдвига частоты прецессии спина мюона для образцов кремния с примесью фосфора (а) и бора (б). Пунктирные линии соответствуют зависимости (2) при $A/h = 23.6$ МГц (а) и $A/h = 25.3$ МГц (б). Сплошная линия на рис.(б) есть результат аппроксимации экспериментальных данных зависимостью (7) при $A/h = 25.3$ МГц и $E_i = 66.0$ мэВ

$T > 55$ К $\omega \approx \omega_d$. Таким образом, в диапазоне температур 45 – 55 К происходит переход от преимущественного заселения парамагнитного (неионизованного) состояния АЦ к преимущественному заселению диамагнитного (ионизованного) состояния. Очевидно, что данный переход связан с возрастанием скорости ν_i ионизации АЦ с ростом температуры. Скорость ν_c обратного процесса (захват дырки на μAl^-) в n -типа кремнии пренебрежимо мала. Действительно, исходя из принципа детального равновесия, имеем: $\nu_c/\nu_i = W_0/W_-$, где W_0 ($W_- = 1 - W_0$) – вероятность нахождения АЦ μAl в нейтральном (ионизованном) состоянии (в n -типа кремнии $W_0 = 0$, см. [8]). Решением (1) при $\nu_i \neq 0$, $\nu_c = 0$ и $\lambda \ll \delta = \omega_p - \omega_d$ (при $45 \leq T \leq 55$ К $\lambda \lesssim 10^5$ с $^{-1}$ и $\delta \approx 3 \cdot 10^{-3} \omega_d \approx 6 \cdot 10^5$ с $^{-1}$, см. рис.1 и 2а) является функция поляризации [3]

$$P(t) = P_0 \left[\frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + \nu_i^2}} e^{-\nu_i t} \cos((\omega_d + \delta)t + \phi - \pi/2) + \frac{\nu_i}{\sqrt{\delta^2 + \nu_i^2}} \cos(\omega_d t + \phi) \right]. \quad (5)$$

Функция (5) была использована для фитирования экспериментальных данных для n -типа кремния при температурах 45 – 55 К. При каждой температуре в рассматриваемом диапазоне на основе (2) было вычислено значение δ (при $A/h = 23.6$ МГц и $\omega_d = 212.22$ рад/мкс). Далее при обработке данные значения параметров ω_d и δ были фиксированы.

Полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных значения скорости ионизации АЦ представлены на рис.3. Как видно из рисунка, при $T = 55$ К скорость ионизации примерно одина-

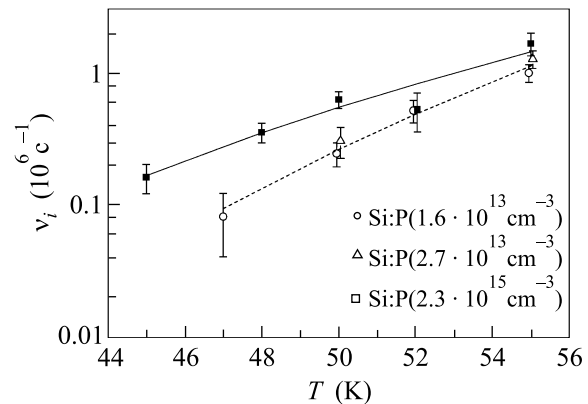


Рис.3. Температурные зависимости скорости ионизации АЦ μAl в Si, полученные в результате обработки экспериментальных данных для образцов кремния с примесью фосфора с использованием функции поляризации (5). Сплошная и пунктирная линии – зависимости вида $\nu_i \sim T^{-1} \exp(-E_i/k_B T)$ при $E_i = 50$ и 74 мэВ, соответственно

кова для всех трех образцов и составляет $\approx 10^6$ с $^{-1}$. Обратим внимание, что при изменении концентрации фосфора от $1.6 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ до $2.3 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ концентрация электронов в зоне проводимости кремния при $T = 55$ К возрастает более чем на порядок (см. [8]). Это означает, что при данной температуре ионизация АЦ определяется захватом электронов не из зоны проводимости, а из валентной зоны. Другими словами, дырка h^+ , связанная на μAl^- , переходит в валентную зону, получив необходимую для этого энергию благодаря взаимодействию с фононами.

Скорость тепловой эмиссии дырок с нейтральных акцепторов определяется известным выражением [9]

$$\nu_i = N_v \sigma_p^- v_{th} \exp(-E_i/k_B T), \quad (6)$$

где $N_v = 2(m^*k_B T/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ – эффективная плотность состояний в валентной зоне; m^* и $v_{th} = \sqrt{3k_B T/m^*}$ – эффективная масса и тепловая скорость дырок; σ_p^- – сечение захвата дырки на отрицательно заряженный АЦ; E_i – энергия ионизации АЦ.

Исходя из (6), оценим скорость тепловой ионизации акцепторной примеси алюминия в кремнии. Воспользуемся расчетными значениями [14] для сечения захвата: $\sigma_p^- [\text{см}^2] \approx 3.8 \cdot 10^{-8} \cdot T^{-3}$ при $2.8 \ll T < 100$ К. При $E_i(\text{Al}) = 68$ мэВ [11] получаем: $\nu_i(\text{Al}) \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ при $T = 55$ К. Таким образом, определенная в настоящей работе скорость ионизации АЦ μAl по порядку величины согласуется с теоретической оценкой скорости тепловой ионизации акцепторного центра Al в Si.

