

Electron spin resonance of FeFeB complexes in silicon

A. A. Ezhevskii and C. A. J. Ammerlaan

N. I. Lobachevski Stat University, Gorki

(Submitted January 2, 1990; accepted for publication January 31, 1990)

Fiz. Tekh. Poluprovodn. 24, 1354–1358 (August 1990)

The ESR spectra of FeFeB complexes with two different types of symmetry were detected in *p*-type silicon doped with boron and iron. The spectra were obtained for samples which were kept at room temperature after quenching. The intensities in the spectra were a function of the quenching rate and storage time at room temperature. One of the spectra (labeled NL32) had the orthorhombic *I* symmetry, whereas the other (NL33) had the monoclinic *I* symmetry. Both spectra were observed simultaneously with the familiar spectra of Fe^0 , Fe^+ , and of FeB pairs. The spectra had a resolved hyperfine structure for some orientations of the complexes relative to the magnetic field and this structure was due to the hyperfine interaction with the nuclei of the ^{11}B isotope; an additional hyperfine splitting was due to ^{57}Fe . An analysis of the angular dependences of the spectra was made on the assumption that the effective spin of the centers was $S = 1/2$. This analysis yielded the components of the *g* factor which were much greater than the value of *g* for a free electron. An analysis of the spectra with the effective spin $S = 5/2$ allowed us to determine the relative values of the splitting parameters in zero field (E/D) for both centers and to ensure a good agreement with the theoretical relationship between the components of *g* and the parameter E/D . An analysis was made of various models of FeFeB complexes in Si and the results were used in combination with the characteristic features of the geometric configurations to propose schemes of the hyperfine splitting of the spectra of the complexes explaining the experimental results.

Iron impurities in silicon interact with defects. In an acceptor-doped material the reaction occurs between iron and the acceptor giving rise to iron-acceptor impurity pairs. Pairs with the compositions FeB , FeIn , and FeGa were first investigated by the ESR method by Ludwig and Woodbury.¹ Further investigations showed that some pairs could be stabilized in various geometric configurations. For example, FeAl and FeGa pairs could be stabilized simultaneously in the trigonal and orthorhombic configurations.^{2,3} In the case of impurity pairs formed by iron with B or In only the trigonal configuration of the center is known for the FeB pair^{1,4} and the orthorhombic one for the FeIn pair.¹

Interactions with crystals, which occur at room temperature because of the high mobility of transition metal atoms and the high energy of binding to acceptors,^{1,5} can alter significantly the electro-physical properties of crystals because, firstly, the impurity pairs themselves are electrically active and, secondly, such pair-forming reactions alter the electrical activity of the components. The processes which occur as a result of reactions of transition element impurities with defects in crystals can be investigated by the ESR method, which is a powerful instrument for the identification of the complexes and for the study of their geometric configurations and electron structure.

In studies of the complexes formed as a result of reactions of iron with boron we used *p*-type silicon doped with boron and characterized by a resistivity $\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}$. The dimensions of our samples were $2 \times 2 \times 20$ mm and they were cut along the [001] axis, which was parallel to the large faces. The iron impurity (^{56}Fe) was introduced by diffusion in sealed and argon-filled quartz ampoules at 1300°C applied for 2 h. Immediately after the diffusion treatment the ampoule with the sample was immersed in water. A surface layer was removed mechanically and then by etching; this was followed by a second quenching. A surface layer was once

again removed in an etchant. The reaction producing complexes Fe with boron took place during storage at room temperature, which was followed by storage in liquid nitrogen. Saturation of the samples with the iron impurity, enriched to the extent of 90% with the ^{57}Fe isotope, was ensured by diffusion for a period of 16 h.

The ESR spectra were determined using a super-heterodyne spectrometer operating in the K range at 4.2 K .¹ The spectrometer was tuned to record the dispersion signal. A sample was placed inside the spectrometer resonator in such a way that its [011] axis was always perpendicular to the magnetic field.

