

**Российская академия наук
Институт физики микроструктур
Институт химии высокочистых веществ**

На правах рукописи

Андреев Борис Александрович

**Инфракрасная спектроскопия
электрически активных примесей
в кремнии и германии**

(01.04.07– физика конденсированного состояния
и 01.04.10 – физика полупроводников)

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Нижний Новгород -2004 г.

Содержание.

<u>Введение</u>	<u>4</u>
<u>Глава 1.</u> Электрически активные примеси в полупроводниках (Обзор литературы)	<u>15</u>
1.1. Энергетические спектры примесей в кремнии и германии.....	<u>16</u>
1.2. Интенсивности переходов в спектрах фотовозбуждения примесей.....	<u>22</u>
1.3. Абсорбционная ИК спектроскопия электрически активных примесей.....	<u>25</u>
1.4. Фототермическая ионизация примесей.....	<u>28</u>
1.5. Экспериментальная техника ФТИС и АС.....	<u>37</u>
1.6. Измерение концентрации электрически активных примесей.....	<u>44</u>
1.7. Электрически активные примеси в высокочистых кремнии и германии.....	<u>53</u>
<u>Глава 2.</u> Бесконтактный вариант спектроскопии фотопроводимости полупроводников	<u>63</u>
2.1. Принцип действия и устройство бесконтактного преобразователя.....	<u>64</u>
2.2. Формирование сигналов фотопроводимости в бесконтактном преобразователе.....	<u>68</u>
2.3. Раздельная регистрация δR - и δC -спектров.....	<u>71</u>
2.4. Чувствительность бесконтактного способа регистрации спектров фотопроводимости полупроводников.....	<u>76</u>
<u>Глава 3.</u> Спектрометры инфракрасного и субмиллиметрового диапазонов длин волн для исследования электрически активных примесей в кремнии и германии	<u>81</u>
3.1. Дифракционный спектрометр для ФТИС.....	<u>81</u>
3.2. Фурье-спектрометр высокого разрешения для бесконтактной фототермоионизационной и абсорбционной спектроскопии полупроводников.....	<u>87</u>
3.3. Спектрометр и релаксометр субмиллиметрового диапазона с лампами обратной волны.....	<u>94</u>
<u>Глава 4.</u> Спектроскопические параметры электрически активных примесных центров в кремнии и германии	<u>99</u>
4.1. Энергетические спектры примесей в германии.....	<u>103</u>
4.2. Энергетические спектры элементарных доноров и акцепторов в кремнии.....	<u>112</u>
4.3. Силы осцилляторов оптических переходов в спектрах фотовозбуждения мелких примесных центров в Si и Ge.....	<u>121</u>
4.4. Спектроскопические параметры двойных термодоноров в кремнии.....	<u>129</u>

<u>Глава 5. Концентрационные зависимости спектров фотовозбуждения электрически активных примесей в кремнии и германии...</u>	<u>137</u>
5.1. Форма линий в спектрах оптического поглощения и фототермической ионизации примесей.....	<u>137</u>
5.2. Зависимость ширины линий в спектрах ФТИ от концентрации примесей.....	<u>143</u>
5.3. Определение концентрации примесных комплексов	<u>154</u>
5.4. Зависимость времени релаксации фотопроводимости от концентрации компенсирующих примесей в высокочистом германии.....	<u>159</u>
5.5. Влияние селективного поглощения на спектры фотопроводимости в области фотоионизации примесей.	<u>165</u>
<u>Глава 6. Примесный состав высокочистых и легированных кристаллов кремния и германия</u>	<u>177</u>
6.1. Элементарные примеси и примесные комплексы в высокочистом гидридном германии.....	<u>177</u>
6.2. Источники поступления примесей в высокочистый германий.....	<u>186</u>
6.3. Электрически активные примесные центры в высокочистом и моноизотопном кремнии.....	<u>194</u>
6.4. Примесная фотопроводимость в легированном слабо компенсированном <i>p</i> -Si.....	<u>202</u>
6.5. Энергетический спектр кислородсодержащих термодоноров в кремнии.....	<u>210</u>
6.6. Особенности формирования термодоноров в кристаллах кремния, выращенных по Чохральскому, при отжиге под давлением.....	<u>228</u>
6.7. Кремний с минимальными диэлектрическими потерями	<u>235</u>
<u>Глава 7. Излучающие и электрически активные примесные центры в кремниевых структурах, легированных редкоземельными элементами и кислородом</u>	<u>245</u>
7.1. Излучающие центры в Si и SiGe, содержащие ионы Er^{3+}	<u>248</u>
7.2. Спектроскопические параметры и микроструктура центра <i>Er-1</i>	<u>258</u>
7.3. Электрически активные центры в кремнии, легированном редкоземельными элементами.....	<u>264</u>
7.4. Эффективность и температурное гашение люминесценции иона Er^{3+} в эпитаксиальных кремниевых структурах.....	<u>275</u>
7.5. Излучающие центры, содержащие ион Ho^{3+} в кремнии.	<u>283</u>
7.6. О возможности лазерной генерации в кремниевых структурах, легированных редкоземельными элементами	<u>289</u>
<u>Приложение 1</u>	<u>395</u>
<u>Приложение 2</u>	<u>297</u>
<u>Заключение</u>	<u>300</u>
<u>Литература</u>	<u>309</u>

Введение

Актуальность темы. Элементарные полупроводники – кремний, германий и структуры на их основе являются объектами интенсивных исследований с целью поиска физических эффектов, открывающих возможности для создания новых и совершенствования существующих твердотельных электронных устройств. В различной степени изучены фотоэлектрические и излучательные свойства монокристаллов Si и Ge и применены в фотоприемниках ИК диапазона на примесных и межзонных переходах в Si и Ge, в лазере на *p*-Ge, в детекторах ионизирующих излучений. В последнее время обнаружено стимулированное излучение в дальней инфракрасной области спектра на примесных переходах в кристаллическом кремнии [1] и одноосно сжатом *p*-Ge [2]. В большинстве случаев наблюдаемые эффекты связаны с природой и концентрацией электрически активных примесей в кристаллах и структурах, или со степенью их чистоты, поэтому исследования примесного состава, энергетических спектров и излучательных свойств примесных центров в кристаллах германия, кремния и в структурах на их основе представляют значительный интерес.

Развитие коммуникационных технологий на базе кремния резко увеличило потребность в эффективных оптоэлектронных устройствах. Кремний и твердый раствор SiGe оказались востребованными как светоизлучающие материалы. По ряду причин фундаментального характера монокристаллы Si и SiGe этими свойствами не обладают. Кремний - непрямозонный полупроводник, излучательная рекомбинация в Si затруднена, поэтому велик интерес к исследованиям излучающих центров в кремниевых структурах, связанных с редкоземельными элементами (РЗЭ), перспективных для целенаправленного изменения оптических свойств кремния и создания на базе кремния эффективных излучателей (в том числе лазеров) на длине волны 1,54 мкм, оптимальной для волоконно-оптических линий связи [3].

Проблема получения и применения новых материалов - это, прежде всего, проблема их анализа, почти всегда требующая развития новых экспериментальных методов для исследования свойств примесных центров и для определения их содержания. Понятен, в связи с этим, интерес к экспериментальной технике и

высококочувствительным методам исследования электрически и оптически активных примесных центров в полупроводниках. С одной стороны - это определение основных (целевых) свойств материала, а с другой стороны - это путь к наиболее чувствительным, как правило, методам анализа полупроводников. Влияние электрически и оптически активных примесей на свойства полупроводников существенно даже в наиболее чистых монокристаллах кремния и германия, где их суммарное содержание составляет величину $10^{11} - 10^9 \text{ см}^{-3}$, и это означает, что необходимо развивать экспериментальные методы, способные определять примесные центры на уровне более низком, чем пределы обнаружения большинства существующих методов элементного анализа.

Особое место в исследованиях Si и Ge занимают методы ИК спектроскопии: абсорбционная, фототермоионизационная и люминесцентная, поскольку энергии переходов между примесными уровнями в запрещенной зоне соответствуют инфракрасному диапазону длин волн. Одним из наиболее информативных методов исследования высокочистых полупроводников является фототермоионизационная спектроскопия (ФТИС), основанная на регистрации примесной фотопроводимости с линейчатым спектром, которую впервые наблюдали Лифшиц и Надь в 1964 г. [4]. Отличие ФТИС от других методов состоит в постоянстве сигнала примесной фотопроводимости при изменении концентрации примесных центров в широком диапазоне, поэтому предел обнаружения метода по теоретическим оценкам может достигать величины $10^6 - 10^5 \text{ см}^{-3}$ ($< 2 \cdot 10^{-15}$ ат.%) [5]. Возникло редкое для полупроводникового материаловедения положение, когда аналитический метод имеет предел обнаружения на несколько порядков величины ниже, чем содержание примесей в наиболее чистых кристаллах. Но необходимые для записи спектров ФТИ малошумящие при гелиевых температурах омические контакты к исследуемым полупроводникам сложны в изготовлении, велика вероятность искажения структуры и примесного состава высокочистых кристаллов. Сложность изготовления контактов увеличивается с ростом степени чистоты исследуемых кристаллов и мешает реализации значительных преимуществ ФТИС. Кроме того, к началу данной работы метод ФТИС не был количественным, поскольку интенсивность линий ФТИ не зависела от концентрации. В этих отношениях метод ФТИС уступал менее

чувствительным спектроскопическим методам: абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, в которых спектры регистрируются без контактов к образцам и существует линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации. Создание бесконтактного способа регистрации спектров фотопроводимости и развитие количественных методов ИК спектроскопии (фототермоионизационной и абсорбционной) представляются актуальными задачами.

Цели диссертационной работы - получение новых данных о природе, энергетических спектрах и содержании электрически и оптически активных центров в высокочистых и легированных кристаллах кремния, германия, в структурах на основе этих полупроводников. Эти данные необходимы для развития методов глубокой очистки, легирования Si и Ge и для получения эффективных светоизлучающих структур на основе кремния. Способы достижения - развитие высокочувствительных бесконтактных спектроскопических методов исследования полупроводников: фототермоионизационной, абсорбционной и люминесцентной ИК спектроскопии высокого разрешения, создание экспериментальных методов и физических основ для методов анализа кремния и германия с низкими пределами обнаружения электрически и оптически активных примесей. Объекты исследования – высокочистые и легированные монокристаллы Si и Ge, моноизотопный кремний, структуры на основе Si и SiGe, легированные эрбием и гольмием в процессах сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии и ионной имплантации.

Научная новизна работы. Разработан бесконтактный высокочувствительный метод определения электрически активных примесей по спектрам фотопроводимости полупроводников. С помощью нового метода исследован примесный состав высокочистых кремния и германия и его изменения в процессах глубокой очистки легирования и термообработки. Определена доля электроактивных примесей Al, B, Li в общем их содержании в высокочистом германии.

Исследована зависимость ширины линий в спектрах фототермической ионизации от концентрации электрически активных примесей в высокочистых монокристаллах германия и кремния. Впервые показано, что ширина линий, регистрируемых в спектрах фототермической ионизации, превышает таковую в спектрах поглощения вследствие большой оптической толщи полупроводника,

участвующей в формировании сигнала фотопроводимости. Для бездислокационных образцов германия экспериментально определена ширина линий для перехода из основного состояния изолированного акцептора в кристалле Ge $\Delta v=4,8$ мкэВ (минимальная величина для электронных переходов в Ge), получена оценка для времени жизни в возбужденном состоянии для элементарных акцепторов в Ge.

Детально изучены спектры переходов из основного состояния примесей в кремнии и германии с высоким разрешением. Создан каталог спектральных линий в диапазоне $50-900$ см⁻¹ для наиболее распространенных примесей и примесных комплексов в высокочистых Si и Ge. Впервые наблюдались спектры новых акцепторов A_{12} и A_{13} в Ge с энергиями ионизации 10,65 и 11,05 мэВ, переходы в высоковозбужденные состояния термодоноров. Идентифицированы ряд линий в спектрах ФТИ и фотопроводимости известных примесных центров: В, Al, Ga, (Li,O) в Ge и Si, в том числе электрон-фононные переходы с участием двух S-подобных состояний акцепторов в кремнии.

В спектрах фотопроводимости донорного комплекса (Li,O) в германии впервые наблюдался переход из основного состояния на уровень $6P_{\pm}$, предсказанный в работе Когана и др. [6] и меняющий идентификацию нечетных возбужденных состояний $E(nP_M)$ в спектрах доноров в Ge и Si, на которой основывались все исследования, выполненные после работы Фолкнера [7].

Экспериментально определены значения сил осцилляторов для спектральных линий элементарных примесей в германии и кремнии. Впервые определены величины сил осцилляторов оптических переходов для P, В и Al в кремнии и уточнены для В и Al в германии. Обнаружено существенное расхождение экспериментальных и расчетных значений сил осцилляторов для доноров в кремнии и германии.

Впервые измерены интегральные сечения поглощения и силы осцилляторов переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ и $1S \rightarrow 2P_0$ для семейства двойных термодоноров в кремнии. С использованием этих данных исследованы процессы формирования термодоноров в кремнии и получены спектроскопические доказательства значительного ускорения процесса образования термодоноров при термообработке в условиях гидростатического сжатия до давления ≥ 1 ГПа. Получены данные об энергетическом спектре «новых термодоноров» в кремнии, подвергнутом отжигу при $T=600^{\circ}\text{C}$, в

котором обнаружены классические двойные доноры с энергией ионизации <70 мэВ, считавшиеся ранее неустойчивыми при этой температуре.

Обнаружен доминирующий вклад фотопроводимости компенсирующих примесей в суммарную фотопроводимость легированного кремния при освещении межзонным светом - обращение примесной фотопроводимости и предложен способ определения химической природы компенсирующих примесей в легированном p -Si с малой степенью компенсации.

В кремниевых структурах, полученных методами сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии и ионной имплантации, идентифицированы излучательные центры, содержащие ионы редкоземельных элементов, и определена связь типов излучающих центров с условиями получения и термообработки структур. В эпитаксиальных структурах обнаружен новый излучающий центр ***Er-I***, содержащий ион Er^{3+} , для которого впервые для ионов РЗЭ в Si наблюдался эффект Зеемана и зарегистрированы наиболее узкие линии излучения до $\Delta\nu=10$ мкэВ. Впервые наблюдалась фотолюминесценция иона Ho^{3+} в кремнии. Обнаружены несколько излучательных центров, связанных с ином гольмия, возникающих в результате отжига имплантированных структур.

Практическая ценность работы. Разработан бесконтактный преобразователь фотопроводимости полупроводников для регистрации малых изменений комплексной проводимости исследуемых образцов, возникающих при поглощении излучения. Минимальные обнаружимые изменения проводимости равны $(\delta C/C)_{\min}=8 \cdot 10^{-11}$ и $(\delta R/R)_{\min}=10^{-9}$ при регистрации реактивной и активной составляющих соответственно. Преобразователь используется в исследованиях и анализе полупроводников в ряде исследовательских лабораторий России и за рубежом, был выпущен малой серией в СКБ Института радиотехники и электроники РАН.

Разработаны аппаратура и методики для спектроскопии и анализа полупроводников в ИК и субмиллиметровом диапазоне с использованием фурье-спектрометров в диапазоне $20-10000$ cm^{-1} с разрешением до $0,002$ cm^{-1} , спектрометра и с лампами обратной волны в диапазоне $3-20$ cm^{-1} с разрешением до $0,0001$ cm^{-1} , дифракционного монохроматора низкого разрешения в диапазоне $50-125$ cm^{-1} . Разработан и создан автоматизированный релаксометр с лампами обратной волны и

бесконтактной регистрацией кинетики фотопроводимости. Релаксометр позволяет измерять времена релаксации примесной фотопроводимости в Ge в диапазоне $\tau > 10^{-6}$ при гелиевых температурах. Методики анализа высокочистых Ge и Si использованы в Институте химии высокочистых веществ РАН при разработке методов получения высокочистых Ge и Si, для определения примесного состава образцов Выставки-коллекции высокочистых веществ РАН с пределами обнаружения на 2-3 порядка величины ниже, чем суммарная концентрация электрически активных примесей в наиболее чистых образцах, полученных как в России так и за рубежом.

На основе концентрационной зависимости ширины линий ФТИ разработана методика определения концентрации B, Al, Ga, P в Ge и B, P в Si непосредственно по спектрам ФТИ с пределом обнаружения до $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-13}$ ат.%) при суммарной концентрации основных электроактивных примесей до $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ($7 \cdot 10^{-11}$ ат.%) в германии и до 10^9 см^{-3} ($2 \cdot 10^{-12}$ ат.%) при суммарной концентрации 10^{12} см^{-3} ($2 \cdot 10^{-9}$ ат.%) в кремнии. Исследована зависимость времени релаксации примесной фотопроводимости в германии от концентрации компенсирующих примесей в диапазоне предельно низких концентраций до 10^9 см^{-3} . Разработана бесконтактная методика определения компенсирующих примесей в Ge по времени релаксации фотопроводимости в области концентраций $3 \cdot 10^9 \div 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Созданы наиболее подробные каталоги спектров доноров и акцепторов в кремнии и германии, включая примесные комплексы. Измерены сечения поглощения в спектральных линиях наиболее распространенных примесей в кремнии и германии, что является основой для количественных измерений примесного состава. С применением разработанных спектроскопических методов исследования получен ряд практически важных новых материалов: высокочистый гидридный германий, легированный кремний для низкофоновых приемников излучения, кремний с рекордно малыми диэлектрическими потерями в миллиметровом диапазоне длин волн $\text{tg} \delta = 3 \cdot 10^{-6}$ при $T = 290 \text{ К}$ на частоте 145 ГГц - материал для окон мощных источников микроволнового излучения.

Для кремниевых светоизлучающих структур, однородно и селективно легированных эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, достигнута внешняя квантовая эффективность при низких температурах и низких

уровнях накачки до 0,4 % и 0,04% при $T= 4,2$ и 77 К соответственно, что является, по-видимому, высшим достижением для структур с излучающими центрами, содержащими ионы Er^{3+} в кремнии.

Положения выносимые на защиту.

1. Новый бесконтактный вариант фототермоионизационной ИК спектроскопии высокого разрешения является эффективным методом определения электрически активной части примесей и примесных комплексов в кремнии и германии с пределом обнаружения до 10^8 $см^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-13}$ ат.%) и разрешающей силой до 10^4 , что достаточно для исследования и анализа наиболее чистых образцов полупроводниковых кристаллов германия и кремния при минимальной вероятности искажения примесного состава и структуры кристаллов.

2. Полученные в работе экспериментальные данные о частотах, уширении, сечениях поглощения и силах осцилляторов спектральных линий примесей и их идентификация позволяют достоверно определить химическую природу, энергетический спектр и концентрацию более чем 40 электрически активных примесных центров в кремнии и германии, включая кислородсодержащие двойные термодоноры в Si, применяя методы фототермоионизационной и абсорбционной спектроскопии высокого разрешения.

3. Исследование доминирующего механизма уширения спектральных линий фототермической ионизации примесей в высокочистых монокристаллах германия и кремния методом бесконтактной ФТИС высокого разрешения позволило впервые разработать методику определения концентрации электрически активных примесей в диапазоне 10^{10} - 10^{13} $см^{-3}$ в Ge и 10^{12} - 10^{14} $см^{-3}$ в Si непосредственно по спектрам ФТИ.

4. Определены условия формирования излучательных центров в кремниевых структурах, легированных эрбием в процессе сублимационной МЛЭ. При термообработке однородно и селективно легированных структур Si:Er/Si, полученных методом сублимационной МЛЭ с поликристаллическим источником Si:Er, формируется новый излучающий центр *Er-1* с орторомбической $I(C_{2v})$ симметрией кристаллического окружения иона Er^{3+} и предельно узкими для ионов РЗЭ в кремнии линиями люминесценции.

5. Кремниевые структуры, легированные редкоземельными элементами, являются перспективными для получения излучающих устройств (включая светодиоды и лазеры) на внутрицентровых переходах редкоземельных ионов с эффективным возбуждением через электронную подсистему кремния.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертации докладывались на V Европейской конференции по аналитической химии (Краков, Польша, 1984 г.); VII и VIII Всесоюзных конференциях по методам получения и анализа высокочистых веществ (Горький, 1985, 1988 г.); IX конференции по химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, 1992 г.); V Международной конференции «Мелкие примеси в полупроводниках» (Кобе, Япония, 1992 г.); XI Международном симпозиуме по Молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Москва-Н.Новгород, 1993 г.); 17 Международной конференции "Дефекты в полупроводниках" (Гмунден, Австрия, 1993 г.); I Российской конференции по физике полупроводников (Нижний Новгород, 1993 г.); 18 Международной конференции "Дефекты в полупроводниках" (Синдаи, Япония, 1995 г.); Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997), 19 Международной конференции "Дефекты в полупроводниках" (Авьеро, Португалия, 1997 г.); Всероссийском совещании "Наноструктуры на основе кремния и германия" (Нижний Новгород, 1998), 24 Международной конференции по физике полупроводников" (Иерусалим, Израиль, 1998) Международном совещании "Нанопотоника", Н. Новгород, Россия, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003; Международной конференции "Дефекты в полупроводниках" (Беркли, США, 1999) г.); IV Всероссийская конференции по физике полупроводников «Полупроводники' 99»; Международной конференции «Геттерирование и инженерия дефектов в полупроводниках» (GADEST'99) 1999 Швеция; Международной конференции "Оптика полупроводников" Ульяновск Россия 1998, 8 международном симпозиуме "Наноструктуры: Физика и технология" Санкт-Петербург, Россия, 2000; 21 Международной конференции "Дефекты в полупроводниках" (Гиссен, Германия, 2001); V Российская конференции по физике полупроводников, Нижний Новгород, 10-14 сентября 2001; Совещании по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния «Кремний-2002», Новосибирск 2002 г.; 10 Международной конференции по центрам с мелкими уровнями в полупроводниках Варшава Польша 2002, 26

Международной конференции по физике полупроводников Эдинбург, Шотландия 2002, Совещании по прикладным исследованиям НАТО “Вперед к первому кремниевому лазеру” Тренто, Италия 2002; 22 Международной конференции "Дефекты в полупроводниках" (Гиссен, Дания, 2003); Симпозиуме общества материаловедения (MRS); «Оптоэлектроника материалов на основе элементов IV группы» Сан-Франциско, США 2003; 2-м Нижегородском совещании «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение», Нижний Новгород, Россия 2003; VI Российской конференции по физике полупроводников. С.-Петербург, 27-30 октября 2003 г.

Публикации Основные результаты диссертации опубликованы в 74 статьях в ведущих российских и зарубежных журналах, список которых приведен в конце автореферата. По результатам диссертации сделано более 30 докладов на российских и международных симпозиумах, конференциях и совещаниях.

Личный вклад автора заключается в выборе направления исследования, в предложении идеи бесконтактного варианта фототермоионизационной спектроскопии и её реализации совместно с Л.И.Герштейном и В.Б. Шмагиным. [A1,A6,A8,A19]. В работах [A2,A4,A8,A12,A24,A32,A65], развивающих методы определения природы и концентрации примесей по спектрам фотопроводимости и абсорбции, соискатель предложил и реализовал способы определения коэффициентов поглощения и концентрации примесных центров по спектрам фотопроводимости. В исследованиях энергетических спектров примесных центров в Si и Ge [A7,A9,A10,A13,A21,] автором диссертации выполнены спектроскопические эксперименты с высоким разрешением, измерены сечений поглощения и совместно с Т.М.Лифшицем, Е.Б.Козловым, В.Б.Иконниковым проведена идентификация переходов, определение сил осцилляторов и составление каталогов спектров. В исследованиях примесного состава кристаллов Ge и Si [A3,A5,A14,A16,A18,A20,A22,A25,A69] соискатель совместно с Г.Г.Девятым, Г.А.Максимовым, А.В.Гусевым участвовал в постановке задачи, выполнил спектроскопические эксперименты и интерпретировал результаты. В исследованиях энергетических спектров и процессов формирования термодоноров [A15,A17,A27,A29,A30,A46,A54,A57,A66] автор диссертации совместно с

В.В.Емцевым сформулировал задачу, выполнил все спектроскопические эксперименты и участвовал наряду с другими соавторами в их интерпретация. Совместно с В.П.Кузнецовым, З.Ф.Красильником, М.В.Степиховой, В.Б.Шмагиным разработаны эффективно излучающие эпитаксиальные структуры Si:Er/Si [A33-A36,A55,A58,A64]. Вклад соискателя был определяющим при экспериментальном исследовании спектров люминесценции иона Er^{3+} , квантовой эффективности и определении роли альтернативных каналов рекомбинации экситонов в Si [A38-A45,A62,A67,A71]. В совместных с Н.А.Соболевым исследованиях люминесценции гольмия в Si соискатель впервые наблюдал и интерпретировал спектр ФЛ Ho^{3+} в Si. В исследованиях светоизлучающих структур Si:Er/Si автор диссертации определил связь излучающих центров с параметрами процессов роста и термообработки структур, выделил серию линий люминесценции как новый излучающий центр ***Er-1***. В исследованиях эффекта Зеемана для ионов Er^{3+} в кремнии [A53,A68,A74] соискатель участвовал в постановке задачи и интерпретации результатов эксперимента, внес решающий вклад в выбор объекта исследования - излучательного центра ***Er-1***.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из 7 глав, введения, заключения, содержащего основные результаты, двух приложений и списка литературы, включающего в себя цитируемую литературу и работы автора по теме диссертации. Общий объем 335 страниц, включая 127 рисунков и 43 таблицы. Список литературы содержит 488 наименований.

Содержание работы

Первая глава содержит обзор литературы по методам определения электрически активных примесей в полупроводниках, физическим основам, экспериментальной технике и аналитическим применениям фототермоионизационной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Рассматриваются данные о примесном составе высокочистых Si и Ge в зависимости от условий получения и термообработки кристаллов. На основе анализа литературных данных формулируются цели исследований.

Вторая глава посвящена результатам разработки нового бесконтактного варианта фототермоионизационной спектроскопии. Описывается устройство

бесконтактного преобразователя фотопроводимости и результаты исследования механизма формирования аналитического сигнала. Определяются экспериментально и теоретически предельные возможности разработанного устройства для регистрации фотопроводимости.

Третья глава содержит результаты разработки экспериментальных устройств для спектроскопических экспериментов, включая эксперименты с высоким спектральным разрешением. Описываются модифицированные спектрометры для анализа полупроводников: монохроматор для дальнего ИК диапазона, модифицированный фурье-спектрометр высокого разрешения для ФТИС, спектрометр и релаксометр на лампах обратной волны.

В четвертой главе изложены результаты экспериментального исследования энергетических спектров фотовозбуждения из основного состояния мелких примесей в высокочистых кристаллах, основной целью которого было создание подробного каталога спектральных линий, содержащего данные об идентификации переходов, частотах и силах осцилляторов для мелких доноров и акцепторов в кремнии и германии.

Пятая глава посвящена результатам исследования формы линий, континуальных спектров фотовозбуждения примесных центров и кинетики релаксации ФП в кристаллах Si и Ge с целью развития комплекса методов количественного определения электрически активных примесных.

Шестая глава содержит результаты исследований примесного состава высокочистых кремния и германия и его изменений в процессах глубокой очистки, легирования и при термообработках.

В седьмой главе приведены результаты исследования излучающих примесных центров, связанных с ионами редкоземельных элементов в кремниевых и кремний-германиевых структурах.

Глава 1.

Электрически активные примеси в полупроводниках. (Обзор литературы)

Круг задач, связанных с исследованием, анализом и описанием свойств электрически и оптически активных примесных центров в кремнии и германии, чрезвычайно широк и обзор литературы, приведенный в данной главе, не содержит полного набора результатов, полученных известными экспериментальными и расчетными методами. Основное внимание сосредоточено на результатах исследований примесного состава, полученных спектроскопическими методами. Из многообразия электрически и оптически активных центров выделены центры с малой энергией ионизации (мелкие примеси), которые доминируют в чистых кристаллах Si и Ge, и рассмотрены методы их исследования.

Для получения, исследования и практических применений Si и Ge, лидирующих среди твердых веществ по достигнутому уровню чистоты, наиболее остро ощущается отсутствие методов определения примесного состава с необходимыми низкими пределами обнаружения, для тех электрически и оптически активных примесей, природа и концентрация которых наиболее заметно влияют на основные свойства материалов. [1-4]. Так по данным Выставки-коллекции веществ особой чистоты РАН [5] в наиболее чистом образце кремния П4, представленном на выставке, методами элементного анализа определены всего 3 примеси Au ($6 \cdot 10^{-13}$ % массовых (нейтронно-активационный анализ)); С - $3 \cdot 10^{-5}$ и О - $3 \cdot 10^{-6}$ % мас. (активация частицами $^3\text{He}^+$). Содержание других примесей, среди которых элементы III и V групп, определяющие, электрофизические свойства высокочистого кремния, выращенного по Чохральскому или методом бестигельной зонной плавки, было ниже пределов обнаружения наиболее чувствительных методов элементного анализа [6], составлявших величины от $6 \cdot 10^{-6}$ % мас. для S до $1 \cdot 10^{-12}$ % мас. для Iг .

Литературные данные показывают основную проблему традиционных методов элементного анализа [6-11], а именно, методы, имеющие по ряду примесей уникально низкие пределы обнаружения, не дают вместе с тем достаточно полных сведений о примесном составе высокочистых кремния и германия, особенно о примесях, способных создавать электрически и оптически активные центры. Влияние

электроактивных и оптически активных примесей на основные свойства полупроводников: число свободных носителей и температурную зависимость проводимости; примесную фотопроводимость и время релаксации фотопроводимости на излучательные свойства,- весьма значительно даже в наиболее чистых материалах, полученных в настоящее время. В связи с этим актуальна задача развития высокочувствительных методов определения электрически и оптически активных примесей и исследования с их помощью примесного состава и энергетических спектров примесных центров в полупроводниках.

В данной главе рассмотрены физические основы, аналитические возможности, существующие проблемы методов исследования электрически и оптически активных примесей в полупроводниках и обозначены цели настоящей работы.

1.1. Энергетические спектры примесей в кремнии и германии.

Примеси в полупроводниках могут образовать электрически активные притягивающие центры, создающие для носителей заряда (электронов или дырок) локализованные состояния с энергетическими уровнями в запрещенной зоне кристалла. Под действием возмущений (электромагнитное излучение, нагревание) носитель заряда, связанный при низкой температуре на примесном центре, переходя из основного в одно из возбужденных состояний, может стать свободным, как показано на рис.1.1, или захвачен вновь. Переходы в энергетическом спектре примесей дают линейчатую часть в спектрах фотовозбуждения примесей, и составляют основу спектроскопических методов исследования электрически и оптически активных примесей в полупроводниках. Положение основного состояния относительно границ запрещенной зоны характеризуется энергией ионизации примеси E_i (см. табл. 1.1.).

Поглощение фотона с энергией большей ширины запрещенной зоны E_g приводит к образованию свободного или связанного на примеси экситона с последующей релаксацией. Зависимость энергии связи экситона от энергии ионизации примеси является основой для идентификации примесных центров по спектрам низкотемпературной экситонной люминесценции.

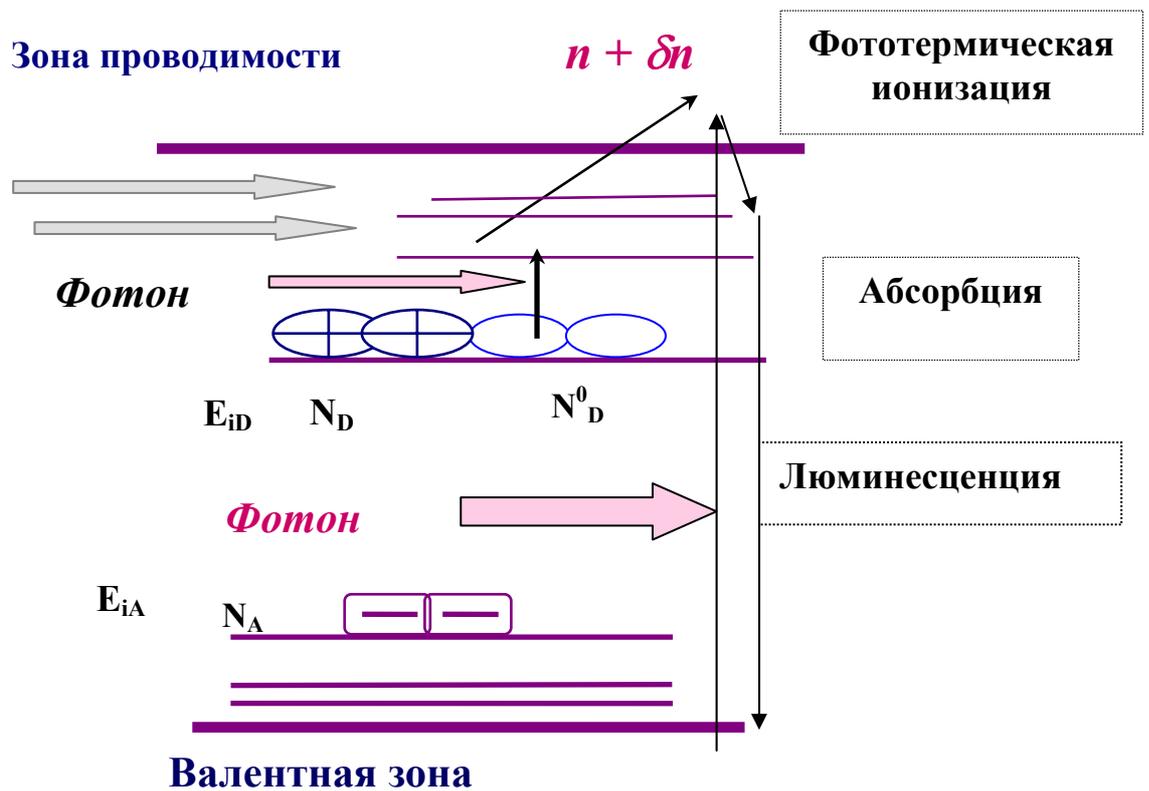


Рис. 1.1. Энергетический спектр притягивающего примесного центра (донора) в частично компенсированном полупроводнике и методы его наблюдения. Часть примесных центров нейтральна и может поглощать излучение. E_{iD} и E_{iA} - основные состояния донора и акцептора соответственно.

Электрическую активность проявляют атомы примесей, как правило, в положении замещения (например, элементы III и V групп в кремнии и германии), комплексы из нескольких атомов разной химической природы, взаимодействующих друг с другом или с собственными дефектами кристалла. Известна электрическая активность собственных дефектов и их скоплений [3]. Для высокочистого германия известны электрически активные примесные комплексы, в состав которых входят атомы водорода, углерода, азота, кислорода, кремния, лития, меди [1,12]. В кремнии активно изучают кислородсодержащие электроактивные комплексы, образующиеся при термообработке - термодоноры [13-19]; комплексы, содержащие углерод [20], водород [21]; комплексы с участием собственных дефектов, образующихся, в частности при облучении [22].

Теоретические представления об энергетическом спектре примесей основаны на приближении эффективной массы (ПЭМ) [23-25]), в рамках которого движение носителя заряда в периодическом поле кристалла, возмущенном примесным центром,

можно представить как движение заряженной частицы только в возмущающем поле, если истинную массу частицы m_0 заменить некоторой эффективной величиной m . Приближение эффективной массы справедливо для примесей, у которых эффективный радиус основного состояния a много больше постоянной решетки a_0 и область локализации носителя на примеси охватывает большое число элементарных ячеек. Для таких примесей кристалл представляется средой с диэлектрической проницаемостью ε , энергия их ионизации E_i много меньше ширины запрещенной зоны E_g и поэтому они называются мелкими. Мелкие примеси, к которым относятся атомы в положении замещения доминируют, как правило, в чистых кристаллах *Si*, *Ge*, *GaAs*, *CdTe*, определяя температурную зависимость их электропроводности. Энергетический спектр мелкой примеси подобен спектру атома водорода и отличается от него масштабом, задаваемым величинами эффективной массы m_0 и диэлектрической проницаемости полупроводника

$$E_n = \frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} = -E_H \frac{m}{m_0} \frac{1}{\varepsilon^2 n^2} \quad a_n = n^2 \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m e^2} = a_H \frac{m_0}{m} \varepsilon n^2 \quad (1.1)$$

Здесь E_n и a_n энергия связи и эффективный радиус n -го состояния, соответственно (энергия отсчитывается от дна зоны проводимости), n - главное квантовое число, $E_H = 13,56$ эВ и $a_H = 5,29 \cdot 10^{-9}$ см энергия ионизации и эффективный радиус атома водорода. В непрямозонных полупроводниках [24], какими являются кремний и германий, эффективная масса носителей не изотропна и лишь в первом приближении мелкий примесный центр может быть описан водородоподобными волновыми функциями и спектром. В водородоподобном приближении для германия в ПЭМ энергия основного состояния ~ 10 мэВ и радиус орбиты $\sim 80 \text{ \AA}$, а соответствующие величины для кремния равны ~ 35 мэВ и $\sim 30 \text{ \AA}$ [26].

Энергии основных (четных) состояний носителей на примесях в германии и кремнии, отличаются от энергии основного состояния рассчитанного согласно ПЭМ, причем это отличие зависит от природы примесей (см. табл. 1.1) [24]. Этот эффект, получивший название химического сдвига, лежит в основе идентификации примесей по спектрам переходов из основного состояния.

Носитель заряда в возбужденных нечетных P -состояниях локализован, в основном, на больших расстояниях от примеси. Поэтому на его движении и энергии

почти не сказывается конкретная природа примесного центра. Химический сдвиг основного состояния и независимость энергии возбужденных состояний от природы примесного центра приводят к тому, что спектры переходов из основного в возбужденные состояния для всех примесных центров повторяют друг друга со сдвигом на величину разности энергий основных состояний примесей. На рис.1.2. в качестве примера приведен спектр фотовозбуждения [29], в данном случае спектр поглощения, содержащий переходы из основного $1S$ -состояния донора (фосфора) в многодолинном полупроводнике (кремнии) во множество возбужденных $nP_{\pm m}$ – состояний.

Таблица 1.1. Энергия ионизации E_i мелких доноров и акцепторов в кремнии и германии, мэВ [27]
(Значения E_i для акцепторов в Si взяты из [28]).

	Д о н о р ы				А к ц е п т о р ы				
	Sb	P	As	Bi	B	Al	Ga	In	Tl
Si	42,74	45,59	53,76	70,98	44,39	69,03	72,73	155,58	246,2
Ge	10,32	12,28	14,18	12,57	10,81	11,15	11,32	11,99	13,45

До настоящего времени еще не найдено достаточно эффективного метода теоретического определения величин химического сдвига и химического расщепления основных состояний. Поэтому значение спектроскопического эксперимента для исследования новых примесных центров остается решающим. Выделение в спектре исследуемого образца серии линий, принадлежащих одному примесному центру, может быть проведено сравнением с известным экспериментальным спектром или с расчетом, но природу и количество примесных атомов и дефектов структуры, образующих данный центр, устанавливают экспериментально. В связи с этим в литературе встречаются обозначения типа (A_i, B_j) для примесных центров неизвестной природы. В случае определения одного из атомов или дефектов, центр обозначается как “относящийся к ...”, или “содержащий ...”. Например, кислородсодержащие термодоноры в кремнии, медьсодержащие акцепторы в германии, акцептор, связанный с вакансией в германии и т.п.

Информационная способность эксперимента с применением спектроскопии высокого разрешения, зависит от объема имеющейся библиотеки спектров, детальной идентификации экспериментальных спектров и точности описания наблюдаемых спектров фотовозбуждения примесей. Задачу вычисления спектров мелких примесей

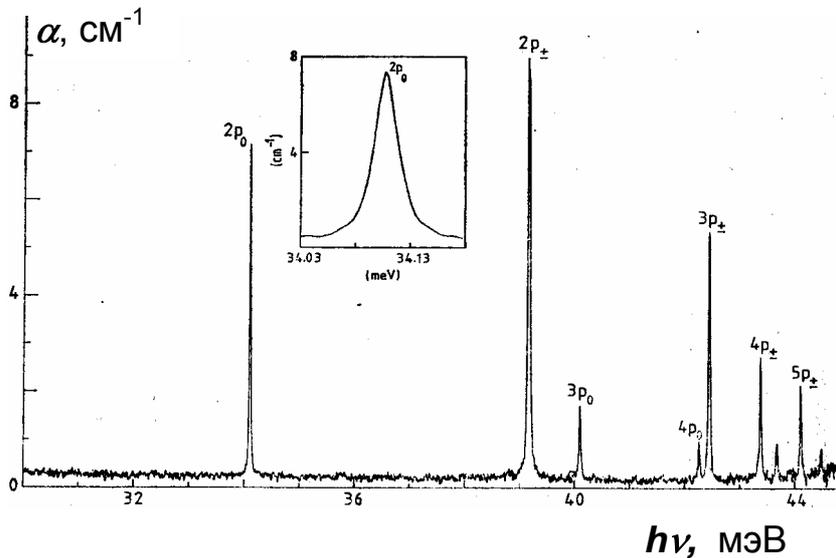


Рис. 1.2. Спектр оптического поглощения примеси фосфора в кремнии ($N_P = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Указаны конечные состояния переходов из основного состояния $1S (A_1)$. Разрешение спектрометра $0,06 \text{ см}^{-1}$. На вставке показана линия $1S (A_1) \rightarrow 2P_0$ с растянутой шкалой энергий [29]. Линия $2P_{\pm}$ на рисунке ограничена.

многokrратно решали с целью увеличения точности предсказания энергии возбужденных состояний [23,25,30-33]. Вариационные расчеты энергий возбужденных состояний примесей [25,30,31], а также вычисления невариационным методом [34-38], использующим определенные экспериментально значения энергии основных состояний примесей, достигли в ряде случаев высокой точности (до ~ 5 мкэВ для доноров в германии), характерной для наиболее прецизионных измерений [28, 39-42]. Расчет энергетических спектров акцепторов менее точен, что связано, со сложной структурой (вырождением и расщеплением) валентной зоны [38].

Так как из экспериментального спектра трудно определить частоту перехода из основного состояния точно на дно зоны, то для определения энергии и величины расщепления основного состояния принимают в качестве опорного теоретическое значение энергии одного из возбужденных состояний большого радиуса, которое надежно идентифицируется и энергия которого рассчитывается с высокой точностью (например, состояние $3P_{\pm}$). Энергии других уровней определяют по экспериментальным частотам, исходя из этого опорного значения.

Приведенные в таблице 1.1 значения энергии ионизации E_i примесей III и V групп в кремнии и германии показывают, что существенная часть доноров и

акцепторов ионизована при комнатной температуре; для нейтрализации примесей и наблюдения спектров фотовозбуждения необходимо охладить Si и Ge до температур в интервале между точками кипения азота и гелия. В указанном температурном интервале свободные носители начинают “вымерзать” (число свободных носителей становится незначительным), а основные примеси частично нейтрализуются и концентрация нейтральных основных примесей N_{OCH}^0 становится равной разности концентраций основных N_{OCH} и компенсирующих примесных центров N_K (которые в равновесных условиях полностью ионизованы) $N_{OCH}^0 = N_{OCH} - N_K = |N_A - N_D|$. В ИК спектрах поглощения и фототермической ионизации появляются группы интенсивных полос поглощения, характерных для каждой мелкой примеси. Поглощение излучения происходит только на нейтральных центрах, поэтому в равновесных условиях спектры соответствуют только основным примесям.

Подсветка полупроводника дополнительным светом из области фундаментального поглощения ($h\nu \geq 0,74$ эВ для Ge и $h\nu \geq 1,165$ эВ для Si) приводит к образованию неравновесных электронов и дырок, которые, релаксируя, нейтрализуют ионизированные примесные центры [43,44], в том числе и компенсирующие. Становится возможным их оптическое возбуждение и регистрация спектров одновременно основных и компенсирующих примесей.

Неполнота экспериментальных данных и указанные проблемы расчетов были основанием для проведения в данной работе прецизионных экспериментальных измерений частот, сил осцилляторов и ширины спектральных линий в спектрах фототермической ионизации поглощения. Одновременно с данной работой в рамках общих исследовательских Программ в Институте радиотехники и электроники РАН Коганом с сотр. были развиты новые методы расчета энергетических спектров примесей в кремнии и германии и сил осцилляторов переходов [38, 45]. Спектроскопические эксперименты с высоким разрешением позволили обнаружить новые переходы, как предсказываемые расчетом [45,46], так и неидентифицированные. Полученные каталоги спектров мелких примесей в германии и кремнии описаны в главе 4.

1.2. Интенсивности переходов в спектрах фотовозбуждения примесей.

Основу для количественного определения примесного состава спектроскопическими методами составляет зависимость измеряемых в эксперименте параметров спектра от концентрации примесей, поэтому необходимо знать с высокой точностью не только положения линий каждой примеси или красную границу фотоионизации, но и интенсивности, определяя, например, сечения поглощения, силы осцилляторов линий, а также сечение оптического поглощения в области сплошного (фотоионизационного) спектра. Рассмотрим результаты работ по определению интенсивностей переходов между энергетическими уровнями примесей.

