

## ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПАРАМИ ПРИМЕСЕЙ III И V ГРУПП В КРЕМНИИ

Я. Е. Покровский\*, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук  
101999, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 января 2002 г.

В кремнии, легированном примесями III и V групп в концентрациях более  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>, исследованы полосы инфракрасного поглощения, смещенные в области меньших энергий относительно узких линий переходов в возбужденные состояния этих примесей. Установлено, что структура полос характерна для каждой из исследованных примесей, но не зависит от их концентраций, а коэффициенты поглощения в полосах возрастают приблизительно квадратично с концентрацией. Отсюда сделано заключение, что полосы обусловлены возбуждением носителей заряда, связанных на парах примесей, локализованных в пределах нескольких боровских радиусов.

PACS: 72.40.+w, 72.80.Cw, 73.50.Pz

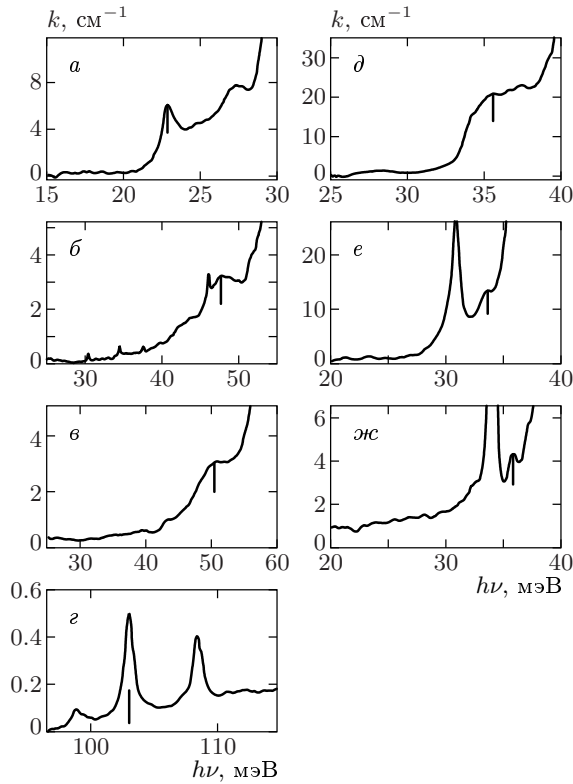
Серии узких линий в спектрах поглощения примесей III и V групп в кремнии давно изучены и идентифицированы как переходы из основного состояния одиночных примесей в возбужденные [1]. Однако по мере увеличения концентрации  $N$  примесей естественно ожидать проявления вклада в поглощение за счет электронных переходов в комплексах, примесные атомы в которых находятся на относительно близких расстояниях друг от друга. Действительно, в кремнии, легированном бором, была обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом при энергии  $h\nu = 23$  мэВ [2]. Эта полоса и длинноволновая полоса поглощения в кремнии, легированном мышьяком, были исследованы в [3] при различных концентрациях примесей. Аналогичная полоса поглощения наблюдалась также в кремнии, легированном галлием [4]. В кремнии, легированном индием, был зарегистрирован спектр поглощения [5], напоминающий обычный спектр поглощения индия, но смещенный в область меньших энергий. Это поглощение было в [5] связано с мелким состоянием примеси индия, обнаруженным ранее в [6] по температурным зависимостям концентрации дырок и спектру фотопроводимости. Там же был отмечен сверхлинейный рост концентрации  $N_2$  мелких состояний при увеличении  $N$ . Это, по мнению авто-

ров работы [6], не исключало возможности того, что мелкие состояния являются примесными парами. В настоящей работе это предположение подтверждено для большинства примесей III и V групп в кремнии [7].

На рис. 1 приведены спектры поглощения легированного кремния в области энергий, меньших энергий переходов в возбужденные состояния примесей III и V групп при 4.2 К. Мы ранее полагали, что эти широкие полосы поглощения обусловлены переходами в разрешенные зоны из возбужденных  $1S$ -состояний примесей, заселенных фоновым излучением комнатной температуры [3]. Действительно, края полос в Si[B] и Si[As] хорошо соответствуют таким энергиям [1]. Однако размещение перед образцами охлаждаемых фильтров, уменьшавших воздействие фонового излучения более чем на три порядка, практически не влияло на величину поглощения в длинноволновых полосах. Отсюда следует, что полосы не могут быть связаны с переходами носителей заряда из возбужденных состояний примесей.

