

## НАБЛЮДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЛОКАЛЬНОЙ МОДЫ, СВЯЗАННОЙ С ДИВАКАНСИЯМИ В *p*-КРЕМНИИ

В. А. Войтенко, С. Е. Мальханов

Санкт-Петербургский государственный технический университет  
195251, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 7 декабря 1996 г.

Впервые зарегистрирована диэлектрическая локальная мода, связанная с дивакансиями в *p*-кремнии, проявляющаяся в виде сигналов фано-резонанса в спектрах фотопроводимости. Объяснено поведение соответствующего участка спектров при изменении температуры. В свете полученных новых результатов рассматривается весь комплекс экспериментальных фактов, связанных с положительно заряженными дивакансиями в кремнии: высокие значения сечений захвата и фотоионизации дырки с одиночной дивакансии, различие дефектной атмосферы электронного и дырочного кремния, квадратичная зависимость концентрации дефектов, содержащих дивакансии, от интенсивности вызвавшего их электронного потока.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

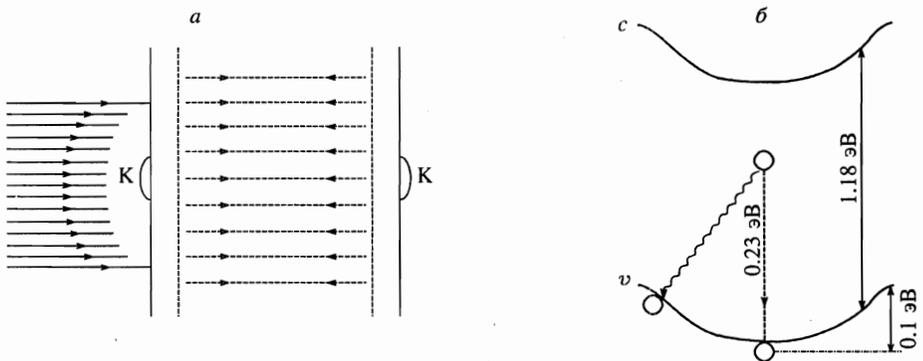
Уникальные фотоэлектрические свойства, распространенность в земной коре и высокая технологичность позволяют кремнию сохранять свои позиции в микро- и оптоэлектронике наряду с арсенидом галлия и родственными соединениями. С помощью синхротронного излучения выращиваются Ge/Si-сверхрешетки [1], развиваются технологии гетероэпитаксиального наращивания структур на базе GaAs на кремниевые подложки [2], синтезируются образцы самого кремния, как легированные эрбием [3], так и в пористой модификации [4], в которых обнаруживается достаточно интенсивная для исследований и применений горячая люминесценция видимого и инфракрасного диапазонов. Это делает актуальными различные дефектоскопические исследования легированных образцов кремния. Фано-резонансная спектроскопия фотопроводимости различных примесных центров — халькогенидов [5, 6], а также акцепторов Zn, Sb, In [7] — развита с использованием одноосных деформаций как кремния, так и германия. Также в разное время проводились исследования фотопроводимости [8] и фотоемкости [9] глубоких энергетических уровней облученного быстрыми электронами кремния *p*-типа. В спектре сечения фотоионизации известна интенсивная резонансная полоса, соответствующая в максимуме интенсивности длине волны  $\lambda = 4$  мкм [8, 9]. В [8] она была впервые идентифицирована по резкому возгоранию при отжиге образцов в интервале температур 150–180 К, в котором начинается миграция одиночных вакансий, приводящая к образованию дивакансий. Отметим, что сигналы от дивакансий также надежно идентифицируются и в спектрах кремния *n*-типа [10]. В *p*-Si исследуемый радиационно-индуцированный дефект — дивакансия — находится в положительном зарядовом состоянии  $W^+$  [9]. В имеющихся теоретических работах [11, 12] его спектральная полоса при  $\lambda = 4$  мкм приписывалась внутрицентровым энергетическим переходам в пределах отдельных дивакансий, которые в связи с этим можно было рас-

смагивать как «замороженные» микропоры в кремнии. При такой трактовке, однако, возникают противоречия между экспериментальными данными по энергии ионизации, полученными из оптических [11] и термических измерений.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования и расчетов температурной зависимости вклада дивакансий в фотопроводимость со спектральным максимумом на длине волны  $\lambda = 4$  мкм в диапазоне температур  $T = 30\text{--}70$  К. Впервые показано, что дивакансии  $W^+$  следует рассматривать не как статические микропоры, а как эффективные микрорезонаторы для оптических фононов в кремнии, поскольку максимум в коэффициенте поглощения света, происходящего с их участием ( $\lambda = 4$  мкм) как раз соответствует порогу образования на них оптических фононов — диэлектрических локальных мод.