Суммарное (по всему спектру) поглощение электромагнитного излучения, приходящееся на один атом примеси, определяется правилом сумм [47, 48]:

$$S = \int_0^{E_G} d(h\nu) \sigma(\nu) = \frac{\pi h e^2}{cm^{1/2} m_0} \left(\frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 M = 1,0976 \cdot 10^{-13} [\text{meV} \cdot \text{cm}^2] \frac{M}{\varepsilon^{1/2}} \quad (1.2)$$

где $\sigma(\nu)$ - сечение примесного поглощения на частоте ν ; E_{eff}/E_0 - отношение эффективного поля, индуцирующего переход, к среднему полю (для мелкой примеси $E_{eff}/E_0 = 1$), $M = \langle m \rangle / m_0 = 3 / m_0 \cdot (1/m_l + 1/m_t)$ для доноров; $M = \gamma$ для акцепторов $m_l, m_t, \langle m \rangle$ - продольная, поперечная и средняя эффективные массы электронов; γ - параметр Латтинжера валентной зоны; ε - диэлектрическая проницаемость. Выбор верхнего предела интегрирования равным E_G учитывает, что для мелкой примеси поглощение на частотах $\nu > E_G/h$ пренебрежимо мало.

Сила осциллятора f для перехода между двумя состояниями есть, по определению, доля полного поглощения, приходящаяся на данный переход. Если число поглощающих центров в единице объема N^0 , то площадь S_n под линией поглощения (L), отвечающей переходу из основного в n -ое возбужденное состояние

$$S_n = \int_L \alpha(\nu) d\nu = f_n S N^0 \quad (1.3)$$

$\alpha = \sigma(\nu) N^0$ - коэффициент поглощения. Площадь линий: лорентцевой $S = \pi A \Gamma$, гауссовой $S = (\pi / \ln 2)^{1/2} A \Gamma$, где A - амплитуда, Γ - полуширина линии на полувысоте. Величины E_G , ε , $\langle m \rangle / m_0$, γ для кремния и германия приведены в табл.1.2. Из

чины E_G , ε , $\langle m \rangle / m_0$, γ для кремния и германия приведены в табл.1.2. Из правила сумм (1.2) легко получить выражение для силы осциллятора:

$$f_n = \frac{S_n}{SN^0} = \frac{c^2 m}{\pi e^2} \left[\frac{E}{E_{eff}} \right]^2 \frac{\varepsilon^2 S_n}{MN^0} = 1,13 \cdot 10^2 \left[cm^{-1} \right] \frac{\varepsilon^{1/2} S_n}{MN^0} \quad (1.4.)$$

Таким образом, зная f_n для примесных переходов и измеряя площади под линиями, можно определять раздельно концентрации примесей в полупроводнике.

Таблица 1.2.

	$E_g(4K), \text{эВ}$	ε	M/M_0	γ_1
Si	1,17 [49]	11,48 [51]	0,258 [52]	4,22 [53]
Ge	0,744[50]	15,40 [51]	0,118 [52]	13,38 [54]

В германии и, особенно, в кремнии химические сдвиги не малы по сравнению с самой энергией ионизации. По представлениям, развитым в работах [34,45,46, 55,56], увеличение глубины основного уровня увеличивает локализацию его волновой функции и влияет на нее не только в области центральной ячейки, но и вне ее, т.е. там, где применимо ПЭМ. Это приводит к тому, что те спектроскопические характеристики (силы осцилляторов спектральных линий, сечение фотоионизации), которые зависят от вида волновой функции основного уровня, испытывают "химический эффект". Результаты наиболее точных расчетов энергии уровней и сил осцилляторов оптических переходов для мелких примесей в кремнии и германии, выполненные Коганом с сотр., и приведенные в таб. 4.6, 4.7., 4.10., 4.11., показывают существенные изменения сил осцилляторов переходов в зависимости от энергии связи основного состояния.

Сечения фотоионизации из основного состояния $\sigma = \alpha_{\max} N$, вычисленные для доноров в кремнии [34], равны (в единицах 10^{-15} см^2 , в скобках - экспериментальные значения приведенные в [52])

$$\sigma(\text{P}) = 2,34 (2,5); \quad \sigma(\text{Sb}) = 2,25 (8,5); \quad \sigma(\text{As}) = 1,81 (1,6).$$

Для тех же примесей в германии получены следующие значения сечений фотоионизации при $h\nu = E_i$ (в единицах 10^{-14} см^2):

$$\sigma(\text{P}) = 1,64 (1,5); \quad \sigma(\text{Sb}) = 2,2 (1,8); \quad \sigma(\text{As}) = 1,4 (1,1). \quad 2,20 \text{ и } 1,8 (\text{Sb}),$$

Видно, что за исключением Sb в кремнии согласие с опытом не хуже 20%. Точность теоретических расчетов (точность приближения центральной ячейки нулевого радиуса - ПЦЯНР) оценивалась авторами [34] в 10%.

Экспериментальные работы по определению СО для примесей в германии единичны [42,57] и расхождение полученных авторами данных с результатами теоретических расчетов существенное. В единственной известной нам работе, где приведены данные об интенсивности оптических переходов в акцепторах в кремнии [58], экспериментально определялись относительные (по отношению к переходу $1\Gamma_8^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$) интенсивности линий примесного поглощения в Si:B , отвечающих переходам в более высокие возбужденные состояния. Форма линий считалась лорентцевой. Значения СО получены умножением найденного в эксперименте отношения интенсивностей линий на теоретическое значение f для перехода $1\Gamma_8^+ \rightarrow 6\Gamma_8^-$ из работы [59], рассчитанное в ПЭМ. Эти результаты нельзя использовать в практической спектроскопии, так как теоретические расчеты [45, 47], так же как и вид спектров примесного поглощения (см., напр., [60]) указывают на то, что f существенно зависит от E_i .

Наибольший пробел в данных об интенсивности переходов существует для примесных комплексов в кремнии и германии. Это связано с трудностями приготовления образцов с заданным содержанием термически нестабильных примесных комплексов, состав которых установлен, как правило, не полностью. Концентрация комплексов обычно меньше, чем элементарных примесей и регистрация спектров поглощения, необходимых для традиционного определения СО затруднена.

Целью настоящей работы было:

- измерение сечений поглощения и сил осцилляторов из спектров поглощения для наиболее распространенных примесей в германии и кремнии;
- определение сечений поглощения, сил осцилляторов переходов примесных комплексов, включая случай малых концентраций, недостаточных для наблюдения и измерений спектров поглощения.

1.3. Абсорбционная ИК спектроскопия электрически активных примесей.

Абсорбционная спектроскопия (АС), называемая также спектроскопией оптического поглощения (ОП) является одним из основных методов определения концентрации электрически активных примесей. АС была первым экспериментальным спектроскопическим методом исследования примесного состава Si и Ge. Для записи спектров поглощения образец помещают на пути излучения спектрометра и с помощью детектора регистрируют излучение, прошедшее через образец. Прошедшая через образец мощность излучения J с учетом многократного отражения от граней кристалла определяется выражением [61]:

$$J = J_0 (1 - R)^2 \frac{e^{-\alpha d}}{1 - R^2 \cdot e^{-2\alpha d}} \quad (1.5)$$

Здесь J - мощность падающего излучения, α - коэффициент поглощения, d - толщина образца, R - коэффициент отражения. Аналитическим сигналом в спектре ОП является коэффициент поглощения α , вычисляемый из (1.5)

$$\alpha = -(1/d) \cdot \ln \{ A^2 T^{-1} [1 + (T/A^2 R)^{1/2} - 1] \} \quad (1.6)$$

$$A^2 = (1 - R)^2 / 2R^2$$

$T = J/J_0$ - пропускание образца, измеряемое в эксперименте. Величина α - линейно связана с концентрацией нейтральных электроактивных центров N^0 , поглощающих излучение,

$$\alpha = \sigma \cdot N^0 \quad (1.7.)$$

где σ - сечение поглощения.

Для аналитических применений наиболее информативной частью спектра фотовозбуждения (абсорбционного или фототермоионизационного) является линейчатый спектр переходов носителей из основного в возбужденные состояния. Начало применению абсорбционной спектроскопии в исследовании природы примесей и в анализе полупроводников было положено в экспериментах Бурштейна с сотрудниками в 1953 - 1956 гг. [62], в которых наблюдали линейчатые спектры доноров и акцепторов в кремнии. Спектры оптического поглощения интенсивно исследовали с целью определения структуры энергетических уровней примесей,

энергий переходов, формы линий [60, 63-65] [60,66, 67]. Для измерения концентрации по спектрам оптического поглощения предварительно определяют сечения поглощения σ , связывающие коэффициент поглощения аналитической линии i -ой примеси с концентрацией нейтральных (нескомпенсированных) электроактивных центров N^0 . Значения концентрации нейтральных (нескомпенсированных) примесных центров i -го сорта (N_i^0 , см^{-3}) измеряют электрофизическими методами, наиболее часто по эффекту Холла или данным о проводимости в образцах с одной доминирующей примесью. [57, 68].

Из (1.7) следует характерное для абсорбционной спектроскопии линейное уменьшение аналитического сигнала при уменьшении концентрации примеси и соответствующее ограничение предела обнаружения. При малых концентрациях примесных центров величина аналитического сигнала становится соизмеримой с величиной шумов детектора, определяемой как свойствами самого детектора, так и флуктуациями числа фотонов в луче [57].

В качестве аналитического сигнала обычно используют коэффициент поглощения (α , см^{-1}), измеренный в центре линии - высоты пика [57,69]. Применение коэффициентов поглощения и сечений поглощения, связанных с высотой пика, корректно только в том случае, когда ширина спектральных линий одинакова для разных образцов и линии регистрируется без искажения, т.е. когда абсолютное разрешение спектрометра ($\delta\nu$) много меньше ширины линии ($\Delta\nu$). Если это условие не выполнено, то необходимо вводить поправки на ширину линий, что не всегда возможно.

Значительный разброс значений σ и отсутствие данных для ряда распространенных примесей в высокочистых Si и Ge (см. раздел 5.5.) были причиной для проведения в данной работе экспериментальных определений сечений поглощения. При этом более последовательным (при различных механизмах уширения линий) представлялось применение в качестве аналитического сигнала интегрального коэффициента поглощения $\alpha_{int} = \int \alpha(\nu) d\nu$, пропорционального числу поглощающих центров N^0 , а в качестве градуировочных коэффициентов - интегрального сечения поглощения

$$\sigma_{int} = \alpha_{int} / N^0 \quad (1.8)$$

или силы осциллятора f_n (см. раздел 1.2). Применение спектроскопии высокого разрешения с минимальной вероятностью перекрытия линий и удобных программ, осуществляющих исследование формы, разделение перекрывающихся линий, интегрирование спектральных линий обеспечили переход в методе абсорбционной спектроскопии к градуировочным зависимостям с использованием интегральных коэффициентов поглощения.

В ранних экспериментах [69-72] из-за плохого разрешения были неверно определены сечения поглощения мелких примесей в Si и Ge, неверно был оценен и предел обнаружения метода АС, считавшийся равным $N_{min}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для примесей элементов III и V групп в Ge [71,72], - (явно недостаточно для работы с высокочистыми полупроводниками). Результаты Халлера для германия [73] указали на возможную ошибку в предшествующих оценках N_{min}^0 . По данным настоящей работы и литературным данным, полученным в последнее время, предел обнаружения примесей III и V групп методом абсорбционной спектроскопии может составить $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для кремния [68] и $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для германия [57,73]. Однако, и такие значения пределов обнаружения уже сейчас недостаточны для определения примесей в существующих высокочистых кристаллах. Существуют образцы Ge с суммарным содержанием электрически активной части примесей $< n \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и в них методом АС может быть определена, в лучшем случае, одна основная примесь с максимальной концентрацией (будем называть ее доминирующей примесью). Аналогичное положение для наиболее чистых кристаллов кремния, получаемых как в лабораторных так и в заводских условиях, в которых только содержание доминирующей примеси превышает 10^{10} см^{-3} . Определение других основных и компенсирующих примесей в высокочистых образцах выходит за пределы возможностей абсорбционной спектроскопии. Необходим более чувствительный метод анализа.

1.4. Фототермическая ионизация примесей.

Спектроскопия фотопроводимости, одним из вариантов которой является фото-термоионизационная спектроскопия (ФТИС), как и абсорбционная спектроскопия, служит для исследования спектров фотовозбуждения носителей заряда, связанных на примесных центрах. Отличие схемы эксперимента ФТИС от АС состоит в том, что исследуемый образец является одновременно приемником излучения. Регистрация фотопроводимости исследуемого образца, как следует из литературы, является причиной независимости сигнала фотопроводимости от концентрации и низкого предела обнаружения электроактивных примесей методом ФТИС.

Фотопроводимость с линейчатым спектром при энергии фотонов, меньших энергии ионизации примеси, обнаружили Лифшиц и Надь в германии, легированном примесями V группы [74], и затем в германии с другими акцепторами и донорами [75,76] и в кремнии [77]. Согласно существующим представлениям, развитым в работах Когана с сотрудниками [78,79], механизм линейчатой фотопроводимости состоит в одновременном или последовательном поглощении атомом примеси фотона и фононов, в результате чего происходит фотовозбуждение носителя, связанного на примеси, и его термическая ионизация (см. рис. 1.1.). При ионизации атома примеси возникает дополнительный свободный носитель заряда, дающий вклад в фотопроводимость. Спектр фототермической ионизации по положению линий на шкале частот совпадает со спектром оптического поглощения.

Вероятность термической ионизации носителя из возбужденного состояния $I^{(n)}$ отлична от единицы, поскольку переходы связанных носителей по возбужденным состояниям, вызванные поглощением и испусканием фононов, могут закончиться прилипанием из n -го возбужденного состояния с вероятностью $S^{(n)}$, т.е. локализацией в основном состоянии.

$$I^{(n)} + S^{(n)} = 1 \quad (1.9)$$

Представление о фототермической ионизации из локализованных состояний ввел Мотт еще в 1938 г. [80] для объяснения резкой температурной зависимости фотопроводимости щелочно-галогидных кристаллов в полосе поглощения света F -

центрами. Позднее это явление рассматривал Перлин с соавторами [81,82]. Теорию фототермической ионизации примесей в полупроводниках разработали Коган и Седунов [78]. Сечение фототермической ионизации $\sigma_i(\nu_n)$ выражается через сечение оптического поглощения $\sigma(\nu_n)$ и вероятность термической ионизации

$$\sigma_i(\nu_n) = \sigma(\nu_n) \cdot I^{(n)} \quad (1.10)$$

Результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей интенсивностей линий ФТИ и определений $I^{(n)}(T)$ приведены в [83-89]. В [87] найдено, что интенсивности линий фототермической ионизации А1, В и Р в Ge описываются формулой:

$$I_j = F \left[1 + (gg')^{-1} \exp\{E_j/kT\} \right]^{-1} \quad (1.11)$$

где E_j - энергия связи конечного состояния j -го перехода, g и g' - факторы вырождения возбужденного состояния и зоны [90-92], F - коэффициент, пропорциональный концентрации примеси и силе осциллятора перехода. Отношение сечений фототермической ионизации и обычной фотоионизации (переход из основного состояния в свободную зону) $\sigma(E_i)$ равно [93]

$$\frac{\sigma_{pi}(\nu)}{\sigma(E_i)} = I^{(n)} f_n \frac{E_i}{\Gamma} \quad (1.12)$$

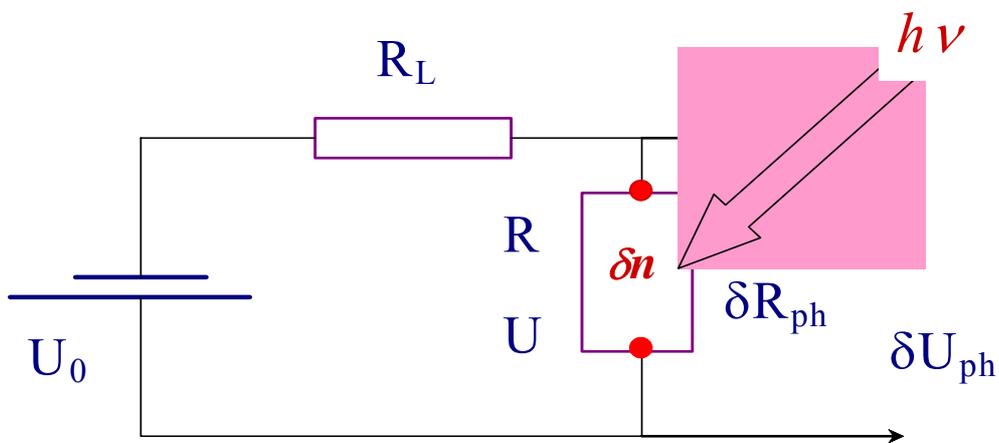
где Γ_n - ширина линии ФТИ. Отношение E_i / Γ_n может быть больше 10^3 и линии ФТИ можно наблюдать в чистых материалах с совершенной кристаллической структурой даже при низких температурах, когда вероятности термической ионизации малы.

Высокая чувствительность фототермоионизационной спектроскопии является важным достоинством, выделяющим ее из других методов анализа. Это свойство связано с особенностью формирования сигнала примесной фотопроводимости, вследствие которой величина сигнала U_{PTI} не зависит от концентрации примесей, как основных, так и компенсирующих в весьма широких пределах их изменений [94]. Для измерения фотопроводимости полупроводник с нанесенными контактами включают в цепь последовательно с источником напряжения и нагрузочным резистором R_L как показано на рис 1.3. В такой схеме изменение напряжения на образце (сигнал δU_{Ph}), вызываемое потоком фотонов от спектрометра, пропорционально относительному

изменению электропроводности кристалла $\delta\zeta/\zeta = \delta n/n$ (n - концентрация носителей в свободной зоне, δn - их сигнальная добавка):

$$\delta U_{ph} = \frac{U}{1 + R/R_L} \frac{1}{1 + (\Omega\tau)^2} \frac{\delta n}{n} \quad (1.13)$$

Здесь U - напряжение на образце, R - его сопротивление, Ω - частота модуляции излучения, τ - время жизни носителя заряда в свободной зоне. В дальнейшем будем полагать частоту модуляции низкой $\Omega\tau \ll 1$.



Режим максимальной чувствительности $R=R_L$

Рис.1.3. Схема регистрации сигнала фотопроводимости.

В работе [95] получена формула, описывающая концентрационную зависимость аналитического сигнала при фототермической ионизации

$$\delta U_{PTI} = U \frac{J\sigma_i}{A\beta} \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1-kx}{[(1+kx)^2 + 4(x-kx)]^{1/2}} \right\} \quad (1.14)$$

где $x = N_{осн.}/n_I$ и $kx = N_{комп.}/n_I$ - концентрация основной и компенсирующей примеси, соответственно, нормированные на величину характерной концентрации n_I ; $k = N_{комп.}/N_{осн.}$ - степень компенсации, σ_i - эффективное сечение процесса ФТИ, β - коэффициент ионизации примеси теплом и фоновым излучением, A - площадь облучаемой поверхности образца, J - поток фотонов, падающий на образец.

В условиях, когда тепловая и фоновая генерация носителей заряда с примесей практически не изменяют их заполнения, относительное изменение электропроводности полупроводника под действием зондирующего излучения спектрометра, а, значит и его примесная фотопроводимость, не зависят от концентрации основной и компенсирующей примесей при $N_{комп.}, N_{осн.} > n_I$. Оценки показали, что для примесей III и V групп в германии в обычных условиях спектроскопического эксперимента при температуре 6 - 8 К характерная концентрация $n_I = 10^8 \div 10^9 \text{ см}^{-3}$ [95-97]. При уменьшении концентрации до величин $N < n_I$ (для $Ge < 10^9 \text{ см}^{-3}$) аналитический сигнал ФТИ начинает уменьшаться.

Из соотношения (1.14) для аналитического сигнала в [95-97] была получена оценка для предела обнаружения примесей методом ФТИС. При условии равенства ФТИ-сигнала и величины генерационно-рекомбинационного шума минимально обнаруживаемая концентрация (N_{min}) равна

$$N_{min} = n_I \frac{2A}{J\sigma_i} \left[\frac{\alpha \cdot \Delta f}{V(1-k)} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

где V - объем образца; Δf - ширина полосы пропускания схемы регистрации. Для примесей III и V групп в кремнии и германии величина, равная $N_{min} = 10^5 - 10^6 \text{ ат./см}^3$, существенно ниже концентрации электрически активных примесей в образцах полупроводников, полученных в настоящее время. В ряде экспериментальных работ [1, 98-100] регистрировали ФТИ-спектры примесей в германии при концентрации до 10^8 см^{-3} . Наиболее чистые (из существующих) образцы кремния и германия содержат $10^{10} - 10^{11}$ атомов электрически активных примесей в см^3 . Очевидна поэтому перспектива аналитических применений метода ФТИС.

Необходимо отметить, что генерационно-рекомбинационный шум является не единственным источником шума, ограничивающим предел обнаружения. Серьезную проблему традиционного варианта ФТИС представляет контактный шум [101], связанный с качеством омических контактов к образцу. Влияние качества контактов на величину предела обнаружения примесей методом ФТИС, отмечаемое во многих работах, не исследовано. Очевидно, что величина N_{min} , определяемая суммарной мощностью шумов в полосе пропускания схемы регистрации, может заметно превысить приведенную выше теоретическую оценку. Особенно сложна проблема контактных

шумов в высокоомных полупроводниках при низких температурах. Указанные причины были побудительными для работы над бесконтактным вариантом ФТИС. В главе 2 проведено сравнение предельных возможностей традиционной контактной методики и разработанного бесконтактного варианта ФТИС.

Основные особенности ФТИС: уникально низкий предел обнаружения и независимость сигнала от концентрации, - ограничили начальное направление исследований идентификацией примесей по положению линий ФТИ на шкале частот в высокочистых кристаллах.

По спектрам ФТИ возможно определение отношений концентраций примесей в одном исследуемом образце. Для двух примесей отношение площадей под контурами соответствующих спектральных линий ($\delta U_1 / \delta U_2$), а при одинаковой ширине линий и отношение их амплитуд, равно [96,97]

$$\frac{\delta U_1}{\delta U_2} = \frac{\sigma_{i1} N_1^0}{\sigma_{i2} N_2^0} \frac{\alpha_{n2}}{\alpha_{n1}} \left[\frac{N_2 / N_2^0}{N_1 / N_1^0} \right] \quad (1.16)$$

Это выражение позволяет по отношению площадей линий в одном спектре находить отношение концентраций нейтральных примесей N_1^0 / N_2^0 , если известны интегральные сечения процесса ФТИ - σ_i (пропорциональные силам осцилляторов оптических переходов f и вероятности ионизации возбужденных состояний (I) примесей разного сорта). Коэффициенты захвата α для мелких примесей, согласно теории каскадного захвата, равны между собой, [102], как и вероятности ионизации из совпадающих по энергии возбужденных состояний мелких примесей.

Последний множитель в скобках, где N_1 и N_2 - полные концентрации примесей, равные сумме нейтральных и ионизованных центров, возникает из-за того, что интенсивности линий данной примеси будут зависеть от присутствия других примесей. Носители, возбужденные в одной линии, захватываются на ионизованные примеси всех сортов. Для слабо компенсированных полупроводников он равен единице. Но и в заметно компенсированных полупроводниках этот множитель близок к единице потому, что на образец попадают интенсивное излучение фурье-спектрометра и фоновое излучение комнатной температуры, охватывающие область возбуждения и ионизации всех мелких примесей. Для примесей с близкими энергиями ионизации $\Delta E_i < kT$ отно-

шение концентраций нейтральных центров N_1^0 / N_2^0 будет равно отношению их полных концентраций

$$N_1/N_2 = N_1^0/N_2^0 = \frac{f_2}{f_1} \frac{\delta U_1}{\delta U_2} \quad (1.17)$$

В случае, если разность энергий ионизации двух примесей $\Delta E_i > kT$, а генерация свободных носителей теплом выше генерации фоном, отношение сигналов ФТИ будет по-прежнему определяться заселенностью основных состояний примесных центров N_1^0 , N_2^0 , но для определения отношения полных концентраций необходимо учитывать статистику электронов и дырок в полупроводнике [103,104].

Методами ИК спектроскопии определяют концентрацию нейтральных (N^0) доноров или акцепторов. При этом часть примесных центров ионизована, теплом, излучением и вследствие компенсации, поэтому $N_i = N_i^{\text{ион}} + N_i^0$. В равновесных условиях при низких температурах, когда $E_i > kT$, концентрации ионизованных основных примесей ($N_i^{\text{ион}}$) и компенсирующих примесей (N^k) близки $N^k \cong N_i^{\text{ион}}$. Таким образом, полное решение задачи определения электрически активных примесей должно включать определение концентрации нейтральных центров, компенсирующих примесей и затем полных концентраций электроактивных примесей. Значительный интерес, вызывает установление доли электроактивных атомов (N_i) в общем их содержании (C_i), определяемом традиционными методами элементного анализа.

В неравновесных условиях, например, при воздействии межзонного подсвета происходит нейтрализация компенсирующих примесей [105,106], вследствие чего становится возможным определение их относительных концентраций по формуле (1.17). На рис. 1.4. приведен спектр образца высокочистого германия с применением межзонной подсветки.

По отношению площадей линий в этом спектре возможно определение относительных концентраций компенсирующих примесей. Для определения абсолютного значения концентрации каждой идентифицированной методом ФТИС примеси, измерения относительных концентраций необходимо было дополнять значениями общего содержания электроактивных примесей, измеренными, например, методом эффекта Холла [107]. Такой подход был применен в диссертационной работе Сидорова [108], Халлером с сотрудниками в исследовании распределения примесей при зонной пла-

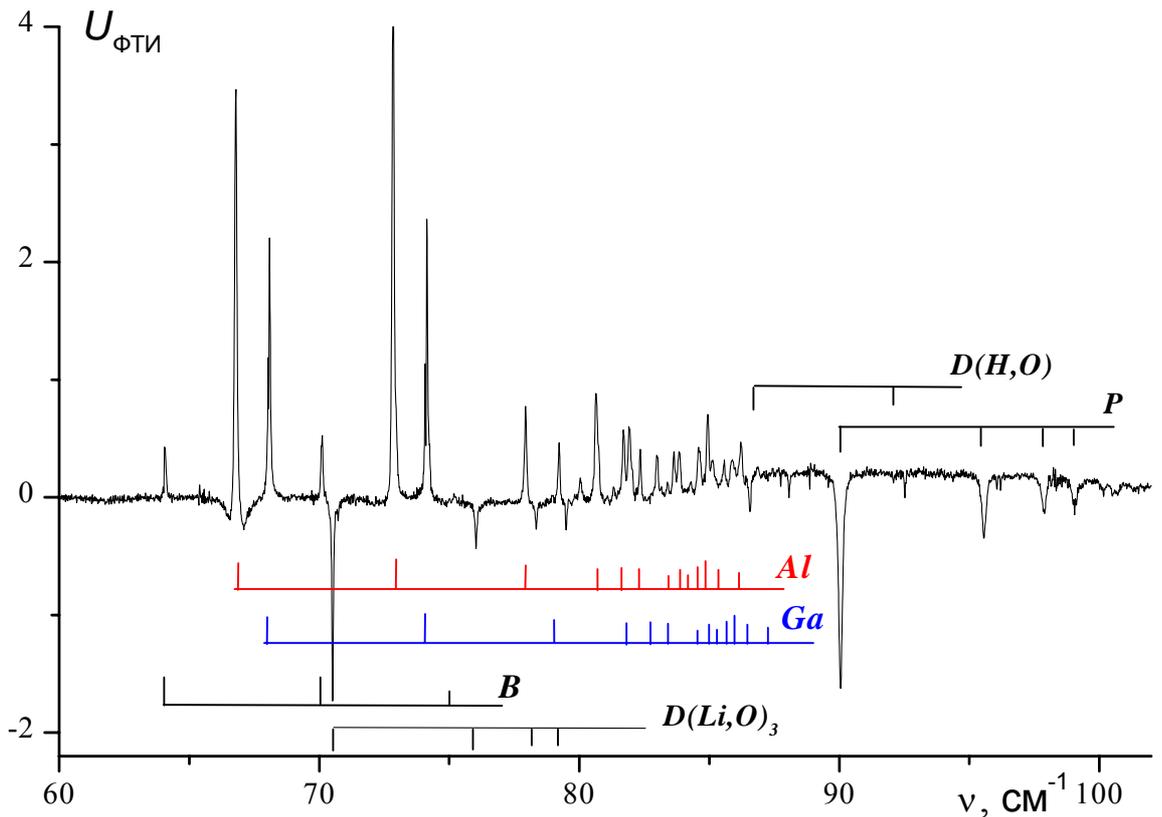


Рис. 1.4. ФТИ-спектр высокочистого германия, измеренный бесконтактным методом с использованием межзонной подсветки. $N_A - N_D = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. $T = 6,5 \text{ К}$. Разрешение спектрометра $0,03 \text{ см}^{-1}$ [99]. Концентрация примесей Al $3 \cdot 10^{10}$, Ga $2 \cdot 10^{10}$, B $3 \cdot 10^9$, P $5 \cdot 10^9$, $D(\text{Li}_2\text{O})_3$ $3 \cdot 10^9$, $D(\text{H}_2\text{O})$ $8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$

ке германия [109] при этом общее число нейтральных примесей в германии определяли из измерений коэффициента Холла при температуре 77 К.

В работах [110-112] данные бесконтактного варианта ФТИС дополняли холловскими измерениями и определением концентрации компенсирующих примесей по времени релаксации фотопроводимости [113, 114] и напряженности поля примесного пробоя [115, 116]. Во всех перечисленных работах для определения абсолютного значения концентрации необходимо было применить несколько электрофизических методов с обязательным изготовлением контактов к анализируемому образцу. В этом отношении метод ФТИС уступал бесконтактным методам абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, для которых характерна линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации (например, высота пика в абсорбционном спектре или относительная интенсивность люминесценции связанного экситона) и возможны измерения концентрации. Поэтому задача определения концентраций электроактив-

ных примесей только на основе измерений в спектрах ФТИ была очень важной для развития фототермоионизационной спектроскопии и в ряде работ были предложены варианты ее решения.

Даркен предложил способ определения концентрации бора и алюминия в различных сечениях кристалла Ge по отношению к галлию, основываясь на измерениях суммарной концентрации акцепторов в одном сечении слитка методом эффекта Холла, относительных концентраций, измеренных по спектрам ФТИ для всех сечений и на теоретическом распределении примеси галлия по длине кристалла в процессе выращивания [104]. Такой подход сокращает число измерений, но не является универсальным, поскольку необходимо присутствие галлия в кристалле и точное совпадение его распределения с теоретическим. В той же работе показана возможность определения степени компенсации ($k=N_D/N_A$) по температурной зависимости отношения амплитуд линий ФТИ двух мелких акцепторов В и Al в Ge. Изменение отношения амплитуд линий ФТИ связаны с различиями в заселенностях основных состояний примесей с отличающимися энергиями ионизации, поэтому способ более удобен для анализа кремния и тех полупроводников, где энергии ионизации примесей существенно различаются.

В полупроводнике могут присутствовать примеси с разной энергией ионизации E_i (например, Ве и В в германии, Ga и В в кремнии). В этом случае линии возбуждения более глубокой примеси накладываются на фотоионизационный континуум мелкой примеси. Если температура кристалла низкая и вероятность термической ионизации из возбужденного состояния мала, то в континууме фотопроводимости мелкой примеси образуются провалы, соответствующие низкоэнергетическим линиям поглощения излучения глубокой примесью. При повышении температуры возникает фототермическая ионизация и линии поглощения инвертируются, превращаясь из “отрицательных” в обычные “положительные” линии фототермической ионизации. Этот эффект рассмотрен Бамбакидисом в [117]. Температура инверсии линий $T_{инв.}$ зависит от концентрации более мелкой примеси и может быть рассчитана для данного полупроводника и ряда примесей в нем. По данным такого расчета можно построить зависимость $T_{инв.}$ от концентрации более мелкой примеси. В [118] этот подход был применен для определения $10^{12} - 10^{14}$ ат./см³ бора в кремнии, легированном галлием.

Весьма интересным следствием описанного сочетания абсорбционной и фотоэлектрической спектроскопии является возможность измерения коэффициентов поглощения и, соответственно, концентрации примесей по провалам в спектрах фотопроводимости при низких температурах. Такой способ определения концентрации по поглощению, регистрируемому в спектрах фотопроводимости, его возможности и методика анализа будут изложены в главе 5. Здесь отметим, что для наблюдения линии поглощения в виде провала в спектре ФП характерны ограничения абсорбционной спектроскопии.

В ФТИ РАН [119,120] было предложено использовать для определения концентрации примесей в диапазоне $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и степени компенсации температурную зависимость ширины линий $1S \rightarrow 2P_0$ фотовозбуждения доноров в *n*-GaAs. Изменение электрических полей на нейтральных донорах при переходе от коррелированного (при $T=4,2 \text{ К}$) к полностью случайному (при $T>9 \text{ К}$) распределению электронов по донорам, изменяет ширину линии фотовозбуждения. Этот способ может быть применен для других полупроводников, но предел обнаружения весьма высок.

Анализ литературы показывает, что поиск способов и, тем более, разработка методик определения концентрации электрически активных примесей непосредственно по спектрам ФТИ, остается актуальной задачей развития аналитических возможностей ФТИС особенно для высокочистых полупроводников, поскольку в большинстве работ спектры ФТИ служат для определения природы примесных центров и отношений концентраций. Анализ литературных данных о применении ИК спектроскопии в исследовании электроактивных примесей показывает перспективность как абсорбционной так, в особенности, фототермоионизационной спектроскопии, в качестве метода определения электроактивных примесей в полупроводниках. Проблемы АС связаны с разработкой методик анализа Si и Ge с высоким разрешением, со снижением пределов обнаружения, построением градуировочных зависимостей, использующих интегральные характеристики спектральных линий. Одна из основных проблем ФТИС, - проблема поиска спектроскопических величин, зависящих от концентрации и разработки методов определения концентрации примесных центров, т.е. превращения ФТИС из качественного в количественный метод исследования примесного состава полупроводников.

1.5. Экспериментальная техника ФТИС и АС.

Известные спектры электрически активных примесей в кремнии и германии занимают широкий диапазон от 8 см^{-1} , где наблюдали переходы между возбужденными состояниями мелких примесей в Ge [121], до 8000 см^{-1} , где исследовали спектры глубоких уровней в Si [122]. Для аналитических применений ИК спектроскопии наиболее важны области, в которых расположены переходы из основного состояния примесей, имеющие максимальный химический сдвиг и одновременно большую интенсивность. Для наиболее распространенных примесей в Ge и Si это спектральные интервалы от 50 до 150 см^{-1} и от 200 до 600 см^{-1} , соответственно. Основные элементы экспериментальной установки для анализа полупроводников методами ФТИС и АС изображена на рис.1.5. Различие методов, как отмечено выше, состоит в том, что результат взаимодействия излучения с исследуемым образцом в АС регистрируется по изменению мощности ИК излучения, приходящей на приемник, а в ФТИС - по изменению проводимости образца, поэтому наиболее значительно меняется система регист-

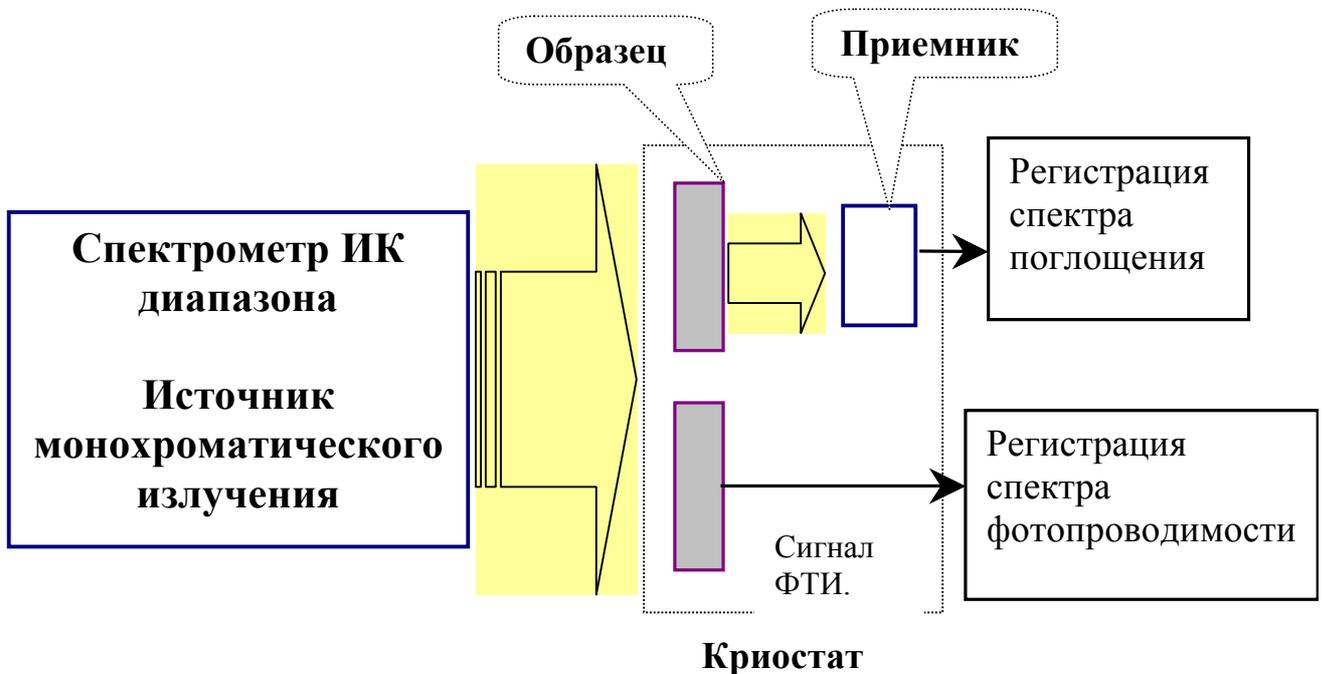


Рис. 1.5. Схема установки для анализа полупроводников методами АС и ФТИС.

рации сигнала.

В дальней ИК области спектра применяются как оптические методы с тепловыми некогерентными источниками излучения, так и методы генерации когерентного монохроматического излучения лазерами, ЛОВ, поэтому часть ИК области, освоенная методами когерентной спектроскопии, называется в литературе также субмиллиметровым диапазоном. Почти все типы ИК спектрометров с тепловыми источниками излучения и различные монохроматические излучатели были применены для анализа полупроводников методами ФТИС и АС: дифракционные спектрометры, фурье-спектрометры, спектрометры с лампами обратной волны и лазерные спектрометры. Из них диапазон от 10 до 8000 см^{-1} непрерывно перекрывают дифракционные монохроматоры и фурье-спектрометры.

Фурье-спектрометры, впервые примененные для исследования спектров фотопроводимости примесей в германии Секомбом и Корном в 1972 году [123], в настоящее время наиболее распространены в ИК спектроскопии полупроводников [124]. Причиной этого являются известные выигрыши Жакино (геометрический фактор) и Фелжетта (мультиплекс-фактор) [125].

Дифракционные монохроматоры, на которых были проведены первые эксперименты по АС и ФТИС полупроводников [62, 74, 71, 72, 126], значительно уступают фурье-спектрометрам по параметру качества [125, 127]. Для дифракционных монохроматоров характерны большие трудности в достижении высокого разрешения особенно в дальней ИК области. Два обстоятельства поддерживают интерес к ним:

1) исследуемый образец освещается монохроматическим зондирующим излучением, не изменяющим существенно распределение носителей по состояниям и вид спектра, в отличие от фурье-спектрометра в котором на образец падает интенсивный свет широкого спектрального состава;

2) дифракционные спектрометры стандартного ИК диапазона 200 - 4000 см^{-1} имеются во многих исследовательских и заводских лабораториях.

Отметим, что большинство серийных недорогих дифракционных монохроматоров не приспособлены для работы в дальней ИК области. Необходимы также дополнительные устройства для регистрации спектров фотопроводимости при гелиевых температурах. В главе 3 представлены результаты модификации серийного спектро-

метра для исследования спектров примесной фотопроводимости, включая и спектры в дальней ИК области.

Для спектрометров с тепловыми источниками излучения характерно резкое падение интенсивности излучения с длиной волны ($\sim \lambda^{-4}$), мешающее достижению большой величины отношения сигнал/шум в спектре, поэтому спектрометры с когерентными монохроматическими источниками излучения - лазерами, лампами обратной волны, представляют большой интерес как для достижения высокой чувствительности анализа, так и для получения спектров высокого разрешения.

Достоинством спектроскопии полупроводников с лампами обратной волны (ЛОВ), развитой в работах Гершензона с сотрудниками [121, 128], являются высокая мощность когерентного излучения (до 10 - 100 мВт), высокая разрешающая сила $\nu/\delta\nu = 10^4 - 10^5$, что позволяет регистрировать узкие линии фотовозбуждения примесей (до $0,05 \text{ см}^{-1}$ в [129]) с постоянным высоким отношением сигнала к шуму, возможность высокочастотной модуляции излучения. Здесь отметим, что к серьезным недостаткам ЛОВ-спектроскопии следует отнести: ограничение частотного диапазона величиной $\nu < 40 \text{ см}^{-1}$, что не позволяет возбуждать примеси в германии и, тем более в кремнии, из основного состояния; изрезанность амплитудно-частотной характеристики мощности излучения ЛОВ [130]. Оба фактора и малые различия в энергиях возбужденных состояний мелких примесей серьезно затрудняют определение химической природы примесей в германии [114,131].

Важным применением ЛОВ-спектроскопии является определение концентрации компенсирующих примесей по времени релаксации субмиллиметровой фотопроводимости. Это направление ЛОВ-спектроскопии, начатое в работах [131,132] будет, подробно обсуждаться в п.5.3. Зависимость времени релаксации примесной фотопроводимости в кремнии от концентрации компенсирующих примесей была изучена в работе [133]. Источником зондирующего излучения в этой работе служил импульсный диодный лазер ИК диапазона. Физические основы аналитических применений ЛОВ-спектроскопии, возможности и ограничения метода применительно к исследованию примесей в германии, обобщены в диссертационной работе Гольцмана [128]. ЛОВ-спектрометр с бесконтактным преобразователем фотопроводимости будет описан в главе 3.

Спектрометры с газоразрядными лазерами и газовыми лазерами на молекулах с оптической накачкой, применяемые в АС и ФТИС примесей в полупроводниках начиная, по-видимому с работы Фетермана [134], обладают мощностью излучения до десятков милливатт при разрешении $\delta\nu$ до 10^{-2} мкэВ [135]. Ограниченные возможности перестройки частоты излучения компенсируются в некоторой степени помещением образца в переменное поле. Регистрация спектра фотовозбуждения происходит, в этом случае, на фиксированной частоте лазера при изменении магнитного поля. Метод магнитоспектроскопии часто применяют в сочетании с ЛОВ и другими типами спектрометров. Метод лазерной фотоэлектрической магнитоспектроскопии широко применяли для исследования примесного состава полупроводников $A^{III} B^V$ [119,120, 136-139], спектров примесных состояний в магнитном поле, для изучения примесей и радиационных дефектов в германии [140,141]. Но методу магнитоспектроскопии присущи ряд серьезных недостатков. Во-первых, для извлечения информации приходится прибегать к теоретическим зависимостям хода примесных термов в магнитном поле. Во-вторых, идентификация примесей возможна в кристаллах с малой эффективной массой носителей заряда. Возможно, что новые возможности для спектроскопических исследований возникнут в связи с развитием полупроводниковых лазеров на *p*-Ge [142,143] и *n*-Si [144], квантовых каскадных лазеров [145] и лазеров на напряженных гетероструктурах SiGe [146]. Но пока, общая проблема для лазерной и ЛОВ-спектроскопии состоит в том, что спектрометры с этими перспективными источниками как законченные системы промышленностью не выпускаются. Поэтому в настоящее время основным исследовательским инструментом служат серийные фурье-спектрометры имеющие разрешение лучше, чем $0,002 \text{ см}^{-1}$ в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне.

Для охлаждения полупроводника наряду со специальными криостатами для оптических измерений [60, 104] в часто используют транспортный сосуд Дьюара [97,99]. Излучение к образцу подводят с помощью полого металлического световода с поворотным зеркалом и одним или двумя коническими конденсорами, как это показано на рис. 2.2. Ход лучей и потери в такой системе проанализированы в [147, 148]. Для обеспечения пропускания $\sim 50\%$ необходимо, чтобы угол входа излучения в световод и раствор конического конденсора были меньше 20° . Охлаждаемую часть све-

товода изготавливают, обычно, из тонкостенной трубы из нержавеющей стали. Образец крепится на конце световода любым способом, при этом стараются избежать создания в нем напряжений, которые могут возникнуть при охлаждении вследствие излишне жесткого крепления. Деформации образца приводят к снятию вырождения примесных состояний и, соответственно, к уширению и расщеплению линий. К такому же эффекту может привести нанесение слоев металла при изготовлении контактов.

