

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ  
НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДЕФЕКТОВ  
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

А. Н. Жевно, В. В. Сидорик, В. Д. Ткачев

В результате недавних исследований [1] было найдено, что в спектрах люминесценции кремния, облученного ионами атомов He, Ne, Ar и Kr, появляются линии излучения с характерной длинноволновой колебательной структурой и энергией, меньшей, [чем ширина запрещенной зоны. Пьезоспектроскопическое изучение, проведенное в [1], показало, что локальные центры, ответственные за наблюдаемые линии, имеют тригональную симметрию, в которую входят точечные группы  $C_3$ ,  $S_6$ ,  $D_3$ ,  $C_{3v}$  и  $D_{3d}$ .

Экспериментальные данные, таким образом, показывают, что полупроводниковые материалы, облученные ионами атомов благородных газов, не проявляющих химической активности в обычных условиях, обнаруживают новые свойства, обусловленные данными атомами. В этой связи становится актуальным теоретическое исследование взаимодействия атомов благородных газов с матрицей кристалла [2] и дефектами.

Несмотря на малую химическую активность атомов благородных газов, можно предположить, что в матрице кристалла такие атомы могут образовывать комплексы с дефектами и изменять их свойства. Количественные изменения энергетического спектра дефекта могут быть обусловлены непосредственным химическим взаимодействием (вклад орбиталей атомов благородных газов в волновые функции дефекта), а также изменением равновесных положений атомов и симметрии дефекта вследствие присутствия атомов благородных газов.

В данной работе исследована электронная структура комплекса атома благородного газа (He, Ne, Ar, Kr) с дивакансией в кристалле кремния (рис. 1). При расчете учитывалось 24 атома кремния двух ближайших координационных сфер дивакансии.

Использовались слейтеровские функции  $1s$  для атома He,  $2s$  и  $2p$  для Ne,  $3s$  и  $3p$  для Ar и атомов кремния первой координационной сферы,  $4s$  и  $4p$  для Kr. Для атомов кремния второй координационной сферы использовались гибридные  $3sp^3$ -орбитали, экспоненциальные параметры которых представлены в таблице.

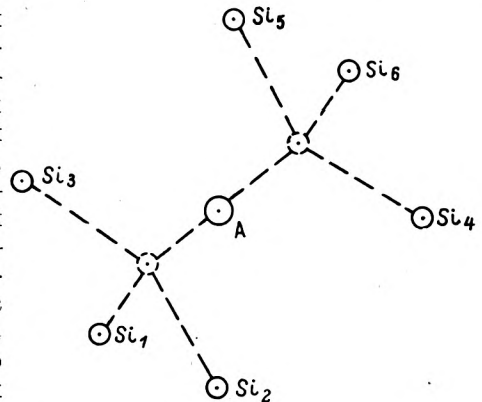


Рис. 1. Модель комплекса VV+A.  
A — атом благородного газа.

Экспоненциальные параметры  $\eta$  [5] и потенциалы ионизации  $I$  (в эВ) [6], использованные при расчете

	Si (3s, 3p)	He (1s)	Ne (2s, 2p)	Ar (3s, 3p)	Kr (4s, 4p)
$\eta$	1.634	1.6875	2.8792	2.5856	2.8289
$I_s$	14.95	24.957	48.475	29.259	27.523
$I_p$	7.77	—	21.572	15.869	14.257

### Решение системы уравнений

$$\sum_{n=1}^k (H_{mn} - E_i S_{mn}) C_{ni} = 0, \quad m = 1, 2, \dots, k,$$

дающих полную энергию комплекса

$$E_{\text{полн.}} = \sum_i n_i E_i$$

и коэффициенты  $C_{ni}$  молекулярных орбиталей (МО)

$$\Psi_i = \sum_{n=1}^k C_{ni} \varphi_n.$$

проводилось по схеме расширенного метода Хюккеля. Здесь  $S_{mn} = \langle \varphi_m / \varphi_n \rangle$  — интегралы перекрывания базисных атомных функций  $\varphi_m$  и  $\varphi_n$ . Для элементов эффективного одноэлектронного гамильтониана  $H_{mn}$  использовалось приближение Вольфсберга—Гельмгольца [3]

$$H_{mn} = \frac{1}{2} K (H_{mm} + H_{nn}) S_{mn}, \quad m \neq n,$$

$$H_{mm} = -I_m$$

с эмпирическим значением постоянной  $K=1.75$  и потенциалами ионизации с валентных орбиталей, представленными в таблице.

Энергии МО комплекса вычислялись в зависимости от положения атома благородного газа на оси  $C_{3v}$  при фиксированном положении атомов кремния в узлах решетки (рис. 1).