Two new strongly anisotropic ESR spectra were observed in the samples doped with boron and iron. The intensities in the spectra depended on the quenching conditions and on the duration of storage at room temperature. The spectra were observed simultaneously with similar spectra of Fe^0 ($g = 2.070$) and Fe^+ ($g = 3.324$) and with the spectrum of the trigonal FeB pairs described earlier.^{1,4}

One of the spectra (labeled by us NL32) had the orthorhombic symmetry and the other (NL33) had the monoclinic symmetry. The angular dependences of the positions of the lines in all three anisotropic spectra are shown in Fig. 1. An analysis of the angular dependences was made initially employing a spin Hamiltonian for the minimum possible effective spin of the center $S = 1/2$:

$$\mathbf{x} = \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S} \quad (1)$$

the parameters of which are the components of the *g* tensor calculated using a special computer program. In the case of the NL32 centers the results of the calculations yielded the following parameters: $g_1, \parallel [100] = 7.902$, $g_2, \parallel [011] = 1.811$, $g_3, \parallel [011] = 4.184$; in the case of the NL33 centers the corresponding parameters were $g_1, \parallel [011] = 8.899$, $g_2, \parallel [011] = 1.472$, $g_3, \parallel [011] = 2.895$; and $\theta = 37.3^\circ$, where θ is the angle between g_1 and the [011] axis.

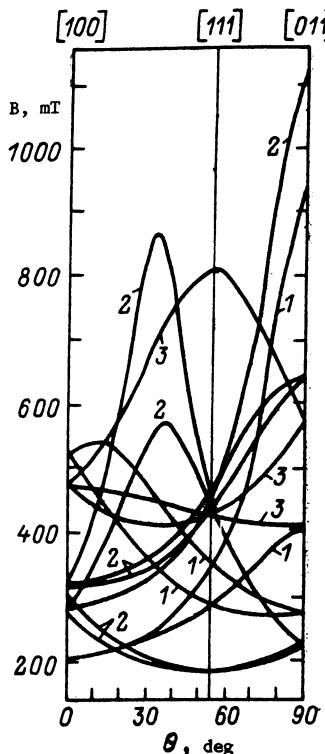


FIG. 1. Angular dependences of the positions of lines in the spectra of the NL32 (1) and NL33 (2) complexes and of the FeB pair (3).

It was clear from these parameters that the Zeeman splitting factors are unusually high compared with the g factor ($g = 2$) for a free electron. The deviation of the value of the g factor should indicate either a significant contribution of the orbital magnetism or that the effective spin is $S > 1/2$. An analysis⁶ of the low-symmetry impurity complexes shows that the contribution of the orbital momentum to their magnetism is unimportant, because such high values of g can be explained only on the assumption that $S > 1/2$ or $S > 3/2$, since g_z is in our case considerably higher than 6.

The spin Hamiltonian derived for the case $S = 5/2$ includes additional terms describing the zero-field splitting:

$$\mathcal{H} = \mu_B B g_S + D(S_x^2 - 35/12) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (2)$$

In this method it is natural to assume that $g = 2$, so that the angular dependences (Fig. 1) can be described by the spin Hamiltonian of Eq. (2) with $E/D = 0.74 \pm 0.02$ for the NL32 spectrum and $E/D = 0.58 \pm 0.02$ for the NL33 spectrum. The correctness of these results is confirmed by the data plotted in Fig. 2. It is clear from this figure that in the case of the NL32 and NL33 centers the values of g are in good agreement with the calculated dependences. Consequently, the hypothesis that the spin is $S = 5/2$ is quite reasonable for both centers.

The appearance of new centers in silicon crystals doped with boron and iron suggests that the reactions producing complexes involve these impurities. The nature of the resultant complexes was identified by investigating the hyperfine structure of the spectra.

Doping of iron containing only 2% of the ^{57}Fe isotope characterized by $I = 1/2$ should give rise to a spectrum in which the hyperfine structure of

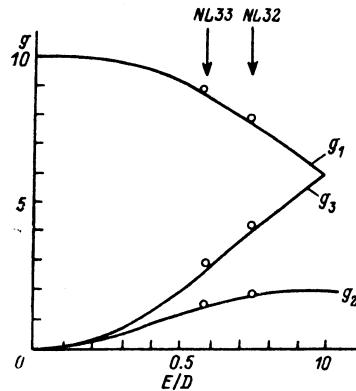


FIG. 2. Dependences of the components g_1 , g_2 , and g_3 of the g factors on the parameters E/D plotted for the doublet ground state of the $S = 5/2$ spin system analyzed in Ref. 6 on the assumption that the effective spin was $S = 1/2$.