Создание контактов, омичных при низкой температуре, не вносящих дополнительного шума в измерительную цепь и дополнительных примесей в высокочистый образец, сложная, трудоемкая и не всегда хорошо контролируемая процедура. Описание различных способов приготовления контактов дано в [149-151]. Среди простых методов часто используют втирание в свежешлифованную поверхность полупроводника *p*-типа эвтектики In-Ga с последующей пайкой электродов индием; сплавление индия в атмосфере аргона или вжигание алюминия, нанесенного на чистую поверхность Ge, при температуре 385°C с последующим медленным охлаждением [152].

Контакты к германию *n*-типа получать труднее. Один из методов состоит в пайке шлифованной поверхности оловом с присадкой сурьмы и с флюсом, не допускающим окисления поверхности. В работе [153] описан способ изготовления контактов к Ge, Si, GaAs, GaP, GaSb, SiC *n*- и *p*-типов посредством вжигания коротким лазерным импульсом (рубиновый лазер, импульс 1-2 Дж., 0,5 мс) комбинаций специально подобранных металлов. В названной работе омичность таких контактов проверена только до 77 К, однако Наварро и др. [154] отметили, что контакты к кремнию *n*-типа из золота и сурьмы, приготовленные аналогичным способом, хорошо работают при гелиевых температурах. Описание способов изготовления контактов к полупроводникам и их свойств можно найти в работах [155-158].

Наиболее хорошее качество контактов к кремнию и германию обеспечивает ионная имплантация атомов фосфора в материал *n*-типа проводимости и бора в материал *p*-типа с последующим отжигом [98, 159, 160]. Любой из методов изготовления контактов, и ионная имплантация примесей в первую очередь существенно изменяет состав анализируемого образца, по крайней мере в слое толщиной несколько до сотен нанометров, близком к поверхности, поэтому контактный вариант ФТИС, в отличие от абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, вряд ли можно считать нераз-

рушающим. При отжиге велика вероятность возникновения или распада электроактивных центров, что характерно, в частности для кремния, выращенного по Чохральскому [18] (см. также раздел.6.3), в котором при термообработке образуются кислородсодержащие термодоноры и преципитаты. Отметим, что ионная имплантация требует специализированной дорогостоящей аппаратуры.

Загрязнение высокочистых полупроводников и искажение структуры в процессе создания контактов отмечалось в работах [98, 104]. Трудности изготовления контактов без изменения примесного состава и структуры анализируемых кристаллов возрастают для высокочистых образцов с совершенной структурой. Проблема контактов в технике ФТИС потеряла свою остроту после того, как был разработан бесконтактный вариант регистрации спектров фотопроводимости [161], описываемый в главе 2 и отличающийся от известных в литературе высокой чувствительностью и простотой. Бесконтактные методы давно и довольно широко используются в физике и технике полупроводников (см., например, [162]). Среди работ связанных с бесконтактным измерением фотопроводимости выделим работы Покровского с сотр.[163], в которых фотопроводимость полупроводников регистрируется по дополнительному поглощению СВЧ излучения неравновесными носителями, что позволяет дополнительно измерять время релаксации фотопроводимости в широком интервале.

Подготовка массивных образцов для измерений состоит в шлифовке, механической полировке и травлении в полирующем растворе, состоящем из смеси HNO_3 (70%) и HF (49%) в соотношении 3:1 для Ge и 20:1 для Si или в кипящей H_2O_2 для Ge с последующей остановкой травления и промывкой в метаноле или дистиллированной воде [98] (подробнее о травлении полупроводников см. [164,165]). При повторных измерениях, даже после длительного хранения обычно бывает достаточно обезжирить образец промывкой в этаноле или метаноле.

Дополнительная подсветка образцов, необходимая для нейтрализации ионизованных центров и наблюдения спектров компенсирующих примесей обычно осуществляется от лампы накаливания через зеркало в световоде (рис. 3.1, 3.3), которое изготавливают из материала, отражающего длинноволновое ИК излучение, но прозрачного для ближнего ИК и видимого света (например, из LiF для кремния и KRS-6 или KRS-5 для кремния и германия).

Как правило, линии неосновной примеси в ФТИ-спектрах направлены в противоположную сторону относительно линий основной примеси (отрицательная фотопроводимость, см., например, спектр на рис.1.3.) [166-168], но иногда в чистых образцах германия и кремния линии основных и компенсирующих примесей направлены в одну сторону [98, 104, 169]. Более того, при изменении температуры или частоты модуляции линии, отвечающие неосновной примеси, могут инвертироваться. Ван дер Стиг и др. [169] исследовали этот эффект и показали, что он является следствием некорректного использования фазочувствительного (синхронного) детектирования сигнала при регистрации спектров. Они нашли, что при наличии собственной подсветки процесс формирования ФТИ - сигнала содержит медленную компоненту (~ 5 мс), относящуюся к отрицательной фотопроводимости, связанной с неосновной примесью, и быструю ($\sim 0,5$ мс), ассоциированную с фотоответом как от основных, так и неосновных примесей. Если спектр ФТИ регистрируется с использованием фазочувствительного детектирования, то из-за наличия в сигнале быстрой и медленной компонент не существует выделенного значения фазы, так как для каждой точки интерферограммы относительный вклад в сигнал каждой из компонент различен. Таким образом, инвертирование линий ФТИ, относящихся к неосновной примеси, в положительную сторону есть ни что иное, как результат использования некорректной методики регистрации спектров. Авторы указывают, что для получения правильных спектров в случаях, когда частоты модуляции излучения могут быть близкими к характерным частотам процессов, происходящих в полупроводнике, следует вместо фазочувствительного детектирования применять разработанную ими методику или импульсный синхронный накопитель (boxcar-integrator). В спектроскопии с преобразованием Фурье исправление искажений в спектре может быть выполнено путем коррекции фазы в интерферограмме с помощью программного обеспечения спектрометра.

1.6. Измерение концентрации электрически активных примесей.

Построение градуировочных зависимостей при разработке новых спектроскопических методов определения концентрации примесей основано, чаще всего, на предварительном измерении концентрации электрически активных примесей в серии образцов одним из известных методов определения числа свободных носителей заряда или суммарной концентрации электроактивных центров. Ведущее положение здесь занимает эффект Холла [Hall E.H., Amer. Journ. Math. 1879. v.8. p.287] - безэталонный метод позволяющий измерить концентрацию (n или p) и холловскую подвижность μ нескомпенсированных носителей заряда при фиксированной температуре или температурную зависимость n , $p(T)$ и $\mu(T)$. Эффекту Холла и его применению в исследовании полупроводников посвящено большое число работ, среди которых отметим две монографии Кучиса [107], в которых изложены физические основы метода, экспериментальные установки, методика измерений и интерпретации результатов. Прецизионные методики определения концентрации свободных носителей (и примесей) в германии и кремнии описаны в [170-173]. Измерения эффекта Холла и электропроводности включены в число стандартных методик аттестации Ge и Si.

Точность измерения концентрации свободных носителей n или p в простых случаях и при использовании образцов Ван дер Пау с омическими контактами высокого качества [172,107] составляет до 0,01 от измеряемого значения [174]. Для образцов высокочистого германия точность определения n методом эффекта Холла, составила $< 0,1$ по результатам межлабораторного эксперимента [175].

Наиболее распространенным вариантом холловских измерений являются измерения n , p при фиксированной температуре в области истощения примесей. Для германия с мелкими примесями измерения ведут, как правило, при $T=77$ К, для кремния - при комнатной температуре. В этом случае

$$n, p = N_{осн.} - N_k = |N_A - N_D| \quad (1.18)$$

Раздельное определение N_A и N_D является более сложной задачей, для решения которой необходим анализ зависимостей n , $p(T)$, снятых в широком температурном интервале от вымораживания примесей при низких температурах до истощения

примесей. Сопоставление, в случае классических температурных зависимостей, с теоретической моделью полупроводника с несколькими примесными уровнями, с учетом температурной зависимости холл-фактора, позволяет определить $N_{\text{осн}}$ и N_K . Простейшей моделью для одного донора и одного акцептора служит формула Блейкмора [103].

Интересный вариант определения степени компенсации в холловских измерениях при фиксированной температуре из сравнения ЭДС для исследуемого и эталонного образцов, включенных последовательно, предложен в [176].

Эффект Холла не является универсальным методом определения примесного состава. В отдельных случаях для примесей с существенно различающимися энергиями ионизации (например, бор и алюминий в Si), анализ температурной зависимости эффекта Холла позволяет определить концентрации каждой из основных примесей N_i , концентрацию компенсирующих примесей и оценить энергию ионизации основных примесей, используя, например, дифференциальный метод Хоффмана [177], или его сочетание с регрессионным анализом экспериментальных данных [178]. Для расширения возможностей такого анализа можно использовать последовательную компенсацию основной примеси дефектами радиационного происхождения, как это предложено в [173,179]. Для наиболее распространенных примесей в германии и для большинства примесей в кремнии энергетическое разрешение метода не достаточно для определения природы и концентрации каждой из примесей. В [175] чувствительность метода характеризуется минимальным определяемым значением концентрации свободных носителей в германии 10^6 см^{-3} при регистрации температурной зависимости $n, p(T)$.

Поскольку для кремния при ширине запрещенной зоны 1,17 эВ граница интервала температур вымерзания собственных носителей превышает комнатную температуру величина проводимости Si при $T < 300 \text{ К}$ определяется концентрацией примесей. Ирвин определил связь между удельным сопротивлением монокристаллического кремния, измеряемым при комнатной температуре ($T=300 \text{ К}$) ρ_{300} (Ом·см), и концентрацией некомпенсированных основных примесей - мелких доноров или акцепторов $N_{D,A}$ (см. рис.1.5.) [180,181]

$$1/\rho_{300} = C_{D,A} \cdot N_{D,A}^b \quad (1.19)$$

где для доноров $C = 2,00 \cdot 10^{-16}$ (Ом·см); $b=1,00$ при $N < 3,5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ ($\rho > 1,4$ Ом·см); и для акцепторов

$$C = 7,20 \cdot 10^{-16} \text{ (Ом·см); } b=1,00 \text{ при } N < 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ (} \rho > 0,9 \text{ Ом·см)}.$$

Минимальная концентрация нескомпенсированных примесей и максимальное удельное электросопротивление высокочистого кремния *n*-типа проводимости, удовлетворяющие соотношению (1.19) были измерены в работе Д. Ито с сотр. [182]: $N_D(P)-N_A(B)=3 \cdot 10^{10}$ см⁻³; $\rho_{300}=1,5 \cdot 10^5$ Ом·см. Для *p*-Si с тем же значением $\rho_{300}=1,5 \cdot 10^5$ Ом·см наблюдается заметное отклонение от соотношения (1.19).

Температурная зависимость электропроводности позволяет в ряде случаев разделить вклад примесей с существенно различными энергиями ионизации. Для исследования природы примесных центров часто применяют метод

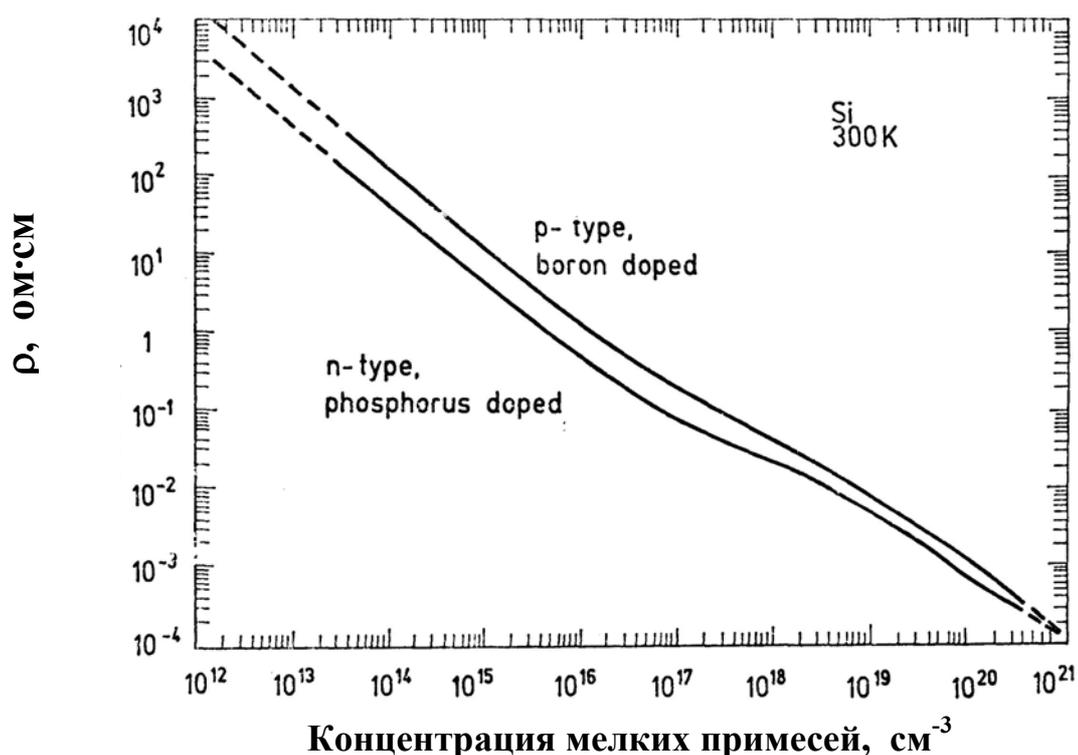


Рис. 1.6. Зависимость удельного сопротивления кремния при $T=300$ К от концентрации мелких примесей [180].
термостимулированной проводимости или термостимулированной люминесценции. Охлажденный образец освещают для создания неравновесной заселенности примесных центров. При нагреве образца с постоянной скоростью регистрируют пики проводимости, температура появления которых связана с энергией ионизации

примеси. Так в [183] обнаружены резонансы в температурной зависимости электропроводности легированного кремния Si:Ga, обусловленные возбужденными состояниями примеси бора.

Для германия, согласно результатам работы [181], по величине удельного сопротивления при комнатной температуре возможно определение суммарной концентрации мелких примесей в интервале от 10^{14} до 10^{21} см^{-3} (см. рис. 1.6.)

Для германия эмпирические зависимости удельного сопротивления при $T=300$ К от концентрации примесей в диапазоне 10^{14} - 10^{21} см^{-3} приведены в [181] (см. рис. 1.7). Измерения удельного сопротивления при комнатной температуре малоинформативны для анализа высокочистого германия, поскольку количество свободных носителей определяется ионизацией основного вещества. Измерения электропроводности при низкой температуре в области истощения примесей, но без собственной проводимости, например при 77 К, позволяет определить разностную концентрацию при известной подвижности носителей μ

$$\sigma = |N_A - N_D| \cdot e \mu \quad (1.20)$$

Для высокочистых монокристаллов Ge величину подвижности полагают равной теоретическому значению $\mu = 44000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 77 К для электронов и дырок [52].

Для определения полной концентрации акцепторов N_A или доноров N_D необходимы данные о компенсации образцов. Чаще всего для определения

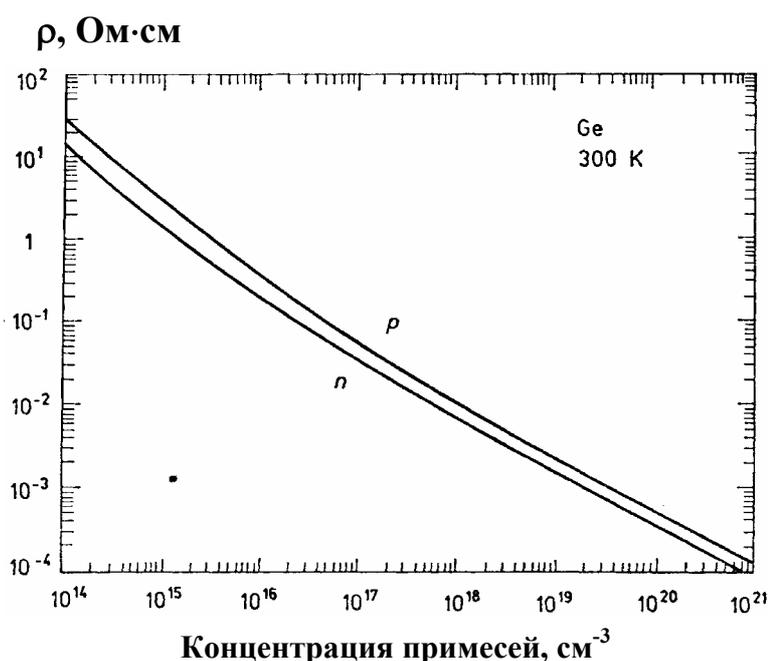


Рис. 1.7. Зависимость удельного сопротивления от концентрации мелких примесей в германии при $T=300$ К. [181]

концентрации компенсирующих примесей проводят анализ температурной зависимости эффекта Холла в температурном интервале ионизации примесей. Правильная интерпретация $n(T)$ возможна при известном примесном составе. Таким образом, холловские измерения, служащие основой для количественного анализа спектроскопическими методами, требуют, в свою очередь, данных о природе примесей и их энергии ионизации, получаемых в спектроскопических экспериментах с более высоким энергетическим разрешением.

Метод определения компенсирующих примесей по времени релаксации примесной фотопроводимости был развит в работах [184,185] для германия и в [186] для кремния. В равновесных условиях число ионизованных основных примесей N_i равно числу компенсирующих примесей $N_i = N_K$. Измерения τ_p , таким образом, позволяют определить и величину N_K . Более подробное изложение метода применительно к определению примесного состава высокочистого германия будет дано в разделах 3.2 и 5.4. Отметим, что в упомянутых работах границы определяемых содержаний составляли $8 \cdot 10^{10} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для доноров в $p\text{-Ge}$; $2 \cdot 10^{10} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для акцепторов в $n\text{-Ge}$ [128, 185]; $> 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ для доноров в $p\text{-Si}$ [187].

В работе [188] описан метод определения концентрации компенсирующих примесей, основанный на измерении напряженности электрического поля в образце, при которой развивается примесный пробой ($E_{пр}$). Примесный пробой возникает при равенстве вероятностей ударной ионизации нейтральных примесей и термической рекомбинации свободного носителя. Для чистых образцов, как показано в [189], поле пробоя зависит только от компенсации ($k = N_K/N_{осн}$) и температуры. Приведенные в [185] градуировочные зависимости позволяют определять степень компенсации образцов германия в интервале $k=0,07-0,96$.

Перечисленные методы позволяют определить суммарную концентрацию нескомпенсированных носителей заряда и во многих случаях полную концентрацию доноров N_D и акцепторов N_A . Рассмотрим возможности спектроскопических методов, применяемых для определения электроактивных примесей в высокочистых Si и Ge.

Люминесцентная спектроскопия экситон-примесных комплексов, включая многочастичные, с лазерным возбуждением люминесценции и с высоким разрешением, весьма информативна и широко применяется для исследования

примесного состава кремния [190-192]. Количественные измерения основаны на том, что согласно [192-194], при высоком уровне возбуждения, отношение (R) интенсивности излучения при рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных примесных атомах $I(BETO)$, к интенсивности свободного экситона $I(FETO)$ зависит от концентрации данной примеси ($N^0_{пр}$)

$$R = I(BETO)/I(FETO) = R_0 \cdot (N^0)^q \quad (1.21.)$$

Зависимости (1.21) использованы в работах [192, 194, 195] для определения примесей элементов III и V групп в высокочистом Si с пределом обнаружения до $0,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-10}$ ат.%) для фосфора; $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-10}$ ат.%) для бора и других мелких примесей [195].

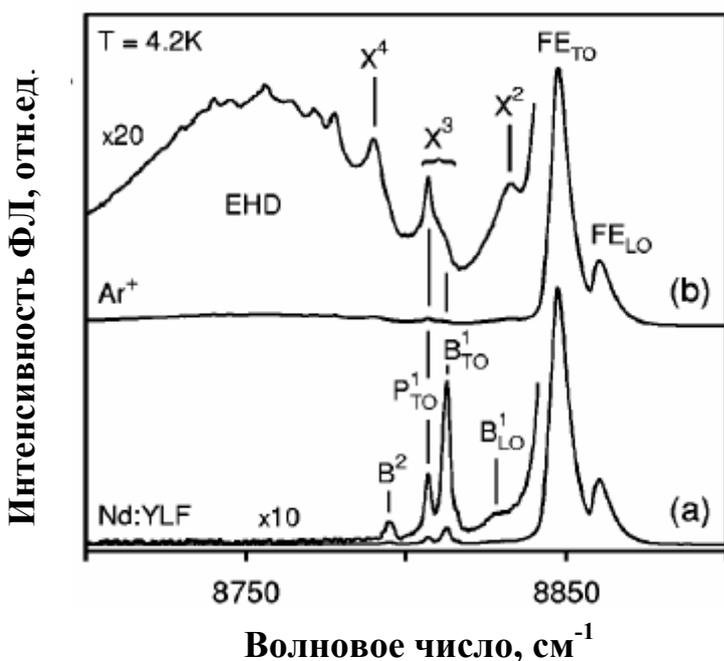


Рис.1.8. Спектры ФЛ кремния, содержащего $8,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ бора и $1,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ фосфора, при различном уровне возбуждающего излучения, нормализованные до равенства пиков свободных экситонов (FE_{TO}): а) Лазер Nd:YLF ($\lambda=1047$ нм) низкий уровень накачки и поглощения; б) Ar^+ -лазер ($\lambda=514,5$ нм) высокий уровень накачки и сильное поглощение. Слабые сигналы ниже пиков FE_{TO} увеличены в 10 и 20 раз, соответственно. [196]

В работе [196] показано, что переход к возбуждению ФЛ в большом объеме кремния (на длине волны излучения накачки 1047 нм, которое слабо поглощается в чистом кремнии), в сочетании с низким уровнем возбуждения позволяет наблюдать спектры люминесценции экситон-примесных комплексов в области низких концентраций. Спектры, приведенные на рис. 1.8. и зависимость сигнала ФЛ от концентрации примесей (см. рис. 1.9) демонстрируют весьма важные преимущества такого способа для исследования высокочистого кремния: рост относительной

интенсивности ФЛ экситонов, связанных на примесях и уменьшение мешающего излучения ЭДК.

Область преимуществ ФЛС по отношению к абсорбционной спектроскопии составляют исследование и анализ слоев и структур, что связано с возможностью фокусировки возбуждающего излучения и сбора вторичного излучения из малого объема образца.

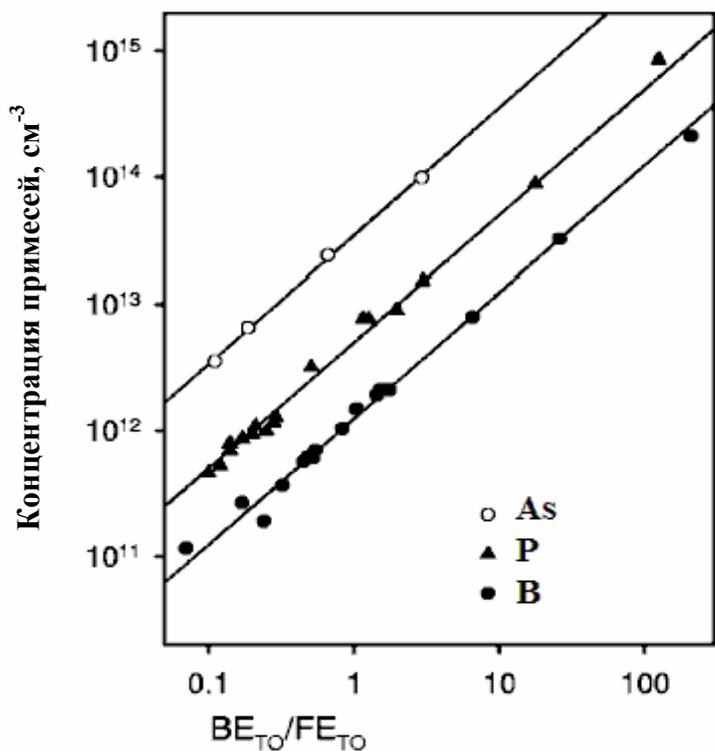


Рис. 1.9. Зависимость отношения интенсивностей пиков люминесценции связанного и свободного экситонов в области ТО-повторения ($BE_{ТО} / FE_{ТО}$) от концентрации примесей при низком уровне возбуждения. Сплошные линии - описание эксперимента линейной концентрационной зависимостью. Отношение $BE_{ТО} / FE_{ТО} = 1$ при концентрации примесей мышьяка - $3,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, фосфора - $5,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и бора - $1,25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) - информативный спектроскопический метод, широко применяемый для исследования микроскопической структуры примесных центров, зарядового состояния и положения примесных атомов в кристаллической решетке полупроводника [197]. Примесные центры и дефекты структуры в кремнии интенсивно изучались методом ЭПР, начиная с работы Флетчера и др. [198] о спиновом резонансе электрона, локализованного на мелком доноре в кремнии. Развитие метода было связано с увеличением разрешения и информационных возможностей при использовании электронно-ядерного двойного резонанса ЭЯДМР(ENDOR). Значительным достижением в экспериментальной технике ЭПР стало применение комбинации традиционного ЭПР с оптической регистрацией релаксационного излучения, возникающего после освещения

полупроводника межзонным светом. В известных вариантах оптически детектируемых ЭПР и ЭЯДМР: ODMR, D-ODMR и ESE, ZF-ODMR [199], к увеличению чувствительности приводит резкое увеличение скорости релаксации спинов при освещении кремния, впервые замеченное Феером и Флетчером [200]. Дополнительные преимущества дает применение высокочувствительных оптических детекторов. В ряде исследований были показаны значительные преимущества электрически детектируемого магнитного резонанса (EDMR), как по фотопроводимости (PCEPR) так и по фотовольтаическому эффекту, по сравнению с традиционным ЭПР [201].

Халлер [1] показал возможность обнаружения мелких доноров в германии методом ЭПР до 10^{11} см⁻³ при использовании высокодобротного ($Q=10^6$) резонатора из анализируемого образца. Чувствительность различных вариантов оптически и электрически регистрируемого магнитного резонанса значительно выше. Так Гройлих-Вебер, исследуя образец кремния, содержащий $8,5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ атомов *P*, демонстрирует в [201] возможность регистрации $4 \cdot 10^8$ атомов фосфора в кремнии методом ЭДЭПР при освещении образца излучением гелий-неонового лазера с последующим измерением фотопроводимости. Возможно, что одним из препятствий для аналитических применений ЭПР является сложность определения природы парамагнитного центра, как, например, при интерпретации линии ЭПР с *g*-фактором, равным 2,0055 [202] и трудности калибровки сигнала ЭПР по концентрации центров

Методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) определяют химическую природу и концентрацию примесных центров, образующих глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводника [203]. В классическом варианте спектрометра глубоких уровней [203,204] ведется анализ сигнала релаксации емкости, характеризующей кристалл с нанесенными на его поверхность контактами. Периодическое изменение емкости достигается подачей импульсов напряжения на образец, что приводит к соответствующим изменениям размеров обедненной области. Определяемой величиной является отношение концентраций глубоких N_G и мелких уровней N_M , связанное согласно [203] с аналитическим сигналом $\delta C/C$ соотношением

$$\delta C / C = 1/2(N_G / (N_A - N_D)) \quad (1.22)$$

Предел обнаружения метода РСГУ зависит от суммарной концентрации электроактивных примесей в образце, от соотношения между концентрациями мелких и глубоких уровней, от возможностей спектрометра, качества контактов и составляет, согласно [205], в наиболее удобном случае диода из Si величину до $(\delta C/C)_{min}=0,5 \cdot 10^{-7}$, совпадающую с теоретической оценкой чувствительности. Высокочистые кристаллы, особенно Ge, являются более трудным объектом анализа методом РСГУ, поэтому минимально обнаружимое изменение емкости выше указанного значения на несколько порядков величины и предел обнаружения глубоких примесей в германии у различных авторов составлял $(N_T)_{min}=5 \cdot 10^7$ [206] и $10^6-10^8 \text{ см}^{-3}$ [207] при суммарном содержании мелких электроактивных примесей $10^9 - 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Основная проблема этого чувствительного метода - низкое разрешение. По этому параметру РСГУ занимает промежуточное положение между электрофизическими методами исследующими температурные зависимости $n, p(T)$ и спектроскопическими методами с высоким разрешением. Данные РСГУ являются наиболее важным дополнением к результатам определения электроактивных примесей ИК спектроскопическими методами ФТИС, АС и ФЛС, где, как правило, регистрируются доминирующие мелкие примеси.

1.7. Электрически активные примеси в высокочистых кремнии и германии

Результаты исследования примесного состава высокочистых германия и кремния наиболее чувствительными методами элементного анализа, определяющими полное содержание примесей, приведены в работах [6,11,208-211], из которых следует, что наиболее низкие пределы обнаружения примесей в германии достигнуты с применением лазерной ступенчатой фотоионизации и химико-атомно-абсорбционного метода с предварительным концентрированием примесей и нейтронно-активационного метода анализа кремния. Вместе с тем, результаты исследования этими методами примесного состава высокочистых образцов кремния [6, 209] и германия [208, 211, 212], показывают, что содержание элементарных примесей, как правило, ниже пределов обнаружения. Исключение составляют газообразующие примеси, прежде всего кислород и углерод. Примесь водорода в кристаллах кремния и германия, полученных из гидридов, очищенных или выращенных в атмосфере водорода, имеет концентрацию, близкую к величине растворимости (до 10^{15} см^{-3}) [213].

Газообразующие примеси: Н, С, N, О, являются, по литературным данным, наиболее распространенными среди примесей в полупроводниковых кристаллах и составляют важную группу примесей в полупроводниках. Эти примеси, полная концентрация которых существенно превышает концентрацию электроактивных центров, не определяют, сами по себе, электрофизических свойств германия и кремния, но специфические взаимодействия этих примесей с собственными дефектами и другими примесями, приводят к образованию большого числа доноров и акцепторов, как правило нестабильных, а также к пассивации электрически активных центров (например, водородная пассивация мелких акцепторов и доноров в кремнии [214, 215]) и интенсивно исследуются [216-221]

ИК спектроскопия служит одним из основных источников данных о примесном составе кристаллов Si и Ge, начиная с работ Бурштейна [62] по абсорбционной спектроскопии электрически активных примесей (ЭАП) в Si и Лифшица по ФТИС ЭАП в германии и кремнии[74].

Были разработаны методики определения наиболее распространенных ЭАП в кремнии - бора и фосфора - по спектрам оптического поглощения [222-225], в которых при сравнительно низком разрешении ($\cong 0,5-1 \text{ см}^{-1}$) предел обнаружения составил величину около $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Вместе с тем наблюдаемая в этих работах ширина линий мелких доноров и акцепторов значительно превышает таковую для наиболее совершенных кристаллов кремния при регистрации спектров с высоким разрешением. Это обстоятельство может быть причиной систематической ошибки определения концентрации.

Германий значительно реже, чем кремний, был объектом исследования методом абсорбционной ИК спектроскопии (АС), главным образом потому, что спектры доминирующих мелких примесей расположены в дальней ИК области ($50 - 150 \text{ см}^{-1}$), более сложной для эксперимента [57,71,72]. Точное измерение с высоким разрешением сечений поглощения примесных переходов и сил осцилляторов в кремнии и германии для определения концентрации ЭАП методом абсорбционной спектроскопии является актуальной задачей. Результаты экспериментов для наиболее распространенных примесей в Ge и Si приведены в главе 4.

Первые определения примесного состава германия методом ФТИС были выполнены Лифшицем с сотр. для высокочистых образцов, изготовленных в СССР [43], и в двух лабораториях США: Холлом [211] и Халлером [44, 210]. Затем ФТИС применили для анализа кремния [77]. Вскоре метод был воспроизведен в других лабораториях, распространен на исследование спектров примесей в арсениде галлия [89, 134], теллуриде кадмия [226], алмазе [227] и в других материалах [228-231]. Наиболее серьезное ограничение для ФТИС при исследовании примесного состава, как отмечено выше, связано отсутствием характеристики в спектре ФТИ, зависящей от концентрации примесей.

Электроактивные примеси в кремнии и германии могут быть разделены на элементарные электроактивные примеси, составляющие в общем случае часть примесных атомов данного элемента; и примесные комплексы, содержащие несколько примесных атомов и, в ряде случаев, собственные дефекты. Для германия и кремния наиболее характерны примеси элементов III и V групп в положении замещения. Исследования образцов германия, полученного по распространенной

оксидной технологии [1,109] и очищенного до содержания электроактивных примесей на уровне 10^{10} - 10^{11} см⁻³ методом зонной плавки с последующим вытягиванием монокристалла по методу Чохральского в атмосфере водорода или в вакууме, показали, что наиболее распространенными примесями являются алюминий (это чаще всего доминирующая примесь), бор и фосфор. Германий, полученный гидридным способом [232], развитым в Институте химии высокочистых веществ РАН, был исследован в данной работе [233-236].

Возможности, открываемые спектроскопией ФТИ, позволили поставить специальные эксперименты по установлению источников загрязнения высокочистых полупроводников примесями разных элементов. Очевидно, одним из таких источников являются контейнеры, используемые при зонной плавке и при выращивании монокристаллов. Сравнивались спектры ФТИ образцов германия, выращенных из одного и того же исходного материала в тиглях из кристаллического и синтетического кварца, из таких же тиглей, покрытых слоем аморфной двуокиси кремния, а также из графитовых тиглей с покрытием из пиролитического углерода [98,234]. Оказалось, что тигли из синтетического кварца с покрытием из аморфной двуокиси кремния вносят в кристаллы примесь алюминия, в меньших количествах фосфор и галлий. Естественный кварц содержит больше фосфора, чем синтетический. Источниками бора являются все типы графита и покрытия из пиролитического графита. Графит вносит в кристалл до 10^{12} см⁻³ бора, а естественный кварц примерно столько же фосфора, в то время как тигель из синтетического кварца, покрытый слоем аморфной SiO₂, обеспечивает получение кристаллов германия с концентрацией остаточных электрически активных примесей $N < 10^{10}$ см⁻³.

Методом ФТИС исследовано распределение примесей по слитку при зонной плавке германия и в процессе выращивания монокристалла [104, 109] и в данной работе [234] учетом поступления примесей из материала контейнера.(см. главу 6). Были установлены особенности распределения алюминия, связанные с взаимодействием алюминия с кислородом и кремнием, определены значения эффективных коэффициентов распределения для примесей В, Al, Ga, Р в процессах зонной плавки и выращивания кристаллов [109, 235]. Качественная модель пассивации алюминия, возможно и других примесей, в германии при образовании

окислов и алюмосиликатов в процессе взаимодействия с материалом контейнера (двуокисью кремния) была описана в [109]. Для доказательства справедливости модели были необходимы экспериментальные определения доли электрически активных примесей в общем их содержании [237]. Результаты определения приведены в главе 6.

Влияния термообработки (закаливание, отжиг) на возникновение и исчезновение ранее известных и новых локализованных состояний в запрещенной зоне германия было изучено в работах [1,98,239,239]. Было установлено, что многие из нестабильных примесных центров содержат атомы газообразующих примесей, содержание которых в полупроводниках велико. Если кристалл выращивается из кварцевого тигля в атмосфере водорода, то в него вводится $\sim 10^{14}$ см⁻³ атомов водорода [240], столько же кремния и $(5-10) \cdot 10^{13}$ см⁻³ кислорода [109]. Графитовые тигли являются источником углерода [241]. Длительное время считалось, что газообразующие примеси: водород, кислород, углерод и азот - нейтральны и не создают в германии и кремнии электрически активных центров. Однако, всякий раз, когда высокочистый германий выращивался в атмосфере водорода из кварцевого тигля, в кристаллах после термообработки обнаруживались новые центры и в ФТИ-спектрах появлялись новые группы линий, характерные для мелких примесей, но не принадлежащие элементам третьей и пятой групп [1,211,242,243].

Халлер доказал [242,244], что в состав по крайней мере двух ранее обнаруженных центров: акцептора A_2 ($E_i = 11,31$ мэВ) и донора D ($E_i = 12,34$ мэВ) входит водород. Были выращены два кристалла германия: один в атмосфере водорода, а другой - в атмосфере дейтерия. На рис. 1.10. приведены спектры ФТИ образцов, вырезанных из этих кристаллов. Спектры измерены с применением межзонной подсветки, поэтому на них видны одновременно линии доноров и акцепторов. Верхний спектр получен с образцом p -типа, выращенным в атмосфере водорода и подвергнутом закалке. Нижний спектр снят на образце n -типа, выращенном в атмосфере дейтерия. Концентрация нескомпенсированных примесей в каждом из образцов составляла по порядку величины 10^{10} см⁻³. Точность взаимного расположения спектров по шкале энергий строго контролировалась по совпадению линий элементарных акцепторов, присутствующих в образцах. Погрешность

составляла не более 3 мкэВ и эта величина много меньше наблюдаемого сдвига линий неэлементарных донора D и акцептора A_2 в одном спектре относительно другого. Этот сдвиг, вне всяких сомнений, обусловлен заменой водорода дейтерием, т. е. является изотопическим сдвигом. Его присутствие непосредственно указывает на то, что в состав исследованных центров входит водород. Определенные из спектров величины изотопического сдвига оказались равными: $\delta E_D = 51 \pm 3$ мкэВ и $\delta E_{A_2} = 21 \pm 3$ мкэВ ($0,44$ и $0,17$ см⁻¹, соответственно), т.е. $0,5$ - $0,2\%$ от энергии оптического перехода (обе величины следует прибавлять к энергии ионизации). Рассчитанный Коганом [245] изотопический сдвиг оптического перехода при замене водорода дейтерием оказался равным ~ 10 мкэВ при учете вклада нулевых колебаний примесного атома в энергию оптического перехода. В серии экспериментальных и теоретических исследований [1,73,243,244,246, 247, 248], используя разные условия измерений спектров ФТИ, были определены природа и свойства большого количества примесных комплексов, в состав которых входит атом легкого элемента – водорода, углерода, кислорода или лития. Структура центров исследовалась по влиянию

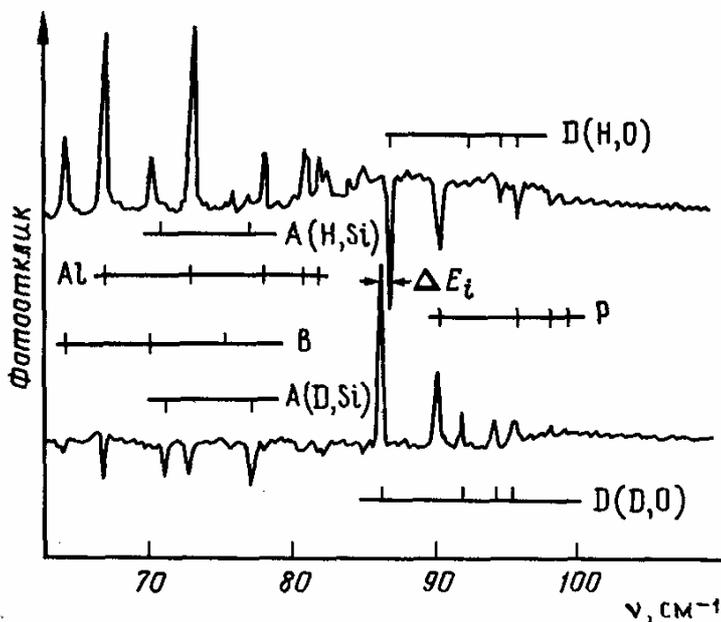


Рис. 1.10. Спектры ФТИ германия, выращенного в атмосфере водорода (спектр вверху) и дейтерия (спектр внизу), с изотопическим сдвигом уровней мелких примесных центров. [244].

одноосного сжатия на фототермоионизационные и оптические спектры. В результате было установлено существование в германии нескольких типов комплексов: комплексы, содержащие легкий элемент - водород или литий и электрически нейтральный примесный атом: $D(O,H)$, $D(O,Li)$, $A(H,Si)$, $A(H,C)$, комплексы,

состоящие из водорода и мультивалентных акцепторов: $A(Be,H)$, $A(Zn,H)$, $A(Cu,H)$, $A(Cu,H_2)$. Аналогичные комплексы - $A(Be,H)$ и $A(Be,D)$ были обнаружены в кремнии.

Необычные свойства таких комплексов, найденные в спектроскопических исследованиях (существование двух $1s$ -подобных основных состояний, не расщепляющихся под действием давления - табл. 1.7.), первоначально были интерпретированы Фаликовым и Халлером [242, 243] в предложенной ими модели центра, в котором один из компонентов - легкий атом водорода или лития - туннелирует между четырьмя эквивалентными междоузлиями вокруг находящегося в узле второго компонента комплекса. Таким образом, возникло представление о новом типе электрически активного образования в полупроводнике - примесном комплексе с динамическим туннелированием одного из компонентов.

В более поздних исследованиях [239], спектры ФТИ акцепторных комплексов в пьезоспектроскопических экспериментах были сняты с очень высоким разрешением ($0,045-0,077 \text{ см}^{-1}$, т. е. 6-10 мкэВ) и было показано, что они обладают тригональной (C_{3v}) симметрией. Основываясь на этих данных, авторы пришли к выводу, что свойства комплексов $A(H,C)$, $A(H,Si)$, $A(Be,H)$ и $A(Zn,H)$ могут быть описаны без привлечения представлений о туннелирующем атоме. В этой новой модели предполагается, что акцепторный комплекс в кристалле изначально слегка деформирован в направлении оси симметрии 3-го порядка ($[111]$ - это три эквивалентных диагонали куба) и образует диполь с осью, направленной вдоль $[111]$. Физическая природа такой деформации остается невыясненной, но предполагается, что она распространяется только на область центральной ячейки. Результатом является расщепление четырехкратно вырожденного $1s$ -подобного основного состояния на два двукратно вырожденных, причем p -подобные состояния остаются неизменными. Однако, Муро и Сиверс [249], основываясь на высокоточных оптических измерениях, утверждают, что, по крайней мере для комплекса $A(Be,H)$ в кремнии модель с туннелирующим атомом водорода остается справедливой. Единственный электрически активный центр, содержащий более одного атома водорода - это акцептор $A(Cu,H)$ в Ge. Его свойства в [250] также объяснены в рамках модели с туннелирующим протоном.

Таблица 1.7. Акцепторные комплексы в германии с двумя 1s-подобными уровнями (приведены только комплексы с энергией связи дырки <12.6 мэВ)

Комплекс	Акцепторные уровни и энергии связи (мэВ) [239]			
	1s-подобное состояние	основное	1s-подобное состояние	возбужденное
$A(H,C)$	$A(H,C)_2$	12,28	$A(H,C)_1$	10,30
$A(H,Si)$	$A(H,Si)_2$	11,66	$A(H,Si)_1$	10,59
$A(Be,H)$	$A(Be,H)_1$	11,29	$A(Be,H)_2$	10,79
$A(Zn,H)$	$A(Zn,H)$	12,53	$A(Zn,H)^*$	*
A_3 / A_5	A_5	11,32	A_3	10,22
A_{10} / A_{11}	A_{11}	12,04	A_{10}	11,45

* Эти уровни не обнаружены, но предполагается что они существуют

Большой интерес для физики и технологии полупроводников имеют исследования явления пассивации электрически активных примесных центров, показавшие важную роль взаимодействия водорода с электроактивными примесями с образованием неактивных центров [251]. Так, согласно модели, предложенной в работе [252], и развитой в [253] водород, занимая в решетке положение между соседними атомами основного вещества и акцептором (например, элементом III группы в Si как показано на рис.1.11.a) пассивирует последний, образуя В-Н комплекс. Образование комплекса “водород-донор”, конфигурация которого показана на рис.1.11.б приводит к пассивации мелких доноров в кремнии. Обстоятельный обзор эффектов, связанных с присутствием в кристаллических полупроводниках водорода, включая явления пассивации водородом электрически активных примесей и активации нейтральных примесей опубликован Халлером [214].

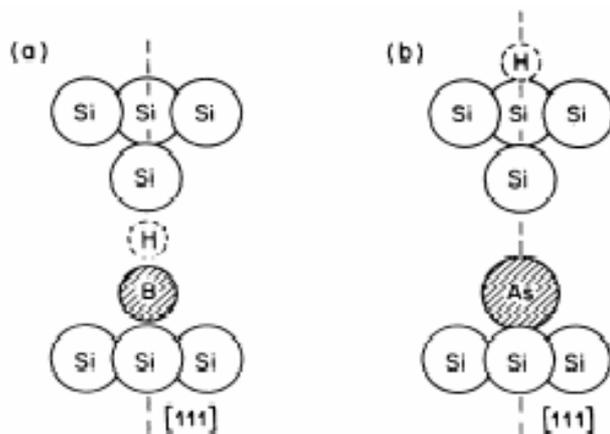


Рис.1.11. Модель комплексов неактивных комплексов В(акцептор)-Н (a) и As(донор)-Н (b) в кремнии [253]

В исследованиях примесного состава кремния ФТИС применялась не столь часто как абсорбционная спектроскопия. Вместе с тем отметим применения ФТИС

для определения следов примесей в высокочистых кристаллах кремния [98,110,254-258], для изучения механизмов образования и свойств термодоноров [14, 259, 260], для выявления новых центров, которые могут возникать при облучении кристаллов [261], для исследования структуры и свойств глубоких центров [257, 262] с серией работ Гримайса с сотр. по спектроскопии доноров, связанных с элементами VI группы [263].