## 2. О ПРИГОТОВЛЕНИИ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для измерений из кремния, легированного бором, марки КДБ-10, представляют собой пластины размером  $5 \times 2 \times 0.2$  мм<sup>3</sup> в виде структур  $p^+pp^+$  типа сэндвича. Наружные области  $p^+$  сильно легированы — до металлического состояния с концентрацией бора  $10^{17}\text{--}10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Центральная же область слабо легирована и содержит  $1.3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> атомов бора. Для создания дивакансий образцы облучались потоками электронов с энергией 15 МэВ и суммарной дозой  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, которые были получены на линейном ускорителе ЛУЭ-15. Подробнее эта методика описана в [13]. Направление движения электронов показано на рис. 1а сплошными стрелками. При указанной высокой энергии электроны пронизывали пластину насквозь. В результате достигалась почти полная компенсация акцепторных примесей — как расположенных в приповерхностном слое, так и объемных — равномерно распределенными по всей толщине уровнями дивакансий. Вследствие образования положительно заряженных дивакансий в пластине возникала встроенная в полуизолирующую внутреннюю область статическая поляризация, направление которой отмечено штриховыми линиями. Поляризация вы-



**Рис. 1.** а — Структура  $p^+pp^+$ -кремневой пластины со встроенной поляризацией (штриховые стрелки) и с контактами К. Сплошные стрелки показывают направление потока быстрых электронов. б — Схематическая зонная схема сэндвич-структуры и дырочные переходы из основного состояния на дивакансии в зону: термические — волнистая линия, оптические — штриховая

зывала искривление зон в сторону наружных сильно легированных слоев, как показано на рис. 1б. В результате искривления наименьшей оказывается термическая ширина запрещенной зоны. Соответствующие ей дырочные переходы с уровней дивакансий показаны волнистой линией на рис. 1б. Проведя измерения температурной зависимости сопротивления пластины между контактами *K*, мы оценили по разности термической и оптической (штриховая линия) энергий перезарядки дивакансии величину изгиба. Она оказалась равной около 100 мэВ.

Измерения фотопроводимости проводились на спектрометре ИКС-21 с призмой из NaCl в режиме постоянного поля или согласованной нагрузки.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано поведение участков спектров фотопроводимости в зависимости от температуры образца *p*-Si, облученного электронами. Кривая 1, полученная при температуре образца  $T_1 = 34$  К имеет максимум при частоте  $\omega_1 = 0.26$  эВ (т. е.  $\lambda = 5$  мкм), которая соответствует краевому дырочному переходу, показанному штриховой линией на рис. 1б. С учетом небольшого синего сдвига в 30 мэВ, вызванного перенормировкой края, связанного с образованием локальной моды, найденная частота согласуется с положением энергетического уровня дырок на дивакансии  $W^+$ . Энергия этого уровня по данным релаксационных измерений [11] равна, как показано на рис. 1б,  $E_v = 0.23$  эВ. При повышении температуры форма рассматриваемого участка спектра качественно меняется (см. кривые 2, 3 на рис. 2). Прежний максимум при  $\omega_1 = 0.26$  эВ исчезает, но вместо него появляется более интенсивная полоса с максимумом на частоте  $\omega_2$ , сдвинутая в высокочастотную область относительно предыдущей ровно на частоту центрозонного оптического фонона:  $\omega_2 = \omega_1 + \omega_{opt}$ . Она показана стрелками на рис. 2 на кривых 2 и 3, соответствующих температурам  $T_2 = 44$  К и  $T_3 = 55$  К. Кроме того, кривая 2 перестроена на вставке в линейном масштабе; чтобы не загружать рисунок, мас-