the lines is due to the interactions of a paramagnetic electron with the nuclear spins $I = 3/2$ of the ^{11}B isotope (natural abundance $\alpha = 81.2\%$) and $I = 3$ of the ^{10}B isotope (natural abundance $\alpha = 19.8\%$). When the diffusion took place from a source of Fe containing 90% of the ^{57}Fe isotope, there should be an additional splitting due to the hyperfine interaction with the $I = 1/2$ spin of ^{57}Fe . Moreover, in the case of a sufficiently well-resolved structure, it should be possible to observe the individual hyperfine splitting lines of the ^{75}Se nuclei ($\alpha = 4.7\%$). Figure 3 shows the ESR spectra of the NL32 and NL33 centers which included the hyperfine structure lines. Unfortunately, the splitting of the lines was detectable only for some orientations of the centers relative to B, which was due to the smallness of the splitting. Therefore, we were unable to investigate the complete angular dependence of the splitting. The intensities of the individual components of the hyperfine structure were proportional to α and, because of the overlap of the resonances due to the small splitting, the dominant lines in the spectrum should be those due to the hyperfine structure of the ^{11}B nuclei in samples with low concentrations of the ^{57}Fe isotope and due to the nuclei of the ^{11}B and ^{57}Fe isotopes in samples with high concentrations of the iron isotope. It is clear from Fig. 3 that both centers exhibited quadrupole splitting due to the ^{11}B isotope ($I = 3/2$) confirming the participation of one boron atom which clearly replaced an atom of silicon in the NL32 and NL33 complexes. When the iron impurity was enriched with the ^{57}Fe isotope, an additional splitting was observed and it should depend on whether the iron atoms formed complexes. The low symmetry of the complexes and the high value of the effective spin of the $S = 5/2$ centers suggested participation of two iron atoms rather than one in the NL32 and NL33 complexes, in contrast to the trigonal configuration of the FeB pair.

Since the symmetry elements of an orthorhombic complex are two (011) planes and in the monoclinic configuration we have only one such plane, the most probable models of the complexes are in our opinion the geometric configurations shown in Fig. 4. It should be pointed out that, as demonstrated in this figure, in the orthorhombic configuration the iron atoms occupy the equivalent interstitial positions, whereas in the monoclinic case they occupy the inequivalent positions. This should give rise to different types of splitting in the case of the NL32

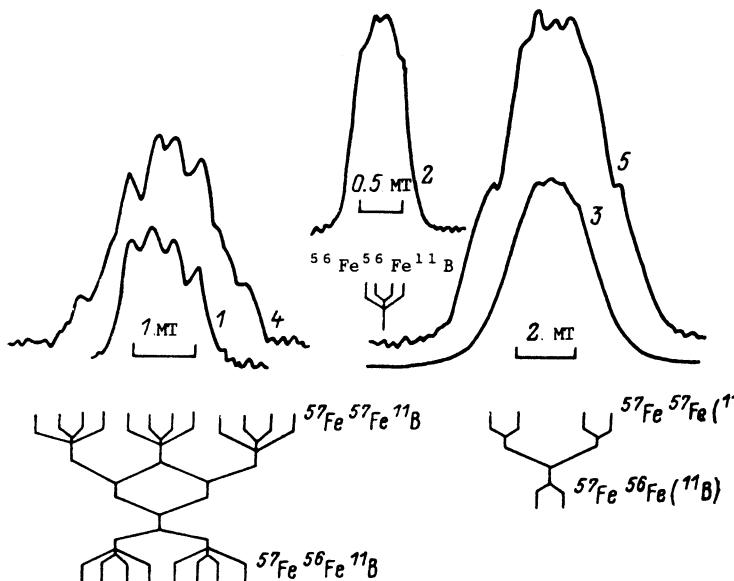


FIG. 3. Electron spin resonance spectra of the NL32 (1, 4) and NL33 (2, 3, 5) centers for a sample doped from iron sources with different concentrations of the ^{57}Fe isotope: 1)-3) $\alpha = 2\%$ (natural abundance of ^{57}Fe); 4), 5) 90% of ^{57}Fe .