Большое число работ посвящено термодонорам в Si, возникающим в процессе выращивания кремния по Чохральскому (Cz-Si) и при его термообработке в широком интервале температур. Термодоноры в Si, впервые обнаруженные Фулером [264] при отжиге Cz-Si в интервале температур 300-700°C (максимальная скорость образования $T=430\div 450^\circ\text{C}$) и отнесенные Кайзером [14, 265] к кислородсодержащим центрам, остаются предметом интенсивного изучения. Это объясняется многообразием термодоноров, сложным механизмом формирования и практической важностью проблемы. Именно Cz-Si, содержащий много кислорода: $10^{16} - 10^{18}$ ат./см³ (в отличие от кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки (FZ-Si)) применяется в технологии изготовления микросхем, где термообработка – одна из процедур.

Рядом исследований было установлено, что доминирующий вклад в концентрацию возникающих при отжиге Cz-Si ($T < 500^\circ\text{C}$) электрически активных центров вносят двойные термодоноры (*TDD - Thermal double donors*, [15,16,17], «двухзарядные ТД-1» по терминологии в монографии Бабица с сотр. [18]). TDD состоят из серии кислородсодержащих центров с энергиями ионизации $TDD^{0/+} < 70$ мэВ (в настоящее время известны *TDD1-16*) [16].

Электрическая активность TDD_i связана с сердцевиной из точечных дефектов (атомов междоузельного кислорода O_i (скорее всего двух) и междоузельного атома кремния Si [266]). Увеличение числа атомов O_i вблизи ядра приводит к возникновению серии TDD_i , с уменьшающейся энергией ионизации. Детальный обзор моделей электрической активности кислородсодержащих доноров дан в книге [18].

В работах [13, 267] было показано что кинетика образования TDD_i в интервале температур 350-500 °C может быть описана уравнением

$$\frac{\partial[TDD]}{\partial t} \propto [O_i]^n \quad (1.23)$$

где показатель степени n асимптотически стремится к $n = 2$ при $T < 400$ °С и возрастает до $n = 9$ при $T = 500$ °С. Скорость образования TDD лимитируется формированием димеров O_2 , поскольку димеры диффундируют значительно быстрее межузельных атомов кислорода O_i .

Максимальная концентрация термодоноров связана с концентрацией межузельного кислорода $[O_i]$ приближенным соотношением [13]

$$C[TDD]_{MAX} = k \cdot 10^{-3} [O_i] \quad (1.24)$$

Гриффин с сотр.. [14,154] обнаружили, что при кратковременном отжиге образцов при $T = 450$ °С наряду с известными ранее термодонорами, образуются мелкие термодоноры (МТД, *STD - Shallow Thermal Donors*) с энергиями ионизации E_i в интервале 34,7-37,4 мэВ, что значительно ближе к величине, предсказываемой ПЭМ (31,27 мэВ), чем у доноров V группы. Всего таких доноров найдено 7, но в каждом образце содержится разный набор из них. Концентрация МТД возрастает с временем отжига, пока оно не превышает 1,5 часов, а затем медленно уменьшается. При этом, максимальная концентрация МТД не превышает $\sim 10^{13}$ см⁻³, поэтому ФТИС является основным методом их исследования. Было также найдено, что в формировании МТД важную роль играет начальная концентрация кислорода в образцах.

Отжиг *Cz-Si* при более высоких температурах 500-750 °С приводит к появлению донорных центров (“новых доноров”), отличных от TDD_i . К началу данной работы было известно, что энергетический спектр “новых доноров” составной, квазинепрерывный в интервале энергий термической ионизации $E_i = 14 \div 150$ мэВ [18] содержание различных компонент в нем зависит от концентрации кислорода в исходном материале, от режима термообработки. Представляло значительный интерес исследование энергетического спектра термодоноров, возникающих в широком температурном интервале от 350 до 700 °С, результаты которого приведены в главе 6.

Семейство доноров, относящихся к водороду HDi ($i=1-8$) с энергиями ионизации от 31 до 55 мэВ было обнаружено методом ФТИС на образцах кремния, обработанного в водородной плазме [268]. Авторы этой работы относят HDi к комплексам, содержащим водород и точечные дефекты, поскольку образование HDi усиливается в кремнии, предварительно облученном нейтронами.

Углерод и азот, наряду с другими газообразующими примесями участвуют в образовании электроактивных центров в кремнии и германии. Проведенные методами ИК спектроскопии исследования [269] позволили установить образование электрически активных комплексов (так называемых X-акцепторов) углерода в положении замещения с элементами III группы В, Al, Ga и In. Интенсивно исследуются электроактивные примесные комплексы, содержащие азот [270-273], возможно именно комплексы доминируют в электрической активности азота, впервые обнаруженной в работе [274], но не исключается вероятность существования элементарного донора - азота в положении замещения [275].

Кислород, как двойной донор в кремнии исследован Ставолой [276]. В германии также обнаружен локальный глубокий уровень с энергией основного состояния 206,6 мэВ, предположительно отнесенный авторами к кислороду [277].

Из изложенного видно, спектроскопия в инфракрасном диапазоне длин волн (ФТИС, АС и ФЛС) весьма важна как метод исследования примесного состава полупроводников. ФТИС является одним из немногих спектроскопических методов определения примесного состава, предел обнаружения которого на несколько порядков величины ниже содержания примесей в наиболее чистых полупроводниках, каковыми являются монокристаллы кремния и германия. Вместе с тем развитие исследований примесного состава кристаллов Si и Ge и структур на их основе методами ИК спектроскопии связано с решением ряда проблем: для методов АС, ФТИС и ФЛС- это определение природы примесных центров; - исследование состояния примесей, их взаимодействия между собой и с собственными дефектами; - определение доли электроактивных примесей в общем их содержании; - развитие количественных методов определения примесного состава кремния и германия. Для метода ФТИС существуют специфические проблемы: контакты к образцам для низкотемпературных измерений фотопроводимости; определение концентрации примесных центров непосредственно по спектрам ФТИ.

Глава 2.

Бесконтактный вариант спектроскопии фотопроводимости полупроводников.

Сложной проблемой для развития спектроскопии фотопроводимости и применений этого высокочувствительного метода в исследованиях полупроводников была проблема изготовления контактов к образцам. Значительные усилия исследователей были сосредоточены на частных решениях проблемы контактов к анализируемому в полупроводникам. Приготовление контактов, даже при отлаженном способе, оставалось наиболее трудоемкой составляющей с плохой воспроизводимостью. Была очевидна необходимость перехода, как и при измерении других электрофизических параметров: проводимости, постоянной Холла, времени жизни носителей, - к бесконтактным вариантам регистрации.

Описанные в литературе бесконтактные схемы измерения проводимости не обладали достаточной чувствительностью для регистрации спектров ФТИ с отношением сигнала к шуму близкому к таковому в традиционной контактной схеме. Необходимо было разработать устройство для измерения малых изменений проводимости исследуемого образца, возникающих при поглощении излучения, без изготовления контактов к образцу. Эта задача была решена в данной работе путем перехода к измерениям малых изменений проводимости на переменном токе с помощью резонансного моста [161]. В качестве прототипа для электронной схемы бесконтактного преобразователя фотопроводимости послужила схема регистрации изменений емкости конденсаторного микрофона, разработанная Л.И. Герштейном [278].

В настоящей главе описаны принцип действия и устройство бесконтактного преобразователя малых изменений проводимости в аналитический сигнал, исследован процесс формирования аналитического сигнала фотопроводимости, определены предельные возможности преобразователя при регистрации малых изменений проводимости, сопоставлены возможности контактного и бесконтактного вариантов регистрации фотопроводимости [161, 256, 279-282]. Разработка бесконтактного преобразователя фотопроводимости и моделирование процесса формирования сигнала были выполнены в сотрудничестве с Л.И. Герштейном (Институт прикладной

физики РАН) и В.Б. Шмагиным (Институт химии РАН, Институт физики микроструктур РАН)

2.1. Принцип действия и устройство бесконтактного преобразователя.

Проводимость Y_0 полупроводникового образца, включенного в цепь переменного тока, характеризуется активной Y_0^A и реактивной Y_0^P компонентами и может быть представлена в виде

$$Y_0 = Y_0^A + Y_0^P \quad (2.1.)$$

При поглощении излучения, приводящем к фотовозбуждению и последующей термической ионизации, возрастает количество носителей заряда в возбужденных состояниях и свободных носителей и изменяются обе компоненты проводимости. На рис.2.1 изображена блок-схема бесконтактного преобразователя, применяемого для регистрации малых изменений проводимости δY_0^A и δY_0^P .

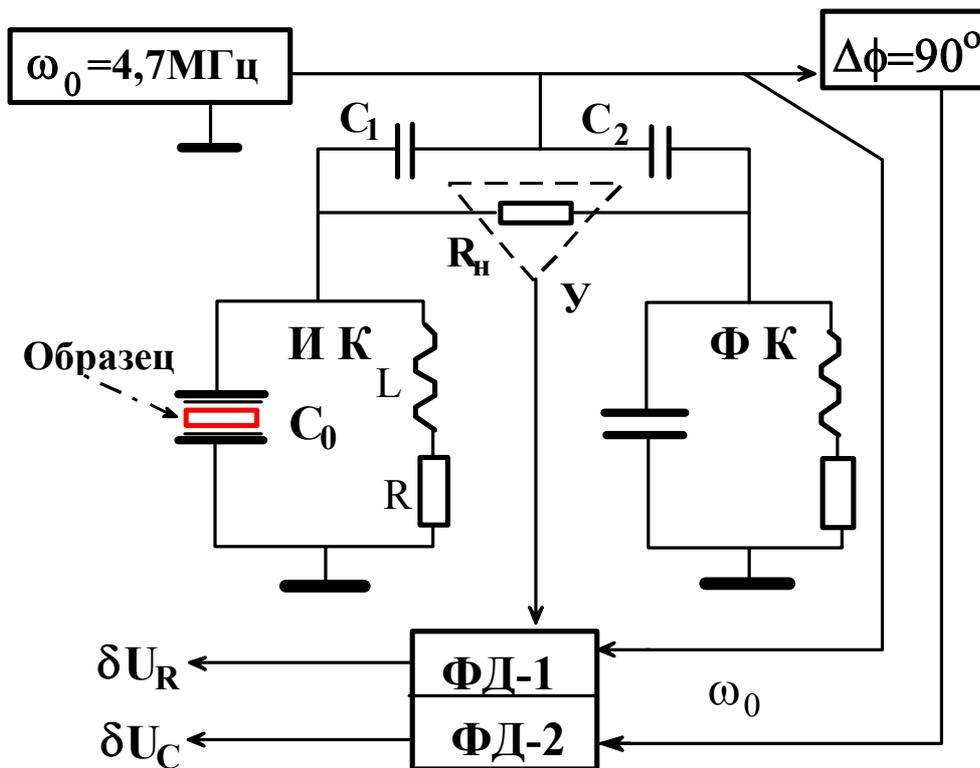


Рис.2.1. Блок-схема бесконтактного преобразователя.

При перестройке частоты зондирующего излучения изменения компонент проводимости образца регистрируются в виде соответствующих спектров. Основным элементом устройства является высокочастотный резонансный мост, состоящий из измерительного (ИК) и фазовращающего (ФК) контуров, конденсаторов C_1 и C_2 , нагрузочного сопротивления R_H . Высокочастотное напряжение для питания моста, вырабатывается кварцевым генератором (Г). Амплитуда напряжения частотой $\omega_0=4,7$ МГц, вырабатываемого кварцевым генератором, составляет 1 В. Это напряжение в качестве опорного подается на опорные входы двух фазовых детекторов ФД-1 и ФД-2.

Исследуемый образец с диэлектрическими прокладками помещается в конденсатор измерительного контура. Поглощение излучения в образце приводит, в конечном итоге, к изменению активной и реактивной компонент проводимости образца, высокочастотный мост расстраивается и в нагрузке моста R_H выделяется полезный сигнал, содержащий аналитическую информацию. После усиления резонансным усилителем (У), настроенным на частоту ω_0 , сигнал поступает на входы двух фазовых детекторов. На опорные входы детекторов поступают напряжения с

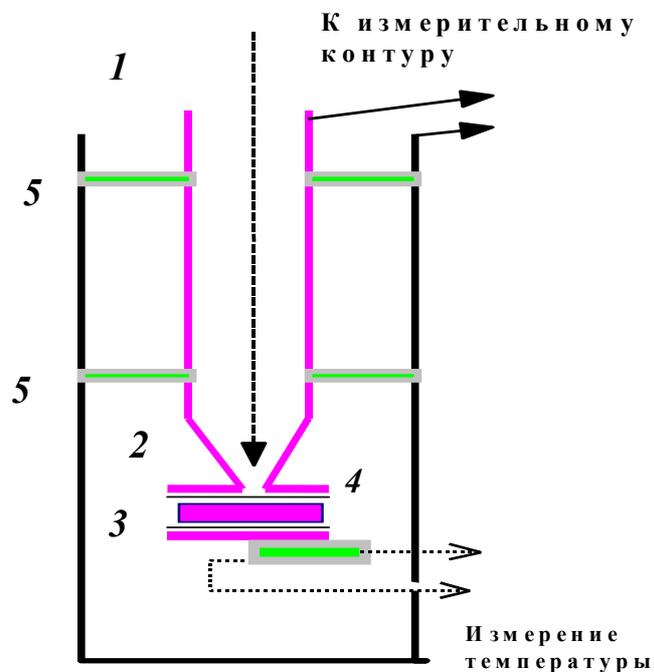


Рис.2.2.

генератора, сдвинутые по фазе на 90° . Это позволяет отдельно регистрировать изменения активной и реактивной компонент комплексной проводимости конденсатора (C_0) с образцом. С выходов фазовых детекторов сигналы поступают в низкочастотную схему обработки сигнала, соответствующую различным типам спектрометров, в которых применяется преобразователь.

Конструкция устройства для крепления исследуемого образца определяется типом криостата, применяемого для охлаждения образца. Наиболее экономичен и удобен в качестве криостата транспортный гелиевый сосуд Дьюара. Для такого криостата образец устанавливается в штангу, устройство которой изображено на рис.2.2. Штанга изготовлена из двух тонкостенных труб (1) из нержавеющей стали, образующих цилиндрический конденсатор. Диаметры и длина внешней трубы определяется, в основном, типом используемого сосуда Дьюара. Для сосудов СТГ-40 и СТГ-25 мы использовали трубы диаметрами 21,5 и 12 мм с толщиной стенки 0,25 мм и длиной до 900 мм. Внутренняя труба, выполняющая одновременно роль обкладки конденсатора и световода, заканчивалась коническим переходом (2), фокусирующим излучение на поверхность исследуемого образца. Внутренние поверхности световода и конического перехода полировали. Исследуемый образец (3) помещался в конденсатор (4) между двумя плоскопараллельными пластинами из хорошо проводящего материала (медь, латунь), как показано на рис.2.3. Верхняя обкладка выполнена в виде шайбы с отверстием диаметром $1 \div 5$ мм, через которое излучение попадает на образец. Другая обкладка сделана сплошной, что позволило увеличить длину пути излучения в образце за счет многократных отражений. Расстояние между обкладками в момент измерения определяется толщиной исследуемого образца, поскольку внутренняя труба вместе с верхней обкладкой может быть перемещена относительно внешней трубы. Для предотвращения неконтролируемого и недопустимого гальванического контакта обкладок с исследуемым образцом применяли тонкие диэлектрические пленки, прозрачные в диапазоне зондирующего излучения.

При регистрации спектров мелких примесей в германии, кремнии, теллуриде кадмия, арсениде галлия мы использовали прокладки из полиэтилена толщиной 10 - 100 мкм, прозрачного в дальней инфракрасной ($\nu < 700 \text{ см}^{-1}$) а также в видимой

области спектра и, одновременно, имеющего низкую относительную диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=2,4$ [283]). Рассмотренная конструкция штанги-конденсатора удобна при работе в дальнем ИК диапазоне с тепловыми источниками излучения (глобар и ртутная лампа), применяемыми в фурье- и дифракционных спектрометрах.

Цилиндрический конденсатор (1) образует линию связи исследуемого образца с измерительным контуром. Вместе с исследуемым образцом, помещенным в конденсатор (4), линия связи (1) включается в измерительный контур моста и вносит заметный вклад в суммарную емкость C_0 измерительного контура. Качество линии связи влияет, в конечном итоге, на величину отношения “сигнал/шум” в исследуемых спектрах. Обсудим, поэтому, конструкцию линии связи. Малые изменения емкости конденсатора с образцом (δC), возникающие при поглощении излучения, регистрируются на фоне суммарной емкости измерительного контура C_0 . Для повышения чувствительности преобразователя необходимо, по возможности, увеличивать относительный вклад емкости конденсатора с образцом в суммарную емкость C_0 . В наших устройствах емкость конденсатора с образцом составляла величину $C_K \sim 15$ пф, а емкость линии связи $C_{ЛС} \sim 70$ пф. Можно показать, что имеет место уменьшение сигнала в $(C_{ЛС} + C_K) / C_K \sim 6$ раз (по отношению к оптимальному случаю, когда $C_K \gg C_{ЛС}$). Улучшение ситуации возможно при замене транспортного сосуда Дьюара на криостат меньших размеров.

Большое значение имеет стабильность емкости линии связи $C_{ЛС}$ во время записи спектра. Любые изменения, вызванные вибрацией, акустическими помехами воспринимаются преобразователем как ложный сигнал. Линия связи должна быть жесткой, что достигалось использованием коаксиальных труб с центрирующими втулками из текстолита (5) (см. рис.2.2.). В предварительных опытах были опробованы различные линии связи: радиочастотный кабель РК-50, скрученная пара и двухпроводная линия, закрепленные на поверхности трубы-световода. Было выяснено, что линия связи в виде цилиндрического конденсатора, образованного трубами, обеспечивает наибольшее отношение “сигнал / шум”.

2.2. Формирование сигналов фотопроводимости в бесконтактном преобразователе.

Рассмотрим механизм формирования сигналов на выходах бесконтактного преобразователя и их связь с параметрами исследуемых полупроводников. Нет оснований для утверждения о тождественности во всех случаях спектров фотопроводимости исследуемого образца, соответствующих изменениям активной δY_0^A и реактивной δY_0^P компонент проводимости образца, поэтому раздельная регистрация каждого из спектров и определение условий её осуществления представляются важной задачей. В данном разделе будут приведены соотношения, связывающие исходные изменения проводимости δY_0^A и δY_0^P , происходящие под действием излучения с аналитическими сигналами (спектрограммами) δU_R и δU_C , регистрируемыми на выходе преобразователя.

Процесс формирования сигналов δU_R и δU_C , кратко изложенный в 2.1, может быть представлен в виде последовательности преобразований:

$$\{\delta Y_0^A, \delta Y_0^P\} \Rightarrow \{\delta Y_{ИК}^A, \delta Y_{ИК}^P\} \Rightarrow \{\delta U_R, \delta U_C\} \quad (2.2)$$

где δY_0^A , δY_0^P , $\delta Y_{ИК}^A$, $\delta Y_{ИК}^P$ - изменения активной и реактивной компонент проводимости образца и измерительного контура соответственно. Анализ эквивалентной схемы резонансного моста приводит к следующим выражениям для δU_R и δU_C ,

$$\begin{aligned} \delta U_R &= (U_{ИК}/2) \cdot (\delta Y_{ИК}^A / \delta Y_{ИК}) \\ \delta U_C &= (U_{ИК}/2) \cdot (\delta Y_{ИК}^P / \delta Y_{ИК}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

где $U_{ИК}$ - амплитуда высокочастотного напряжения, падающего на измерительном контуре, $|Y_{ИК}| = R_{ИК}^{-1}$ - модуль полной проводимости измерительного контура, R - сопротивление потерь измерительного контура. Уравнения (2.3) получены для высокочастотного резонансного моста, удовлетворяющего условиям, определенным в работе [278].

Для вывода соотношений, связывающих δY_0^A , δY_0^P с $\delta Y_{ИК}^A$, $\delta Y_{ИК}^P$, рассмотрим эквивалентную схему измерительного контура (рис.2.3.), в которой C_0 и R_0 емкость и сопротивление потерь исследуемого образца; $C_{И}$ - емкость изолирующих прокладок;

C_L и R_L - емкость и сопротивление потерь линии связи исследуемого образца с измерительным контуром; L и R_L индуктивность и сопротивление потерь катушки индуктивности измерительного контура. В соответствии с эквивалентной схемой компоненты проводимости образца и измерительного контура представим в виде

$$Y_0^A = R_0^{-1}, \quad Y_0^P = \omega C_0, \quad Y_H^P = \omega C_H \quad (2.4)$$

где ω - круговая частота напряжения, питающего контур. Активной компонентой проводимости изолирующих прокладок на частоте $\omega=3 \cdot 10^7$ град./сек можно пренебречь в сравнении с потерями в исследуемых образцах. В соответствии с (2.4) будем называть изменения δY_0^A , зависящие от частоты зондирующего излучения, δR -спектром и δY_0^P - δR -спектром.

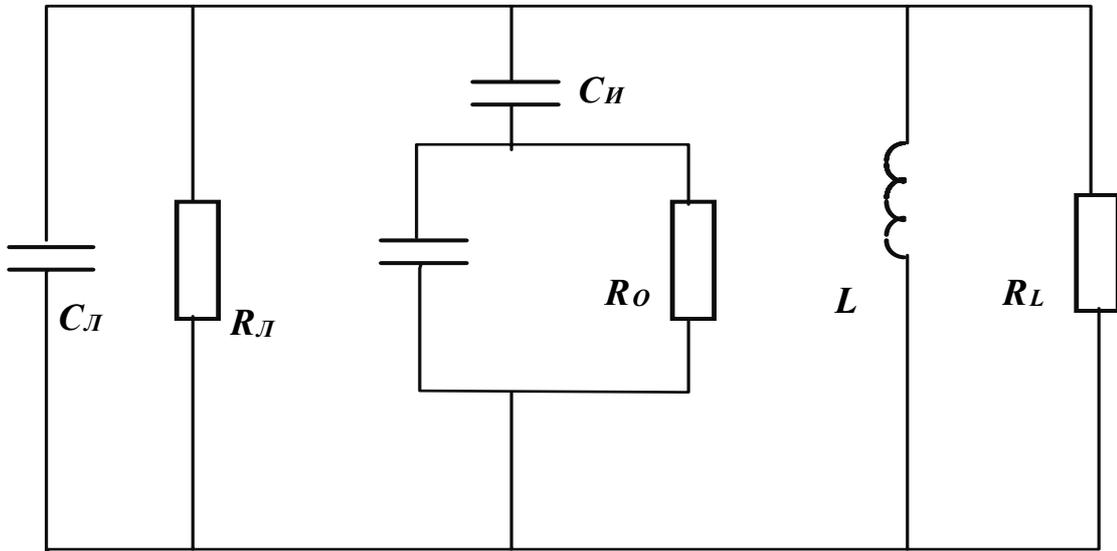


Рис. 2.3. Эквивалентная схема измерительного контура

Анализ эквивалентной схемы (рис.2.3.) приводит к уравнениям

$$\begin{aligned} \delta Y_{ИК}^A &= k \cdot \left(\frac{1-m^2}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^A - \frac{2m}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^R \right) \\ \delta Y_{ИК}^P &= k \cdot \left(\frac{2m}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^A - \frac{1-m^2}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^R \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$m = \frac{Y_0^A}{Y_0^P + Y_H^P} = \frac{1}{\omega R_0 (C_0 + C_H)} \quad (2.6)$$

$$k = \frac{(Y_H^P)^2}{(Y_0^P + Y_H^P)^2 + (Y_0^A)^2} = \frac{\omega R_0 C_H}{1 + \omega^2 R_0^2 (C_0 + C_H)^2} \quad (2.7)$$

Подстановка (2.5) в (2.4) приводит к искомым соотношениям между δR - и δC -спектрами исследуемого образца и спектрограммами δU_R и δU_C , на выходе бесконтактного преобразователя

$$\begin{aligned} \delta U_R &= \frac{k \cdot U_{ИК}}{2 \cdot |Y_{ИК}|} \cdot \left(\frac{1-m^2}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^A - \frac{2m}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^R \right) \\ \delta U_C &= \frac{k \cdot U_{ИК}}{2 \cdot |Y_{ИК}|} \cdot \left(\frac{2m}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^A - \frac{1-m^2}{1+m^2} \cdot \delta Y_0^R \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Соотношения (2.3), (2.5), (2.8) показывают, что спектрограммы δU_R и δU_C , регистрируемые бесконтактным преобразователем представляют собой линейные комбинации δR - и δC -спектров исследуемого образца.

Смешивание спектров происходит на этапе $\delta Y_0^{A,P} \Rightarrow \delta Y_{ИК}^{A,P}$, т.е. при преобразовании изменений проводимости образца в изменения проводимости измерительного контура. Относительный вес δR - и δC -спектров в регистрируемых сигналах δU_R и δU_C определяется емкостью C_0 и сопротивлением потерь R_0 исследуемого образца, емкостью изолирующих прокладок C_H и частотой ω напряжения, питающего резонансный мост.

2.3 Раздельная регистрация δR - и δC -спектров.

Перейдем к обсуждению причин, вызывающих смешивание δR - и δC -спектров в преобразователе и определению условий для раздельной регистрации этих спектров. Для этого запишем уравнения (2.8) в векторной форме

$$\vec{U} = K M \cdot \vec{\delta Y}_0 \quad (2.9)$$

Здесь

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1-m^2}{1+m^2} & \frac{-2m}{1+m^2} \\ \frac{2m}{1+m^2} & \frac{1-m^2}{1+m^2} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

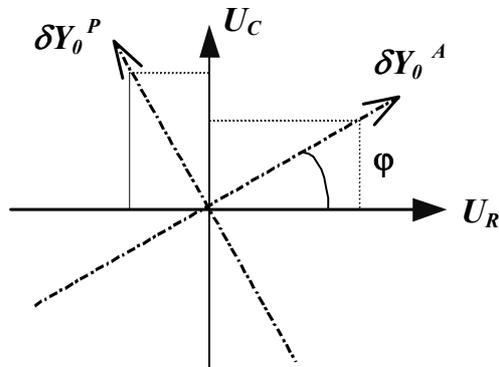
$$\vec{U} = \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix} \quad \vec{\delta Y}_0 = \begin{pmatrix} \delta Y_0^A \\ \delta Y_0^P \end{pmatrix} \quad K = \frac{kU_{HK}}{2|Y_{HK}|} \quad (2.11)$$

В соответствии с (2.9) регистрируемые аналитические сигналы δU и δU будем рассматривать как результат воздействия преобразования, определяемого матрицей (2.10), на изменения компонент проводимости $\delta Y_0^{A,P}$ при поглощении им излучения. Исследуя свойства матричных элементов в (2.10), можно показать, что преобразование, определяемое этой матрицей, есть поворот системы координат, связанной с регистрируемыми сигналами δU_R и δU_C , относительно системы координат, связанной с изменениями компонент проводимости исследуемого образца $\delta Y_0^{A,P}$. Угол поворота определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{M_{21}}{M_{11}} = \frac{2m}{1-m^2} \quad (2.12)$$

На рис.2.4. изображено формирование регистрируемых сигналов δU_R и δU_C из δR - и δC -спектров исследуемого образца. Видно, что при произвольном значении угла φ происходит смешивание δR - и δC -спектров, поскольку сигналы, регистрируемые на каждом из выходов бесконтактного преобразователя, складываются из изменений обеих компонент проводимости исследуемого образца. При углах поворота, кратных $\pi/2$, δR - и δC -спектры не смешиваются и регистрируются на выходах раздельно. Таким образом, смешивание спектров в бесконтактном преобразователе можно интерпретировать как результат поворота системы координат, связанной с компонентами проводимости исследуемого образца, относительно системы

координат, связанной с компонентами регистрируемого сигнала. Угол поворота (см.(2.12)) представляет собой количественную оценку степени перемешивания δR - и δC -спектров.



$$U_R = K(\delta Y_0^A \cos \varphi - \delta Y_0^P \sin \varphi)$$

$$U_C = K(\delta Y_0^A \sin \varphi - \delta Y_0^P \cos \varphi)$$

Рис. 2.4 Формирование аналитических сигналов U_R , U_C , регистрируемых бесконтактным преобразователем

Одной из основных причин перемешивания спектров являются изолирующие прокладки в конденсаторе, включенные последовательно с образцом. Для уменьшения влияния прокладок необходимо увеличивать их емкость C_H . При $C_C \rightarrow \infty$ угол поворота $\varphi \rightarrow 0$, уравнения (2.8) переходят в

$$\begin{aligned} \delta U_R &= \frac{U_{ИК}}{2 \cdot |Y_{ИК}|} \cdot \delta Y_0^A = -\frac{U_{ИК}}{2 \cdot |Y_{ИК}| R_0} \cdot \frac{\delta R_0}{R_0} \\ \delta U_C &= \frac{U_{ИК}}{2 \cdot |Y_{ИК}|} \cdot \delta Y_0^R = \frac{U_{ИК}}{2 \cdot |Y_{ИК}| R_0} \cdot Q_0 \cdot \frac{\delta C_0}{C_0} \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $Q_0 = \omega R_0 C_0$ - добротность исследуемого образца. Эти уравнения соответствуют отдельной регистрации δR - и δC -спектров на выходе бесконтактного преобразователя в виде δU_R и δU_C сигналов. Увеличение емкости реальных прокладок способствует разделению δR - и δC -спектров.

Увеличение емкости изолирующих прокладок достигается уменьшением их толщины d_H . Оценим толщину прокладок, при которой возможна отдельная регистрация δR - и δC -спектров в эксперименте. Будем считать регистрацию отдельной при малых углах поворота $\varphi \ll 1$. Потребуем, чтобы коэффициент

передачи k в (2.7) был близок к единице. Из (2.6),(2.7),(2.12) следует, что для этого необходимо выполнение условий

$$(C_{II}/C_0) \gg 1 \quad (Z_C/R_0) \ll 1 \quad (2.14)$$

где R_0 и C_0 - сопротивление и емкость образца, $Z_{II} = (\omega C_{II})^{-1}$ - сопротивление изолирующих прокладок на частоте питания моста.

На рис. 2.5. изображена область значений толщины прокладок d_{II} и сопротивления образца R_0 , в которой возможна раздельная регистрация δR - и δC -спектров ($\text{tg} \varphi < 0,1$) с коэффициентом передачи $k > 0,5$. Видно, что толщина прокладок $d_{II} = 10$ мкм допускает раздельную регистрацию для образцов с сопротивлением (при записи спектра) > 10 кОм. Последнее условие обычно выполнимо для образцов высокочистого германия и кремния в условиях ФТИ-эксперимента, т.е. при гелиевых температурах и при отсутствии сильного межзонного подсвета.

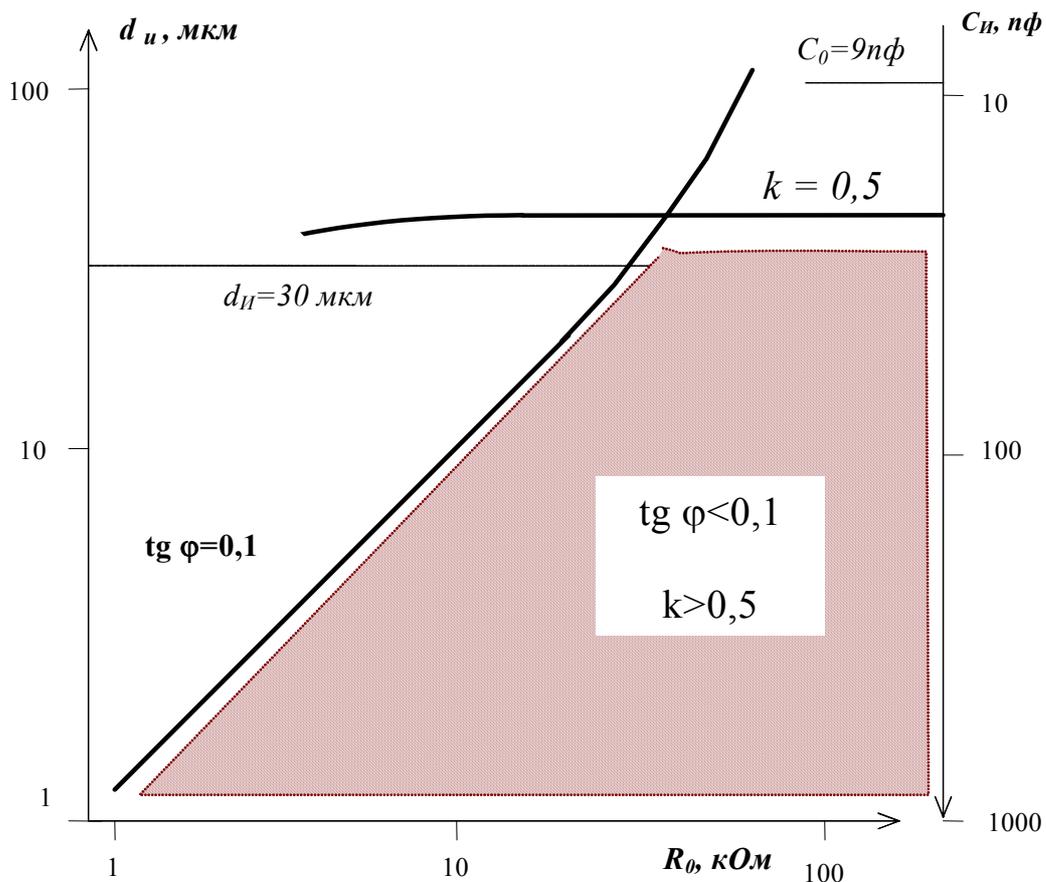


Рис.2.5. Условия раздельной регистрации δR - и δC -спектров (заштрихованная область). R_0 - сопротивление образца, d_{II} и C_{II} -толщина и емкость прокладок, C_0 - емкость образца.

Емкость образца C_0 и прокладок C_{II} оценивались по известным формулам плоского конденсатора

$$\begin{aligned} C_0 &= \varepsilon_0^r \varepsilon_0 \frac{S_0}{d_0} \\ C_{II} &= \varepsilon_0^r \varepsilon_0 \frac{S_{II}}{2d_{II}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

где ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума; $\varepsilon_{0,II}^r$, $S_{0,II}$, $d_{0,II}$ - относительные диэлектрические проницаемости, площади и толщины образцов и прокладок соответственно. Множитель 2 учитывает количество прокладок. При расчетах использованы величины: $\varepsilon_0^r = 15,4$ [51], $\varepsilon_{II}^r = 2,4$ [283], $S_0 = S_{II} = 1 \text{ см}^2$, $d_0 = 0,15 \text{ см}$, $d_{II} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $\omega = 3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$.

Отметим, что условия (2.14) получены в предположении о том, что изменения активной и реактивной компонент проводимости исследуемого образца при поглощении им излучения совпадают по порядку величины. Наблюдение малых изменений одной из компонент проводимости на фоне относительно больших изменений другой компоненты потребует выполнения более жестких, по сравнению с (2.14) условий.

Обсудим возможность отдельной регистрации δR - и δC -спектров при нарушении условий (2.14), например, при записи спектров с сильным межзонным подсветом или при исследовании образцов с высоким содержанием электроактивных примесей, имеющих малое сопротивление. На рис.2.6. приведена зависимость угла поворота φ от сопротивления образца R_0 при различной толщине изолирующих прокладок d_{II} . Видно, что для образцов, сопротивление которых в условиях и эксперимента $R_0 < 3 \text{ кОм}$, разделение δR - и δC -спектров удобно проводить в режиме $\varphi = \pi/2$. В этом случае наибольшую сложность представляет необходимость постоянного контроля за выполнением условия $\varphi = \pi/2$. Производная $\delta\varphi/\delta R_0$ максимальна при $\varphi = 90^\circ$, поэтому небольшие изменения R_0 , вызванные изменениями температуры образца, изменениями интенсивности межзонного или фонового подсвета, могут нарушить режим $\varphi = \pi/2$ и, как следствие этого, возникает смешивание спектров. Представляется перспективным управление величиной φ

путем введения дополнительной фазовой задержки регистрируемых сигналов, например, фазовращателем.

Таким образом, возможность отдельной регистрации δR - и δC -спектров определяется, в основном, сопротивлением образца в условиях ФТИ-эксперимента, т.е. при низких температурах. Для образцов с большим сопротивлением (в частности, для высокочистых или сильно компенсированных) характерна более высокая степень разделения δR - и δC -спектров. Так для германия (и для близких по относительной диэлектрической проницаемости материалов, в частности для Si , $GaAs$, $CdTe$) отдельная регистрация возможна при сопротивлении образца в условиях эксперимента $R_0 > 10$ кОм с изолирующими прокладками из полиэтилена толщиной < 30 мкм. Включение интенсивного межзонного подсвета, генерирующего большое число свободных носителей, может существенно уменьшить сопротивление образца и вызвать смешивание δR - и δC -спектров.

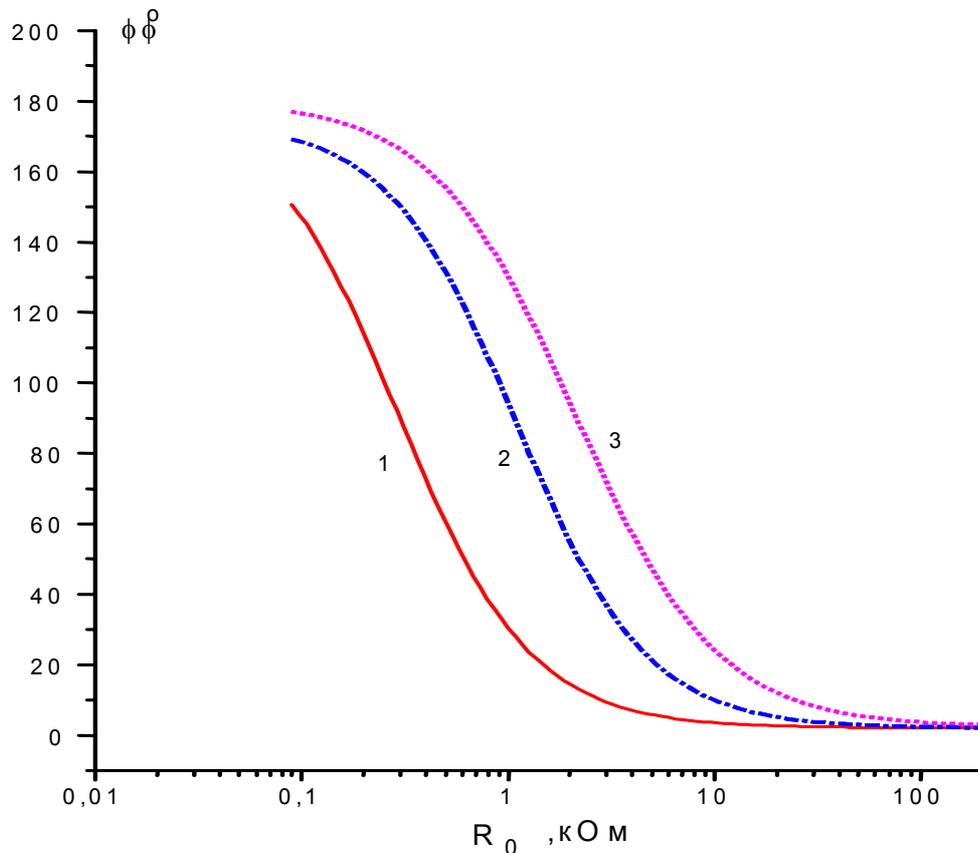


Рис.2.6. Зависимость угла поворота ϕ от сопротивления исследуемого образца при различной толщине изолирующих прокладок $d_{и}$: 1- 10 , 2- 50, 3-200 мкм

2.4 Чувствительность бесконтактного способа регистрации спектров фотопроводимости полупроводников.

Для сопоставления предельных возможностей контактного и бесконтактного способов регистрации фотопроводимости воспользуемся результатами анализа работы высокочастотного резонансного моста [278], согласно которым минимальные регистрируемые среднеквадратичные изменения емкости $(\delta C_{ИК})_{\min}$ и сопротивления потерь $(\delta R_{ИК})_{\min}$ измерительного контура (ИК) моста равны

$$\begin{aligned} (\delta C_{ИК})_{\min} &= (2/Q_{ИК}) \cdot (P_{ш}/P)^{1/2} \cdot C_{ИК} \\ (\delta R_{ИК})_{\min} &= 2 \cdot (P_{ш}/P)^{1/2} \cdot R_{ИК} \end{aligned} \quad (2.16)$$

где $Q_{ИК}$ - добротность измерительного контура; $P_{ш}$ - мощность шумов в полосе приема аппаратуры; P - мощность высокочастотного питания, выделяющаяся в измерительном контуре. Для традиционной контактной схемы регистрации спектра фотопроводимости [284] (см. также разд. 1.4.) минимальное регистрируемое среднеквадратичное изменение проводимости $(\Delta\sigma)_{\min}$ исследуемого образца равно

$$(\delta\sigma)_{\min} = 2 \cdot (P_{ш}/P)^{1/2} \cdot \sigma \quad (2.17)$$

где P - мощность питания постоянного тока, выделяющаяся в образце.

Сравнение (2.16) и (2.17) показывает, что в основе ограничений обоих способов регистрации фотопроводимости лежат общие причины. Предел обнаружения определяется максимальной мощностью питания P , которая не вызывает значительного увеличения шума $P_{ш}$. Одной из причин резкого увеличения $P_{ш}$ может быть, например, развитие примесного пробоя при увеличении напряженности электрического поля в образце. Различия в реальных пределах обнаружения сигнала связаны с суммарной мощностью шумов в полосе приема аппаратуры $P_{ш}$. При контактном способе регистрации величина $P_{ш}$ включает (дополнительно к другим составляющим шума) мощность низкочастотных контактных шумов [101], зависящую от качества омических контактов к образцу при низких температурах. Наиболее качественные контакты, как уже отмечалось, получают по сложной технологии методами ионной имплантации примесей в исследуемый полупроводник с последующим отжигом. При переходе к высокоомным образцам качество омических контактов падает, что приводит к уменьшению отношения “сигнал/шум”.

При бесконтактной регистрации контактная составляющая шума отсутствует, что в соответствии с (2.16) (2.17) обуславливает более низкий предел обнаружения бесконтактной схемы.

Соотношения (2.16) (2.17) устанавливают теоретические ограничения методов регистрации. Сравнение расчетных и экспериментальных значений минимально обнаружимых изменений емкости и сопротивления позволяет оценить близость к оптимуму реальной схемы бесконтактного преобразователя. Мощность шумов в полосе приема аппаратуры включает неустраняемые тепловые $P_{ш}$ шумы и шумы иной природы. В [278] показано, что для аналогичных мостовых схем является разумным допущение $P_{ш} = 3P_T$, где P_T - мощность тепловых шумов в полосе приема аппаратуры. Из [285] известно, что при работе на согласованную нагрузку

$$P_T = (1/2 \pi) kT \cdot \Delta\omega \quad (2.18)$$

где $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град. - постоянная Больцмана; T - температура; $\Delta\omega$ - полоса приема аппаратуры. При $Q_{ИК} \sim 30$, $P=3$ мВт, $T=300$ К, $\Delta\omega=1$ с⁻¹ получаем для относительных изменений емкости и сопротивления потерь измерительного контура

$$(\delta R/R)_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-9}; \quad (\delta C/C)_{\min} = 5 \cdot 10^{-11} \quad (2.19)$$

Экспериментальное определение $(\delta C/C)_{\min}$ проводили на установке, изображенной на рис.2.7. Для имитации изменений емкости измерительного контура δC , происходящих под действием излучения, использовался варикап, емкость которого задается приложенным напряжением. Варикап подключали к

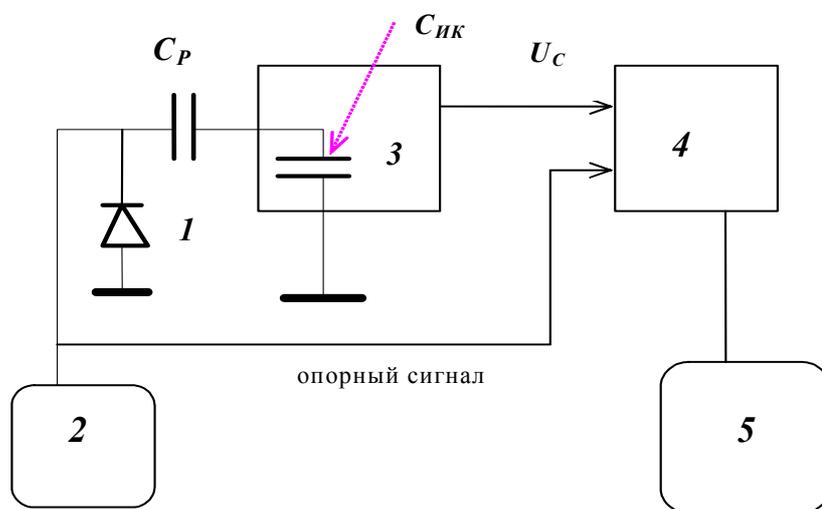


Рис. 2.7. Схема установки для измерения $(\delta C/C)_{\min}$.