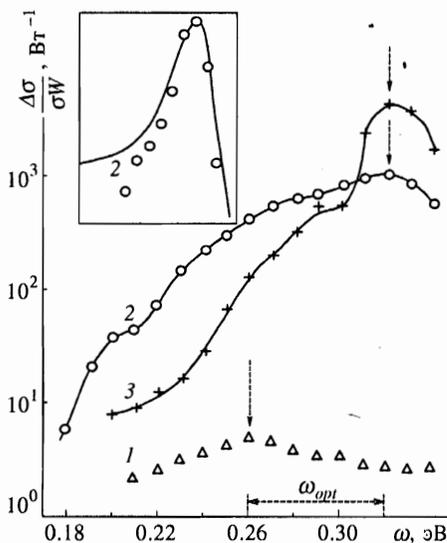


Рис. 2. Спектры фотопроводимости при различных температурах:  $T_1 = 34$  К,  $T_2 = 44$  К и  $T_3 = 55$  К соответственно для кривых 1-3. Сплошные линии на основном рисунке не являются аппроксимациями. На вставке — спектр фотопроводимости в окрестности максимума для кривой 2 в линейном масштабе (точки) и его аппроксимация контуром Фано (сплошная линия)

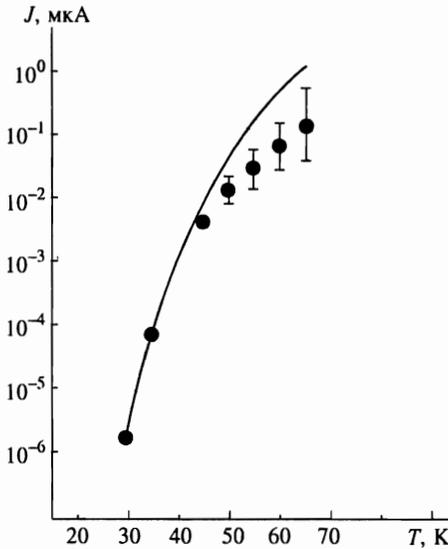


Рис. 3. Температурная зависимость максимального фототока по спектрам, представленным на рис. 2: теория (сплошная линия) и эксперимент (точки)

штабная сетка на вставке опущена, но о масштабе можно судить по имеющимся здесь прежним экспериментальным точкам. Именно эта интенсивная линия с  $\lambda = 4$  мкм хорошо известна и неоднократно обсуждалась ранее [8, 9, 11, 12]. Она отвечает квантовому переходу с энергией  $\Delta E = 0.32$  эВ, который имеет место в глубине валентной зоны на расстоянии 90 мэВ от ее края. С учетом найденной выше энергии перенормировки края валентной зоны, равной 30 мэВ, частота  $\omega_2$  как раз соответствует пороговой энергии испускания оптического фонона в кремнии  $\omega_{opt} = 90 - 30 = 60$  [мэВ]. В связи с этим полосу при  $\lambda = 4$  мкм следует рассматривать не как резонанс на квазидискретном уровне, как это делается в [12], а как однофононное повторение простой перезарядки, показанной на рис. 1б штриховой линией. Об однофононной природе обсуждаемой линии свидетельствует и ее форма спектра, которая хорошо аппроксимируется вблизи максимума профилем Фано (сплошная кривая на вставке, см., например, [5]):

$$J_{ph}(\omega) = M_{\omega}^2 \frac{\Gamma_1}{\Gamma} \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon = (\omega - \omega_{opt} - \omega_1)/\Gamma$  — энергия дырочного перехода, отсчитанная от дна валентной зоны с учетом найденной выше перенормировки,  $\Gamma = \omega_{opt} \text{Im } \pi$ ,  $\pi$  — поляризационный оператор оптического фонона,  $M_{\omega}$  — матричный элемент перехода,  $\Gamma_1$  и  $q$  — параметры контура Фано. Профильный фактор  $q = -2.43$  и затухание  $\Gamma = 33$  мэВ определялись для кривой 2 по различию между правой и левой полуширинами без использования вычислительных методов подгонки (см., например, [14]).

Экспериментальные точки температурной зависимости фототока на рис. 3 хорошо аппроксимируются в области малых температур активационной экспонентой на частоте оптического фонона, которая свидетельствует об эффекте вымораживания:

$$J_{ph}^{max} = I_0 \exp(-\hbar\omega_{opt}/T). \quad (2)$$

Экспоненциальная температурная зависимость (сплошная кривая) для максимального фототока  $J_{ph}^{max}$  (2) сопровождается уменьшением затухания  $\Gamma$  фонона, которое приво-

дит к сужению исследуемой линии с увеличением температуры. О таком характерном для фононных линий поведении говорят как о температурном или столкновительном сужении, см., например, [15]. Оно может быть обусловлено либо уменьшением разности чисел заполнения начального и конечного дырочных состояний, дающих вклад в собственную энергию фонона  $\pi(\omega)$ , либо уменьшением последней вследствие перехода подвижных зарядов в столкновительный режим движения. При дальнейшем увеличении температуры изменение фототока становится более плавным по сравнению с (2). Возрастающая экспериментальная погрешность измерения сигналов на рис. 3 связана с увеличением темнового тока при увеличении температуры образца.