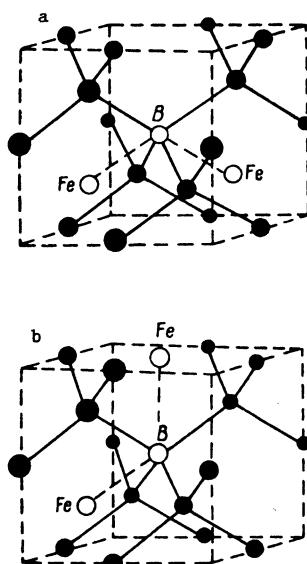


FIG. 4. Models of the NL32 (a) and NL33 (b) complexes in the crystal lattice of silicon.

and NL33 centers, because in the former case the splittings due to the hyperfine interaction with the nuclear spins of the iron atoms should be equal, whereas in the latter case they should be different. Possible splitting schemes allowing for the differences between the geometric configurations of the complexes are shown in Fig. 3. In the case of both centers we could expect three distributions of the isotopes

in a complex: $^{57}\text{Fe}^{57}\text{Fe}^{11}\text{B}$, $^{57}\text{Fe}^{56}\text{Fe}^{11}\text{B}$, and $^{56}\text{Fe}^{56}\text{Fe}^{11}\text{B}$, which should give rise to different (depending on α) contributions to the intensities of the individual line components. Consequently, in the case of the orthorhombic complex with this orientation out of the twelve lines only eight were observed and, as is demonstrated by the scheme, the splitting was due to the ^{57}Fe and ^{11}B isotopes. In the case of the monoclinic complex the smallness of the splitting at the ^{11}B nucleus made the quadrupole splitting poorly resolvable and primarily due to the inequivalent positions of the atoms of the ^{57}Fe isotope.

¹) The experimental data were obtained in the Physics Laboratory of the Amsterdam University.

² G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, Solid State Phys. 13, 223 (1962).

³ J. J. van Kooten, G. A. Weller, and C. A. J. Ammerlaan, Phys. Rev. B 30, 4564 (1984).

⁴ W. Gehlhoff, A. Irmscher, and J. Kreissl, in: New Developments in Semiconductor Physics (Proc. Third Summer School, Szeged, Hungary, 1987, ed. by G. Ferenczi and F. Beleznay), Springer Verlag, Berlin (1988), p. 262 [Lecture Notes in Physics, Vol. 301].

⁵ W. Gehlhoff and K. H. Segsa, Phys. Status Solidi B 115, 443 (1983).

⁶ E. R. Weber, Appl. Phys. A 30, 1 (1983).

⁷ C. A. J. Ammerlaan, Diffus. Defect Data, Solid State Data B, Solid State Phenom. 6-7, 591 (1989).

Translated by A. Tybulewicz

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС КОМПЛЕКСОВ FeFeB В КРЕМНИИ

Ежевский А. А., Аммерлаан С. А. Дж.

Спектры ЭПР комплексов FeFeB двух различных типов симметрии обнаружены в *p*-кремнии, легированном бором и железом. Спектры возникали в образцах, которые выдерживались при комнатной температуре после закалки образцов. Их интенсивности зависели от скорости закалки и времени выдержки. Один из спектров (названный *NL32*) имел орторомбическую *I* симметрию, другой (*NL33*) — моноклинную *I*. Оба спектра наблюдались одновременно с известными спектрами Fe^0 , Fe^+ и пары FeB. Спектры имели разрешенную сверхтонкую структуру для некоторых ориентаций комплексов относительно магнитного поля, обусловленную сверхтонким взаимодействием с ядром изотопа ^{11}B , а также дополнительное сверхтонкое расщепление, вызванное изотопом ^{57}Fe . Проведен анализ угловых зависимостей спектров в предположении, что эффективный спин центров $S=1/2$. В результате анализа были получены компоненты *g*-фактора, значительно превышающие значение *g* для свободного электрона. Анализ спектров с эффективным спином $S=5/2$ позволил определить относительные величины параметров расщепления в нулевом поле (*E/D*) для обоих центров и получить хорошее согласие с теоретической зависимостью между компонентами *g* и параметром *E/D*. Рассмотрены модели комплексов FeFeB в Si, на основе которых с учетом особенностей геометрических конфигураций предложены схемы сверхтонкого расщепления спектров комплексов, объясняющие наблюдаемые расщепления.