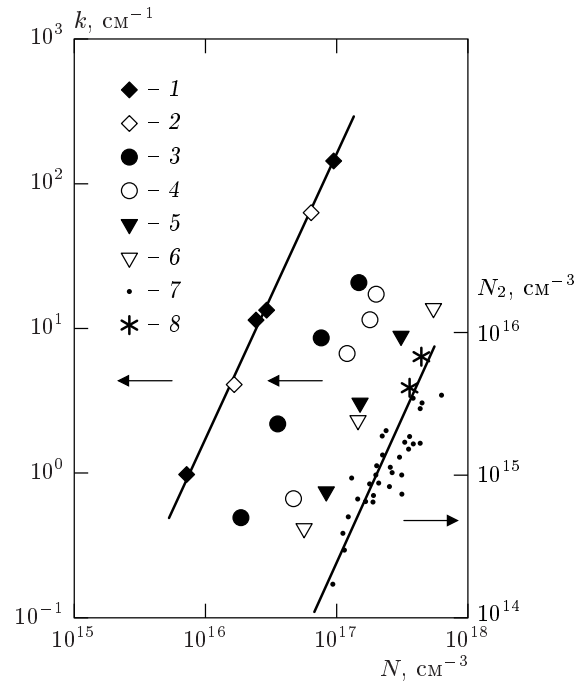
Структура длинноволновых полос характерна для каждой примеси. В спектре Si[B] наблюдаются два пологих максимума, расстояние между которыми близко к разности энергий первого и второго возбужденных состояний серии  $P_{3/2}$  акцепторов [1], в Si[Al] — пологие максимумы, как и в случае примеси

\*E-mail: yaep@mail.cplire.ru



**Рис. 1.** Спектры длинноволнового поглощения кремния, легированного примесями в следующих концентрациях: *a* — В ( $7.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); *б* — Al ( $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); *в* — Ga ( $1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); *г* — In ( $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [5]; *д* — As ( $1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); *е* — Sb ( $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); *ж* — P ( $1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Вертикальными линиями отмечены энергии фотонов  $h\nu$ , для которых определялись коэффициенты поглощения  $k$  на рис. 2

бора, но на их фоне виден пик, обусловленный комплексом алюминий–кислород [5], который в наших кристаллах, выращенных методом бестигельной зонной кристаллизации, присутствовал в малых концентрациях. В области малых энергий видны также слабые пики поглощения остаточной примесью В: в случае Si[Ga] — пологая ступенька со слабо выраженной тонкой структурой. В случае глубокой примеси индия длинноволновые полосы поглощения очень слабые и их можно зарегистрировать лишь при концентрациях  $N > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Мы не располагали столь сильно легированными образцами и привели на рис. 1 *г* спектр, записанный в [5] для Si[In] при 8 К. Спектр очень похож на обычные спектры поглощения при небольших концентрациях индия, но сдвинут в область меньших энергий на 43 мэВ, а линии поглощения существенно уширены. В спектре

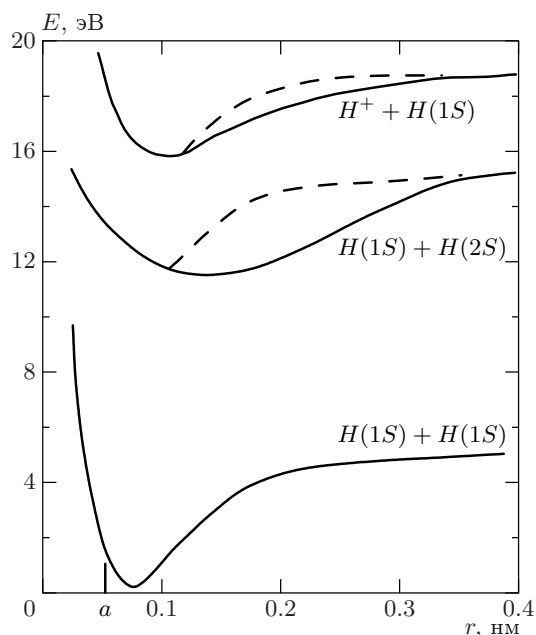


**Рис. 2.** Зависимости от концентрации  $N$  примесей коэффициентов поглощения  $k$  в кремнии (1 — Sb; 2 — P; 3 — B; 4 — As; 5 — Al; 6 — Ga) и концентрации  $N_2$  пар для Si[In] из [6] (7), а также определенные по спектрам из [5, 6] (8). Сплошные линии соответствуют квадратичным зависимостям