Величина энергии ионизации E_i μAl -акцептора, определенная при описании данных на рис.3 функцией вида $\nu_i \sim T^{-1} \exp(-E_i/k_B T)$, составила $74 \pm \pm 8$ мэВ и 50 ± 7 мэВ в образцах с концентрацией фосфора $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Несколько более пологая зависимость $\nu_i(T)$ для образца с более высокой концентрацией примеси фосфора (см. рис.3), возможно, обусловлена дополнительным вкладом в скорость ионизации акцептора за счет захвата электронов из зоны проводимости. Отметим, что полученные значения ν_i и E_i могут содержать систематическую ошибку ($\sim 30\%$ и $\sim 5\%$ при определении ν_i и E_i , соответственно), связанную с тем, что параметры ω_d и δ при обработке были фиксированы.

В кремнии с примесью атомов бора $1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (см. рис.2b) отклонение сдвига частоты прецессии спина мюона от закона Кюри наблюдается при более высокой температуре ($T > 80$ К), чем в образцах с примесью фосфора. В p -типа кремнии, в отличие от кремния n -типа, помимо тепловой ионизации акцептора (скорость данного процесса для невырожденных образцов кремния не зависит от типа примеси), также высока вероятность обратного процесса – захвата дырки из валентной зоны на μAl^- . Причем при данной концентрации бора в образце скорость захвата $\nu_c = \nu_i \cdot W_0/(1 - W_0)$ существенно выше скорости ионизации ν_i при $T \lesssim 80$ К ($W_0 \approx 1$ [8]). При $T > 45$ К, когда вероятность ионизации μAl^0 за время порядка τ_μ становится существенной, также выполняется условие $\lambda, \delta \ll (\nu_i + \nu_c)$. Решение системы дифференциальных уравнений (1) в этом случае приводит к функции поляризации вида (4), при $\lambda = W_0 \lambda_p$ и

$\omega = W_0 \omega_p + W_- \omega_d$. Соответственно, для сдвига частоты прецессии спина мюона получаем

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_d} = \frac{\omega_p - \omega_d}{\omega_d} \cdot W_0. \quad (7)$$

Заселенность W_0 состояния μAl^0 вычислялась как [15]

$$W_0 = \left[1 + \beta^{-1} \exp\left(\frac{F - E_i}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (8)$$

где E_i – энергия ионизации акцепторного центра μAl ; β – фактор вырождения ($\beta = 4$); F – энергия Ферми (аналитические выражения для определения положения уровня Ферми приведены, например, в [15]).

Функция (7) была использована для аппроксимации экспериментальных данных, приведенных на рис.2b. Полученные в результате аппроксимации величина константы сверхтонкого взаимодействия и энергия ионизации АЦ составили, соответственно, (25.3 ± 0.4) МГц и 66.0 ± 3.4 мэВ.

Таким образом, настоящие данные показывают, что как в p -типа кремнии, так и в кремнии n -типа с концентрацией донорной примеси $\lesssim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ основным механизмом ионизации акцепторной примеси Al при $T > 45$ К является тепловая ионизация. Скорость тепловой ионизации АЦ Al в Si изменяется от $\sim 10^5$ до $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 45–55 К.

Авторы выражают благодарность дирекции Института Пауля Шеррера (Швейцария) за предоставление возможности проведения настоящих измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 02-02-16881.

1. Т. Н. Мамедов, А. В. Стойков, В. Н. Горелкин, ЭЧАЯ **33**, 1005 (2002).
2. T. N. Mamedov, D. Herlach, V. N. Gorelkin et al., Physica **B326**, 97 (2003).
3. T. N. Mamedov, I. L. Chaplygin, V. N. Duginov et al., J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2849 (1999).
4. V. N. Gorelkin, T. N. Mamedov, and A. S. Baturin, Physica **B289-290**, 585 (2000).
5. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, М.: Наука, 1972.
6. H. Neubrand, Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 269 (1978).
7. T. Susuki, D. F. Measday, and J. P. Roalsvig, Phys. Rev. **C35**, 2212 (1987).
8. Т. Н. Мамедов, Д. Г. Андрианов, Д. Герлах и др., Письма в ЖЭТФ **76**, 515 (2002).

9. А. Милнс, *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках*, М.: Мир, 1977.
10. S. K. Tewksbury, *J. Appl. Phys.* **53**, 3865 (1982).
11. *Физические величины*, М.: Энергоатомиздат, 1991.
12. E. Rosencher, V. Mosser, and G. Vincent, *Phys. Rev.* **B29**, 1135 (1984).
13. R. Abela, C. Vaines, X. Donath et.al., *Нур. Int.* **87**, 1105 (1994).
14. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич, *ФТП* **12**, 3 (1978).
15. К. В. Шалимова, *Физика полупроводников*, М.: Энергия, 1971.