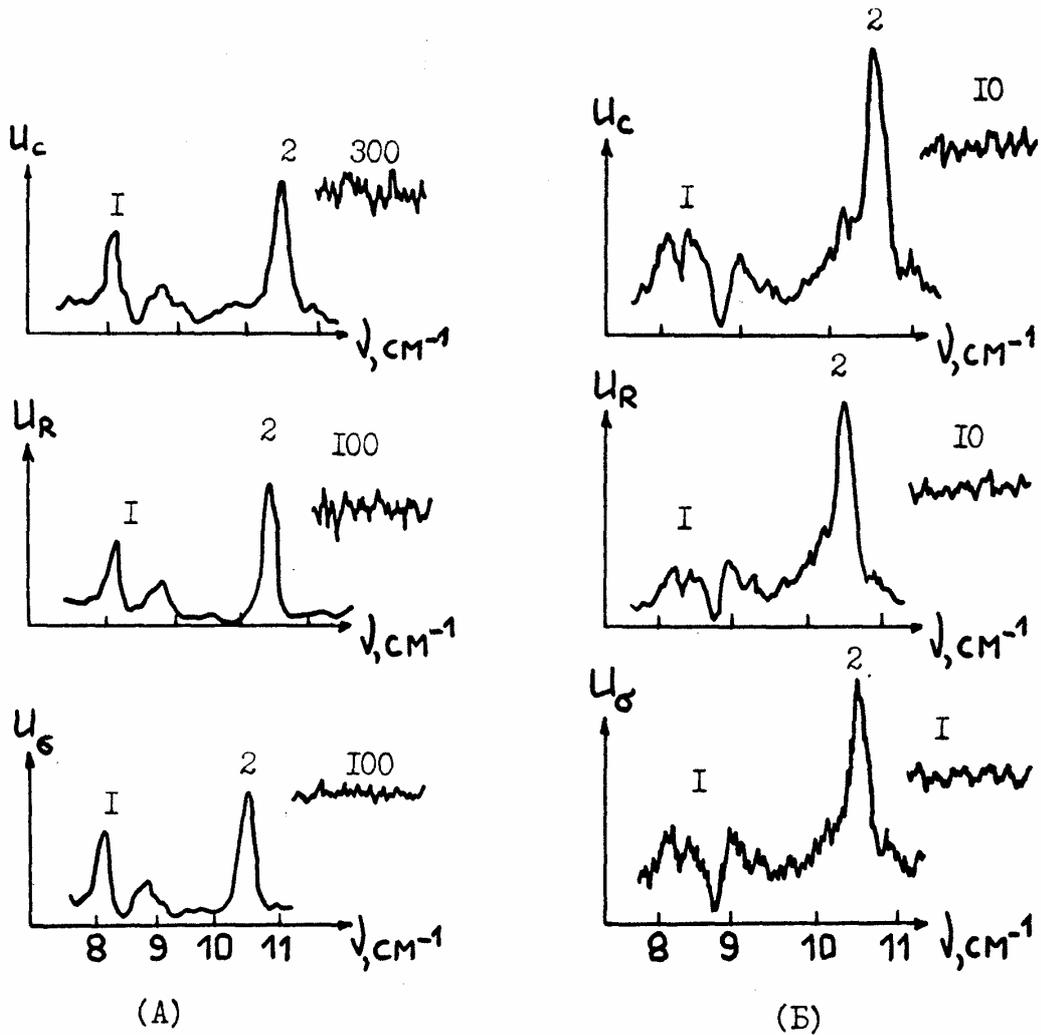


Рис.2.8. Спектры ФТИ примесей в n -Ge в субмиллиметровом диапазоне длин волн. Сопротивление образцов: (А) – 10 кОм, (Б)- 1 Мом. $T=7$ К. Сигналы U_R U_C – бесконтактная регистрация спектров, U_σ - запись с контактами. Идентификация переходов 1 – $2p_{\pm 1} \rightarrow 3d_{\pm 2}$; 2 - $3p_0 \rightarrow 3d_{\pm 1}$ приведена по данным [128]. Приведенные записи шумов выполнены с дополнительным усилением, указанным на рисунке.

измерительному контуру через разделительный конденсатор C_p емкостью в несколько пикофарад. На варикап подавали напряжение звуковой частоты с генератора стандартных сигналов. Для используемого высокочастотного диода Д223Б вольт-фарадная чувствительность варикапа составила $\cong 4 \cdot 10^{-4}$ пФ/В. За минимальное обнаружимое принималось такое изменение емкости, при котором отношение “сигнал/шум” = 1 для сигнала, регистрируемого на самописце. При $C_{ИК} = 100$ пФ, $f=176$ Гц, и постоянной времени накопления сигнала синхронным усилителем $\tau=1$ с было получено значение

$$(\delta C/C)_{\min}^{\text{ЭКСП.}} = 8 \cdot 10^{-11} \quad (2.20)$$

близкое к теоретическому. Это обстоятельство характеризует реальную схему применяемого в настоящей работе преобразователя как оптимальную и свидетельствует о правильности оценок предельных возможностей бесконтактного преобразователя.

Сопоставим в экспериментально чувствительность контактного и бесконтактного способов регистрации спектров фототермической ионизации примесей в Ge. В качестве критерия сравнения будем использовать отношение

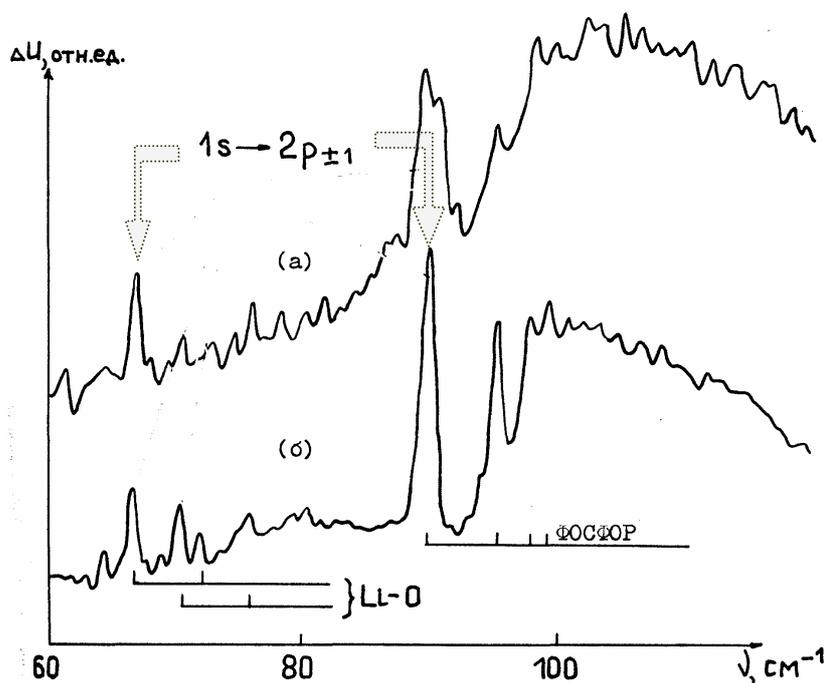


Рис.2.9. Спектры ФТИ примесей в n -Ge ($N_A - N_D = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) для переходов из основного $1S$ состояния доноров P и Li, O), полученные контактным (а) и бесконтактным (б) способами на фурье-спектрометре.

сигнал/шум в спектре.

Приведенные на рис.2.8., спектры переходов между возбужденными состояниями, записанные на ЛОВ-спектрометре (см. раздел гл.3), и спектры переходов из основного состояния, записанные на фурье-спектрометре (рис..2.9.), позволяют утверждать, что величина отношения сигнал/шум при бесконтактной регистрации не меньше для низкоомных образцов и выше для высокоомных образцов по сравнению с традиционным контактным способом.

Можно указать также образцы полупроводников, для которых бесконтактный вариант ФТИС является уникальным, например порошки. Сопоставление, приведенных на рис. 2.10. субмиллиметровых спектров монокристалла n -Ge и

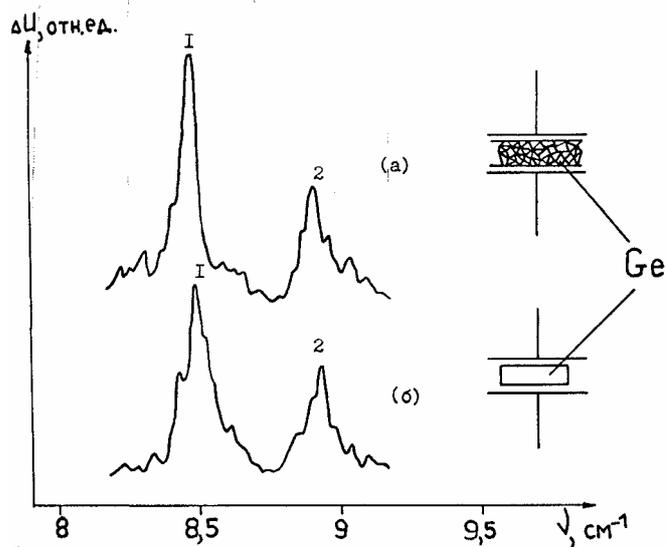


Рис. 2.10. Спектры ФТИ исходного монокристаллического n -Ge (б) и полученного из него порошка (а). $T=6,5$ К. Идентификация переходов согласно [128]: 1 – $2p_{\pm 1} \rightarrow 3d_{\pm 2}$; 2 – $3s \rightarrow 4p_{\pm 1}$.

полученного из него порошка с зерном $\sim 10 \div 100$ мкм, показывает как идентичность спектров, так и близкие значения S/N .

Выводы к главе 2:

Для бесконтактной регистрации спектров фотопроводимости примесей в полупроводниках впервые разработаны метод и устройство на основе высокочастотного резонансного моста, в измерительный контур которого включен конденсатор с исследуемым образцом. Показано, что минимально обнаружимое изменение емкости конденсатора с исследуемым образцом составляет величину $(\delta C/C)_{\min}^{\text{ЭКСП.}} = 8 \cdot 10^{-11}$.

Чувствительность при бесконтактной регистрации, определяется отношением мощности шумов в полосе приема аппаратуры к мощности питания в измерительном контуре высокочастотного моста $(\delta C_{\text{ИК}})_{\min} \sim (P_{\text{ш}}/P)^{1/2} \cdot C_{\text{ИК}}$. Величина отношения S/N при бесконтактной регистрации, в общем случае, выше, чем при традиционной контактной записи спектров фотопроводимости.

Возможность раздельной регистрации сигналов δR и δC , соответствующих изменениям активной и реактивной компонент проводимости образца, определяется, в основном, сопротивлением образца в условиях эксперимента: для кристаллов с большим сопротивлением характерна более высокая степень разделение сигналов.

Глава 3.

Спектрометры инфракрасного и субмиллиметрового диапазонов длин волн для исследования электрически активных примесей в кремнии и германии.

Объем информации об исследуемом образце, получаемой спектроскопическими методами, определяются, в значительной степени, возможностями применяемого спектрометра: рабочим диапазоном, разрешающей силой, светосилой и мощностью зондирующего излучения. Серийные спектрометры, не предназначены для регистрации спектров фотопроводимости. В данной главе описаны установки для исследования спектров фотопроводимости и фототермической ионизации полупроводников, созданные на базе серийных ИК спектрометров и спектрометров с лампами обратной волны, с бесконтактной регистрацией спектров фотопроводимости при гелиевых температурах [99,111,161, 282, 286-289]. Установки были разработаны совместно с Т.М. Лифшицем (Институт радиотехники и электроники РАН), В.Б. Шмагиным, В.Б.Иконниковым, Е.Б.Козловым и Г.А.Максимовым (Институт химии РАН).

3.1 Дифракционный спектрометр для ФТИС.

Универсальным источником монохроматического излучения с широким интервалом перестройки частоты для спектроскопии примесей в германии и кремнии является дифракционный монохроматор. Основная проблема его применения, особенно в абсорбционной спектроскопии, связана с малой мощностью излучения в дальнем ИК диапазоне от теплового источника, в качестве которого применяют чаще всего ртутную лампу или глобар. Укажем также, что отечественная промышленность не выпускает серийных монохроматоров для диапазона $\nu < 250 \text{ см}^{-1}$ наиболее важного для анализа германии. Для превращения серийного спектрометра (в данной работе это ИКС-31) в дифракционный монохроматор, регистрирующий ФТИ-спектры полупроводников, необходимо было изменить спектральный диапазон, регистрирующую схему и обеспечить возможность охлаждения исследуемого образца до гелиевых температур. Были использованы результаты разработок дифракционных спектрометров для ФТИС, изложенные в работах [97, 108, 290]

Блок-схема спектрометра изображена на рис. 3.1. В качестве теплового источника излучения использован глобар - стержень из спеченного карбида кремния, разогреваемый до температуры ~ 1600 К. При этой температуре максимум спектральной плотности излучения глобара лежит в диапазоне $\lambda \sim 1,8$ мкм [291]. При увеличении длины волны излучения спектральная плотность уменьшается и при $\lambda = 180$ мкм составляет $3 \cdot 10^{-7}$ от максимального значения. Для выделения длинноволнового излучения необходимо эффективно подавить мощное коротковолновое излучение, способное менять проводимость полупроводника за счет межзонных переходов. Для подавления коротковолнового излучения в схему спектрометра введены оптические фильтры. Плоские зеркала 7,12 заменены алюминиевыми пластинами, отшлифованными порошком с размером зерна 30-40 мкм. Такие пластины играют роль отражательных фильтров, рассеивая излучение с длиной волны, меньшей характерного размера неоднородности на поверхности зеркала. На выходное окно монохроматора устанавливали оптический фильтр 13 из черного полиэтилена. В качестве поворотного зеркала применяли пластину из КРС-6, служившую одновременно отражающим фильтром. Диспергирующим элементом служила реплика с дифракционной решетки 10 с шестью штрихами на миллиметр. Используемая в первом порядке дифракции реплика имела угол блеска 230° , что соответствует $\lambda = 130$ мкм. Размеры рабочей поверхности реплики 100×100 мм. Качество подавления мешающего коротковолнового излучения оценивали по величине сигнала фотопроводимости образца германия на длине волны 130 мкм, соответствующей углу блеска используемой дифракционной решетки. Уровень сигнала составил 0,6 мкВ, что существенно ниже сигналов в длинноволновом спектре ФТИ, уровень которых ~ 10 мкВ. Достигнутое превышение полезного сигнала (более чем на порядок величины) над сигналом фотопроводимости под действием коротковолнового излучения можно считать достаточным для регистрации с минимальными искажениями ФТИ-спектров в дальней ИК области.

Излучение из монохроматора по световоду, включающему конический переход *14*, направляется к исследуемому образцу *16*, охлаждаемому до гелиевых температур. Для уменьшения потерь излучения внутренние поверхности световода и конического перехода отполированы. Приемная схема спектрометра – бесконтактный преобразователь фотопроводимости, - рассмотрена в главе 2.

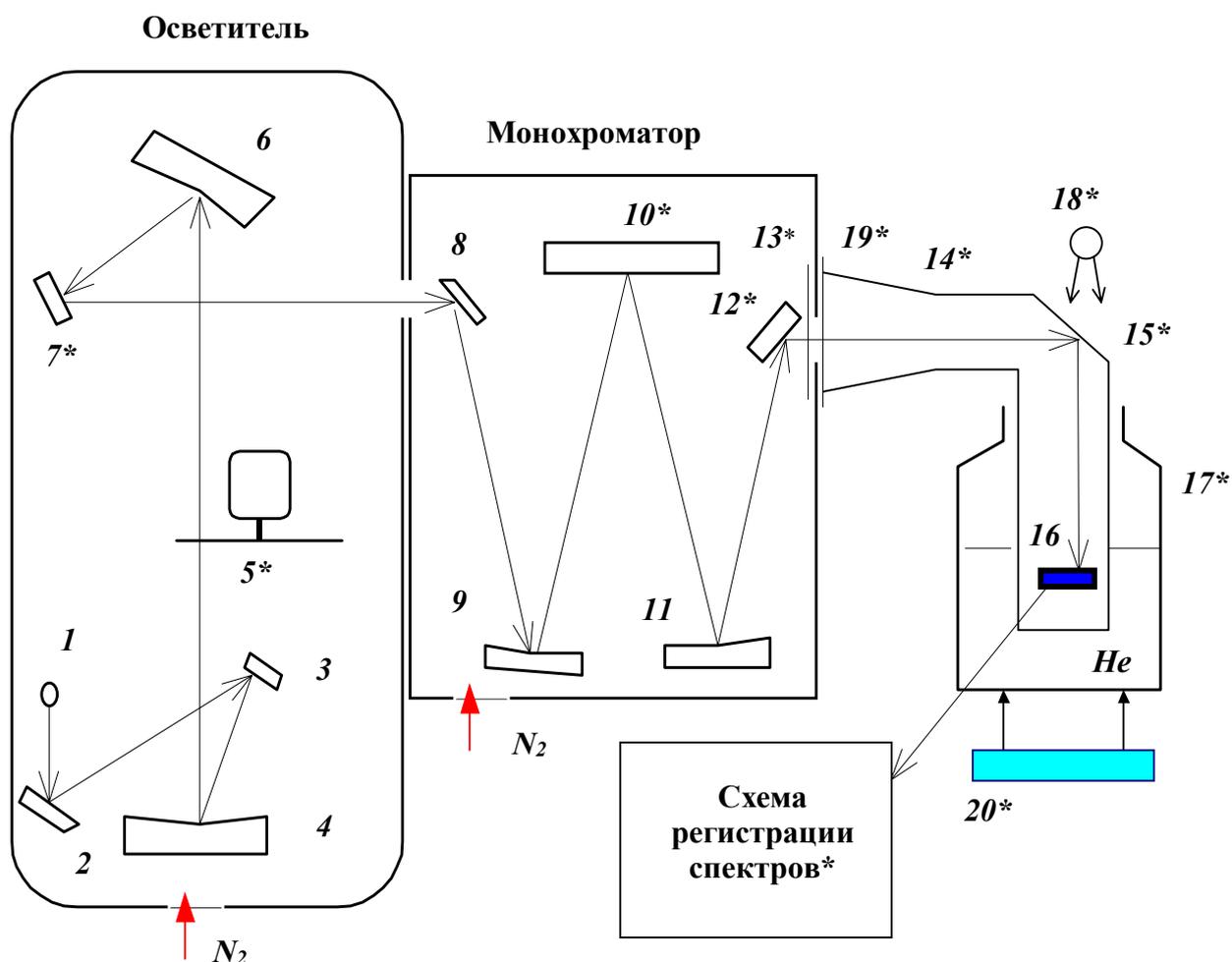


Рис. 3.1. Блок-схема дифракционного спектрометра. Звездочками отмечены замены и дополнения к серийному спектрометру ИКС-31. *1* - глобар; *2,3,7,8,12* - плоские зеркала; *4,6,9,11* - сферические зеркала; *5* - модулятор; *10* - дифракционная решетка (реплика), *13* - оптический фильтр; *14* - конический переход; *15* - поворотное зеркало и отражательный фильтр; *16* - исследуемый образец; *17* - криостат; *18* - источник межзонного освещения; *19* – окно; *20* – устройство для подъема сосуда Дьюара.

Система регистрации спектров включает также модулятор излучения с блоком формирования опорного сигнала, синхронный усилитель, самописец (см рис.3.4 в разделе 3.2, где описан ЛОВ-спектрометр) Модулятор *5* был установлен в фокусе

сферических зеркал 4, 6. Частота модуляции до 600 Гц была увеличена по сравнению со стандартной для ИКС-31 (12,5 Гц), что позволило уменьшить мощность низкочастотных ($1/f$) шумов в полосе приема синхронных усилителей и увеличить отношение сигнал/шум в регистрируемых спектрах. Необходимый в экспериментах с нейтрализацией ионизованных центров межзонный подсвет осуществляли от лампы накаливания 18 мощностью до 20 Вт. Для уменьшения потерь излучения, связанных с поглощением в атмосфере, главным образом парами воды и CO_2 , спектрометр продували сухим азотом. Газ отбирали из сосуда Дьюара с жидким азотом со скоростью 0,5 литра жидкого азота в час, через холодный фильтр для очистки от взвешенных частиц (вода, органические соединения) с последующим подогревом до комнатной температуры.

Рассмотрим преимущества и недостатки описанного спектрометра. Прежде всего отметим, что чувствительность установки была достаточной для наблюдения спектра, по крайней мере, доминирующей примеси в большинстве исследованных образцов германия с концентрацией мелких примесей до 10^9 ат./см³. Спектры ФТИ были зарегистрированы с отношением сигнал/шум от нескольких единиц до нескольких сотен для наиболее интенсивных линий. С помощью дифракционного спектрометра проводили определения примесного состава образцов германия, результаты которых приведены в главе 6. Частотный диапазон спектрометра составил $50\text{-}124\text{ см}^{-1}$ (80-200 мкм). Коротковолновую границу определяли оптические фильтры, длинноволновую - параметры реплики. Как следует из данных, приведенных в разделе 1.1 диапазон спектрометра достаточен для наблюдения переходов из основного состояния мелких примесей и примесных комплексов в германии. Облучение анализируемого образца маломощным зондирующим излучением ($\ll 10^{-8}$ Вт в частотный интервал, равный разрешению) не нарушает состояния равновесия в охлажденном образце. Отметим, в качестве достоинства, то обстоятельство, что в основе спектрометра - серийный отечественный прибор, недорогой по сравнению с фурье-спектрометрами.

Проблемы описанного и других дифракционных спектрометров связаны с трудностями реализации высокого разрешения и одновременно высокого отношения сигнал/шум в спектрах ФТИ и, особенно, в спектрах поглощения, в дальней ИК

области. По-видимому по этой причине число работ по спектроскопии германия с использованием дифракционных спектрометров невелико.

Оценим спектральное разрешение, достигаемое при регистрации фототермической ионизации. Известно, что для дифракционного монохроматора ИК диапазона разрешающая сила связана с отношением сигнал/шум соотношением [127]

$$R \cdot \sqrt{S/N} = \text{const} (\lambda) \quad (3.1)$$

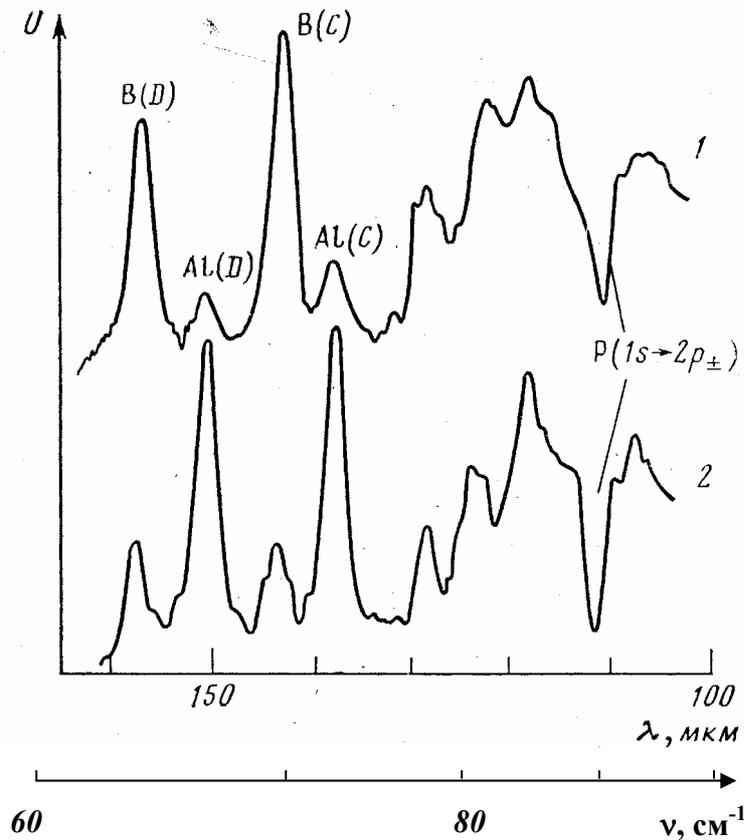


Рис. 3.2. Спектры ФТИ примесей при $T=7,4$ К в образцах германия, вырезанных из одного слитка, подвергнутого зонной плавке. Постоянная времени регистрации $\tau=10$ с. Концентрация примесей составляла $N_A=1 \cdot 10^{12}$ (спектр 1) и $2 \cdot 10^{12}$ (спектр 2), $N_D=4 \cdot 10^{11}$ и $6 \cdot 10^{11}$ в образцах 1 и 2, соответственно.

где $R=\nu/\Delta\nu$ - разрешающая сила, S/N - отношение сигнала к шуму. Поэтому достижимое значение разрешения в спектре связано с предельными возможностями способа регистрации сигнала. На рис.3.2. приведен участок спектра ФТИ примесей в образце германия с концентрацией не скомпенсированных примесей $\cong 10^{12}$ см^{-3} . Ширина D -линии алюминия на частоте $\nu=66,81$ см^{-1} равна $\Delta\nu_{\text{набл.}}=1,1$ см^{-1} и

определяется, в основном, разрешением спектрометра. Действительно, ширина D -линии мелких акцепторов $\Delta\nu_{\text{линии}}$ согласно данным раздела 5.2, при указанной концентрации не превышает $0,6 \text{ см}^{-1}$

$$\Delta\nu_{\text{набл.}} = (\Delta\nu_{\text{апп.}}^2 + \Delta\nu_{\text{линии}}^2)^{1/2}$$

Ширина аппаратной функции $\Delta\nu_{\text{апп.}} = 0,92 \text{ см}^{-1}$, $R = 73$. Из соотношения (3.1.) следует, что интенсивные линии алюминия, для которых в спектре на рис. 3.2., $S/N \approx 100$, можно наблюдать с $R = 400$, но при $S/N = 3$. При увеличении разрешающей силы до значений $R > 73$ расположенные рядом линии, принадлежащие бору (рис. 3.2. спектр 2), будут недоступны для наблюдения. Полученная оценка максимальной разрешающей силы для спектрометра при регистрации спектров ФТИ $R = 400$ близка к экспериментальным результатам полученным в [97,108], где сообщается о наблюдении с помощью дифракционного монохроматора спектров ФТИ примесей в германии с линиями вблизи 70 см^{-1} шириной до $0,15 \text{ см}^{-1}$. Эта величина существенно превышает минимальную ширину линий фотовозбуждения и ограничивается аппаратной функцией.

Таким образом, разработанный дифракционный монохроматор на основе серийного спектрометра ИКС-31 позволяет наблюдать в ФТИ-спектрах наиболее интенсивные линии мелких примесей в германии, концентрации которых в образце максимальны. Для увеличения числа одновременно наблюдаемых примесей (увеличения динамического диапазона по концентрации) и регистрации спектральных линий без искажения формы необходимы спектрометры с большей разрешающей силой.

3.2 Фурье-спектрометр для ФТИ, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии полупроводников.

Существенные преимущества фурье-спектроскопии, как метода обеспечивающего высокое разрешение в широкодиапазонных спектрах поглощения, фототермической ионизации и фотолюминесценции, известны и отмечены в обзоре литературы. Для регистрации абсорбционных, фототермоионизационных и люминесцентных спектров использовались фурье-спектрометры с быстрым сканированием [125]: "Bruker"IFS-120HR (рабочий диапазон от 20 до 10000 см⁻¹ (λ =500-1 мкм) с разрешением до 0,002 см⁻¹; "Bruker"IFS-113v (рабочий диапазон от 10 до 4500 см⁻¹, разрешение до 0,03 см⁻¹); "Bomen"DA3-36 (рабочий диапазон от 10 до 20000 см⁻¹, разрешение до 0,002 см⁻¹).

Блок-схема экспериментальной установки в варианте регистрации спектров поглощения и фотопроводимости при гелиевых температурах изображена на рис.3.3. Все элементы конструкции, непосредственно входящие в состав спектрометров, обведены пунктирной линией. Основу оптической схемы "Bruker"IFS-120HR и "Bomen"DA3 составляет интерферометр Майкельсона [125]. Излучение от одного из полихроматических источников (*I-3*), ограниченное апертурой (*A*), поступало в интерферометр фурье-спектрометра. С помощью светоделителя (*CD*) излучение разделялось на два пучка, и при перемещении подвижного зеркала (*ПЗ*) между ними возникала интерференция с переменной оптической разностью хода *d*. Интенсивность излучения $I(\nu, d)$ при интерференции с переменной разностью хода на частоте ν равна [125]:

$$I(\nu, d) = E_0^2(\nu) \cdot (1 + \cos(2\pi\nu d)) \quad (3.2.)$$

Каждому элементу определенной оптической частоты отвечает косинусоидальная функция с амплитудой $E_0(\nu)$. Сигнал приемника излучения *П*, регистрируемый как функция оптической разности хода, и есть интерферограмма. В случае полихроматического источника излучения интерферограмма представляет собой суперпозицию сигналов с различными частотами, соответствующими спектру источника излучения.

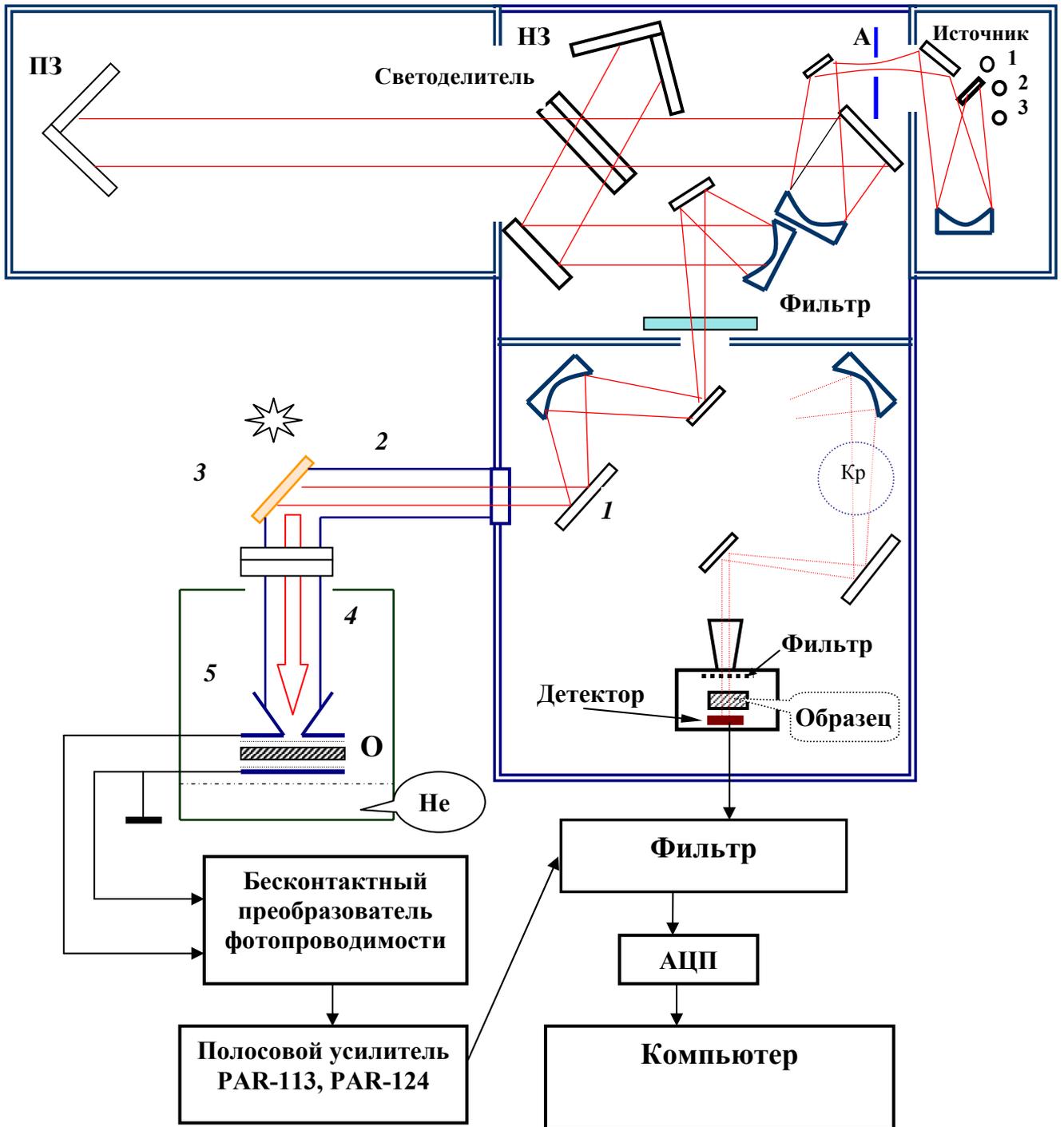


Рис. 3.3. Схема измерительной системы на базе фурье-спектрометра IFS-120 для АС и ФТИ-спектроскопии с бесконтактной регистрацией фотоэлектрических спектров. 1- поворотное зеркало, 2- световод - штанга, 3- отражательный фильтр КРС-6.

В фурье-спектрометре с быстрым сканированием подвижное зеркало движется с постоянной скоростью v по всей длине сканирования L . Оптическая разность хода в этом случае есть функция времени $\delta=2vt$ и интерферограмма как функция времени равна:

$$F(t) = I(t) - I(\infty) = \int_0^{\infty} E_0^2(\nu) \cdot \cos(2\pi ft) d\nu \quad (3.3.)$$

Излучение из интерферометра, ограниченное оптическими фильтрами для устранения мешающего излучения, через поворотное зеркало I попадало в один из каналов кюветного отделения спектрометра. При измерении спектров поглощения излучение, прошедшее через охлажденный исследуемый образец, регистрировали приемником. Охлаждение образцов проводили либо в проточном гелиевом криостате с регулировкой температуры от 4,2 до 300 К CF104 "Oxford Instruments LTD", располагая его в кюветном отделении спектрометра, либо непосредственно в криостате HD-3 охлаждаемого приемника ИК излучения LN-6 "Infrared Laboratories INC". В последнем случае температура составляла 4,2 К, но потери излучения были меньше, на величину поглощения в четырех окнах криостата CF104, что важно для улучшения отношения S/N в спектрах пропускания.

Излучение, попадающее на детектор, состоит из суммы множества спектральных элементов $E(\nu)$, каждый из которых промодулирован своей частотой, зависящей от оптической частоты ν . Спектральному элементу в ИК излучении с оптической частотой ν соответствует в сигнале приемника низкая (радиотехническая) частота

$$f = 2V \cdot \nu \quad (3.4.)$$

В соответствии с этим, составляющие интерферограммы, содержащие информацию о примесном составе германия (оптический частота $\nu = 50-150 \text{ см}^{-1}$), при скорости движения зеркала $V=1,5 \text{ см/сек}$ промодулированы на частотах f от 150 до 450 гц. При той же скорости движения зеркала частоты в интерферограмме, соответствующие спектру мелких примесей в кремнии (оптический диапазон $\nu = 200 - 1200 \text{ см}^{-1}$), составляют величину от 0,5 до 3 кГц. Для регистрации спектров люминесценции редкоземельных элементов ($\nu=5000 \div 7000 \text{ см}^{-1}$) и экситонов, связанных на примесях, в кремнии ($\sim 9000 \text{ см}^{-1}$) необходимая полоса частот расширяется до нескольких кГц.

В дополнение к оптической фильтрации проводили радиотехническую фильтрацию сигнала для точного выделения необходимого спектрального диапазона. Через усилители с переменной границей (PAR-113 или 114) и полосовые фильтры спектрометра электрический сигнал с детектора поступал на вход аналого-цифрового преобразователя (АЦП) в блок регистрации интерферограмм спектрометра. Измерение разности хода в спектрометре и последующее измерение частот в спектре с точностью $\Delta\nu/\nu < 5 \cdot 10^{-7}$ (IFS-120HR и Bomem DA3) и $\Delta\nu/\nu < 5 \cdot 10^{-4}$ (IFS-113v) осуществлялось с помощью дополнительного лазерного интерферометра, совмещенного с основным.

Для коррекции возможных систематических погрешностей в измерении частоты, характерных для фурье-спектрометров, связанных с конечным размером источника ИК излучения и с угловым рассогласованием между лазерным лучом и ИК излучением в интерферометре, применяли известное соотношение между расчетной шкалой частот и истинным значением частоты $\nu = k \cdot \nu_{\text{расч}}$. Корректирующий множитель k определяли из отношения точных значений частот, измеренных в [303] для спектральных линий паров воды с погрешностью $< 0,0001 \text{ см}^{-1}$, к расчетным. Наиболее интенсивные и узкие линии H_2O видны как линии поглощения в континууме фотопроводимости Si и Ge. Значение k определяли по частотам линий 88,0757; 92,5312; 104,5735 см^{-1} и 349,7565; 369,9978; 374,4982 см^{-1} в диапазоне спектров мелких примесей в Ge и Si, соответственно. Коррекцию проводили для каждого регистрируемого спектра. Для оценки точности было проведено сравнение измеренных частот спектральных линий воды с результатами работы [303]. Среднеквадратичное отклонение для частот 50 линий в диапазоне 60-200 см^{-1} после коррекции составило $\pm 0,002 \text{ см}^{-1}$ при разрешении в спектре 0,03 см^{-1} , соответствующая величина для области 250-600 см^{-1} равна 0,013 см^{-1} при разрешении 0,1 см^{-1} . Полученные оценки погрешности частотных измерений характеризуют возможности спектрометра в наиболее благоприятном случае узких и интенсивных спектральных линий со стабильным положением.

В отличие от спектров пропускания, при регистрации спектров ФТИ примесей детектором является сам исследуемый образец. С помощью установленных в отделении для образцов поворотного зеркала 2, металлического световода 3 и

отражательного фильтра 4 излучение выходило из спектрометра. Как и в дифракционном монохроматоре, описанном в 3.1, отражательный фильтр дополнял оптические фильтры спектрометра, выделяя требуемый спектральный диапазон, и одновременно служил окном для ввода дополнительного излучения из фундаментальной полосы поглощения полупроводников, создаваемого лампой накаливания мощностью 20-30 Вт. При исследовании примесей в образцах германия, спектры ФТИ которых находятся в диапазоне $50\ 150\ \text{см}^{-1}$, в качестве отражательного фильтра служила пластина из КРС-6. Отражение КРС-6, содержащего TlCl и TlBr , падает в области фотовозбуждения примесей в кремнии (см. [292]), поэтому для увеличения мощности зондирующего излучения в качестве поворотного зеркала применяли металлическую пластину или тонкую металлическую пленку, прозрачную для межзонного света. Металлический световод представлял собой полированную внутри трубу из нержавеющей стали диаметром 12 мм. Он герметизирован полиэтиленовым окном 5 и откачивался до 0,1-0,02 тор вместе с кюветным отделением спектрометра. Для охлаждения полупроводников до температур заселения стартовых уровней процесса ФТИ, исследуемый образец с помощью измерительной штанги-световода 6 помещали в транспортный гелиевый сосуд Дьюара СТГ-25 или СТГ-40. Отсутствие вакуумных частей и процедуры заливки гелия ускоряет процесс смены образца до 10-15 минут и значительно уменьшает расход жидкого гелия. Температуру образца регулировали в диапазоне 4,2-30 К перемещением штанги-световода относительно уровня жидкого гелия. Измерения температуры осуществляли германиевым термометром сопротивления типа КГ-38В.

Изменения проводимости образца, возникающее при поглощении излучения, регистрировались бесконтактным преобразователем, описанным в главе 2. Сигнал с бесконтактной схемы регистрации через предварительный усилитель PAR-124 с фильтром нижних частот и PAR-113 с полосовым фильтром поступал для обработки на АЦП и в ЭВМ спектрометра. Примененный спектрометр позволял получать спектры оптического поглощения и фототермической ионизации с высоким разрешением, причем спектры ФТИ, как и ОП, регистрировали без нанесения контактов на исследуемый образец. Условия регистрации спектров ФТИ, поглощения и люминесценции приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Условия регистрации спектров ФТИ, поглощения и люминесценции примесей в германии и кремнии.

Образцы	Источник излучения	Светоделитель	Оптический фильтр	Полоса пропускания, кГц	Температура образца, К
Si, ФТИ, АС мелких примесей	Глобар	Лавсановая пленки, толщиной 3, 6 мкм	КРС-6, отражение	0,5 - 3,0 при V=1,5 см/с	10 -30
Ge ФТИ, АС мелких примесей	Ртутная лампа высокого давления	Лавсановая пленка толщиной 12 мкм	Черный полиэтилен, КРС-6 отражение	0,15 - 0,5 при V=1,5 см/с	6 - 9
Si Фотолуминесценция	ФЛ, возбуждаемая лазером.	TiO ₂ на кварце	ИКС-1	0,5-2,0 V= 0,1-0,2 см/с	4,2-300 К

Согласно литературным данным [68,293] основная причина ограничения предела обнаружения связана с шумами приемника. Для того, чтобы получить спектр поглощения с высоким значением отношения “сигнал/шум” и низкий предел обнаружения примесей методом АС необходим низкошумящий высокочувствительный детектор. Наиболее чувствительными детекторами в диапазоне частот поглощения мелких примесей в Ge и Si являются охлаждаемые до гелиевых температур германиевые и кремниевые болометры [293]. Измеряемые образцы помещались непосредственно перед чувствительным элементом (ЧЭ, рис. 3.3.) болометров и охлаждались вместе с ним до гелиевой температуры. Для исключения перезарядки примесных центров перед образцом помещали холодные оптические фильтры (Ф) для отсечения коротковолнового излучения. Мы использовали болометр с германиевым чувствительным элементом для снятия спектров пропускания мелких примесей в Ge, и с кремниевым чувствительным элементом для Si. Эквивалентная шумовая мощность в единичной полосе частот для этих болометров по паспорту составляла величину 10^{-13} Вт/Гц^{1/2}.

При исследовании пропускания от плоскопараллельных образцов часто наблюдали каналовые спектры, обусловленные интерференцией в образце. В случае чистых образцов трудно наблюдать малое примесное поглощение при больших

интерференционных искажениях в спектре. Интерференция для плоскопараллельных образцов проявляется в интерферограмме эквидистантными повторениями с убывающей амплитудой, возникающими при разностях хода $L=2mn \cdot d$ (m -целые числа, n -показатель преломления образца, d -его толщина) [125]. Основную часть искажений дают, естественно, повторы сигнала от континуального излучения - пика “белого” света. Пик “белого” света занимает в интерферограмме лишь небольшую ее часть (в предельном случае это δ -функция), поэтому, «вырезая» участки интерферограмм с пиками “белого” света, мы, не внося заметного искажения в форму спектральных линий, избавлялись от интерференции в спектре.

Для наблюдения спектров фотолюминесценции примесей редкоземельных элементов, дислокационной люминесценции и люминесценции свободных и связанных экситонов в кремнии излучение, возбуждаемое в образце лазером накачки фокусировалось на входном окне спектрометра Bomem DA3, перестроенном для работы с внешним источником излучения. Исследуемые образцы помещались в гелиевую ванну заливного криостата. Лазерное излучение с длинами волн $\lambda=0,5145$ и $0,488$ мкм (аргоновый лазер) и $0,647$ (криптоновый лазер) отсекалось на входе спектрометра стандартными стеклянными фильтрами ИКС-1. В качестве приемников излучения в области $3000-12000$ см⁻¹ использовались стандартные приемники с рабочей температурой 77 К: InSb - $3500-12000$ см⁻¹, $D^*>4 \cdot 10^{11}$ (см·Гц)^{1/2}/Вт; InGaAs - $6350-11000$ см⁻¹, $D^*>5 \cdot 10^{12}$ (см·Гц)^{1/2}/Вт; Ge-detector – $5800-12500$ см⁻¹, $D^*>8 \cdot 10^{13}$ (см·Гц)^{1/2}/Вт

Разрешение, реализуемое в спектрах ФТИ и поглощения, являлось одной из важнейших характеристик описываемых методик. В фурье-спектрометрах величина разрешения обратно пропорциональна максимальной разности хода L между лучами в интерферометре. В наших экспериментах оптическая разность хода достигала 32 см на IFS-113v и до 480 см на IFS-120HR и Bomem DA3, что позволило реализовывать в спектрах разрешение $\Delta\nu \sim 0,03$ см⁻¹ и $\Delta\nu \sim 0,002$ см⁻¹, соответственно. Наиболее узкие линии с шириной до $0,035-0,045$ см⁻¹ наблюдали в спектрах ФТИ чистых образцов германия [294]. Разрешение спектрометров было достаточным для корректной регистрации формы спектральных линий и прецизионного определения положение их центра.

3.3. Спектрометр и релаксометр субмиллиметрового диапазона с лампами обратной волны.