Si[As] наблюдается широкая ступенька, а спектры Si[Sb] и Si[P] маловыразительны с пологим длинноволновым хвостом и максимумом или ступенькой между линиями поглощения  $2P_0$  и  $2P_{\pm}$ .

Несмотря на такое различие спектров длинноволнового поглощения в легированном кремнии у них есть ряд общих особенностей. Во-первых, структура спектров не зависит от концентрации  $N$  примесей. Во-вторых, чем больше энергия ионизации и сильнее локализация носителей заряда в основном состоянии примесей, тем при больших  $N$  удается зарегистрировать длинноволновое поглощение. В-третьих, зависимость коэффициента поглощения  $k$  в полосах от  $N$  имеет одинаковый вид для всех примесей.

На рис. 2 приведены зависимости  $k$ , определенные при энергиях, фиксированных для каждой из примесей (Sb, P, B, As, Al, Ga), от концентрации  $N$ . Видно, что поглощение зависит от концентрации примесей приблизительно квадратично. Следует отметить, что ошибки в определении этой зависимости были максимальными в областях, где  $k < 1 \text{ см}^{-1}$ , и при концентрациях  $N > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Концентрации  $N$  определялись по удельному сопротивлению образ-



**Рис. 3.** Электронные термы молекулы водорода,  $a$  — боровский радиус. Разности энергий  $E$  между штриховыми и сплошными линиями соответствуют уменьшению энергий ионизации и возбуждения при расстояниях  $r$  между протонами и при  $r = \infty$

цов при 300 К и его зависимостям от  $N$  по графикам, приведенным в [8] для каждой из исследованных нами примесей. Эти зависимости ослабевают в области больших  $N$ , что приводит к ухудшению точности в определении концентраций. Тем не менее даже в этих областях ошибка не превышала 20%. На рис. 2 приведена также зависимость концентрации  $N_2$  мелких состояний примеси индия от его полной концентрации  $N$  из [6]. Видно, что и в этом случае с учетом невысокой точности метода, использованного в [6], «облако» точек на рисунке удовлетворительно следует квадратичной зависимости от  $N$ .

Квадратичная зависимость коэффициентов поглощения  $k$  от  $N$  указывает на то, что длинноволновые полосы возникают при возбуждении носителей заряда, связанных на парах примесей. Рассмотрим ситуацию, исходя из простейшего аналога — системы из двух протонов и двух электронов. Эта хорошо известная картина электронных термов молекулы водорода представлена на рис. 3 (см., например, [9]). В отличие от молекул, примеси в узлах кристаллической решетки фиксированы случайным образом на расстояниях  $r$ . Разности энергий между штриховыми и сплошными линиями на рис. 3 соответствуют уменьшению энергий ионизации и воз-

буждения пар в  $2S$ -состояние по сравнению с энергиями для удаленных атомов водорода. Видно, что эти области лежат при расстояниях  $r = (2-5)a$ , где  $a$  — боровский радиус атома водорода. Видно также, что разности энергий ионизации и переходов в первое возбужденное состояние существенно различаются. Это должно иметь место и для электронных переходов в более высокие возбужденные состояния. Отметим, что и для других систем, подобных двухатомным молекулам, должны существовать интервалы расстояний  $r$ , в которых энергии ионизации и возбуждения пар меньше, чем у изолированных партнеров. Это связано с тем, что энергия взаимодействия у нейтральной пары убывает с увеличением расстояния  $r$  быстрее, чем у однократно ионизованной пары.