Известно, что железо как примесь в кремнии участвует в реакциях с дефектами. В материале, легированном акцепторами, протекают реакции между железом и акцепторной примесью, в результате которых образуются примесные пары железо—акцептор. Впервые пары FeB, FeIn, FeGa были исследованы методом ЭПР Людвигом и Вудбери [1]. Дальнейшие исследования показали, что некоторые пары могут стабилизироваться в различных геометрических конфигурациях. Так, примесные пары FeAl и FeGa могут стабилизироваться одновременно в тригональной и орторомбической конфигурациях [2, 3]. В случае образования примесных пар с B и In известны лишь тригональная конфигурация центра для пары FeB [1, 4] и орторомбическая — для пары FeIn [1].

Реакции в кристаллах, протекающие вследствие высокой подвижности атомов переходных металлов и высокой энергии связи с акцепторами даже при комнатной температуре [1, 5], вызывают существенное изменение электрофизических свойств кристаллов, поскольку, во-первых, сами примесные пары электрически активны и, во-вторых, в результате реакции изменяется электрическая активность ее компонентов. Изучить процессы, происходящие при реакциях примесей переходных элементов с дефектами в кристаллах, позволяет метод ЭПР, который является хорошим инструментом для идентификации комплексов, исследования их геометрических конфигураций и электронной структуры.

Для исследования комплексов, образующихся при реакциях железа с бором, использовались образцы кремния *p*-типа, легированного бором с удельным сопротивлением $\rho=1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Образцы имели размеры $2\times 2\times 20 \text{ мм}$ и вырезались в направлении [011] вдоль самой большой стороны. Примесь железа (^{56}Fe) вводилась путем диффузии в запаянных и наполненных аргоном кварцевых ампулах при температуре 1300°C в течение 2 ч. Немедленно после диффузии ампула с образцом сбрасывалась в воду. После того как с образцов сначала механически, а затем в травителе был удален поверхностный слой, образцы закаливались

снова. Затем вновь удалялся поверхностный слой в травителе. Для протекания реакций с образованием комплексов Fe с бором образцы выдерживались некоторое время при комнатной температуре, после чего они хранились в жидким азоте. Для насыщения образцов примесью железа, обогащенной до 90 % изотопом ^{57}Fe , диффузия проводилась в течение 16 ч.

Спектры ЭПР измерялись на супергетеродинном спектрометре K -диапазона при температуре 4.2 К.¹ Спектрометр настраивался на регистрацию сигнала дисперсии. Образец закреплялся в резонаторе спектрометра так, чтобы направление [011] образца было всегда перпендикулярно направлению магнитного поля.

Два новых сильно анизотропных спектра ЭПР были обнаружены при исследовании образцов, легированных бором и железом. Интенсивности их зависели от условий закалки образцов и времени выдержки при комнатной температуре. Спектры наблюдались одновременно с известными спектрами Fe^0 ($g = 2.070$), Fe^+ ($g = 3.524$) и спектром тригональной конфигурации пары FeB , описанной ранее [^{1, 4}].

Один из спектров (названный нами $NL32$) имел орторомбическую симметрию, другой ($NL33$) — моноклинную. Угловые зависимости положения линий всех трех наблюдавшихся анизотропных спектров показаны на рис. 1. Для анализа угловых зависимостей вначале был использован спиновый гамильтониан для минимально возможного эффективного спина центра $S = 1/2$

$$\mathcal{H} = \mu_B B g S, \quad (1)$$

параметры которого — компоненты g -тензора вычислялись с помощью компьютерной программы. Для центра $NL32$ результаты расчета дали следующие па-