Из расчетов следует, что в нейтральном зарядовом состоянии энергия комплексов  $VV+He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  принимает минимальное значение, когда атом благородного газа расположен в центре дивакансии (симметрия  $D_{3d}$ ), однако уже для  $VV+Ar$  имеется дополнительный более высокий минимум энергии, когда  $Ar$  смещен на  $0.30R$  ( $R=2.35 \text{ \AA}$ ) от центра дивакансии.

Для комплекса  $VV+Kr$  также имеется минимум энергии, соответствующий расположению  $Kr$  в центре дивакансии, однако дополнительный минимум энергии ( $Kr$  смещен на  $0.45R$  от центра дивакансии) в этом случае является более низким и комплекс  $VV+Kr$  в минимуме имеет симметрию  $C_{3v}$ .

Таким образом, все рассмотренные комплексы имеют минимум в полной энергии и могут быть стабильными.

Энергии МО рассмотренных комплексов и дивакансии представлены на рис. 2. Видно, что  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  несущественно изменяют энергетический спектр МО дивакансии, и, следовательно, химическое взаимодействие этих атомов с дивакансией является слабым. Поскольку расчет проводился в предположении, что атомы кремния фиксированы в узлах решетки, количественные изменения в энергетическом спектре дивакансии вследствие присутствия атомов  $He$ ,  $Ne$  и  $Ar$  могут быть обусловлены изменением равновесных положений атомов кремния. Следует отметить, что для рассматриваемых комплексов основной вклад в последнюю за-

полненную и первую свободную МО вносят атомы кремния с разорванными связями. Исключение составляет  $VV+Kr$ , для которого вклад  $Kr$  в волновую функцию первого свободного состояния соизмерим с вкладом атомов кремния.

В случае комплекса  $VV+Kr$  энергия верхней занятой МО практически совпадает с такой же для дивакансии, однако энергии нижних свободных МО  $VV+Kr$  и  $VV$  уже существенно различаются (относитель-

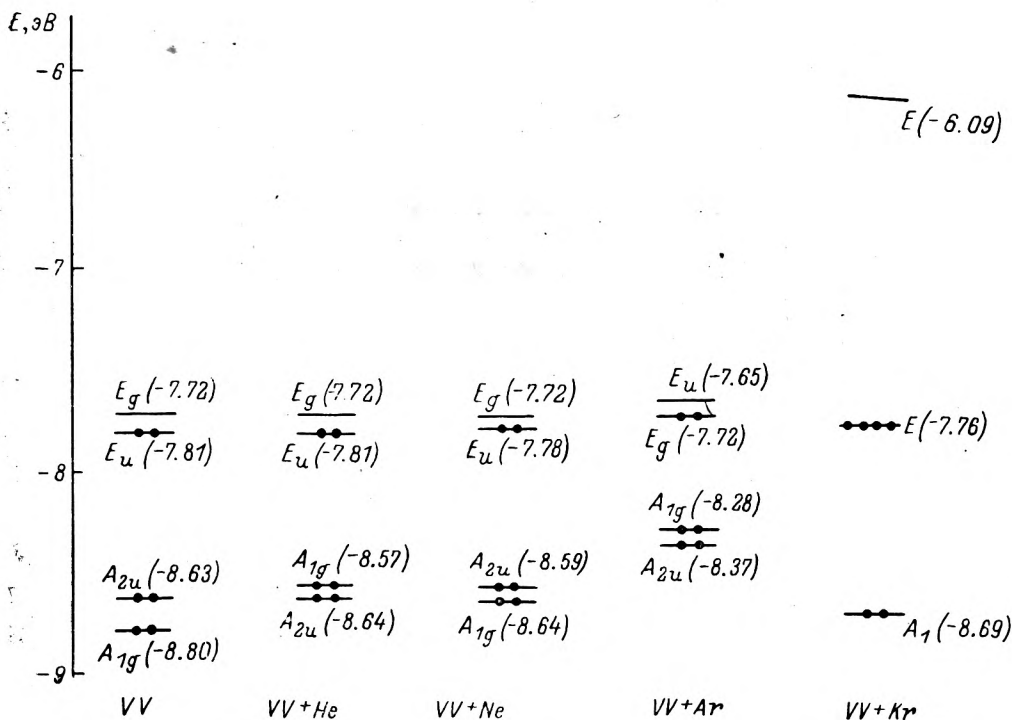


Рис. 2. Энергии нескольких одноэлектронных МО комплексов ( $VV+He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ) и дивакансии.