Аналогичная ситуация должна иметь место и в случае примесных пар в кристаллах, но в иных масштабах расстояний и энергий, зависящих от боровских радиусов  $a$  примесей. Так, расчет для акцепторной молекулы в кубическом кристалле показал [10], что энергия взаимодействия в такой системе при  $r \gg a$  убывает как  $r^{-5}$ . Однако, в отличие от обычных двухатомных молекул, спектр поглощения должен быть суперпозицией вклада пар при случайном распределении примесей, и в этом случае в спектрах поглощения должны проявляться не узкие линии, а широкие полосы. Структура этих полос может быть различной для переходов в различные возбужденные состояния каждой из примесей. При этом в поглощении могут наблюдаться лишь те электронные переходы в парах, энергии которых меньше, чем для аналогичных переходов в одиночных примесных атомах. Переходы с большими энергиями окажутся в областях сильного поглощения одиночными примесями, и вряд ли на этом фоне их можно наблюдать. Таким образом, существование примесных пар приводит к появлению в легированном кремнии целого спектра локальных состояний, как более глубоких, так и более мелких, чем основные состояния примесей. В компенсированном кремнии фотовозбуждение должно приводить к оптической перезарядке примесных состояний. Релаксация оптической перезарядки при низких температурах является медленным процессом, скорость которого зависит от условий эксперимента. Это обстоятельство может быть существенным при исследовании кинетики электронных переходов в легированном кремнии. Что касается применимости термина «молекулы» для примесных пар, то, хотя он и не является корректным, все же указывает на существование аналогии между ними. Действительно, пары —

это определенная группа взаимодействующих примесных атомов с характерным электронным энергетическим спектром, не зависящим от концентрации примесей.

Концентрацию  $N_2$  примесных молекул можно оценить, полагая, что силы осцилляторов в парах и одиночных примесных атомах для аналогичных переходов различаются несущественно. Прежде всего воспользуемся результатами работ [5, 6] для примеси индия в кремнии. Так, в спектре фотопроводимости Si[In] в [6] в спектральной области, где примесный ответ определяется парами, сигнал приблизительно на два порядка меньше, чем в области фотоионизации одиночных атомов с концентрацией  $N = 3.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Отсюда следует, что концентрация пар  $N_2 = (3-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Из спектра поглощения Si[In], приведенного в [5], можно оценить  $N_2$  по площади одной из полос путем ее сравнения с площадью соответствующей полосы для одиночных примесных атомов индия с известной концентрацией  $N$  [1]. Для образца с  $N = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  на рис. 1 оцененная таким образом концентрация  $N_2 = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Эти концентрации примесных пар индия также указаны на рис. 2. Можно сделать аналогичную оценку и для примеси бора, например, для образца с  $N = 7.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (рис. 1). Полагая, что полоса с максимумом при  $h\nu = 23 \text{ мэВ}$  обусловлена переходом дырки в паре в первое возбужденное состояние серии  $P_{3/2}$ , мы получили  $N_2 = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Эти оценки представляются нам разумными, если считать, что основной вклад в длинноволновое поглощение дают примесные пары, находящиеся друг от друга на расстояниях в пределах двух-пяти боровских радиусов и не имеющие более близких соседей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-16078) и программы поддержки ведущих научных школ (проект 00-15-96663).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Ramdas and S. Rodrigues, Rep. Prog. Phys. **44**, 1278 (1981)
2. H. Chandrasekhar, A. K. Ramdas, and S. Rodrigues, Phys. Rev. B **12**, 5780 (1975).
3. Ya. E. Pokrovskii, O. I. Smirnova, and N. A. Khvalkovskii, Sol. St. Comm. **93**, 458 (1995).
4. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский, ЖЭТФ **117**, 457 (1997).
5. W. Scott, Appl. Phys. Lett. **32**, 540 (1978).
6. R. Baron, M. H. Young, J. K. Neeland et al., Appl. Phys. Lett. **30**, 694 (1977).
7. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский, в сб. *Тезисы докладов V Российской конференции по физике полупроводников* (Нижний Новгород, 2001), ИФМ РАН, Нижний Новгород, (2001), с. 189.
8. N. Sclar, Progr. Quant. Electr. **9**, 149 (1984).
9. *Таблицы физических величин*, справочник под ред. К. И. Кикоина, Атомиздат, Москва (1976).
10. Sh. M. Kogan and A. F. Polupanov, in *Proc. 3 Int. Conf. Shallow Impurities in Semiconductors*, ed. by B. Monemar, Inst. Phys. Conf. Ser., № 95, p. 527 (1988).