Спектрометры с когерентными монохроматическими источниками излучения - лампами обратной волны превосходят дифракционные и фурье-спектрометры по разрешающей силе, мощности излучения и простоте электронной перестройки частоты излучения. ЛОВ-спектрометры выгодно отличаются от лазерных спектрометров непрерывным диапазоном перестройки частоты. Принципиальное ограничение для применения ЛОВ-спектрометров в фототермоионизационной спектроскопии полупроводников заключается в невозможности генерации с помощью ЛОВ излучения с длиной волны $\lambda < 0,20 \text{ мм}$ $\nu > 50 \text{ см}^{-1}$ [295]. В связи с этим в диапазон ЛОВ-спектрометра не попадают спектры переходов из основного состояния мелких примесей в германии и кремнии. Химический сдвиг для возбужденных состояний мал и идентификация природы примесей в германии затруднена [114].

Блок-схема спектрометра с бесконтактным преобразователем фотопроводимости приведена на рис.3.4. Общий рабочий диапазон разработанного спектрометра определялся типом используемых ЛОВ и составлял $7,7\text{-}18,7 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 1,3\text{-}0,54 \text{ мм}$). Разрешающая сила спектрометра $R = 10^5$, определяемая стабильностью анодного напряжения и теплового режима ЛОВ, соответствовала величине, типичной для этого класса спектрометров [114], [121]. Излучение ЛОВ 1, прерываемое механическим модулятором 2, по сверхразмерному волноводу поступает к исследуемому образцу 3, помещенному в криостат 4. Спектры ФТИ записывали при перестройке частоты излучения ЛОВ с помощью бесконтактного преобразователя 5, описанного в главе 2. Система регистрации включала также опорный генератор низких модулирующих частот, синхронные усилители 7,8, блок регистрации мощности излучения 9, аналоговый делитель напряжений 10 и регистрирующее устройство.

Основные отличия разработанного спектрометра от описанных в литературе [121, 128] состоят в следующем: применен бесконтактный способ регистрации спектров ФТИ примесей; частоты центров линий измеряли по известному опорному спектру газа [296], применены иные технические решения для устранения

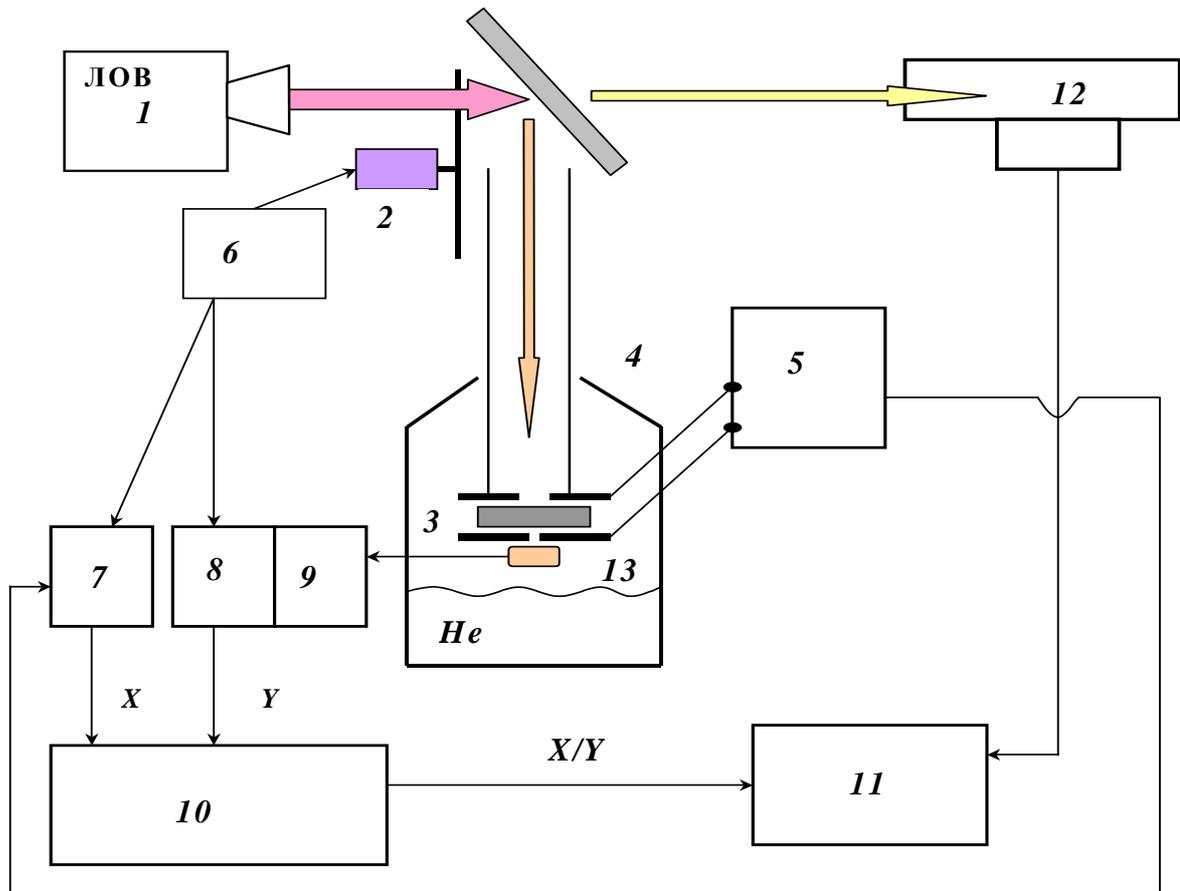


Рис.3.4. ЛОВ-спектрометр для фототермоионизационной спектроскопии. 1- источник излучения (ЛОВ); 2- модулятор; 3- исследуемый образец; 4- криостат; 5- бесконтактный преобразователь; 6- модулирующий генератор; 7,8- синхронные усилители; 9- блок регистрации мощности излучения; 10- аналоговый делитель напряжений X/Y ; 11- регистрирующее устройство; 12- газовая ячейка с акустическим детектором; 13- приемник излучения.

интерференционных искажений в регистрируемых спектрах и для выравнивания частотной зависимости мощности ЛОВ.

В качестве опорного спектра для измерения частот использовали известный [297] вращательный спектр сероокси углерода (COS), регистрируемый одновременно со спектром полупроводника в ячейке с акустическим детектором 12. Опорный спектр COS служил естественным эталоном частоты. Узкие линии вращательного спектра газа были реперными точками для определения частоты в ФТИ-спектрах интерполяцией по методике [296]. Точность измерения центра линии ФТИ определялась, в основном, ее шириной и достигала $0,02 \text{ см}^{-1}$.

Неравномерность зависимости мощности ЛОВ от частоты при правильной юстировке носит достаточно плавный характер и может быть учтена нормировкой измеряемых сигналов ФТИ на величину мощности излучения, падающего на образец.

Детектирование излучения ЛОВ осуществляли с помощью приемника из антимиониды индия n -типа проводимости 13. Нормировку сигналов после синхронного детектирования проводили на аналоговом делителе напряжений 10. Синхронные усилители 7,8 должны быть одинаковыми для уменьшения ошибок деления при быстром изменении сигналов. Нормировку мы считаем предпочтительной, обладающей меньшей инерционностью и большим динамическим диапазоном, по сравнению со способом стабилизации мощности ЛОВ, описанным в [130].

Высокая когерентность излучения ЛОВ приводит к появлению в спектрах ФТИ интерференционных искажений, проявляющихся в изрезанности контуров спектральных линий. Применяемая нами нормировка спектров на величину падающей мощности, как показали эксперименты, не устраняет интерференционных искажений в спектрах. Для их подавления мы периодически изменяли условия интерференции во всем волноводном тракте с периодом T , удовлетворяющим условию: $T_{\text{мод.}} < T < T_{\text{нак.}}$, где $T_{\text{мод.}} \approx 10^{-3}$ с период модуляции излучения ЛОВ, $T_{\text{нак.}} \geq 1$ с - постоянная времени синхронного накопления сигналов. Периодического изменения условий интерференции достигали вращением уголкового отражателя, вводимых в передающий тракт. Такой способ не ограничивает форму исследуемых образцов и позволяет, в отличие от [114, 121], использовать в качестве волновода металлические трубы.

ЛОВ-спектрометр позволил наблюдать ФТИ-спектры, соответствующие переходам между возбужденными состояниями мелких примесей в германии. Отношение сигнал/шум в спектрах при бесконтактной регистрации достигало 10^5 , что позволило наблюдать спектры для всех исследованных образцов. Ширина линий в спектрах изменялась от $0,046 \text{ см}^{-1}$ ($0,006 \text{ мЭВ}$) при концентрации доноров и акцепторов $10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-3}$ до $0,12 \text{ см}^{-1}$ ($0,015 \text{ мЭВ}$) при концентрации примесей $> 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с данными [128] и результатами, приведенными в гл. 4 и 5. Наблюдение одновременно с ФТИ-спектрами вращательных спектров газов с линиями шириной 10^{-3} см^{-1} показывает, что с помощью ЛОВ-спектрометра регистрируется истинная форма линии ФТИ.

Предваряя излагаемые в разд. 5.4 результаты, отметим что одним из наиболее эффективных применений ЛОВ-спектроскопии в анализе полупроводников является,

по нашему мнению, исследование кинетики примесной фотопроводимости, позволяющее измерить в эксперименте время релаксации фотопроводимости и определить концентрацию ионизованных основных и компенсирующих примесей. Основа этого направления аналитических применений ЛОВ-спектроскопии была заложена в серии работ Гершензона с сотр. [114,132], где было показано, что время релаксации примесной ФП τ_p однозначно связано с концентрацией компенсирующих примесей. Одним из способов определения τ_p является исследование зависимости амплитуды сигнала ФП от частоты модуляции зондирующего излучения с использованием разновидности спектрометра - ЛОВ-релаксометра. Схема автоматизированного ЛОВ-релаксометра с бесконтактным преобразователем фотопроводимости, разработанного в настоящей работе, приведена на рис.3.5.

Частотную модуляцию субмиллиметрового зондирующего излучения, источником которого является лампа обратной волны (ЛОВ), с достаточно большой частотой (в общем случае до 10 МГц) осуществляли по методике, описанной в работе [113], добавлением к анодному напряжению ЛОВ небольшой (5÷10 В) переменной составляющей с частотой f . Амплитуда (V) и каждая очередная частота сигнала f модулирующего генератора (МГ) задавались от ЭВМ.

Зондирующее излучение ЛОВ, модулированное по амплитуде с частотой f , попадает на исследуемый образец Ge , находящийся при гелиевой температуре. Изменение ФП образца регистрируется бесконтактным датчиком. Для бесконтактной регистрации сигнала ФП применена мостовая схема регистрации малых изменений емкости. Используемая схема отличается от описанной в главе 2 более широкой (до 160 кГц) полосой пропускания и, соответственно, меньшей чувствительностью. Сигнал с бесконтактного преобразователя поступает на синхронный усилитель (PAR5101, работающий в диапазоне частот от 5 Гц до 100кГц, или PAR 5202 - в диапазоне от 100 кГц до 50 МГц), управляемый от ЭВМ, далее в АЦП и в ЭВМ, где осуществляется программное накопление сигнала ФП для увеличения отношения сигнал/шум. Измерение сигнала на очередной частоте при закрытом и открытом канале зондирующего излучения дает учет электромагнитных наводок. Минимально регистрируемое изменение емкости без программного накопления составило

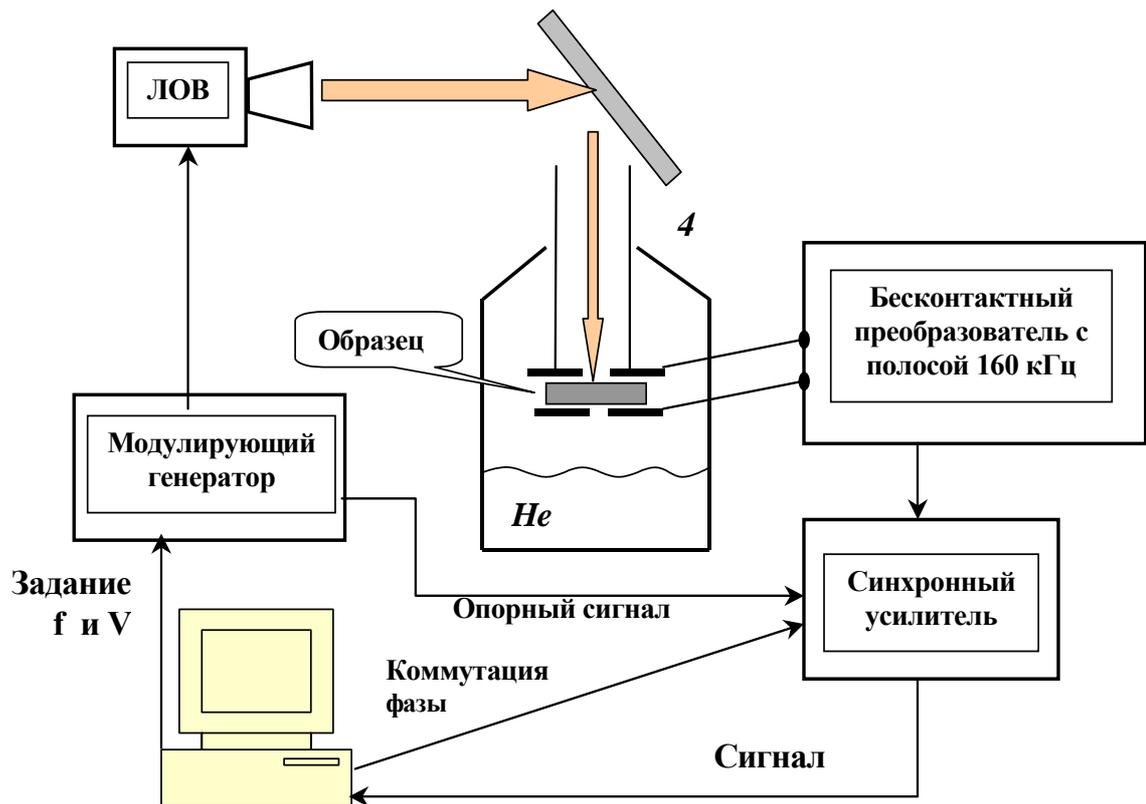


Рис.3.5. Блок-схема автоматизированного ЛОВ-релаксометра для определения суммарной концентрации компенсирующих примесей.

величину $(\Delta C/C)_{\min} = 10^{-9}$, при постоянной времени накопления синхронного усилителя 1 сек.

Установка выполнена в стандарте КАМАК на базе микро-ЭВМ. Взаимодействие экспериментатора с пакетом программ организовано в режиме диалога. Программное обеспечение позволяло осуществлять: 1) выделение первой гармоники сигнала ФП, 2) учет влияния синхронных наводок, 3) автоматическое снятие зависимости сигнала ФП от частоты модуляции зондирующего излучения ЛОВ с заданным временем накопления и 3) определение времени релаксации по наблюдаемой зависимости в рамках метода наименьших квадратов.

Обработка данных увеличивала точность определения τ_p из кривой релаксации, а накопление повышало отношение сигнал/шум при регистрации сигнала ФП. Большая мощность излучения ЛОВ и простая перестройка частоты позволяли для большинства исследованных образцов германия получить и исследовать амплитудно-частотную зависимость сигнала фотопроводимости.

Глава 4.

Спектроскопические параметры электрически активных примесных центров в кремнии и германии.

Для правильной интерпретации абсорбционных и ФТИ-спектров и для получения из них количественной информации о примесном составе образцов необходимо знание с высокой точностью энергий и сил осцилляторов оптических внутрипримесных переходов. Уравнения, описывающие мелкие доноры в многодолинных полупроводниках (германий, кремний) и мелкие акцепторы (во всех кубических полупроводниках), представляют собой даже в приближении эффективной массы (ПЭМ) уравнения с частными производными с неразделяющимися переменными. Необходимо применение приближенных методов, при этом вопрос о точности расчетов может быть решен только в сравнении с экспериментом. Кроме того, энергия основного состояния отличается от энергии основного состояния гамильтониана эффективной массы, и это отличие («химический сдвиг») связан с неприменимостью ПЭМ в области центральной ячейки примесного центра. Химические сдвиги в Si и Ge не малы по сравнению с энергией ионизации. Увеличение глубины основного состояния увеличивает локализацию волновой функции и приводит к «химическому эффекту» для интенсивностей переходов. Литературные данные и результаты настоящей работы показывают, что примесный состав германия и кремния, даже для чистых кристаллов, весьма многообразен и очевидна необходимость подробного и точного каталога спектров. В данной главе изложены результаты экспериментального исследования энергетических спектров фотовозбуждения из основного состояния мелких примесей в высокочистых кристаллах, основной целью которого было создание подробного каталога спектральных линий, содержащего данные об идентификации переходов, частотах и силах осцилляторов для мелких доноров и акцепторов в кремнии и германии.

Основные отличия данной работы от предшествующих:

применение бесконтактного варианта ФТИС и спектрометров высокого разрешения для достижения максимальных чувствительности и точности частотных измерений;

использование, с этой же целью, для регистрации спектров высокочистых кристаллов с узкими линиями фотовозбуждения;

экспериментальное определение сил осцилляторов для наиболее распространенных примесей и разработка способа определения сил осцилляторов для примесных комплексов;

детальное сопоставление экспериментальных и расчетных данных о частотах и интенсивностях линий, включая переходы в высоковозбужденные состояния.

Исследования энергетических спектров электрически активных центров в кремнии и германии [39,41,110, 256, 294, 298] выполнены совместно с В.Б. Иконниковым, Е.Б. Козловым и В.Б. Шмагиным (Институт химии высокочистых веществ РАН) и Т.М. Лифшицем (Институт радиотехники и электроники РАН); в исследованиях интенсивностей примесных переходов кремнии [299-302] принимали участие В.В. Емцев (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН), Д.И. Курицын и Д.И. Крыжков (Институт физики микроструктур РАН).

Для составления каталогов спектров акцепторов и доноров в Si и Ge взяты наиболее точные экспериментальные данные о положении линий, полученные в данной работе или в предшествующих работах из спектров ФТИ, качество которых (отношение сигнал/шум при заданном разрешении) для высокочистых кристаллов существенно выше, чем у абсорбционных спектров и возможно наблюдение более слабых линии.

Регистрацию интерферограмм, расчет спектров, измерение частот центров и ширины спектральных линий фототермической ионизации и линий оптического поглощения проводили на фурье-спектрометрах с помощью стандартных спектральных программ. Условия регистрации спектров ФТИ, собранных в каталогах, приведены в табл. 4.1. Общее свойство всех исследованных монокристаллов - малая концентрация примесей, спектр которых исследуется, и малая плотность дислокаций $N_{\text{дисл.}} < n \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Ширина линий в спектрах, использованных для каталогов, изменялась в широких пределах. Это связано с различием в плотности дислокаций, с остаточными напряжениями в образце и с большой оптической толщиной ряда образцов. Обсуждение

механизмов уширения дано в главах 1 и 5. Здесь отметим, что полная ширина линий на полуспаде интенсивности составляла $0,8-0,13 \text{ см}^{-1}$ для примесей в кремнии; $0,2-0,06 \text{ см}^{-1}$ для элементарных акцепторов в германии; $0,4-0,17 \text{ см}^{-1}$ для элементарных доноров в германии; $0,1-0,045 \text{ см}^{-1}$ для примесных комплексов в германии. Для всех переходов, исследованных в данной работе и приведенных в каталоге, приборное разрешение $\delta\nu$, определяемое максимальной разностью хода $\delta\nu=1/L_{\text{опт.}}$, выбирали удовлетворяющим условию $\delta\nu < \Delta\nu$, для регистрации контура линии шириной $\Delta\nu$ без искажений.

Таблица 4.1. Условия регистрации спектров ФТИ.

Работа	Разрешение спектрометра	Минимальная ширина линии	Погрешность измерения частоты	Концентрация электрически активных центров, $[N_A-N_D], \text{ см}^{-3}$
[167]	0,3	0,3(в Si)	$\delta\nu= \pm 0,02(\text{Ge})$ $\delta\nu= \pm 0,04(\text{Si})$	$\sim 10^{11}(\text{Ge})$ $5 \cdot 10^{11}(n\text{-Si}),$ $10^{13}(p\text{-Si})$
[1,98,304]	0,1	0,25(Ge)	$\delta\nu=\pm 0,02 \div 0,08(\text{Ge})$	$10^9 \div 10^{12}(\text{Ge})$
[123]	0,035	$\leq 0,035(\text{Ge})$	$\delta\nu=\pm 0,018 \div 0,037(\text{Ge})$	$2 \cdot 10^{10}(n\text{-Ge})$
[104]	0,1	0,15	$\delta\nu=\pm 0,01(\text{Ge})$	$10^{10}(p\text{-Ge})$
Данная работа	0,03	0,045 (Ge) 0,13 (Si)	$\delta\nu=\pm 0,006 \div 0,2(\text{Ge})$ $\delta\nu=\pm 0,01 \div 0,4(\text{Si})$	$10^{10} \div 10^{11}(\text{Ge})$ $10^{11} \div 10^{13}(\text{Si})$

Каталоги спектральных линий, приведенные в данной главе, содержат: среднее значение частоты центра линии - ν , полученные для серий из 3-12 спектров, стандартное отклонение единичного определения ($\delta\nu$); идентификацию перехода, т.е. наименование элемента или примесного комплекса, установленные данные о составе примесного центра; характеристику начального и конечного состояний.

Обзор результатов расчетов в приближение эффективной массы для примесных состояний в Si и Ge дан в разд. 1.1. Мы будем идентифицировать акцепторные состояния, следуя работам Липари и Бальдареши [31,32], в которых гамильтониан для акцепторов в Si и Ge имел вид

$$H = H_1 + \mu H_2 + \delta H_3 \quad (4.1.)$$

где H_1 – гамильтониан атома водорода, H_2 – сферический «спин-орбитальный» член, H_3 – кубический «спин-орбитальный» член. Поскольку кубический член в

гамильтониане должен понижать сферическую симметрию задачи до симметрии O_h , то акцепторные состояния классифицируются по неприводимым представлениям этой точечной группы и для акцепторов в Ge и Si имеется одно основное состояние S -типа $1\Gamma_8^+$ и возбужденные нечетные состояния P -типа Γ_6^- , Γ_7^- и Γ_8^- . В табл. 4.2, 4.3 для переходов в нечетные возбужденные состояния акцепторов указаны обозначения спектральных линий, введенные авторами работ [70,72,304]. Идентификация переходов из основного состояния доноров в каталоге будет дана в соответствии с расчетами Бейнихеса и Когана [34].

Таблица 4.2.
Идентификация спектральных
линий акцепторов в Ge

Акцепторные состояния [32]	Линия перехода из основного состояния $\Gamma_8^+ \rightarrow$ [72,304]	Энергия связи, расчет ПЭМ, мэВ [42]
$1\Gamma_8^+$ (основн.)		
$1\Gamma_8^-$	(G)	4,581
$2\Gamma_8^-$	(D)	2,875
$1\Gamma_7^-$	(C)	2,125
$3\Gamma_8^-$	(C*)	2,103
$4\Gamma_8^-$	(B)	1,477
$5\Gamma_8^-$	(A ₄)	1,210
$1\Gamma_6^-$, $2\Gamma_7^-$, $6\Gamma_8^-$	(A ₃)	1,142; 1,140; 1,128
$3\Gamma_7^-$	(A ₂)	1,012
$7\Gamma_8^-$	(A ₁)	0,920
$8\Gamma_8^-$, $2\Gamma_6^-$, $9\Gamma_8^-$	(I ₇ , I ₈)	0,777 0,756

Таблица 4.3.
Идентификация спектральных линий
акцепторов в Si

Акцепторные состояния [32,307]	Линия перехода из основного состояния $\Gamma_8^+ \rightarrow$ [70]	Энергия связи, расчет ПЭМ, мэВ [307]
$1\Gamma_8^+$ (основн.)		
$1\Gamma_8^-$	(1)	15,79
$2\Gamma_8^-$	(2)	11,48
$3\Gamma_8^-$	(3)	7,24
$1\Gamma_7^-$	(4)	6,23
$1\Gamma_6^-$	(4a)	6,18
$4\Gamma_8^-$	(4b)	5,95
$5\Gamma_8^-$	(5)	4,24
$2\Gamma_6^-$	(6a)	3,81
$2\Gamma_7^-$	(6)	3,62
$3\Gamma_6^-$	(8)	3,33
$4\Gamma_7^-$	(8)	2,88
$6\Gamma_7^-$	(10)	2,04

4.1. Энергетические спектры примесей в германии.

Характер спектра и относительные интенсивности линий ФТИ для переходов из основного состояния акцепторов в германии иллюстрирует спектр на рис. 4.1. В температурном интервале 6-10 К выделяются две наиболее интенсивные линии *C* и *D*. С понижением температуры относительная интенсивность *C*- и *D*-линий падает, что связано с уменьшением вероятности термической ионизации из конечных состояний для этих переходов по сравнению с переходами, заканчивающимися на уровнях более близких к валентной зоне.

Каталог спектров акцепторов в Ge, приведенный в табл. 4.4., показывает, что наиболее полные данные собраны о спектрах элементарных примесей: бора, алюминия, галлия для которых измерены частоты линий *G*, *D*, *C*, *B*, *A*, *I*, соответствующих переходам из основного состояния акцепторов $1\Gamma_8^+$ в возбужденные (см табл. 4.2.) Слабая линия *J*, расположенная между I_6 и I_7 ,

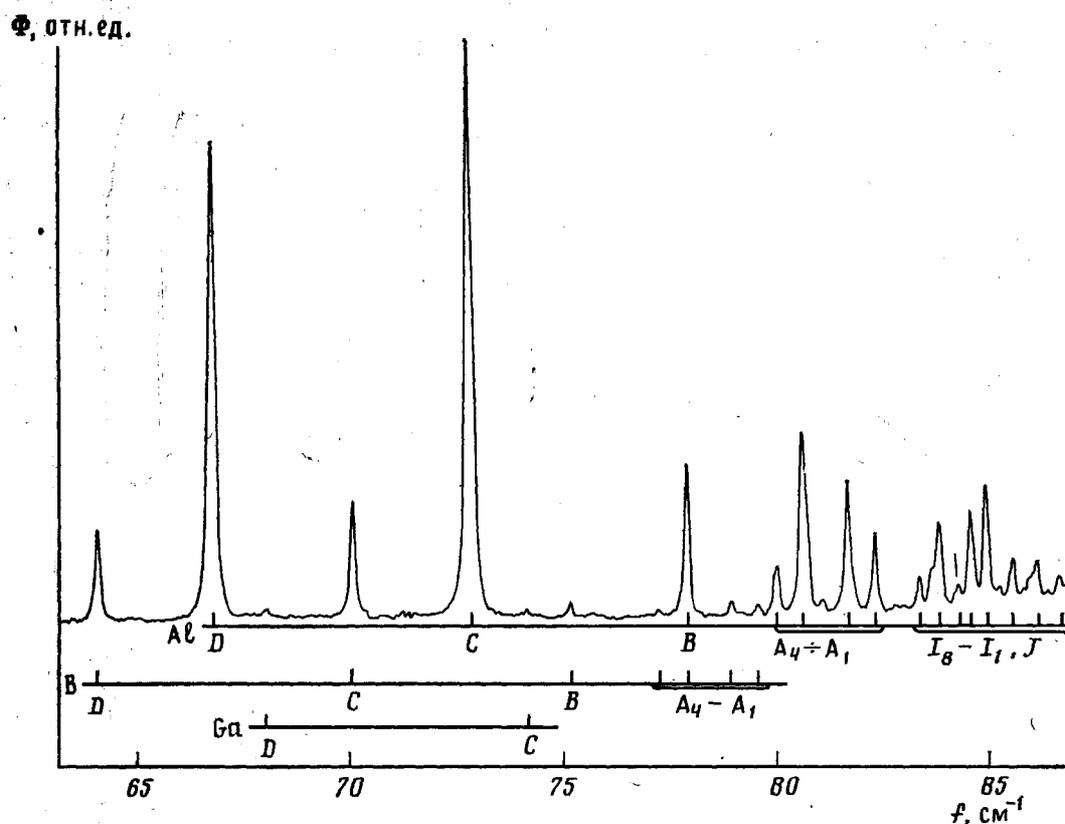


Рис. 4.1. Спектр ФТИ акцепторов в *p*-Ge ($N_A - N_D = 9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$). Разрешение спектрометра $0,06 \text{ см}^{-1}$, $T = 6,8 \text{ К}$. Наиболее интенсивные линии принадлежат примесям Al и B.

отмеченная в работе [167] в спектре алюминия, не предсказывается расчетом, но найдена нами в спектрах алюминия, галлия и бора и является, поэтому, регулярным переходом в спектрах мелких акцепторов.

В спектрах ФТИ акцепторов в Ge не наблюдалась слабая линия E , отмеченная в работе [72] для примесей бора ($60,89 \text{ см}^{-1}$) и галлия ($64,68 \text{ см}^{-1}$) в спектрах поглощения. Мы наблюдали малоинтенсивный переход в абсорбционном спектре Ge, легированного Ga до $7 \cdot 10^{13}$ (материал для лазера на p -Ge) вблизи 64 см^{-1} [325], но отсутствие этого перехода в спектрах ФТИ и в расчетах не позволяют включить E -линию акцепторов в каталог.

Примесные центры A_1 -(H,Si)₁ и A_2 - (H,Si)₂ -это единый акцепторный примесный комплекс с двумя расщепленными $1s$ -подобными основными состояниями - A_2 с энергией ионизации $11,66 \text{ мэВ}$ и A_1 - более мелкое - с энергией ионизации $10,59 \text{ мэВ}$. Комплекс содержит (согласно [1], см. также п.1.4.) атом кремния в положении замещения (Si_S) и атом водорода в междоузлии (H_i). Аналогичен энергетический спектр акцептора с расщепленным на A_6 - (H,C)₁ и (H,C)₂ $1s$ -подобным основным состоянием. В составе этого комплекса атом углерода находится в положении замещения и водород - в междоузлии. Комплексы A_3 , A_5 и A_4 содержат атомы углерода и азота. При этом A_3 и A_5 являются, соответственно, возбужденным и основным $1s$ -подобными состояниями комплекса (C,N)_S, с атомами, замещающими атом германия в узле решетки, а междоузельный центр A_4 - (C,N)_i, содержащий углерод и азот - акцептор, энергетический спектр которого аналогичен спектру элементарного акцептора [12].

По предположению Даркена [104] акцептор с двумя сериями линий A_{10} и A_{11} является примесным центром, подобным по структуре комплексам (C,H), (Si,H), (C,N) и также содержит водород и примесь замещения или точечный кристаллографический дефект. Расщепление основного состояния для дублета A_{10} , A_{11} - $0,58 \text{ мэВ}$ ($4,66 \text{ см}^{-1}$) меньше, чем у (C,H), (Si,H), (C,N) комплексов.

Наличие подробного каталога спектров позволило обнаружить в высокочистых монокристаллах германия с $|N_A - N_D| \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$, две новые серии линий акцепторов. Частоты, результаты идентификации переходов «новых» акцепторов A_{12} и A_{13} и

Табл.4.4. Таблица спектральных линий ФТИ мелких акцепторов в Ge.

ЧАСТОТА $\nu(\pm\delta\nu)$, см ⁻¹	ЦЕНТР	ЛИ- НИЯ.	ИСТ. *	ЧАСТОТА $\nu(\pm\delta\nu)$, см ⁻¹	ЦЕНТР	ЛИ- НИЯ.	ИСТ. *
50,127 (80)	B	G	[104]	77,53 (1)	A4 (C,N)2	A3	[104]
53,114 (49)	Al	G		77,92 (1)	B	A3	[104]
54,200 (40)	Ga	G	[1]	77,952 (16)	Al	B	
59,22 (10)	A3 (C,N)1	D	[98]	78,59 (1)	A4 (C,N)2	A2	[104]
59,84 (8)	(H,C)1	D	[1]	79,001 (15)	B	A2	
60,20 (1)	A8	D	[104]	79,20 (8)	A5 (C,N)3	B	[1]
62,18 (8)	A1 (H,Si)1	D	[1]	79,20 (1)	A4 (C,N)2	A1	[104]
62,724 (25)	A12	D		79,234 (8)	Ga	B	
63,63 (1)	A4 (C,N)2	D	[104]	79,31 (1)	In	C	[104]
64,086 (17)	B	D		79,638 (26)	B	A1	
64,69 (1)	A9	D	[104]	79,83 (1)	A11	C	[104]
65,33 (8)	A3 (C,N)1	C	[1]	80,066 (19)	Al	A4	
65,57 (8)	A7	D	[1]	80,65 (1)	B	I8	[104]
65,89 (8)	(H,C)1	C	[1]	80,65 (1)	A4 (C,N)2	I7	[104]
65,946 (47)	A13	D		80,676 (26)	Al	A3	
65,95 (1)	A8	C	[104]	81,100 (18)	B	I7	
66,810 (17)	Al	D		81,328 (11)	Ga	A4	
68,01 (1)	A5 (C,N)3	D	[104]	81,38 (8)	A5 (C,N)3	A4	[1]
68,07 (8)	A1 (HSi)1	C	[1]	81,46 (1)	A4 (C,N)2	I6	[104]
68,091 (17)	Ga	D		81,563 (30)	B	J	
68,786 (46)	A12	C		81,735 (35)	Al	A2	
69,12 (1)	A10	D	[104]	81,78 (8)	A6 (H,C)2	C	[1]
69,70 (1)	A4 (C,N)2	C	[104]	81,80 (1)	A4 (C,N)2	I5	[104]
70,121 (20)	B	C		81,86 (8)	A5 (C,N)3	A3	[1]
70,79 (1)	A9	C	[104]	81,878 (15)	B	I6	
70,81 (8)	A2 (H,Si)2	D	[1]	81,929 (16)	Ga	A3	
71,15 (1)	A8	B	[104]	82,03 (8)	A2 (H,Si)2	B	[1]
71,70 (8)	A7	C	[1]	82,245 (15)	B	I5	
72,000 (35)	A13	C		82,359 (22)	Al	A1	
72,858 (23)	Al	C		82,42 (1)	A4 (C,N)2	I4	[104]
73,28 (1)	In	D	[104]	82,85 (1)	A4 (C,N)2	I3	[104]
73,77 (1)	A11	D	[104]	82,854 (9)	B	I4	
74,07 (1)	A5	C	[104]	82,994 (8)	Ga	A2	
74,145 (6)	Ga	C		83,418 (30)	B	I3	
74,75 (1)	A4 (C,N)2	B	[104]	83,420 (18)	Al	I8	
75,16 (1)	A10	C	[104]	83,645 (8)	Ga	A1	
75,221 (25)	B	B		83,87 (1)	B	I2	[104]
75,73 (8)	A6 (H,C)2	D	[1]	83,875 (19)	Al	I7	
76,86 (8)	A7	B	[1]	83,96 (8)	A2 (H,Si)2	A4	[1]

*Примечание. Результаты данной работы приведены без ссылки на литературу.

Таблица 4.4. (Продолжение)

76,86 (8)	A2 (H,Si)2	C	[1]	84,319 (21)	Al	J	
76,95 (1)	A4 (C,N)2	A4	[104]	84,45 (1)	In	B	[104]
77,301 (11)	B	A4		84,625 (30)	Al	I6	
84,659 (29)	Ga	I8		88,22 (1)	In	A2	[104]
84,69 (8)	A2 (H,Si)2	A3	[1]	88,38 (8)	Ga	I2	
84,93 (1)	B	I1	[104]	88,69 (1)	A11	A2	[104]
84,95 (1)	A11	B	[104]	88,82 (1)	In	A1	[104]
84,966 (18)	Al	I5		88,933 (28)	Ga	I1	
85,05 (1)	A5 (C,N)3	I7	[104]	89,04 (8)	A6 (H,C)2	A4	[1]
85,130 (13)	Ga	I7		89,31 (1)	A11	A1	[104]
85,573 (30)	Ga	J		89,77 (8)	A6 (H,C)2	A3	[1]
85,586 (21)	Al	I4		89,85 (1)	In	I8	[104]
85,82 (8)	A2 (H,Si)2	A2	[1]	90,34 (1)	In	I7	[104]
85,83 (1)	A5 (C,N)3	I6	[104]	90,40 (1)	A11	I8	[104]
85,895 (18)	Ga	I6		90,66 (8)	A6 (H,C)2	A2	[1]
86,178 (16)	Al	I3		90,88 (1)	A11	I7	[104]
86,19 (1)	A5 (C,N)3	I5	[104]	91,12 (1)	In	I6	[104]
86,231 (14)	Ga	I5		91,30 (8)	A6 (H,C)2	A1	[1]
86,38 (8)	A2 (H,Si)2	A1	[1]	91,45 (1)	In	I5	[104]
86,54 (1)	In	A4	[104]	91,63 (1)	A11	I6	[104]
86,686 (30)	Al	I2		91,96 (1)	A11	I5	[104]
86,79 (1)	A5 (C,N)3	I4	[104]	92,07 (1)	In	I4	[104]
86,867 (20)	Ga	I4		92,57 (1)	In	I3	[104]
86,87 (8)	A6 (H,C)2	B	[1]	93,15 (1)	A11	I3	[104]
87,00 (1)	A11	A4	[104]	93,34 (1)	In	I2	[104]
87,15 (1)	In	A3	[104]	94,19 (1)	In	I1	[104]
87,444 (14)	Ga	I3		94,70 (1)	A11	I1	[104]
87,662 (30)	Al	I1		88,22 (1)	In	A2	[104]
87,64 (1)	A11	A3	[104]	88,38 (8)	Ga	I2	
84,966 (18)	Al	I5		88,69 (1)	A11	A2	[104]
85,05 (1)	A5 (C,N)3	I7	[104]	88,82 (1)	In	A1	[104]
85,130 (13)	Ga	I7		88,933 (28)	Ga	I1	
85,573 (30)	Ga	J		89,04 (8)	A6 (H,C)2	A4	[1]
85,586 (21)	Al	I4		89,31 (1)	A11	A1	[104]
85,82 (8)	A2 (H,Si)2	A2	[1]	89,77 (8)	A6 (H,C)2	A3	[1]
85,83 (1)	A5 (C,N)3	I6	[104]	89,85 (1)	In	I8	[104]
85,895 (18)	Ga	I6		90,34 (1)	In	I7	[104]
86,178 (16)	Al	I3		90,40 (1)	A11	I8	[104]
86,19 (1)	A5 (C,N)3	I5	[104]	90,66 (8)	A6 (H,C)2	A2	[1]
86,231 (14)	Ga	I5		90,88 (1)	A11	I7	[104]
86,38 (8)	A2 (H,Si)2	A1	[1]	91,12 (1)	In	I6	[104]
86,54 (1)	In	A4	[104]	91,30 (8)	A6 (H,C)2	A1	[1]

Таблица 4.4. (Продолжение)

86,686 (30)	Al	I2		91,45 (1)	In	I5	[104]
86,79 (1)	A5 (C,N)3	I4	[104]	91,63 (1)	A11	I6	[104]
86,867 (20)	Ga	I4		91,96 (1)	A11	I5	[104]
86,87 (8)	A6 (H,C)2	B	[1]	92,07 (1)	In	I4	[104]
87,00 (1)	A11	A4	[104]	92,57 (1)	In	I3	[104]
87,15 (1)	In	A3	[104]	93,15 (1)	A11	I3	[104]
87,444 (14)	Ga	I3					

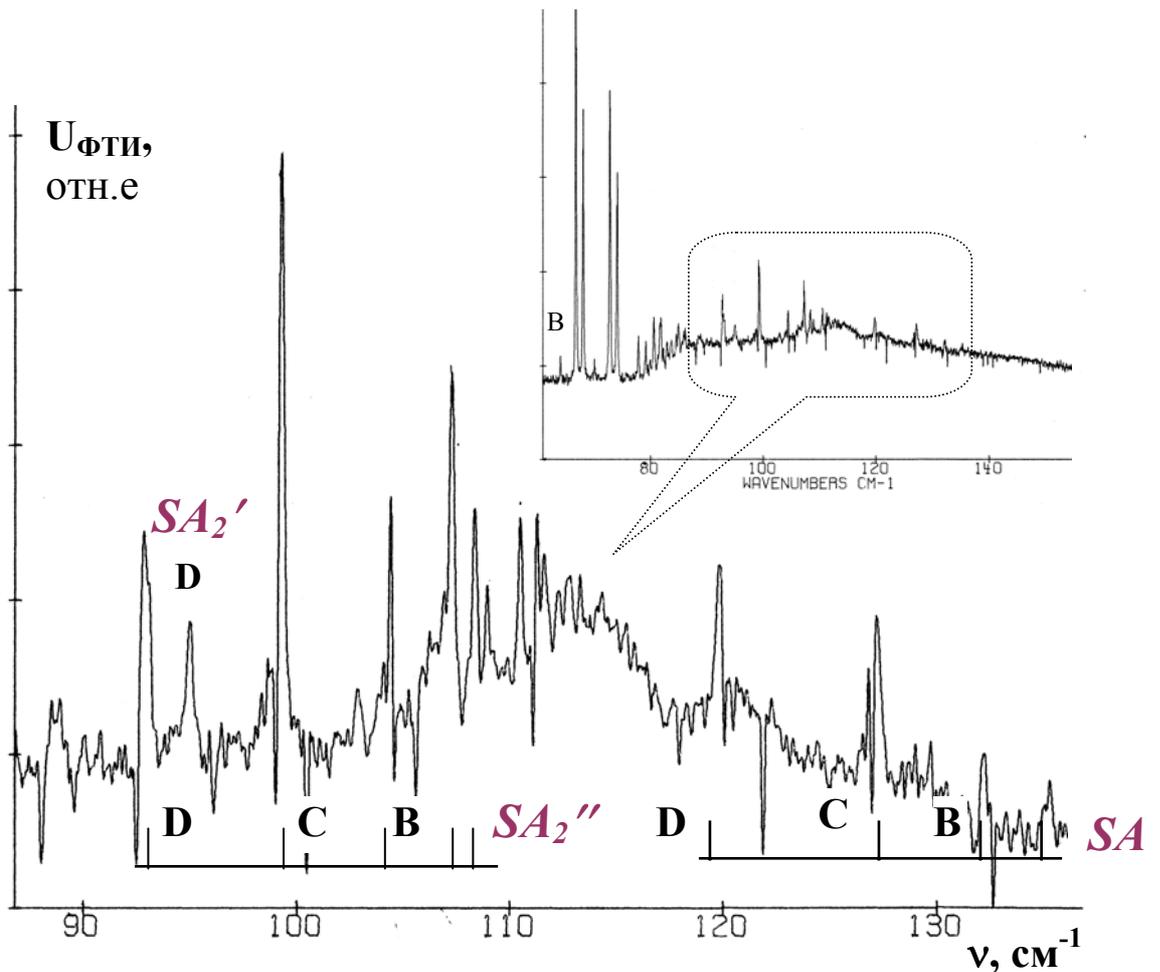


Рис.4.2. Спектр ФТИ высокочистого *p*-Ge, после отжига при $T=800\text{ }^\circ\text{C}$. Исходный кристалл содержал примеси В, Al, Ga (интенсивные линии в низкочастотной области на верхнем спектре). Концентрация примеси Al- $0.5 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$. $T=8.5\text{ K}$

энергии ионизации, определенные по расчетным значениям энергии верхнего уровня (см. табл.4.2), приведены в табл. 4.5. Для акцепторов $A_{12,13}$, наблюдались только наиболее интенсивные C- и D-линии. A_{12} и A_{13} проявлялись в спектрах независимо

один от другого. Концентрация их не превышала $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Наблюдаемые акцепторы не связаны с известными «акцепторами закалки», предположительно, содержащими вакансии, и возникающими при охлаждении высокочистого германия после отжига при $T \sim 800 \text{ C}^\circ$ [308]. В наших экспериментах с отжигом высокочистого *p*-Ge мы не наблюдали возникновения акцепторов A_{12} и A_{13} . Были обнаружены только серии линий SA_2' , SA_2'' и SA_3 акцепторов, возникающих при закалке (см рис. 4.2). Серия линий SA_3 не может быть отождествлена с известным комплексом (CuH_2) . Энергия связи одного из 11 уровней расщепленного основного состояния $A(\text{CuH}_2)$ равна 17,81 мэВ [248], но в нашем случае множество переходов с близких стартовых уровней не наблюдалось. Природа акцепторов A_{12} , A_{13} , SA_2' , SA_2'' , SA_3 также как и A_7 , A_8 , A_9 , в настоящее время не определена.

Таблица 4.5 «Новые акцепторы» A_{12}, A_{13} и «акцепторы закалки» SA в *p*-Ge.