Другой особенностью полученных нами спектров является то, что однофононные повторения 2, 3 на рис. 2 на несколько порядков более интенсивны по сравнению с бесфононным пиком (кривая 1). Этот экспериментальный факт противоречит обычной теории возмущений, согласно которой повторения или спутники являются следствием процессов более высокого порядка, чем исходные линии. В случае, например, фундаментального поглощения в чистом кристалле CdTe, которое обсуждается в [16], соотношение интенсивностей между линиями поглощения обратное — фононное повторение значительно слабее. Частично это объясняется в [16] экситонным эффектом. Такого эффекта нет при ионизации дивакансии, поскольку последняя в результате процесса остается нейтральной. Усиление однофононных повторений фотоионизации глубоких уровней дивакансий можно, по-видимому, объяснить некоторой корреляцией в расположении дивакансий, вызывающей их взаимное конструктивное влияние при излучении фононов.

Одним из авторов с сотр. [13] была измерена зависимость концентрации радиационных дефектов, содержащих дивакансии, от интенсивности облучения электронами. Она оказалась квадратичной, причем как для чистых дивакансий, так и для комплексов  $C+O+W$ , так называемых  $K$ -центров. Такая зависимость вместе с данными по отжигу одиночных вакансий [8] свидетельствует о том, что образование дивакансий происходит главным образом в результате слияния первичных близких пар одиночных вакансий. Поскольку зонные дырки существенно подвижнее вакансий, то за время, предшествующее слиянию пары вакансий  $\tau_v$ , одна из них успевает захватить дырку. Это возможно, если выполняется условие:  $\tau_v \gg \tau_p$ , где  $\tau_p$  — характерное время захвата дырки одиночной вакансией. В итоге одна из вакансий первичной пары в  $p$ -Si перед слиянием с подавляющей вероятностью находится в заряженном состоянии. При этом, согласно работе Келдыша и Прошко [17], хаотическое пространственное распределение подвижных частиц — в данном случае вакансий и дырок, взаимодействующих по закону Кулона, — невозможно. Они экранируют друг друга. После образования неподвижных дивакансий корреляция Дебая–Хюккеля «замораживается». Грубо говоря, это означает, что дивакансии располагаются приблизительно на одинаковых расстояниях друг от друга, равных по порядку величины дебаевскому радиусу  $r_D$ . Если испущенные отдельными дивакансиями фононы имеют волновые векторы  $k \sim r_D^{-1}$ , то может возникнуть их конструктивная интерференция, которая и объясняет аномально большую интенсивность сигнала на длине волны  $\lambda = 4$  мкм, а также гигантскую величину сечения фотоионизации в максимуме пика —  $4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> [9]. Вместе с тем крупномасштабный примесный потенциал, обусловленный заряженными глубокими центрами, приводит к «хвостам» плотности дырочных состояний в запрещенной зоне (см., например, [17]), которые существенно ослабляют эффект резонансного усиления бесфононного перехода. В частности, подобное подавление оптических резонансов приводит к полной не-

возможности наблюдать комбинационное рассеяние в образцах сильно и сверхсильно легированного кремния [18] и германия [19]. В связи со сказанным аномально большие значения сечения захвата дырок на дивакансии,  $10^{-14}$  см<sup>2</sup> [11], можно объяснить пучностями решеточных колебаний, локализованными на дивакансиях.

Относительная интенсивность связанных с дивакансиями вкладов в фототок по сравнению с другими вкладами оказывается более высокой в наших измерениях (см. рис. 2), чем в [8], где бесфононный пик даже не был разрешен. Это обстоятельство обусловлено тем, что в [8] образование дефектов было замедлено низкой температурой, при которой проводилось облучение образцов. Присутствие электростатической поляризации в наших  $p^+pp^+$ -пластинах, которой не было в работе [8], дополнительно стимулировало миграцию вакансий и последующее дефектообразование.