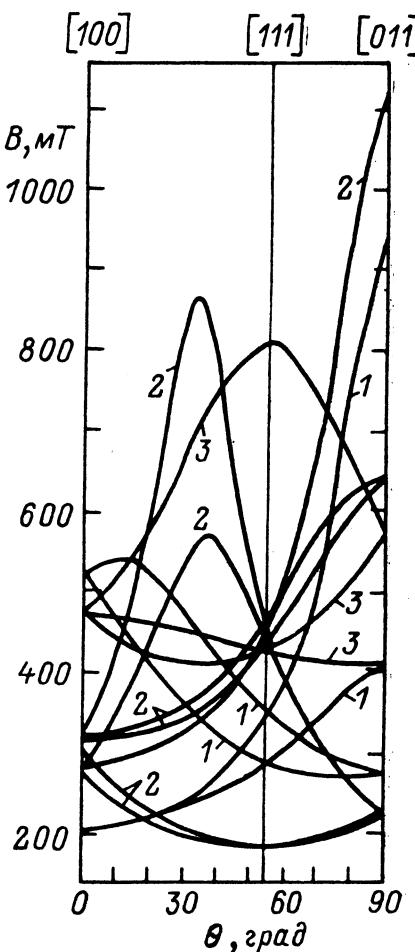


Рис. 1. Угловые зависимости положений линий спектров $NL32$ (1), $NL33$ (2) и пары FeB (3).

метры: $g_{1, \parallel[100]} = 7.902$, $g_{2, \parallel[100]} = 1.811$, $g_{3, \parallel[100]} = 4.184$; для центра $NL33$: $g_{1, \perp[011]} = 8.899$, $g_{2, \perp[011]} = 1.472$, $g_{3, \perp[011]} = 2.895$; $\theta = 37.3^\circ$, θ — угол между g_1 и [011].

Как видно из приведенных параметров, для обоих центров получены необычно высокие значения факторов зеемановского расщепления по сравнению с g -фактором ($g = 2$) для свободного электрона. Отклонение величины g -фактора должно свидетельствовать либо о существенном вкладе орбитального магнетизма, либо о том, что эффективный спин $S > 1/2$. Анализ [⁶] примесных комплексов, обладающих низкой симметрией, показал, что вклад орбитального момента в их магнетизме не существует, поэтому столь высокие значения g можно объяснить, лишь предполагая $S > 1/2$ или даже $S > 3/2$, так как g_s в нашем случае значительно больше 6.

¹ Экспериментальные данные получены в физической лаборатории Амстердамского университета.

Спиновый гамильтониан в случае $S=5/2$ содержит дополнительные члены, описывающие расщепление в нулевом поле:

$$\mathcal{H} = \mu_B B g S + D (S_x^2 - 35/12) + E (S_x^2 - S_y^2). \quad (2)$$

В этом методе естественно предположить $g=2$, тогда угловые зависимости (рис. 1) описываются спиновым гамильтонианом (2) с параметрами для $NL32$ $E/D=0.74\pm 0.02$, для $NL33$ $E/D=0.58\pm 0.02$. Корректность этих результатов подтверждается рис. 2. Как видно из рисунка, для центров $NL32$ и $NL33$ параметры g хорошо согласуются с рассчитанными зависимостями. Следовательно, для обоих центров предположение о том, что спин $S=5/2$, является вполне разумным.

Появление новых центров в кристаллах кремния, содержащих примеси бора

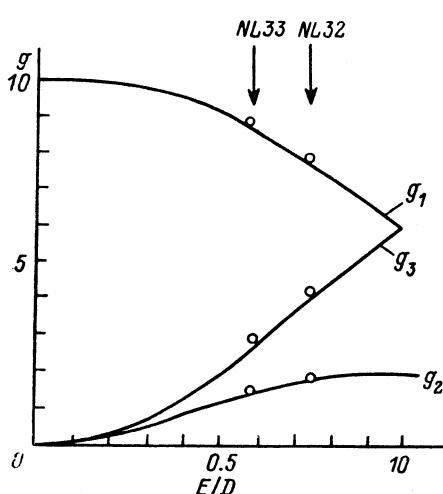


Рис. 2. Зависимости компонент g -факторов g_1 , g_2 и g_3 от параметра E/D для дублетного основного состояния спиновой системы $S=5/2$, проанализированной в [6] в предположении, что эффективный спин $S=1/2$.

и железа, позволило предположить, что в реакциях с образованием комплексов участвуют эти примеси. Для выяснения природы центров была исследована сверхтонкая структура спектров.