Акцептор	Частота перехода, CM^{-1}				$E_1, \text{мэВ}$
	D	C	B	A_3	
A_{12}	62,724(25)	68,786(46)			10,65
A_{13}	65,946(47)	72,000(35)			11,05
$SA_2' \text{ }^a)$	88,53 ^{a)}	94,9 ^{a)}	100 ^{a)}	102,8 ^{a)}	
$SA_2'' \text{ }^a)$	92,82	99,3	104,4	107,3	14,41
$SA_3 \text{ }^a)$	119,9	127,3	132	135	17,83

a) Данные из работы [308]

Каталог спектров ФТИ доноров в германии приведен в табл. 4.6. Элементарные доноры представлены спектрами фосфора, мышьяка, сурьмы и лития. Две серии линий, приводимые только для фосфора, возникают из-за расщепления полносимметричного основного состояния $1S$, распадающегося в поле центральной ячейки (долин-орбитальное взаимодействие) на синглет A_1 и триплет T_2 . Интенсивность переходов из более глубокого A_1 -состояния при низких температурах наблюдения спектров ФТИ (5-8 К) существенно больше интенсивности переходов из мелкого и менее заселенного T_2 -состояния.

Донорные комплексы, для которых ФТИС является основным методом регистрации вследствие их малой концентрации, представлены четырьмя сериями линий примесного комплекса, содержащего кислород и литий (Li, O), и серией линий

принадлежащих комплексу из кислорода и водорода (O,H) Примесный комплекс (O,Li) состоит из атома кислорода в положении замещения и «стабилизирующего» атома лития в междоузельном положении - (O_s,Li_i). Согласно работам [247,306] мультиплетное основное состояние комплекса (Li,O) расщеплено на 4 уровня, переходы из которых обозначены индексами 1-4 (см. также разд.5.3).

Идентификация переходов из основного состояния доноров приведена в соответствии с расчетом Бейнихеса и Когана [34], выполненным для неводородоподобных мелких доноров в приближении центральной ячейки нулевого радиуса, где нечетные возбужденные состояния с энергией $E(nP_M)$ обозначены nP_0 ($n=2,3...$) для уровней с магнитным квантовым числом $M=0$ и nP_{\pm} для уровней с $M=\pm 1$. Расчеты [34] позволили исправить ошибочную идентификацию переходов, связанную с менее точным расчетом Фолкнера [30], на котором основывались интерпретации всех экспериментов после 1969 года. Вычисленные Фолкнером энергии уровней по мере уменьшения анизотропии эффективной массы $\gamma=m/m_1$ существенно отклоняются от результатов работы [34] и при $\gamma=\gamma_{Ge}$, начиная с $n>5$, приводят к неправильной идентификации уровней. Ошибочность идентификации на основе данных Фолкнера оставалась незамеченной потому, что слабые переходы $6P_{\pm}$ и $9P_{\pm}$ рядом с интенсивными $5P_{\pm}$ и $8P_{\pm}$ были пропущены в экспериментах. Предсказанные в [34] линии $6P_{\pm}$ и $9P_{\pm}$ трудно обнаружить в спектре элементарных доноров в германии из-за большой ширины линий. Линия $1S(A_1) \rightarrow 6P_{\pm}$ на частоте $\nu=79,720(10) \text{ см}^{-1}$ была впервые зарегистрирована в данной работе [39] в спектре примесного комплекса (Li,O), обладающего узкими линиями с шириной до $0,035 \text{ см}^{-1}$.

Развитие методов расчета [34] позволило достичь хорошего согласования теории и эксперимента для нечетных возбужденных состояний доноров в многодолинных полупроводниках, каковыми являются германий и кремний. Разность экспериментальных и расчетных значений частот переходов не превышает погрешности измерений для большинства элементарных доноров. Наименее точными являются измерения частот переходов из мультиплетного основного состояния примесного комплекса (Li, O), ширина линий которого составляет $\approx 1 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 4.6. Таблицы спектральных линий ФТИ донорных центров в Ge.

$\nu_{\text{эксп.}} (\pm \delta\nu), \text{ см}^{-1}$	Примесный центр	Переход $1S \rightarrow$	$\nu_{\text{теор.}} (\pm \delta\nu), \text{ см}^{-1}$	Источник
45,005	Sb	$2P_0 (2P_0)$		[307]
61,85(18)	(Li,O) ₄	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$		
65,680(14)	P	$2P_0 (2P_0)$	65,643	
66,626(2)	(Li,O) ₂	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$	66,997	[247]
66,830(24)	Li	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$	66,870	[1]
67,05(2)	(Li,O) ₃	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$		[247]
67,193(63)	P	$2P_{\pm} (2P_{\pm})^*$	67,260	
70,492	Sb	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$		[307]
70,500(25)	(Li,O) ₁	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$	70,537	
72,379(24)	Li	$3P_{\pm} (3P_{\pm})$		[1]
72,51(15)	(Li,O) _{2,3}	$3P_{\pm} (3P_{\pm})$		
72,769(56)	P	$3P_{\pm} (3P_{\pm})^*$		
74,678(24)	Li	$4P_{\pm} (4P_{\pm})$	74,643	[1]
74,74(12)	(Li,O) _{2,3}	$4P_{\pm} (4P_{\pm})$	74,821	
75,100(22)	P	$4P_{\pm} (4P_{\pm})^*$	75,084	
75,864(24)	Li	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$	75,846	[1]
75,977	Sb	$3P_{\pm} (3P_{\pm})$		[307]
76,036(18)	(Li,O) ₁	$3P_{\pm} (3P_{\pm})$		
76,253(26)	P	$5P_{\pm} (4f_{\pm})^*$	76,237	
76,993(24)	Li	$7P_{\pm} (5f_{\pm})$	76,976	[1]
77,324(18)		<i>не идентиф.</i>		[123]
77,501	Li	$8P_{\pm} (6f_{\pm})$	77,524	[1]
78,235	Sb	$4P_{\pm} (4P_{\pm})$		[307]
78,355(13)	(Li,O) ₁	$4P_{\pm} (4P_{\pm})$	78,351	
78,897(18)		<i>не идентиф.</i>		[123]
79,485	Sb	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$		[307]
79,511(07)	(Li,O) ₁	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$	79,504	
79,720(10)	(Li,O) ₁	$6P_{\pm} (5P_{\pm})$	79,778	
80,630(13)	(Li,O) ₁	$7P_{\pm} (5f_{\pm})$	80,633	
81,139	Sb	$7P_{\pm} (5f_{\pm})$		[307]
81,180(15)	(Li,O) ₁	$8P_{\pm} (6f_{\pm})$	81,182	
81,703	Sb	$8P_{\pm} (6f_{\pm})$		[307]
81,802(20)	(Li,O) ₁	$10P_{\pm} (6h_{\pm})$	81,754	
81,854(37)	(Li,O) ₁	$11P_{\pm} (7P_{\pm})$	81,875	[123]
83,230(17)	P	$3P_0 (3P_0)$	83,202	
86,576(10)	(H,O)	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$	86,596	
90,055(35)	P	$2P_{\pm} (2P_{\pm})$	90,082	
92,105(14)	(H,O)	$3P_{\pm} (3P_{\pm})$		

Таблица 4.6. (продолжение)

94,156(33)	P	$5P_0$ ($4f_0$)	94,139	
94,497(17)	(H,O)	$4P_{\pm}$ ($4P_{\pm}$)	94,420	
95,568(40)	(H,O)	$5P_{\pm}$ ($4f_{\pm}$)	95,573	[1]
95,591(26)	P	$3P_{\pm}$ ($3P_{\pm}$)		
96,69(2)	(H,O)	$7P_{\pm}$ ($5f_{\pm}$)	96,702	[123]
97,229(40)	(H,O)	$8P_{\pm}$ ($6P_{\pm}$)	97,251	[1]
97,842(40)	(H,O)	$10P_{\pm}$ ($6h_{\pm}$)	97,823	[1]
97,907(24)	P	$4P_{\pm}$ ($4P_{\pm}$)	97,905	
99,078(36)	P	$5P_{\pm}$ ($4f_{\pm}$)	99,059	
100,184(33)	P	$7P_{\pm}$ ($5f_{\pm}$)	100,188	
100,527(30)	As	$2P_{\pm}$ ($2P_{\pm}$)	100,538	
100,689(69)	P	$8P_{\pm}$ ($6P_{\pm}$)	100,736	
101,367(26)	P	$10P_{\pm}$ ($6h_{\pm}$)	101,309	
106,046(29)	As	$3P_{\pm}$ ($3P_{\pm}$)		
108,385(36)	As	$4P_{\pm}$ ($4P_{\pm}$)	108,361	
109,568(24)	As	$5P_{\pm}$ ($4f_{\pm}$)	109,515	
110,990(92)	As	$8P_{\pm}$ ($6P_{\pm}$)	111,192	

Примечание. Без ссылки приведены результаты данной работы.

Обозначения переходов приведены согласно расчету в [34], в скобках также указаны обозначения для водородоподобного донора по Фолкнеру[30].

Все линии, кроме отмеченных (*) соответствуют переходам с уровня $1S(A_1)$, отмеченные линии фосфора соответствуют переходам с уровня $1S(T_2)$.

Каталоги спектров наиболее распространенных примесей в чистых кристаллах германия, приведенные в табл. 4.4 и 4.6 позволяют идентифицировать доноры и акцепторы по спектрам фотовозбуждения. Среди исследованных примесей трудности при идентификации вызывают примесные центры с близкими энергиями ионизации, совпадающими сериями спектральных линий. Для акцепторов -это примеси Ga и комплекса A_5 (C,N)_s, для которых расстояние между линиями равно их ширине на полуспаде интенсивности. Трудности при идентификации доноров в Ge возникают для двух пар доноров: (Li,O)₁ и Sb; (Li,O)_{2,3} и Li (см. табл. 4.6.), что привело к ошибке в работе Секомба и Корна [123], где серия очень узких линий была отнесена к спектру сурьмы. Для правильной идентификации необходимо учитывать, что комплекс (Li,O) всегда имеет в спектре, по крайней мере, три серии линий, близких по интенсивности, для переходов из расщепленного основного состояния, а элементарные доноры Sb и Li - одну серию интенсивных линий.

4.2. Энергетические спектры элементарных доноров и акцепторов в кремнии.

Спектры примесных центров в чистых монокристаллах кремния, в отличие от германия, редко исследовались методом ФТИС, что связано с проблемой изготовления контактов к кремнию, для регистрации низкотемпературной фотопроводимости в высокоомном кремнии. Применение бесконтактного варианта ФТИС позволило наблюдать ФТИ-спектры высокого разрешения с хорошим отношением сигнала к шуму и использовать данные точных частотных измерений для создания каталога спектров примесных центров в высокочистом кремнии.

Элементарные доноры представлены в каталоге спектрами ФТИ фосфора, мышьяка, сурьмы (см. рис.4.3 и табл.4.7) и висмута (табл.4.7). Основное состояние

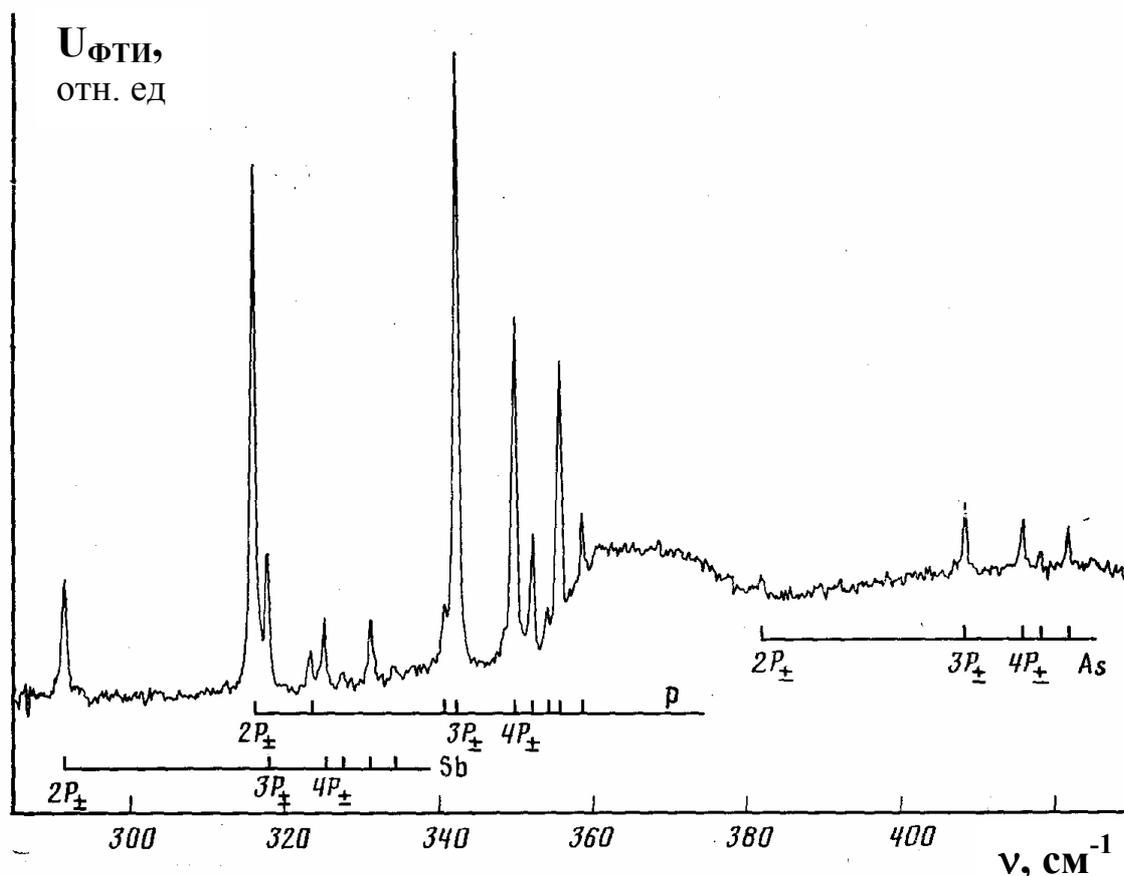


Рис.4.3. Спектр фототермической ионизации доноров в кремнии. Регистрация активной компоненты проводимости. $N_D=10^{12} \text{ см}^{-3}$, $T=15 \text{ К}$, разрешение спектрометра $0,1 \text{ см}^{-1}$

Таблица 4.7. Спектры фототермической ионизации доноров в кремнии.

Частота эксп. $\nu (\pm\delta\nu)$, см^{-1} Данная работа ФТИ.	Идентификация		Частота (теор.), см^{-1}	Частота эксп. ($\pm\delta\nu$), [40] Поглощение
	примесь	$1S(A_1) \rightarrow$ возбужд. сост. по [34] и ([30])		
252,32(10)	Sb	$2P_o (2p_o)$	250,349	252,0(1)
275,131(44)	P	$2P_o (2p_o)$	274,933	275,09(2)
291,587(37)	Sb	$2P_{\pm} (2p_{\pm})$	291,402	293,3(1)
298.5 (1)	Sb	$3P_o (3p_o)$	298,79	300,6(1)
316,021(54)	P	$2P_{\pm}(2p_{\pm})$	315,987	315,95(2)
317.865	Sb	$3P_{\pm} (3p_{\pm})$		319,8(1)
323,457(77)	P	$3P_{\pm}(3p_{\pm})$	323,475	323,42(2)
325,331(61)	Sb	$4P_{\pm} (4p_{\pm})$	325,390	327,2(1)
327,54(14)	Sb	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$	327,753	329,3(1)
331,260(64)	Sb	$6P_{\pm} (5p_{\pm})$	331,342	333,0(1)
334,275(73)	Sb	$8P_{\pm} (6p_{\pm})$	334,391	336,1(1)
	As	$2P_o (2p_o)$		340,83(5)
340,947(39)	P	$4P_o (4p_o)$	340,925	340,84(2)
342,449(42)	P	$3P_{\pm} (3p_{\pm})$		342,42(2)
349,953(23)	P	$4P_{\pm} (4p_{\pm})$	349,975	349,92(2)
352,308(37)	P	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$	352,338	352,31(2)
354,315(51)	P	$7P_o (5f_o)$	354,459	354,33(5)
355,814(36)	P	$6P_{\pm} (5p_{\pm})$	355,927	355,81(2)
357,479(49)	P	$9P_o (6f_o)$	357,588	357,47(5)
358,834(39)	P	$8P_{\pm} (6p_{\pm})$	358,976	358,85(2)
360,793(41)	P	$10P_{\pm} (6h_{\pm})$	360,468	360,44(6)
381,906(35)	As	$2P_{\pm} (2p_{\pm})$	381,879	381,98(5)
408,342(19)	As	$3P_{\pm} (3p_{\pm})$		408,42(5)
415,816(80)	As	$4P_{\pm} (4p_{\pm})$	415,867	415,90(5)
418,122(85)	As	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$	418,230	418,2(1)
421,678(45)	As	$6P_{\pm} (5p_{\pm})$	421,820p	421,80(5)
	Bi	$2P_o (2p_o)$		480,0(2)
	Bi	$2P_{\pm} (2p_{\pm})$		521,02(5)
	Bi	$3P_{\pm} (3p_{\pm})$		547,35(5)
	Bi	$4P_{\pm} (4p_{\pm})$		554,72(5)
	Bi	$5P_{\pm} (4f_{\pm})$		556,92(5)
	Bi	$6P_{\pm} (5p_{\pm})$		560,61(5)x

Примечание. Расчет произведен по данным работы [34], приведенным к экспериментальному значению частоты перехода $1S(A_1) \sim 3P_{\pm}$ для различных примесей. Обозначения переходов приведены согласно [34], в скобках указаны обозначения по Фолкнеру [30].

доноров в кремнии, зона проводимости которого имеет 6 эквивалентных минимумов, расщеплено долин-орбитальным взаимодействием на синглет $1s(A_1)$ с энергией ионизации (для фосфора) $E = 45,59$ мэВ, триплет $1s(T_2)$ с $E_i = 33,89$ мэВ и дублет $1s(E)$ с $E_i = 32,58$ мэВ. Спектры ФТИ, приведенные на рис.4.3., соответствуют интенсивным переходам из наиболее заселенного синглета $1s(A_1)$. Как и для германия идентификация переходов дана в соответствии с расчетом Бейнихеса и Когана [34]. В случае кремния погрешность расчетов Фолкнера, хотя и выше экспериментальной, но меньше интервала между линиями и, поэтому не привела к ошибочной идентификации конечного уровня для перехода. Указанные в табл.4.7. теоретические значения получены, исходя из расчетной энергии уровня $3P_{\pm}(3,120$ мэВ) и экспериментального значения энергии перехода на этот уровень. Значительные различия в энергии ионизации элементарных доноров в кремнии и хорошее согласие эксперимента и теории (см. табл.4.7) позволяют использовать результаты расчета для отождествления слабых линий.

Существенное расхождение с результатами предшествующей работы Пажо [40] наблюдается только для частот переходов в спектре сурьмы. Как видно из сопоставления энергии переходов в первой и последней колонках таблицы 4.7. разность измеренных значений много больше погрешности измерений только для линий сурьмы. Отметим, что измерения частот переходов в работе [40] проводилось по спектрам поглощения для образцов с концентрацией доноров на уровне 10^{14} см⁻³, т.е. на 2 порядка большей, чем в наших экспериментах, и наблюдалось дополнительное уширение линий доноров по сравнению со спектрами кристаллов с более низкой концентрацией примесей.

Элементарные акцепторы представлены в каталоге – табл. 4.8. спектрами бора, алюминия и галлия. Энергетический спектр акцепторов в кремнии изображен на рис. 4.4. для бора в соответствии со схемой уровней из работ [224, 310]. Как следует из сопоставления рис.4.4. и 4.5., наиболее интенсивная часть линейчатого спектра ФТИ акцепторов, наблюдаемого при температуре 10-20 К, соответствует, переходам из основного состояния $1\Gamma_8^+$ (*S*-типа) в возбужденные нечетные состояния *P*-типа Γ_6^- , Γ_7^- и Γ_8^- над вершиной валентной зоны (линии с $\nu < 350$ см⁻¹). Основные отличительные особенности спектров ФП и ФТИ акцепторов в кремнии, которые впервые наблюдали

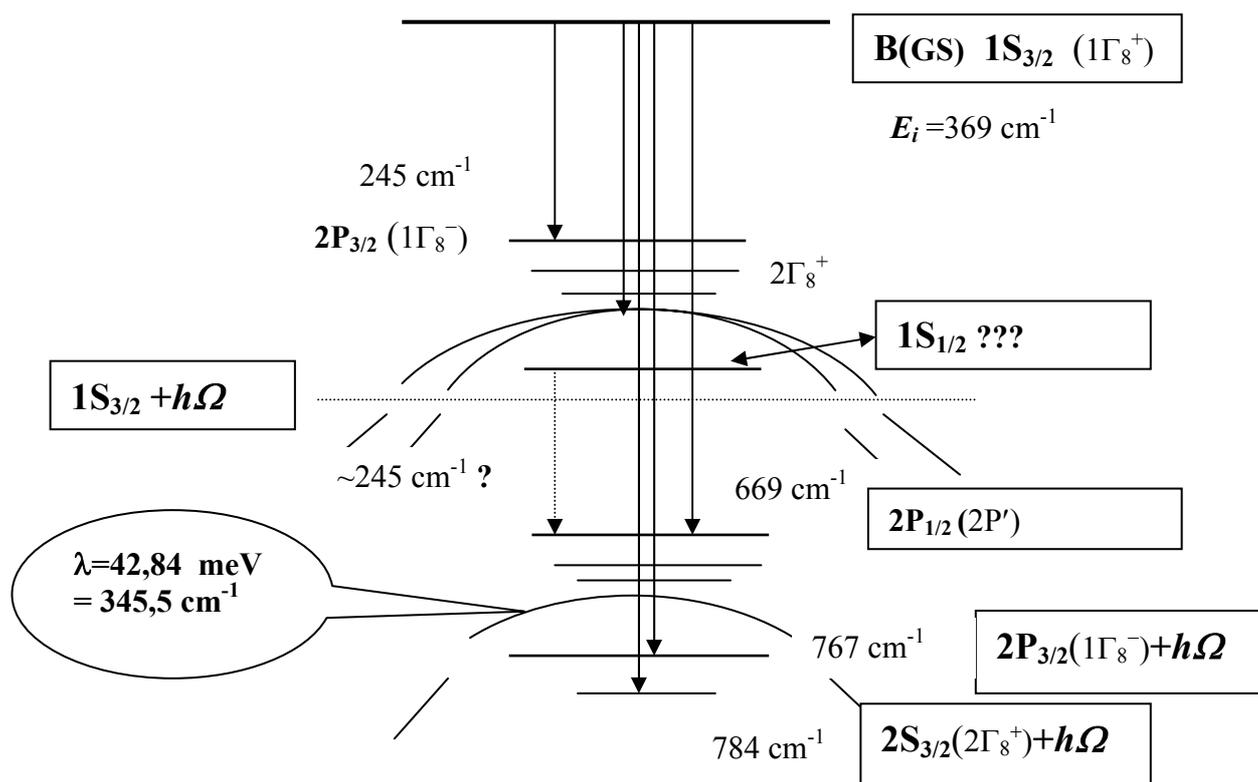


Рис.4.4. Энергетический спектр акцептора (В) в Si. Приведены резонансные акцепторные состояния $1S_{1/2}$, $2P_{1/2}$, связанные с отщепленной валентной подзоной. $h\Omega = 522 \text{ cm}^{-1}$ -энергия оптического фонона в кремнии.

Онтон, Фишер и Рамдас [224] в спектре поглощения, связаны с расщеплением валентной зоны в результате спин-орбитального взаимодействия (см.4.4.). В результате этого в спектре акцепторов возникает вторая серия линий, отделенная от первой на величину расщепления валентной зоны кремния $\lambda = 42,84 \text{ мэВ}$ [224]. Роль спина в задаче о водородоподобном акцепторе с гамильтонианом (4.1.) играет момент количества движения дырки $J=3/2$. Низкочастотная серия линий (переходы из основного $S_{J=3/2}$ -состояния в возбужденные $P_{J=3/2}$ -состояния) в спектре фотопроводимости связана с двухступенчатыми (фототермическими) переходами локализованных носителей на дискретные уровни вблизи потолка верхней валентной подзоны и далее в свободную зону, а высокочастотная серия линий: $2p'$, $3p'$, $4p'$,- соответствует переходам из основного состояния над верхней подзоной на уровни (резонансные состояния), расположенные над отщепленной нижней ветвью валентной зоны кремния $P_{J=1/2}$ -состояния. Поскольку эти уровни расположены в

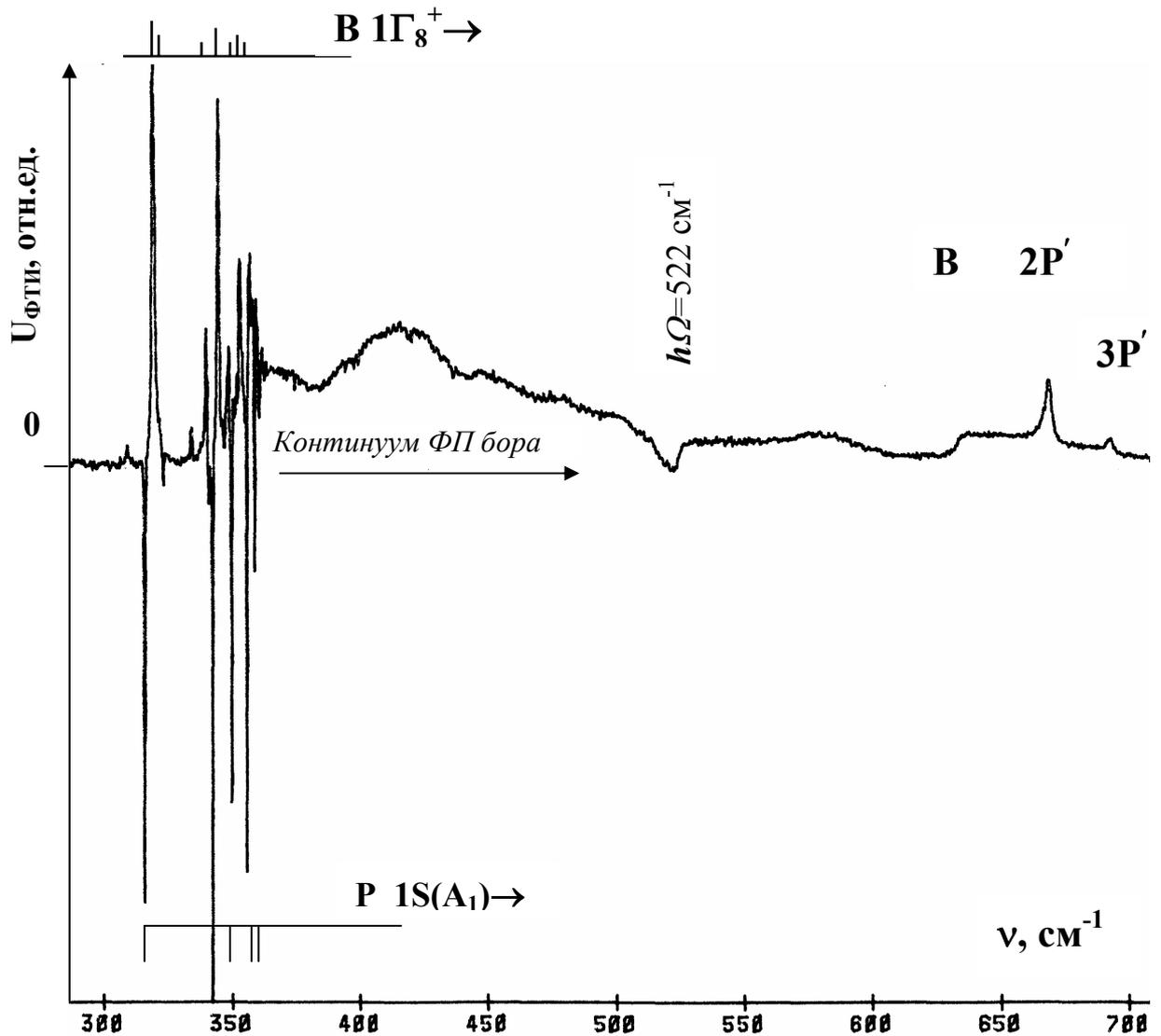


Рис. 4.5. Спектр фототермической ионизации p -Si (B, P) при $T=16$ К. Бесконтактная регистрация активной компоненты ФП в условиях межзонного подсвета, приводящего к отрицательной фотопроводимости фосфора. Концентрация бора - $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

свободной зоне, то ионизация носителей из этих возбужденных состояний может происходить без взаимодействия с фононом, т.е. в результате одноступенчатого процесса фотоионизации и линии $2p'$, $3p'$, $4p'$ видны в спектре фотопроводимости независимо от температуры образца. Отметим, что ширина линий $2p'$, $3p'$, $4p'$ для переходов в резонансные состояния больше, чем у линий фототермической ионизации в низкочастотной серии.

Спектры фотопроводимости акцепторов, приведенные на рис.4.5.-4.8., демонстрирует линейчатую структуру и в области энергий, больших энергии

ионизации основного состояния акцептора ($h\nu > E_b$). Кроме отмеченных выше переходов в резонансные $P_{1/2}$ состояния акцепторов бора и алюминия и известных полос, связанных с интенсивным двухфононным поглощением в Si на $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ (LO+TA) и $\sim 610-630 \text{ см}^{-1}$ (TO+TA), наблюдается линейчатая структура фотопроводимости с интенсивной одиночной линией на 522 см^{-1} (характерна только для Si:B) и серией линий $\nu > 730 \text{ см}^{-1}$ для Si:B (см рис.4.6. и 4.7.) и $\nu > 950 \text{ см}^{-1}$ для Si:Al (см рис.4.8.). Две последние серии линий наблюдались нами только как провалы в континуальных спектрах фотопроводимости.

Следуя модели, предложенной в работе Воткинса [310] для абсорбционных спектров, дополненной Бароном с сотр. [311], Чангом и Мак-Гилом [312] для спектров фотопроводимости, будем интерпретировать наблюдаемую линейчатую структуру как результат перемешивания дискретных состояний акцептора (основного E_{GS} и возбужденных E_j) и оптического фонона $\hbar\omega_q$ с континуумом несвязанных состояний E_k вследствие резонанса Брайта-Вигнера-Фано (BWF). Для получения большого эффекта энергии должны удовлетворять соотношению [312]

$$E_k \simeq E_j + \hbar\omega_q \quad (4.2)$$

Действительно, линия на 522 см^{-1} в континууме фотопроводимости бора совпадает с энергией оптического фонона, а ряд линий, начиная с 767 см^{-1} в спектре бора (рис.4.7.) и с 963 см^{-1} в спектре алюминия (рис.4.8.), составляют фонное повторение переходов из основного S -состояния в возбужденные P -состояния акцептора.

В предшествующих работах [311,312] спектры фононных повторений содержали только переходы в нечетные P -состояния, разрешенные в бесфононной части спектра. Спектры ФП В и Al на рис.4.6.-4.8., полученные бесконтактным методом, содержат новые интенсивные линии, которые могут быть отнесены к электрон-фононным переходам (фононным повторениям), в которых задействованы четные S -подобные основное и возбужденные состояния. Сопоставляя наблюдаемые спектры фотопроводимости для фононных повторений с результатами расчета энергии четных состояний акцепторов [313] можно идентифицировать наблюдаемые впервые переходы, как электрон-фононные с участием двух S -подобных состояний.

Эта идентификация приведена на рис. 4.7, 4.8 и в таблице 4.9. Отсутствие переходов с участием *S*-подобных возбужденных состояний акцепторов в спектрах фотопроводимости, полученных Бароном и Юнгом [312], не удается объяснить худшим отношением сигнал/шум при контактной регистрации, поскольку наблюдаемые бесконтактным методом «новые» переходы имеют интенсивность близкую к обнаруженным ранее. Возможно, что изменение в спектрах фоновых повторений, наблюдаемое при бесконтактной регистрации фотопроводимости, связано с различиями в кинетике релаксации фотовозбужденных носителей при участии *S*-состояний и *P*-состояний.

Таблица 4.8. Спектры ФТИ элементарных акцепторов в Si.

Частота, $\nu(\pm\delta\nu)$ см ⁻¹	Идентификация перехода			Частота, $\nu(\pm\delta\nu)$ см ⁻¹	Идентификация перехода		
	Центр	$\Gamma_8^+ \rightarrow$	Линия [70]		Центр	$\Gamma_8^+ \rightarrow$	Линия [70]
244,95 (16)	B	$1\Gamma_8^-$	1	442,87	Al	$1\Gamma_8^-$	1
277,63 (21)	B	$2\Gamma_8^-$	2	469,75	Ga	$1\Gamma_8^-$	1
309,7 (10)*	B	$3\Gamma_8^-$	3	472,18	Al	$2\Gamma_8^-$	2
319,2 (16)	B	$1\Gamma_7^-$	4	516,78	Al	$1\Gamma_7^-$	4
319,79 (4)*	B	$1\Gamma_6^-$	4A	524,27	Al	$1\Gamma_6^-$	4A
321,95 (29)	B	$4\Gamma_8^-$	4B	525,91	Al	$4\Gamma_8^-$	4B
334,59 (36)	B	$5\Gamma_8^-$	5	538,8	Al	$2\Gamma_7^-$	6
339,87 (11)	B	$2\Gamma_7^-$	6	541,45	Ga	$3\Gamma_8^-$	3
344,68 (10)	B	$3\Gamma_6^- 4\Gamma_7^-$	8	543,73	Al	$6\Gamma_7^- (10)$	10
348.80 (12)	B	$5\Gamma_7^-$	9	548,23	Ga	$1\Gamma_7^-$	4
352.84 (23)	B	$6\Gamma_7^- (10)$	10	551,42	Ga	$1\Gamma_6^-, 4\Gamma_8^-$	4A, 4B
356.78 (10)	B	$8\Gamma_7^-$		568,71	Ga	$2\Gamma_7^-$	6
668.89(22)	B	$2P'(J=1/2)$		573,72	Ga	$3\Gamma_6^- 4\Gamma_7^-$	8
693.03 (14)	B	$3P'(J=1/2)$		581,30	Ga	$6\Gamma_7^-$	10
703.31 (25)	B	$4P'(J=1/2)$		866.9	Al	$2P'(J=1/2)$	
				891,5	Al	$3P'(J=1/2)$	

*- данные работы [167].

Число акцепторов, регистрируемых в образцах чистого кремния, выращенного по Чохральскому или методом бестигельной зонной плавки, ограничено, бором и алюминием, и редко галлием. Более глубокие элементарные акцепторы *In*, *Tl* содержатся в легированных образцах. Возникновение мелких примесных комплексов в чистых образцах кремния связано, как правило, со специальной термообработкой,

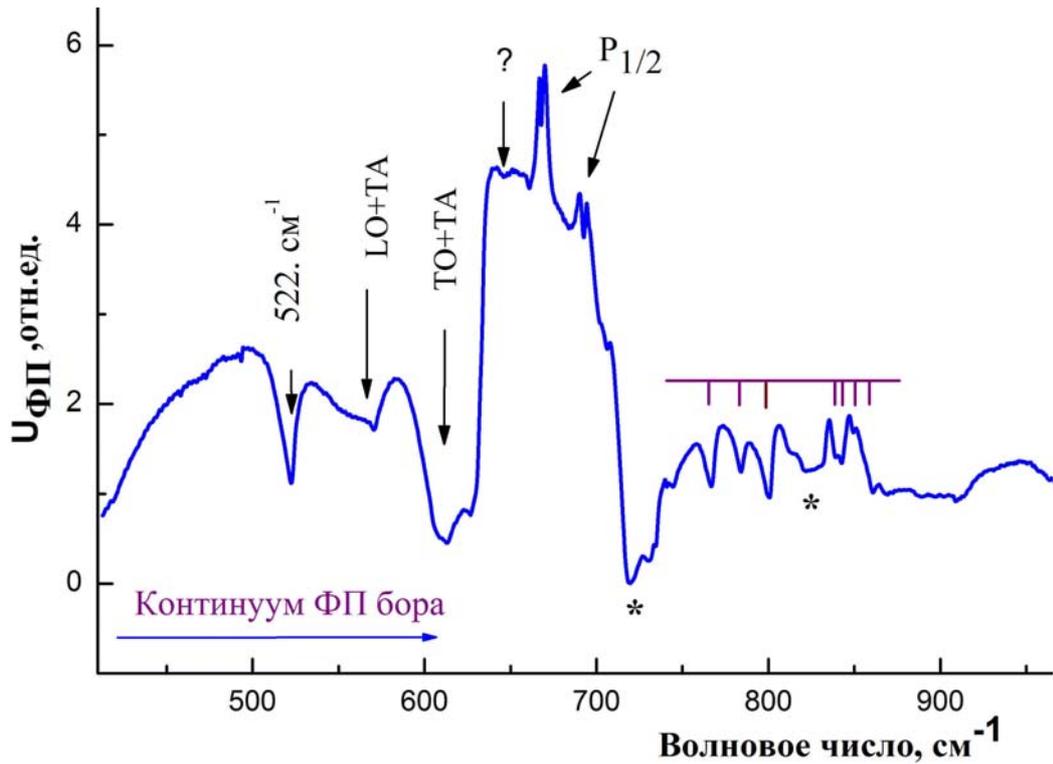


Рис.4.6. Спектр фотопроводимости бора в области переходов в свободные состояния акцептора. Бесконтактная регистрация активной компоненты фотопроводимости. Концентрация бора в FZ-Si(100) - $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. $T=7\text{K}$. *- пики фонового поглощения.

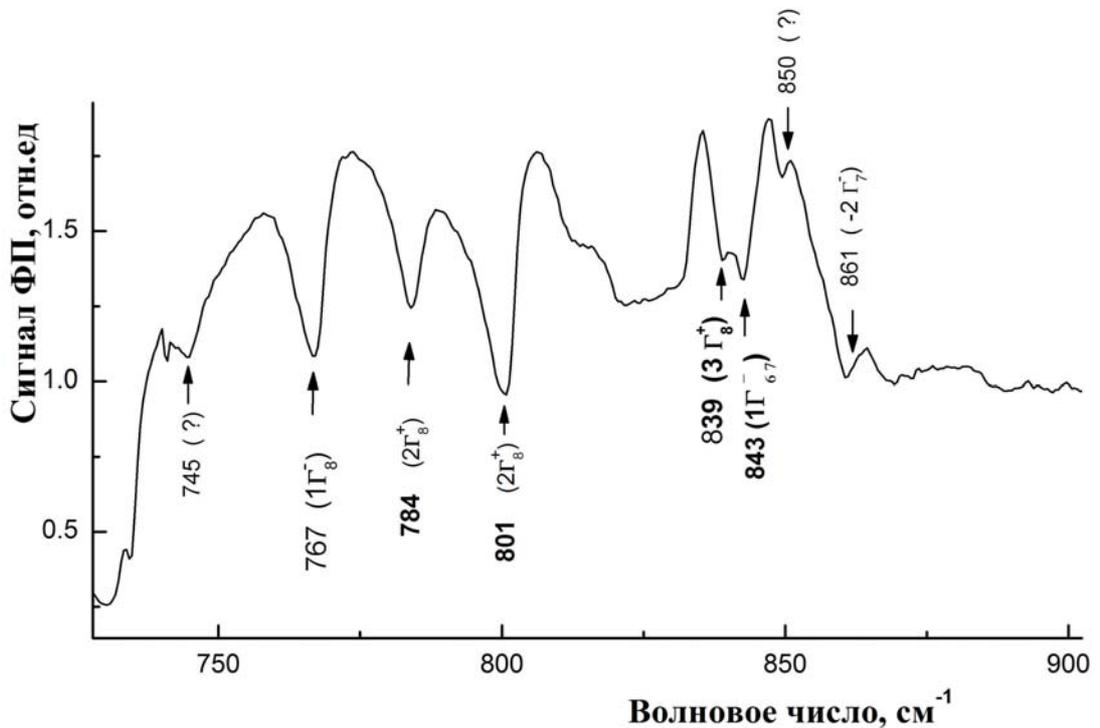


Рис.4.7. Спектр фотопроводимости Si:B в области фоновых повторений переходов из четного основного состояния акцептора ($1\Gamma_8^+$) с участием оптического фона $h\Omega=522 \text{ cm}^{-1}$.

как например, в случае углеродсодержащих акцепторов, включающих атом углерода и соседний элементарный акцептор: $(C_S B_S)$, $(C_S Al_S)$, $(C_S Ga_S)$, $(C_S In_S)$ [20] (см. также разд.5.6.). Спектры кислородсодержащих термодоноров будут описаны в разд.4.4.

Табл. 4.9. Фононные повторения в спектре переходов из основного состояния ($1\Gamma_8^+$) для В и Al в Si.

Переход (линия)	Энергия состояния мэВ	Сила осциллятора $\times 10^3$	ν , см^{-1}	$\nu + h\Omega$ (522см^{-1}) см^{-1} расчет	$\nu_{\text{экспер.}}$ см^{-1} данная работа
		Бесфононные переходы		Фононные повторения	
В $1\Gamma_8^+$	45,79				
$\rightarrow 1\Gamma_8^-(1)$	15,37	17,5	244,95	767,0	766,8
$\rightarrow 2\Gamma_8^+$	13,44 [313]		262	783	784
$\rightarrow 2\Gamma_8^-(2)$	11,48	64,3	277,63	799,6	800,6
$\rightarrow 3\Gamma_8^-(3)$	7,24	5,3	309,07	831	??
$\rightarrow 3\Gamma_8^+$	6,38 [313]		317	838	839
$\rightarrow 1\Gamma_7^-(4)$	6,23		319,20		
$\rightarrow 1\Gamma_6^-(4a)$	6,18	62,3	319,79	842	843
$\rightarrow 4\Gamma_8^+$	3,85 [313]		338	860	?
$\rightarrow 2\Gamma_7^-(6)$	3,62	2,5	339,87	862	860,7
$\rightarrow 3\Gamma_6^-(8)$	2,97	6,8	344,68	867	869
$\rightarrow 4\Gamma_7^-(8)$	2,88		344,68	867	869
Al $1\Gamma_8^+$	69,03				
$\rightarrow 1\Gamma_8^-(1)$		6,7	442,9	965	963
$\rightarrow 2\Gamma_8^+$				975	
$\rightarrow 2\Gamma_8^-(2)$		23,2	472,18	994	993,3

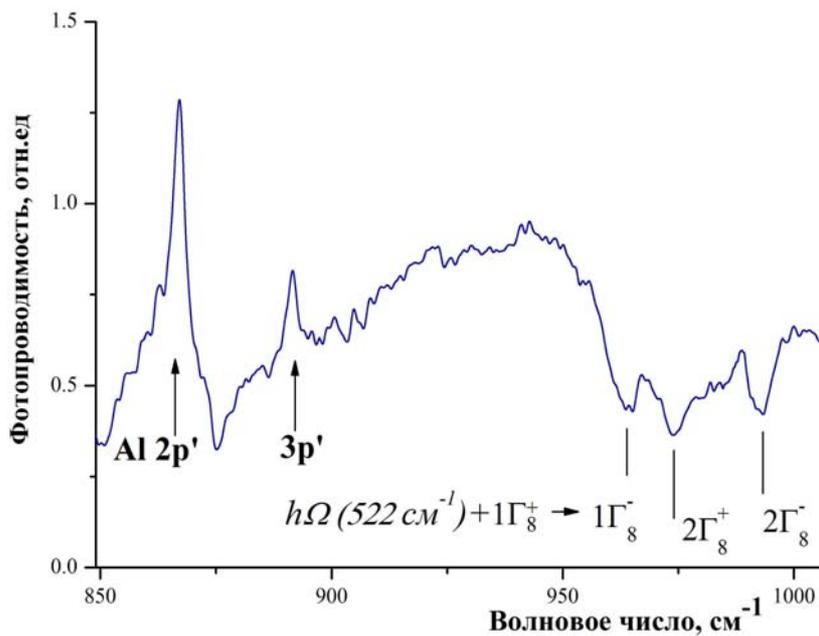


Рис.4.8. Спектр фотопроводимости Si:Al в области фононных повторений переходов из четного основного состояния акцептора ($1\Gamma_8^+$) с участием оптического фонона $h\Omega=522\text{см}^{-1}$. Бесконтактная регистрация активной компоненты ФП. Концентрация алюминия - $5 \cdot 10^{14}\text{см}^{-3}$. $T=7\text{К}$.

4.3. Силы осцилляторов оптических переходов в спектрах фотовозбуждения мелких примесных центров в Si и Ge.

Результаты, приведенные в разд. 4.1, 4.2. показывают, что спектры электронных состояний мелких примесей в Si и Ge исследованы достаточно подробно. Информация, связанная с интенсивностями переходов (сечения поглощения, силы осцилляторов), более ограничена (см. обзор литературы в разд.1.2.). В данном разделе приведены результаты измерений сечений поглощения и определения сил осцилляторов (СО) из спектров примесного оптического поглощения для элементарных примесей в кремнии и германии. Далее в разделе 4.6. и 4.7 рассматривается способ определения СО оптических переходов в мелких примесных комплексах.