Одним из возможных возражений против предложенного выше «интерференционного» механизма перераспределения интенсивности сигналов фотопроводимости между простой перезарядкой дивакансии и ее фононным повторением может стать отсутствие этих сигналов в облученных электронами образцах кремния  $n$ -типа. Дивакансии здесь исследуются методами ЭПР [20] и DLTS [10], а не путем измерения фотопроводимости, хотя фононы остаются теми же самыми. В ответ следует заметить, что для электронов проводимости в кремнии может быть выполнено любое из соотношений  $\tau_e \geq \tau_v$ , поскольку из-за малой эффективной массы они ведут себя как ультраквантовые частицы при захвате дивакансией. В связи с этим в облученном  $n$ -Si наряду с заряженными наблюдаются и нейтральные дивакансии, расположение которых абсолютно некоррелировано. Подавление интерференционного механизма усиления фононных повторений приводит к невозможности наблюдения резонансов электронной фотопроводимости. Сечение захвата электронов на нейтральные дивакансии  $\sigma_n \sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup> [20] не является аномально большим.

Для объяснения экспоненциальной зависимости фототока от температуры в [8] были введены мелкие уровни ловушек при энергии  $E_v + 0.05$  эВ. Однако следует иметь в виду, что такая температурная зависимость фототока (2) наблюдается не только для кремния с бором, где действительно при низких концентрациях есть акцепторный уровень вблизи названной энергии, но и у кремния с алюминием, где акцепторный уровень находится несколько глубже. В действительности роль ловушек, по-видимому, состоит в более быстром по сравнению с (1) уменьшении фототока при смещении в низкочастотную область относительно резонансной частоты: при остывании после испускания фонона происходит захват дырки на ловушки.

В заключение отметим, что частота диэлектрических локальных мод, не определенная в настоящей работе, измеряется по низкочастотным спутникам однофононного комбинационного рассеяния [16, 21]. В этих же спектрах — в глубоко неупругой области — можно надеяться зарегистрировать и саму перезарядку, и ее фононные повторения.

## Литература

1. Housel Akazawa, J. Appl. Phys. **79**, 9396 (1996).
2. Maoshang Hao, Chunlin Shao, Tetsuo Soga et al., Jap. J. Appl. Phys. Lett. **35**, L960 (1996).
3. Н. Т. Баграев, Д. Е. Оношко, А. И. Рыскин и др., ФТП **30**, 1855 (1996).

4. Yoshihiko Kanemitsu, Phys. Rep. **263**, 1 (1995).
5. E. Janzen, G. Grossmann, R. Stedmann et al., Phys. Rev. B **31**, 8000 (1985).
6. H. G. Grimmeiss, L. Montelius, and K. Larsson, Phys. Rev. B **37**, 6916 (1988).
7. G. Piao, R. A. Lewis, and P. Fisher, in *Proc. 21st Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore (1992), Vol. 2, p. 1609.
8. P. Vajda and L. J. Cheng, J. Appl. Phys. **42**, 2453 (1971).
9. Н. В. Колесников, А. А. Лебедев, С. Е. Мальханов, ФТП **13**, 812 (1979).
10. Zhi-pu You, Xuemei Gao, Xiatong Lin et al., in *Proc. 21st Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore (1992), Vol. 2, p. 1677.
11. В. Г. Карпов, Н. В. Колесников, С. Е. Мальханов, ФТП **16**, 1657 (1982).
12. В. Г. Карпов, Н. В. Колесников, ФТП **12**, 583 (1978).
13. Н. В. Колесников, В. Н. Ломасов, С. Е. Мальханов и др., ФТП **18**, 1496 (1984).
14. M. Jouanne, R. Beserman, I. P. Ipatova, and A. V. Subashiev, Sol. St. Comm. **16**, 1047 (1975).
15. M. Cardona and I. P. Ipatova, in *Elementary Excitations in Solids*, ed. by J. L. Birman, C. Sebenne, R. F. Wallis, Elsevier, Amsterdam (1992), p. 237.
16. Y. B. Levinson and E. I. Rashba, Rep. Prog. Phys. **36**, 1499 (1973).
17. Л. В. Келдыш, Г. П. Прошко, ФТТ **5**, 3378 (1963).
18. A. Compaan, G. Contreras, M. Cardona et al., J. de Phys. **44**, C5-197 (1983).
19. A. K. Sood, G. Contreras, and M. Cardona, Phys. Rev. B **31**, 3760 (1985).
20. Ж. Бургуэн, М. Ланно, *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты*, Мир, Москва (1985), с. 287 (J. Bourgoin, M. Lanno, *Point Defects in Semiconductors. II. Experimental Aspects*, Springer-Verlag, Berlin (1983)).
21. J. Monecke, W. Cords, G. Irmer et al., Phys. Stat. Sol. **142**, 237 (1987).