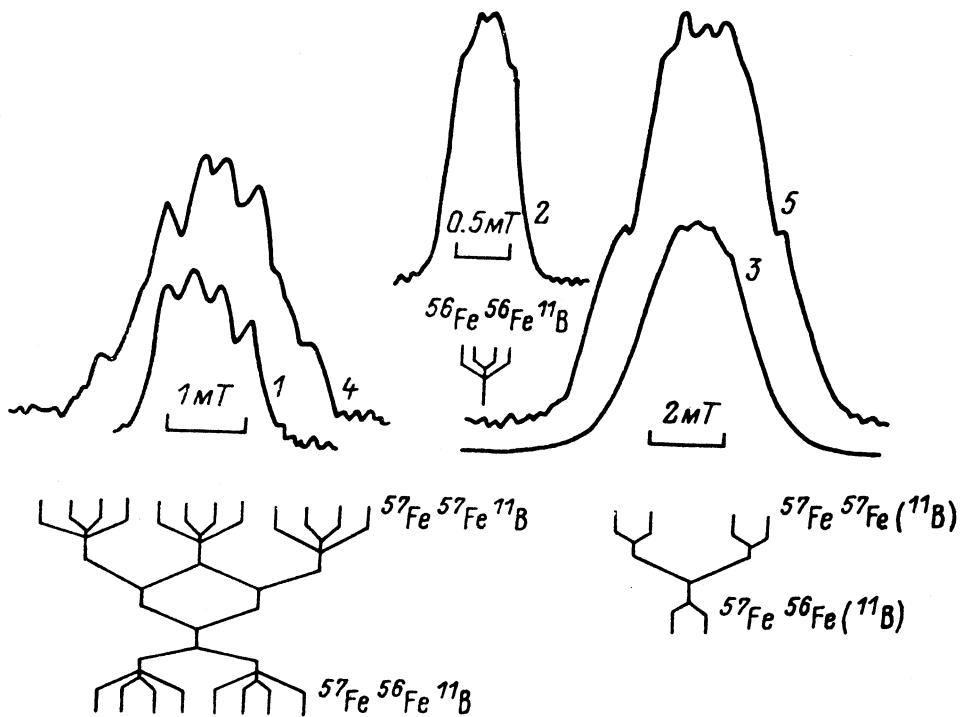


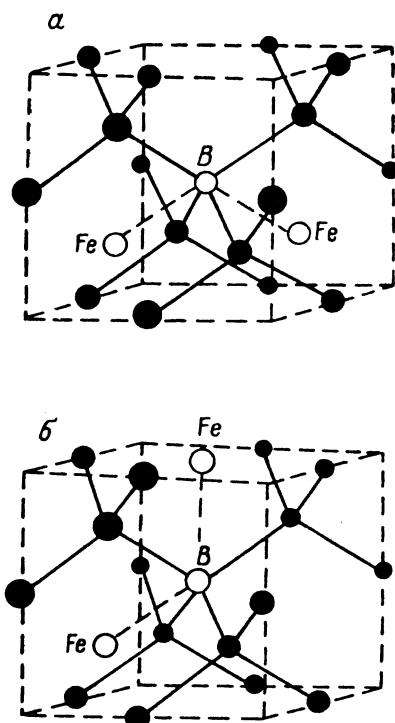
Рис. 3. Спектры ЭПР центров $NL32$ (1, 4) и $NL33$ (2, 3, 5) при легировании из источников железа с различным содержанием изотопа ^{57}Fe .

1—3 — $\alpha=2\%$ (естественное содержание ^{57}Fe), 4, 5 — 90% ^{57}Fe .