ное изменение  $\approx 20\%$ ). Вследствие этого значения первых акцепторных уровней  $VV+Kr$  и  $VV$  могут заметно различаться. Существенно, что это различие обусловлено только химическим взаимодействием  $Kr$  с атомами кремния. Значение полных парных заселенностей, характеризующих электронную плотность на связи между атомами [4],  $\rho(Kr-Si_1, Si_2, Si_3) \approx 0.16$ , тогда как для  $He$ ,  $Ne$  и  $Ar$  соответствующие величины меньше. Значения  $\rho$  в рассматриваемом случае увеличиваются с возрастанием массы благородного газа, поэтому можно предположить, что в аналогичной ситуации химическую активность будут также проявлять  $Xe$  и  $Rn$ .

Таким образом, в кристаллах кремния атомы благородных газов могут проявлять химическую активность и заметно влиять на энергетические характеристики структурных нарушений вакансионного типа.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] В. Д. Ткачев, А. В. Мудрый. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов, 33. Тбилиси (1979).
- [2] D. L. Kaplan, C. Weigel, G. W. Corbett. Phys. St. Sol., B94, 359 (1979).
- [3] M. Wolfsberg, L. Helmholtz. J. Chem. Phys., 20, 837 (1952).

- [4] R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 36, 3428 (1962).  
[5] E. Clementi, D. L. Raimondi. J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963).  
[6] Г. Грей. Электроны и химическая связь. «Мир», М. (1967).

Белорусский  
государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Минск

Поступило в Редакцию  
25 февраля 1980 г.

Вып. 1

УДК 621.315.592

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА В ЯДЕРНО-ЛЕГИРОВАННОМ КРЕМНИИ (ЯЛК)

А. А. Бугай, В. А. Гирий, В. М. Максименко, В. И. Шаховцов

В последнее время резко возрос интерес к исследованиям ядерного легирования полупроводников. Метод ЭПР оказывается весьма удобным для изучения свойств, возникающих при ядерных реакциях примесных атомов, проявляющихся после высокотемпературных отжигов, и радиационных дефектов. В [1] исследована методом ЭПР зависимость концентрации фосфора в ядерно-легированном кремнии от температуры отжига (от 500 до 900° С) при интегральном потоке нейтронов  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. В [2] наблюдались спектры ЭПР фосфора в Si, появляющиеся после отжигов при 650 и 750° С в образцах Si, облученных потоком нейтронов до  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>. В настоящей работе методом ЭПР и растровой электронной микроскопии исследовано поведение фосфора в ЯЛК при температурах отжига от 500 до 1250° С и интегральных потоках нейтронов до  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>.

В качестве исходного материала был использован монокристаллический бездислокационный кремний, выращенный методом бестигельной зонной плавки с  $\rho \approx 1000$  Ом·см (*n*-Si) и  $\rho \approx 5000$  Ом·см (*p*-Si). Из этого материала после облучения его нейтронами в реакторе дозой  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> были приготовлены 3 группы образцов (размер образца  $12 \times 4 \times 2$  мм): 1 группа — образцы из *p*-Si, 2 и 3 группы — образцы из *n*-Si.

Образцы 1 и 2 групп отжигались последовательно при температурах от 500 до 1200° С через 100° С по 5 ч. Образцы из 3 группы отжигались только при одной из температур в указанном выше интервале также по 5 ч. Отжиг проводился в атмосфере гелия.

Спектры ЭПР наблюдались на спектрометре E-12 «Varian» на частоте 9.3 ГГц при температуре 20 К. При этой температуре время релаксации фосфора в кремнии порядка  $10^{-7}$  с и сигнал ЭПР не насыщается. Концентрация фосфора в исследуемых образцах определялась путем сравнения интегральной интенсивности спектра фосфора с интегральной интенсивностью сигнала эталонного образца.

После отжига образцов при температуре 500° С наблюдались сложные спектры от радиационных дефектов, спектр фосфора не наблюдался. После отжига при температуре 600° С спектр от радиационных дефектов исчезает и появляется обычный спектр фосфора. Зависимость интенсивности линий ЭПР фосфора от температуры отжига приведена на рис. 1.

После отжига образцов 1 и 2 групп при температуре 800° С и выше в спектре ЭПР появляется новая линия точно в центре между сверхтонкими линиями фосфора. С повышением температуры отжига до 1000° С ее интегральная интенсивность возрастает (рис. 1, кривая 4). При температурах отжига 1200 и 1250° С интенсивность центральной линии уменьшается и вблизи нее на расстоянии  $\pm 1/6 A$  ( $A=42$  Э — константа сверхтонкой связи) возникают слабые сателлиты (рис. 2). Оказалось,