При легировании образцов примесью железа, содержащей лишь 2 % изотопа ^{57}Fe с $I=1/2$, сверхтонкая структура линий должна быть обусловлена взаимо-

действием парамагнитного электрона с ядерными спинами $I=3/2$ изотопа ^{11}B (природное содержание $\alpha=81.2\%$) и $I=3$ изотопа ^{10}B ($\alpha=18.8\%$). В том случае, когда диффузия проводилась из источника Fe, содержащего 90 % изотопа ^{57}Fe , должно наблюдаться дополнительное расщепление, вызванное сверхтонким взаимодействием со спином $I=1/2$ ядра ^{57}Fe . Кроме того, в случае достаточно хорошо разрешенной структуры могут наблюдаться отдельные линии сверхтонкого расщепления на ядрах ^{29}Si ($\alpha=4.7\%$). На рис. 3 приведены спектры ЭПР центров $NL32$ и $NL33$, для которых наблюдаются линии сверхтонкой структуры. К сожалению, расщепление линий заметно лишь при некоторых ориентациях центров относительно B, что обусловлено малостью величины расщепления, поэтому исследовать полную угловую зависимость расщепления было невозможно. Интенсивность отдельных компонент сверхтонкой структуры пропорциональна α , и вследствие перекрытия резонансов из-за малой величины расщепления доминирующими линиями в спектре должны быть линии сверхтонкой структуры ядер ^{11}B в образцах с малым содержанием изотопа ^{57}Fe и ядер ^{11}B , ^{57}Fe в образцах с высоким содержанием этого изотопа. Как видно из рис. 3, для обоих центров наблюдается четырехкратное расщепление, обусловленное изотопом ^{11}B ($I=3/2$), что подтверждает участие одного атома бора, по-видимому, замещающего атом кремния, в комплексах $NL32$ и $NL33$. При обогащении примеси железа изотопом ^{57}Fe наблюдается дополнительное расщепление спектра, которое должно зависеть от того, сколько ато-

Рис. 4. Модели комплексов $NL32$ (а) и $NL33$ (б) в кристаллической решетке кремния.



мов железа входит в комплекс. Низкая симметрия комплексов и высокое значение эффективного спина центров $S=5/2$ указывают, скорее, на участие двух атомов железа в комплексах $NL32$ и $NL33$, а не одного, как в тригональной конфигурации пары FeB .

На основании того, что элементами симметрии орторомбического комплекса являются две плоскости (011), а моноклинной конфигурации — одна такая плоскость, наиболее вероятными моделями комплексов, на наш взгляд, могут быть геометрические конфигурации, представленные на рис. 4. Следует отметить, что, как видно из рисунка, в орторомбической конфигурации атомы железа занимают эквивалентные междуузельные позиции, а в моноклинной — неэквивалентные. Это должно привести к различным схемам расщепления для центров $NL32$ и $NL33$, так как в первом случае расщепления, вызванные сверхтонким взаимодействием с ядерными спинами атомов железа, должны быть равными, а во втором — различными. Возможные схемы расщепления, учитывающие различия в геометрических конфигурациях комплексов, показаны на рис. 3. Для обоих центров возможны три способа распределения изотопов в комплексе: $^{57}\text{Fe}^{57}\text{Fe}^{11}\text{B}$, $^{57}\text{Fe}^{56}\text{Fe}^{11}\text{B}$ и $^{56}\text{Fe}^{56}\text{Fe}^{11}\text{B}$, дающие различный (в зависимости от α) вклад в интенсивности отдельных компонент линий. В силу этого для орторомбического комплекса при данной ориентации из 12 линий наблюдаются лишь 8, причем, как видно из схемы, расщепление обусловлено изотопами как ^{57}Fe , так и ^{11}B . Для моноклинного комплекса из-за малости расщепления на ядре ^{11}B четырехкратное расщепление плохо разрешено и обусловлено в основном неэквивалентно расположенным атомами изотопа ^{57}Fe .

Список литературы

- [1] Ludwig G. W., Woodbury H. H. // Sol. St. Phys. 1962. V. 13. P. 223—304.
- [2] Van Kooten J. J., Weller G. A., Ammerlaan C. A. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 4564—4570.
- [3] Gehlheff W., Irmischer A., Kreissl J. // New Developments in Semiconductor Physics. Berlin, 1988. P. 262—267.
- [4] Gehlheff W., Segsa K. H. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 115. P. 443—453.
- [5] Weber E. R. // Appl. Phys. A. 1983. V. 30. P. 1.
- [6] Ammerlaan C. A. J. // Sol. St. Phenomena 6—7. 1989. P. 591—602.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Получена 2.01.1990
Принята к печати 31.01.1990