Концентрация электрически активных нейтральных центров N^0 связана с коэффициентом поглощения $\alpha(\nu_0)$ в максимуме линии на частоте ν_0 и с интегральным коэффициентом поглощения α_{int} . соотношениями (см. разд.1.1.)

$$\alpha(\nu_0) = \sigma(\nu_0) \cdot N^0$$

$$\alpha_{int} = S_L = \int \alpha(\nu) d\nu = f_n \cdot S \cdot N^0 = \sigma_{int} \cdot N^0, \quad (4.3.)$$

где σ - сечение поглощения, S_L – площадь под спектральной линией, f_n -сила осциллятора (СО) перехода. Поскольку коэффициент поглощения в максимуме линии $\alpha(\nu_0)$ может отличаться у образцов с одинаковой концентрацией, вследствие уширения спектральных линий, не зависящего от концентрации, то в АС и ФТИС предпочтительнее применять интегральные коэффициентом поглощения и силы осцилляторов f оптических переходов.

Мы измеряли поглощение в монокристаллических образцах Si и Ge в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1-5 мм, содержащих P, Li, (Li,O), B, Al при концентрации $N < 10 \text{ см}^{13} \text{ см}^{-3}$ в Ge и B, Al, Ga, P при концентрации $N < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в Si. Концентрации примесей определяли из низкотемпературных измерений коэффициента Холла со стандартным отклонением $< 10\%$. Для измерений выбирали преимущественно образцы с единственной доминирующей примесью. Если образцы имели сравнимые концентрации нескольких примесей, то определение концентрации каждой из примесей проводилось с учетом отношений интенсивностей линий

поглощения и получаемых значений CO . Измерения проводили на фурье-спектрометрах «Bruker» IFS-120HR и IFS-113v. Образцы помещали перед чувствительным элементом стандартных болометров Лоу и вместе с чувствительным элементом болометров охлаждали до 4,2 К.

Для предотвращения перезарядки примесей, приводящей к увеличению числа нейтральных центров по сравнению с равновесным значением, при измерениях использовали холодные фильтры, исключавшие облучение образцов излучением из фундаментальной полосы поглощения полупроводника. В эксперименте измеряли интеграл под контуром линии S в спектре поглощения, преобразованном с помощью стандартных программ обработки спектров в координаты коэффициент поглощения α (см^{-1}), волновое число ν (см^{-1}). Используя правило сумм [47,48], приведенное в разд. 1.2.

$$S=1,0976 \cdot 10^{-13} [\text{мэВ} \cdot \text{см}^2] / M \kappa^{1/2} \quad (4.4.)$$

определяли силы осцилляторов отдельных переходов

$$f = S_i / NS = 1,13 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \frac{\kappa^{1/2} S_i M}{N} \quad (4.5.)$$

В этих формулах S_i и S - площадь линии и площадь под всем спектром примесного поглощения, соответственно, приходящиеся на один примесный центр; κ - диэлектрическая проницаемость кристалла (в Si $\kappa=11,48$ [51], в Ge $\kappa=15,40$ [34,51]). Для доноров M есть средняя относительная эффективная масса $M=\langle m \rangle / m_0 = (3/m_0) \cdot (1/m_l + 1/m_t)$ (0,258 в Si и 0,119 в Ge [314]), для акцепторов $M=1/\gamma_l$ (γ_l - параметр Латтинжера, равный 4,22 в Si и 13,35 в Ge [315]). С учетом приведенных значений параметров величины CO внутрипримесных оптических переходов в донорах и акцепторах в кремнии и германии равны:

$$\begin{aligned} f(\text{Si, доноры}) &= 0,987 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \cdot S_i / N, \\ f(\text{Si, акцепторы}) &= 0,907 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \cdot S_i / N \end{aligned} \quad (4.6.)$$

$$\begin{aligned} f(\text{Ge, доноры}) &= 0,5275 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \cdot S_i / N \\ f(\text{Ge, акцепторы}) &= 0,332 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \cdot S_i / N \end{aligned} \quad (4.7.)$$

(здесь S_i в $[\text{см}^{-2}]$) В табл. 4.10. и 4.11. приведены определенные таким способом значения сил осцилляторов f для наиболее распространенных элементарных примесей в высокочистых монокристаллах Si и Ge и сопоставлены с теоретическими значениями.

Таблица 4.10. Силы осцилляторов внутрипримесных оптических переходов в германии.

Примесь Переход	Волновое число [см^{-1}]	Сила осциллятора $f \times 10^3$		
		Данная работа Экспер.(Литерат. Экспер.	Теория
Ge:P 1S \rightarrow			[27,57]	[34]
2P $_{\pm}$	90,055	59	63	126
3P $_{\pm}$	95,591	10	12	25
4P $_{\pm}$	97,907	3	6	14
5P $_{\pm}$	99,078	2		12,6
Ge:Li 1S \rightarrow				
2P $_{\pm}$	66,757	105		
3P $_{\pm}$	72,365	20		
Ge : (Li,O) $_1$ 1S \rightarrow				
2P $_{\pm}$	70,500	94		202
3P $_{\pm}$	76,036	17		36,4
4P $_{\pm}$	78,355	8		19,8
5P $_{\pm}$	79,511	4		18,2
Ge:B $\Gamma_8^+ \rightarrow$				[27]
2G $_8^-$ (D)	64,071	102	66	101
1G $_7^-$, 3G $_8^-$ (C)	70,119	61	53	65,3
Ge:Al $\Gamma_8^+ \rightarrow$				[27]
1G $_8^-$ (G)	53,111	3,1(1,5)	1,6	2,5
2G $_8^-$ (D)	68,810	98(5)	53	97,0
1G $_7^-$ (C)	72,877	56(5)	36	54,5
3G $_8^-$ (C*)	72,973	8,4(1,5)		7,8
4G $_8^-$ (B)	77,952	5,3(0,6)	3,7	5,7
5G $_8^-$ (A $_4$)	80,066	1,5(0,3)		1,9
1G $_6^-$, 2G $_7^-$, 6G $_8^-$ (A $_3$)	80,676	7,3(0,7)	10	7,7
3G $_7^-$ (A $_2$)	81,735	4,0(0,5)		3,8
7G $_8^-$ (A $_1$)	82,359	2,5 (0,5)		2,7
8G $_8^-$, 2G $_6^-$, 9G $_8^-$ (I $_7$, I $_8$)	83,875	3,3	3	1,9
I $_6$	84,625	2,6		
I $_5$	84,966	1,7		

Таблица 4.11. Силы осцилляторов примесных переходов в Si.

Переход	Частота перехода, см ⁻¹	Сила осциллятора, f×10 ³	
		Эксперимент. Данная работа (Литер.данные).	Расчет ПЭМ
Si:P, 1S→			[34]
2P ₀	275,13	16,9	31,3
2P _±	316,02	82,9 (93[27])	133
3P ₀	323,45	2,7	6,44
4P ₀	340,94	1,2	2,55
3P _±	342,44	15,8	30,4
4P _±	349,95	5,7	10,8
5P _±	352,31	1,0	3,7
6P _±	355,81	3,0	9,09
8P _±	358,83	1,5	4,30
Si:As, 1S→2P _±		(51[27])	93
Si:B, Γ ₈ ⁺ →			[45]
1Γ ₈ ⁻ (1)	245,05	17,5	17,7
2Γ ₈ ⁻ (2)	277,63	64,3	64,0
3Γ ₈ ⁻ (3)	309,07	5,3	5,4
1Γ ₇ ⁻ (4)	319,20	62,3 ^a	26,0
1Γ ₆ ⁻ (4a)	319,79	a	37,6
4Γ ₈ ⁻ (4b)	321,95	2,3	2,3
5Γ ₈ ⁻ (5)	334, 59	1,3	1,7
2Γ ₇ ⁻ (6)	339,87	2,5	3,1
3Γ ₆ ⁻ (8) 4Γ ₇ ⁻ (8)	344,68	6,8 ^a	7,8
6Γ ₇ ⁻ (10)	352,84	1,1	0,88
Si:Al Γ ₈ ⁺ →			[45]
1Γ ₈ ⁻ (1)	442,87	6,7	6,7
2Γ ₈ ⁻ (2)	472,18	23,2	27,6
1Γ ₇ ⁻ (4)	516,78	7,2	8,4
1Γ ₆ ⁻ (4a)	524,27	1,6	14,6
4Γ ₈ ⁻ (4b)	525,91	2,6	2,2
2Γ ₇ ⁻ (6)	538,80	1,6	1,2
6Γ ₇ ⁻ (10)	543,73	1,9	1,9
Si:Ga Γ ₈ ⁺ →			[45]
1Γ ₈ ⁻ (1)	469,75	4,2	5,9
3Γ ₈ ⁻ (3)	541,45	0,9	2,2
1Γ ₇ ⁻ (4)	548,23	5,1	7,3
1Γ ₆ ⁻ 4Γ ₈ ⁻ (4a,b)	551,42	5,4	15,0
2Γ ₇ ⁻ (6)	568,71	1,2	1,1
3Γ ₆ ⁻ , 4Γ ₇ ⁻ (8)	573,72	1,3	3,0
Si:In Γ ₈ ⁺ →			[45]
1Γ ₈ ⁻ (1)	1145,41	0,06	0,09
2Γ ₈ ⁻ (2)	1175,82	0,47	0,50

Таблица 4.11 (продолжение)

$3\Gamma_8^- (3)$	1208,00	0,02	0,04
$1\Gamma_7^- (4)$	1216,31	0,13	0,11
$1\Gamma_6^- 4\Gamma_8^- (4a,b)$	1218,57	0,19	0,22
$2\Gamma_7^- (6)$	1236,56	0,022	0,02
$3\Gamma_6^-, 4\Gamma_7^- (8)$	1241,96	0,016	0,04

Результаты измерений сечений поглощения для наиболее распространенных доноров и акцепторов в Si и Ge, обеспечивающие количественные определения электрически активных примесей методом абсорбционной спектроскопии приведены в Приложении 2 и сопоставлены с результатами других авторов. Там же обсуждаются предельные возможности метода абсорбционной спектроскопии.

Определения f проводили для 3-4 образцов с различной концентрацией. В таблицах приведены средние значения. Относительное стандартное отклонение параллельных определений f для интенсивных переходов не превышало 10% измеряемой величины. Кроме того, в таблице приведены CO переходов Ga и In в кремнии, вычисленные нами по приведенным в [117] интегральным значениям оптического поглощения.

Оценим систематическую погрешность определения f , которая складывается из погрешностей определения S_L и N^0 , поскольку κ , M и другие физические константы известны с большой точностью. Погрешность определения S_L , оцененная варьированием интервалов интегрирования, повторным преобразованием спектров пропускания в спектры поглощения, составляла для интенсивных переходов $\delta_{S_L}=0,1$. Варьирование условий многократного отражения от граней кристалла не изменяло величину S_L более чем на 10%. Поскольку погрешность определения концентрации методом эффекта Холла была $\sim 0,1$, не исключенная систематическая погрешность равнялась $\Delta f_n = \sqrt{\delta S_L^2 + (\delta N^0)^2} \cong 0,2$.

Измеренные нами величины f для переходов в акцепторах очень близки к теоретическим значениям, в отличие от результатов работ [44,65], где имеются значительные расхождения с теорией. По-видимому, спектральное разрешение ($0,25 \text{ см}^{-1}$) используемое в работах [44,65] было недостаточным для регистрации формы линий мелких акцепторов в германии без искажения. В наших же экспериментах

спектральное разрешение до 0,01 см при минимальной ширине линий акцепторов в германии $<0,04 \text{ см}^{-1}$ позволило регистрировать истинную форму линий и более точно определить ее площадь. Плохое разрешение, как указывалось в [73], было причиной неверного определения коэффициентов поглощения и предела обнаружения примесей методом абсорбционной спектроскопии в ранних работах Фишера с сотр. [71,72], которые проводились на дифракционных спектрометрах с низкой разрешающей силой.

Наиболее важным следствием измерений явилось обнаруженное расхождение измеренных и рассчитанных значений сил осцилляторов переходов доноров как в кремнии так и в германии. Наши данные для фосфора в кремнии и германии, также как и результаты [27,57], значительно (в 1,5-2 раза) расходятся с теоретическими расчетами [34,27]. Причиной этого может быть превышение эффективного поля на примесном центре над его средним значением в кристалле (см. формулу 1.4) [41], или, как отмечено в работе [27], недостаточная точность расчета волновых функций основных состояний примесей в рамках ПЭМ.

Чистые кристаллы кремния и германия содержат наряду с элементарными примесями электрически активные примесные комплексы, химическая природа которых не всегда известна. В спектрах ФТИ образцов германия часто выявляются линии комплексов (Li,O),(H,O), (H,C), (H,Si) и других. В кремнии в результате термообработки формируются ряд примесных комплексов, включающих атомы кислорода (термодоноры), углерода (акцепторы $C_S B_S$, $C_S Al_S$, $C_S In_S$) и водорода. Малая концентрация затрудняет наблюдение спектров поглощения комплексов и прямое определение сечений поглощения и сил осцилляторов (CO) оптических переходов. Отметим, что прямое измерение поглощения в кристаллах с большой концентрацией одного доминирующего комплекса в рамках данной работы удалось выполнить только для комплекса (Li,O) в Ge (см. разд. 4.3) и термодоноров в Si (разд. 4.5).

Принимая во внимание то обстоятельство, что величины f_n для мелких примесей являются однозначной функцией энергии ионизации центра [48,64], можно по известному значению энергии ионизации примесного комплекса оценить силу осциллятора для каждого перехода в его спектре с помощью интерполяции зависимости $f_n(E_i)$. Зависимость $f_n(E_i)$ можно построить по экспериментальным

результатам, представленным выше или, пользуясь расчетными данными. Такие зависимости для акцепторов в кремнии показаны на рис.4.9. Значения сил осцилляторов примесных комплексов, оцененные по зависимости $f_n(E_i)$, приведены в табл.4.12. и 4.13.

Основные состояния многих комплексов в Si и Ge расщеплены. Если величина расщепления $\Delta_{GS} \ll kT$, то можно принять за энергию ионизации ее среднее значение, либо энергию нижнего состояния, если $\Delta_{GS} \gg kT$. При этом найденные интерполяцией силы осцилляторов комплексов следует считать суммарными величинами для всех компонент основного состояния. Доля каждой компоненты легко определяется из отношения площадей соответствующих спектральных линий.

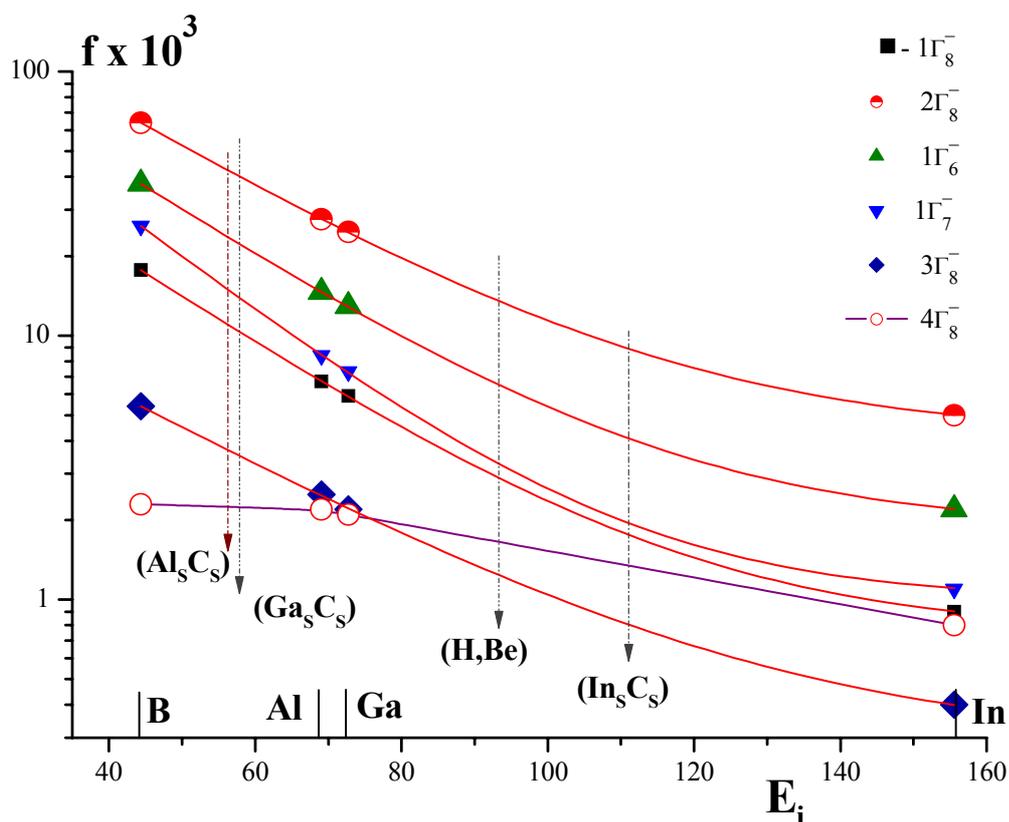


Рис. 4.9. Зависимость сил осцилляторов f переходов из основного состояния акцепторов в Si от энергии ионизации E_i . Кривые построены по теоретическим значениям f , указанным значками для элементарных акцепторов (B, Al, Ga, In) [45]. Положения стрелок по оси E_i соответствует энергиям ионизации примесных комплексов, а их пересечение с расчетными кривыми дает значения сил осцилляторов для наиболее интенсивных переходов из основного состояния в возбужденные $1\Gamma_8^-; 2\Gamma_8^-; 1\Gamma_6^-; 1\Gamma_7^-; 3\Gamma_8^-; 4\Gamma_8^-$.

Полученные данные о силах осцилляторов переходов мелких примесных центров в кремнии и германии составляют основу для определения абсолютных значений концентрации элементарных примесей в Si и Ge методами абсорбционной и фототермоионизационной спектроскопии.

Таблица 4.12 Силы осцилляторов мелких примесных комплексов в Si и Ge.
Доноры

Комплекс	E_i , мэВ	$f \cdot 10^3$ для переходов $1S \rightarrow$				
		$2P_0$	$2P_{\pm}$	$3P_0$	$3P_{\pm}$	$4P_{\pm}$
Кремний						
HD1	31,8 [268]	56	273	7,8	52	17,9
HD2	33,3	53	253	7,8	49	17,1
HD3	34,1	51	242	7,7	47	16,5
HD4	35,8	47	221	7,6	45	15,7
HD5	38,6	42	189	7,4	40	14,1
HD6	44,2	33	142	6,7	32	11,4
HD7	52,5	24	110	5,4	23	8,5
HD8	55,3	21	91	5,1	21	7,8
Германий						
(Li,O)	10,46[247]	17,2	202	2,17	36,4	19,8
(H,O)	12,46	13	13	62,2	26	14,8

Таблица 4.13 Силы осцилляторов мелких примесных комплексов в Si и Ge.
Акцепторы.

Комплекс	E_i , мэВ	$f \cdot 10^3$ для перехода $1\Gamma_8^+ \rightarrow$			
		$1\Gamma_8^-$	$2\Gamma_8^-$	$1\Gamma_7^-$	$4\Gamma_8^-$
Кремний					
(C _S ,B _S)	37,1 [316]	23	80	34	2
(Al _S ,B _S)	56,3[316]	11	42	15	2
(Ga _S ,B _S)	57[316]	10	40	14	2
(H,Be)	92,56 [90]	3	14	3	1,6
(In _S ,B _S)	113[316]	1,7	9	2	1,3
Германий					
A12	10,65*	3,0	102	59	5,2
A13	11,05*	2,6	98	55,	5,6
(Be,H)	11,29 [86]	2,4	95,5	53	5,8
(A10)	11,45 [86]	2,2	94	52	6,0
(H,Si)	11,66[86]	2,0	92	51	6,1
(A11)	12,03[86]	1,8	88	48	6,4
(H,C)	12,28[86]	1,6	86	46	6,5
(Zn,H)	12,53[86]	1,4	83,5	44	6,7
SA ₂ ''	14,41*	0,7	70	34	7,4
SA ₃	17,83*	0,37	57	23	Не опр.

Примечание *-Табл.4.5

4.4. Спектроскопические параметры двойных термодоноров в кремнии.

Кислородсодержащие термодоноры, наряду с бором и фосфором, являются наиболее распространенными электрически активными примесями в кремнии. Их концентрация особенно велика в кристаллах с высоким содержанием кислорода (например, в кремнии, выращенном по Чохральскому) и подвергнутых термообработке различной длительности при $T > 300^\circ\text{C}$. Исследования энергетического спектра и кинетики формирования различных семейств термодоноров проводится с методами ИК спектроскопии [15,16,317]. Вместе с тем известна только одна работа [318], в которой были определены сечения поглощения в максимумах линий для переходов $1S \rightarrow 2P_0$ ($TDD^0 \rightarrow TDD^+$) шести термодоноров из семейства двойных термодоноров с энергиями ионизации < 70 мэВ. В данном разделе приведены результаты детального исследования спектров ИК поглощения и фотопроводимости семейства двойных термодоноров, включая измерения сечений поглощения и оценки сил осцилляторов переходов.

Образцы с различной концентрацией TDD_i были получены при отжиге при $T = 450^\circ\text{C}$ образцов монокристаллического кремния, выращенного по Чохральскому. Концентрация бора составляла величину от 6×10^{14} до $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Компенсация в кристаллах до термообработки была менее 0,1. Начальная концентрация кислорода в виде Si_2O (доминирующая форма кислорода в Cz-Si) была от 6×10^{17} до $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Использовались также несколько образцов сравнения n-Cz-Si:P без термообработки и после отжига при 450°C в течение 10, 30 и 60 часов. Суммарная концентрация доноров определялась по измерениям эффекта Холла [317]. Для измерения абсорбционных спектров (рис. 4.10.) исследуемые образцы кремния помещались перед детектором ИК излучения, в качестве которого применялось фотосопротивление Ge:Ga [319]. Образец и детектор охлаждались до гелиевых температур в криостате. Измерения формы и положения линий (в этом случае желательно максимально увеличить отношение «сигнал/шум») проводились по спектрам фотопроводимости исследуемых образцов методами бесконтактной фотопроводимости с абсорбцией ФПАС [320,321] (см. также разд. 5.6.) и ФТИС (глава 2.).

Известно, что переходы нейтральных $TDDi$ из основного в возбужденные P -состояния дают в диапазоне волновых чисел $<560 \text{ см}^{-1}$ спектр, состоящий из подобных серий линий, сдвинутых относительно друг друга в соответствии с изменением энергии связи основного состояния. Энергия связи основного состояния изменяется от 69,2 до 42 мэВ при возрастании номера $TDDi$ от $i=1$ до 16 соответственно. Использование высокочувствительной бесконтактного варианта регистрации фотопроводимости позволило обнаружить переходы в высоковозбужденные состояния со значением главного квантового числа до 10. Результаты идентификации переходов из основного состояния в спектральном диапазоне $306 - 541 \text{ см}^{-1}$ приведены в табл. 4.14. Для идентификации использовались энергии связи P -состояний доноров в кремнии [15] и экспериментальные данные из

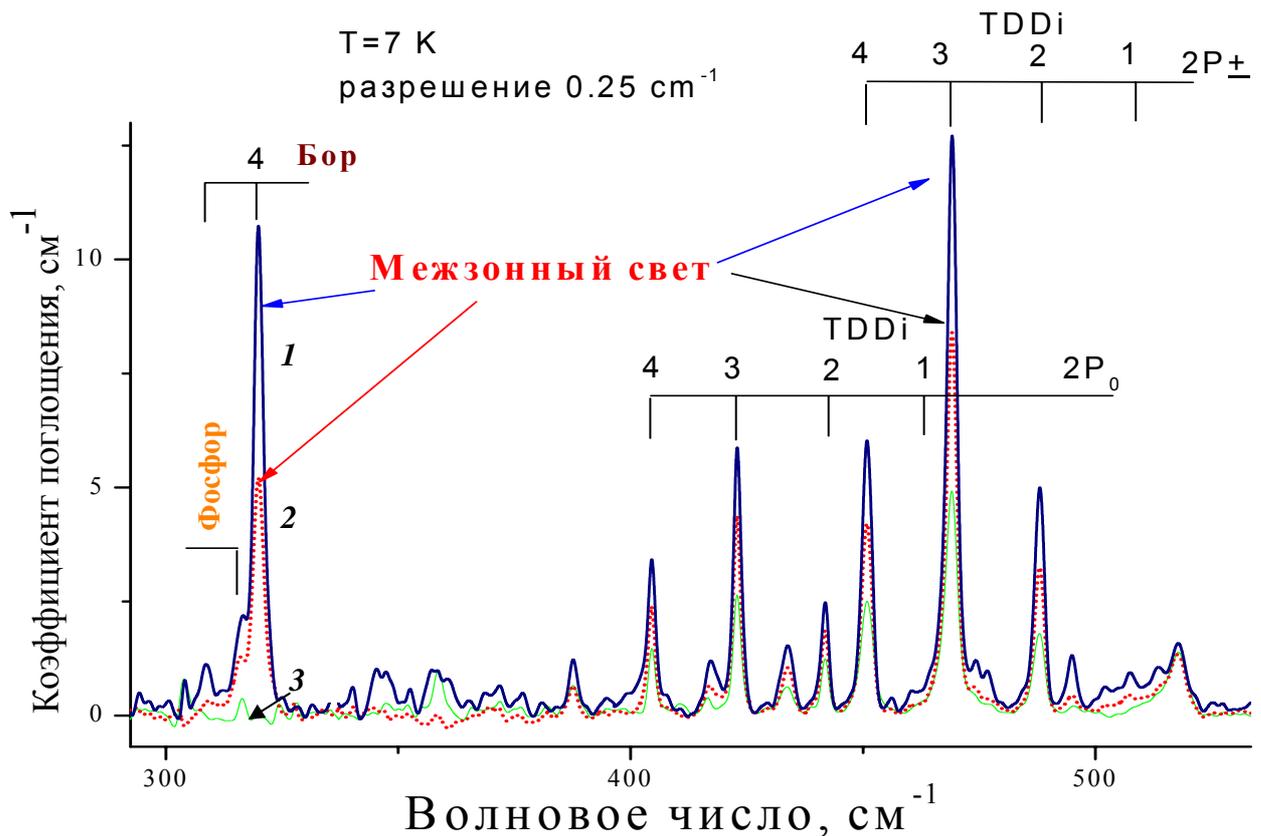


Рис.4.10. Абсорбционные ИК спектры для кристалла Cz-Si, отожженного при $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектры 1 и 2 были записаны при межзонном свете, спектр 3,- в темноте. Указаны переходы $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ $1S \rightarrow 2P_0$ нейтральных доноров семейства $TDDi$, а также переходы мелких примесей P и B.

работ [14, 15], приведенные в табл.4.14. Отметим, что для термодоноров серии $TDDi$ наблюдаются заметные отклонения частот переходов $1S \rightarrow nP_{\pm}$, nP_0 $TDDi^{0/+}$ от величин, предсказываемых в приближении эффективной массы для водородоподобного центра.

В контрасте с предшествующими работами [15,16], мы наблюдали зависимость формы спектральных линий нейтральных $TDDi$ как от энергии основного состояния (и от номера TDD , соответственно), так и от энергии связи конечного состояния для переходов. Переходы в состояния $2P_{\pm}$ имели заметное расщепление, возраставшее при уменьшении энергии связи основного состояния, как показано на рис. 4.11. и 4.12. Следуя работе [15], можно предположить, что, как и в случае однократно ионизованных доноров $TDDi^{+}$, расщепление линий $2P_{\pm}$ отражает анизотропию потенциала $TDDi$. Это расщепление характерно только для $2P_{\pm}$ состояний и не наблюдается ни для более локализованного состояния $2P_0$, ни для менее локализованных состояний $3P_{\pm}$, $4P_{\pm}$, поскольку линии, соответствующие переходам в эти состояния не показывают заметного расщепления или дополнительного

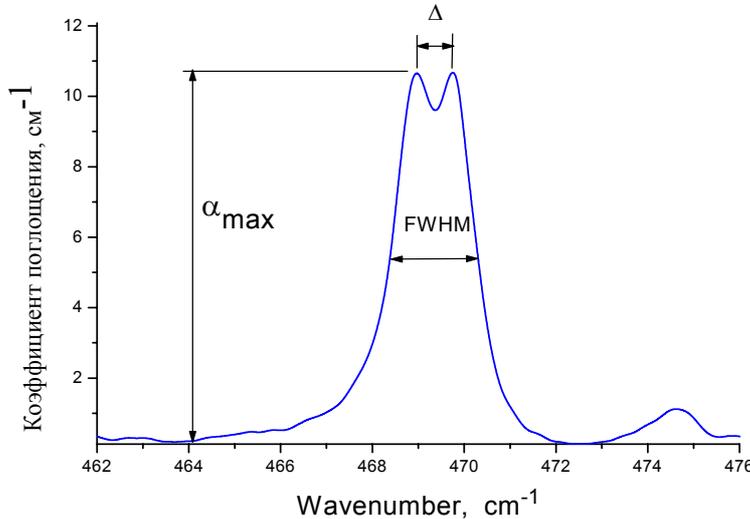


Рис. 4.11.
Расщепление Δ линии
 $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ $TDD2$.

уширения.

Для измерения поглощения спектры нейтральных двойных термодоноров наблюдались в температурном интервале $T = 4.2-17$ К на фурье-спектрометрах в диапазоне $200-1200$ cm^{-1} с разрешением до $0,25$ cm^{-1} , достаточном для регистрации без существенных искажений формы линий шириной около 1 cm^{-1} . В качестве источника межзонного света, необходимого для перезарядки ионизованных центров, служила лампа мощностью 20 Вт, излучающая более 5×10^{16} фотонов в секунду с энергией

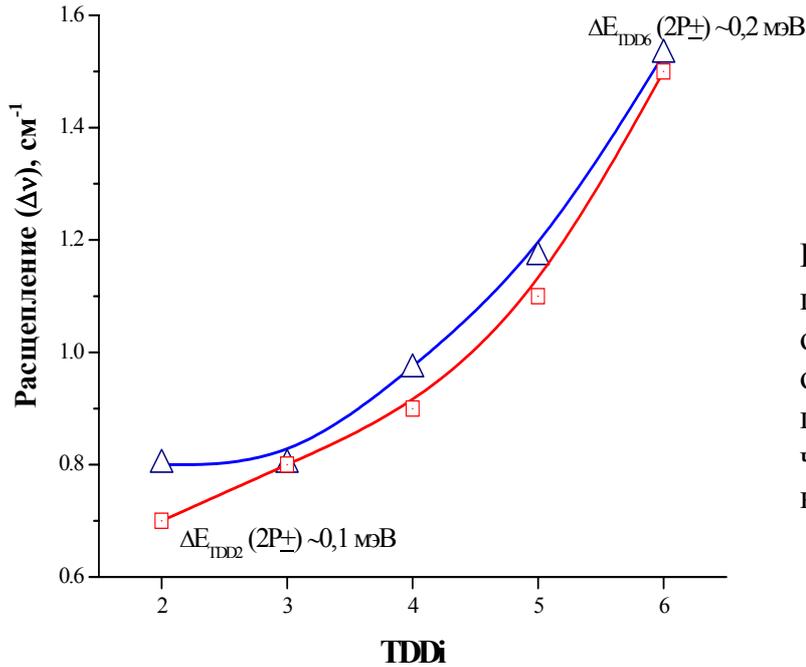


Рис. 4.12. Расщепление переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ TDD1÷6 в образцах сравнения (□- после отжига в течение 30 часов, ▲ - после отжига в течение 60 часов) в зависимости от номера TDDi.

более 1,2 эВ. Такая мощность была достаточна для полной нейтрализации ионизованных примесных центров при концентрации до 10^{15} см^{-3} . Освещение образца межзонным светом позволяло наблюдать спектр компенсирующих примесей и соответствующее возрастание интенсивности основных примесей в компенсированных образцах, показанные на рис.4.10. Увеличение мощности межзонного света приводило, в конечном итоге к насыщению интенсивности спектральных линий основных и компенсирующих примесей.

Концентрация бора и фосфора определялась из абсорбционных спектров с использованием приведенных в разд.5.5. данных об интегральных сечениях поглощения для линий этих примесей.

$$[B] = S (\text{интеграл для линии на } 278 \text{ см}^{-1}) / 7.1 \times 10^{-14}$$

$$[B] = S (\text{интеграл для линии на } 320 \text{ см}^{-1}) / 6.9 \times 10^{-14} \quad (4.8.)$$

$$[P] = S (\text{интеграл для линии на } 316 \text{ см}^{-1}) / 8.4 \times 10^{-14}$$

Поскольку приготовить образец кремния с одним заданным термодонором из семейства TDDi не представлялось возможным, для определения сечений поглощения наиболее интенсивных переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ и $1S \rightarrow 2P_0$ использовались образцы после сравнительно коротких по времени термообработок и, содержавшие поэтому малое количество термодоноров: TDD1÷TDD4.

Таблица 4.14. Спектр двойных термодоноров в Si

ν , см ⁻¹ Данная работа	ν , см ⁻¹ Литерат. [15] ([14])	Переход 1S→	TDDi i=
306	307	2P ₀	11
319	319	2P ₀	10
331,16	330 (332)*	2P ₀	9
343,12	343 (341)	2P ₀	8
348,4	(348)	?	?
351,8	(351)	2P _±	11
354,43		2P ₀	7+
357,27	357 (357,5)	2P ₀	7
357,8		3P ₀	11
363,3	363	2P _±	10
364,9		4P _±	11
369		3P ₀	10
369,6	(369,0)	?	?
372,09	372 (373,5)	2P ₀	6
376,3	376 (377,5)	2P _±	9
380,1		3P _±	11
380,8		4P _±	10
382,7	383 (382,5)	3P ₀	9
387,95	388 (382,5)	2P _±	8
387,95	388 (388,7)	2P ₀	5
390,		3P _±	10
394,6	(394,5)	3P ₀ ?	8
398,6	(399,0)	2P _±	7+
402,75	404 (405,7)	2P _±	7
403		3P _±	9
(404,1)		3P ₀	7
404,77	405 (405,7)	2P ₀	4
(408,5)	412	3P ₀	7
(410)		4P _±	9
(415,0)		3P _±	8
417,89	417 (417,0)	2P _±	6
(422)		4P _±	8
423,29	423 (424,0)	2P ₀	3
(423,5)	423	3P ₀	6
424		3P _±	7+
429,12	429 (429,0)	3P _±	7
434,00	434 (435,0)	2P _±	5
436,3		4P _±	7
439,81	441 (440,3)	3P ₀	5
442,09	442 (443,2)	2P ₀	2
443,8	443 (443,2)	3P _±	6

ν , см ⁻¹ Данная работа	ν , см ⁻¹ Литерат. [15] ([14])	Переход 1S→	TDDi i=
451,0		4P _±	6
451,08	451 (452,0)	2P _±	4
456,56	456 (456,0)	3P ₀	4
457		6P _±	6
457		4P ₀	5
459,9	460 (462,0)	3P _±	5
461,7	461 (462,0)	2P ₀	1
466,74		4P _±	5
469		5P _±	5
469,37	470 (470,0)	2P _±	3
472		6P _±	5
474,71	475	3P ₀	3
475		4P ₀	4
476		8P _±	5
476,9	477 (476,0)	3P _±	4
478		10P _±	5
484,24	485 (482,7)	4P _±	4
487		5P _±	4
488,21	488 (490,7)	2P _±	2
490		6P _±	4
493		8P _±	4
493,55	494	3P ₀	2
494		4P ₀	3
495		10P _±	4
495,2	496 (497,5)	3P _±	3
502,74	503 (502,0)	4P _±	3
504,8		5P _±	3
507,57	507 (507,0)	2P _±	1
508	509	6P _±	3
511		8P _±	3
511		4P ₀	2
513		10P _±	3
513,2		3P ₀	1
514,11	514 (514,0)	3P _±	2
521,96	522	4P _±	2
523,7		5P _±	2
527,53	528	6P _±	2
531		8P _±	2
533		10P _±	2
533,8	533	3P _±	1
541,11		4P _±	1

Освещение образцов межзонным светом различной интенсивности приводило к изменению концентрации нейтральных доноров N_i^0 (см^{-3}) и позволяло определить сечение поглощения σ_i (см) для каждого из доноров, используя соотношения

$$\alpha_i = \sigma_i \times N_i^0 \quad (i=1\div 4) \quad N_p^0 + \sum N_i^0 = N_D^0 \quad (4.9.)$$

где α_i интегральный коэффициент поглощения i -го донора (см^{-2}), N_p^0 и N_D^0 – концентрация нейтрального фосфора и суммарная концентрация доноров, соответственно.

Как следует из модели перезарядки [169] для случая нескольких доноров, рассмотренной в Приложении 1, изменение (увеличение) суммарной концентрации нейтральных доноров ΔN_D^0 возникающее с ростом скорости генерации электрон-дырочных пар под действием межзонного света с достаточной точностью равно изменению концентрации нейтральных акцепторов

$$\Delta N_A^0 = \Delta N_D^0 \quad (4.10)$$

В нашем случае ΔN_A^0 равна концентрации бора. Используя соотношения (4.8.) для определения концентрации бора и фосфора при различных уровнях межзонного света (и различных концентрациях нейтральных доноров и акцепторов, соответственно) становится возможным определение σ_i из достаточного набора уравнений (4.9.) для всех термодоноров. Экспериментальные значения α_i определялись интегрированием линий с лорентцевым контуром. Сечение поглощения для переходов в расщепленные состояния $2P_{\pm}$ определялись суммированием поглощения для двух линий.

Таблица 4.15 Сечения поглощения для переходов TDD1÷4

TDDi i=	E _i , мэВ	Сечение поглощения $\sigma \times 10^{14}$			
		1S→2P _± данная работа	1S→2P ₀ данная работа		1S→ 2P ₀ [318]
		σ_{int} , см	σ_{int} , см	σ_{max} , см ²	σ_{max} , см ²
1	69,2	5,4±0,8	2,5±0,4	1,7±0,3	1,4
2	66,8	5,8±0,9	2,7±0,4	1,5±0,3	1,7
3	64,6	6,3±0,9	3,0±0,5	1,9±0,4	1,9
4	62,2	6,9±1,0	3,2±0,5	2,2±0,4	2,1

Результаты определения интегральных сечений поглощения приведены в таблице 4.15. и сопоставлены со значениями сечений поглощения в максимумах линий 1S→2P₀, определенными в [318]. По полученным таким образом величинам

сечений поглощения были определены концентрации всех термодоноров в образцах сравнения и сопоставлены с данными о суммарной концентрации доноров, измеренными по эффекту Холла. В том и другом случае наблюдалось хорошее согласие экспериментальных данных, что позволяет применять полученные значения сечений поглощения в практически важных определениях концентрации термодоноров методами ИК спектроскопии.

Измерение сечений поглощения делает возможным определение сил осцилляторов (f) для переходов термодоноров TDD_i , используя, например, правило сумм, полученное в работе [34], и приводящее к соотношению

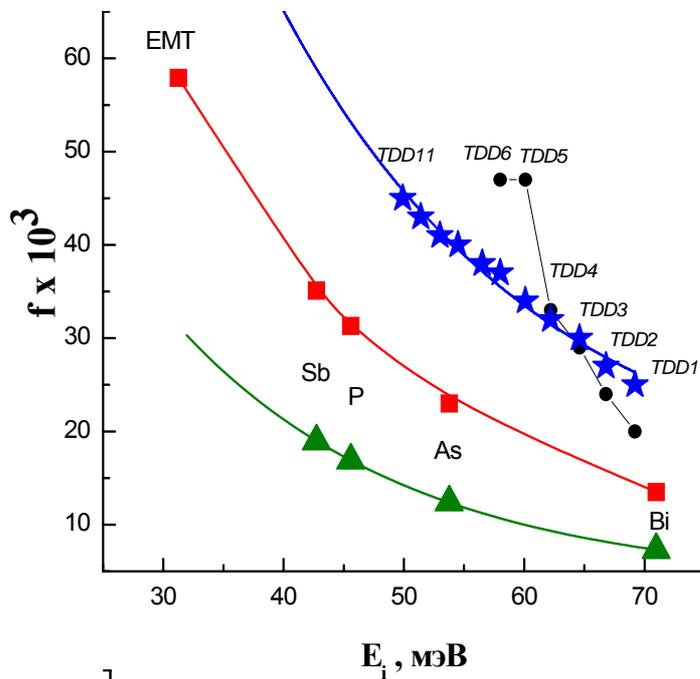


Рис.4.13. Силы осцилляторов оптических переходов $1S \rightarrow 2P_0$ нейтральных термодоноров: ★- экспериментальные результаты данной работы для $TDD1 \div 4$ и экстраполяция для $TDD5 \div 11$; ● - определение из экспериментальных данных работы [318]; ■- расчет в [27,34]; ▲ - экспериментальные данные из разд.4.3. и [27]; кривые – результат подгонки МНК.

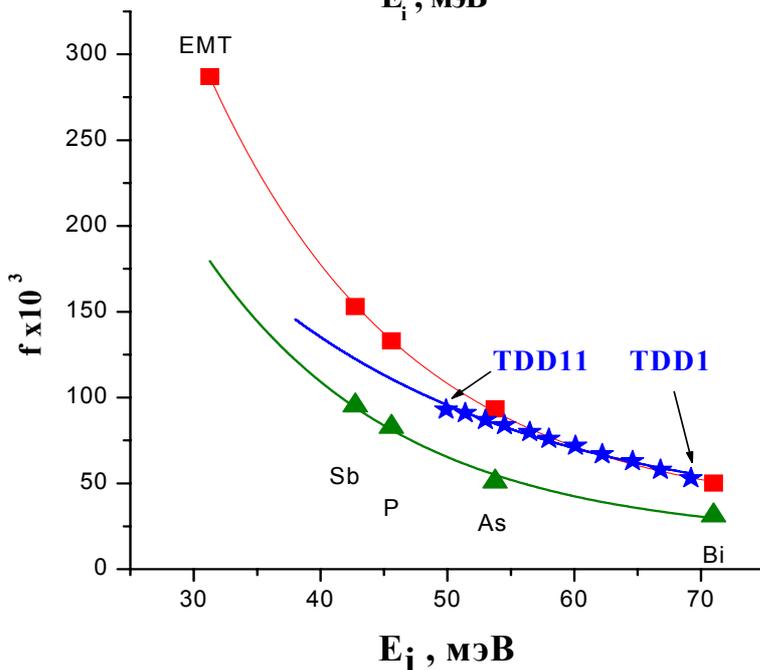


Рис.4.14. Силы осцилляторов оптических переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ нейтральных термодоноров: ★- экспериментальные результаты данной работы для $TDD1 \div 4$ и экстраполяция для $TDD5 \div 11$; ■- расчет в [27,34]; ▲ - экспериментальные данные из разд. 4.3. и работы [27]; кривые – результат подгонки МНК.

$$f = Q \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \cdot \sigma_{\text{int}} [\text{см}]$$

где $Q=0,987$ для доноров в кремнии [294]. Результаты определения f показаны на рис. 4.13. и 4.14. в зависимости от энергии ионизации термодоноров вместе с данными для TDD5÷11, полученными путем экстраполяции экспериментальных значений и рассчитанных сил осцилляторов для водородоподобных доноров в кремнии.

Величины сил осцилляторов для TDDi существенно превышают расчетные значения особенно для переходов в состояния $2P_0$. Отношения интенсивностей переходов $k=\sigma(1S \rightarrow 2P_{\pm})/\sigma(1S \rightarrow 2P_0)$ TDDi и водородоподобных доноров также существенно отличается. Для элементарных центров (Sb, P, As) $k=4$, а для TDDi это отношение близко к 2. Этот факт связан, по-видимому, с особенностями волновых функций состояний $2P_0$ TDDi, поскольку отношение интенсивностей переходов $\sigma(1S \rightarrow 2P_{\pm})/\sigma(1S \rightarrow 3P_{\pm})$ равно 3,7 для TDDi, и $k \approx 4$ для элементарных доноров.

Выводы к главе 4:

Создан каталог спектральных линий в диапазоне $50-900 \text{ см}^{-1}$ для примесей и примесных комплексов, обнаруживаемых в чистых кристаллах Si и Ge. Впервые наблюдались спектры новых акцепторов A_{12} и A_{13} в Ge с энергиями ионизации 10,65 и 11,05 мэВ. Идентифицированы ряд линий в спектрах ФТИ и ФП известных примесных центров: B, Al, Ga, (Li,O) в Ge и Si, в том числе: электрон-фононные переходы с участием двух S-подобных состояний акцепторов в Si.

В спектрах фотопроводимости донорного комплекса (Li,O) в германии впервые обнаружен переход из основного состояния на уровень $6P_{\pm}$, предсказанный в работе Ш.М.Коган с сотр. [34] и меняющий идентификацию нечетных возбужденных состояний $E(nP_M)$ в спектрах доноров в Ge и Si, на которой основывались все исследования, выполненные после работы Фолкнера [30].

Экспериментально определены значения сил осцилляторов для спектральных линий элементарных примесей в германии и кремнии. Впервые определены величины сил осцилляторов оптических переходов для P, B и Al в кремнии и уточнены для B и Al в германии. Обнаружено существенное расхождение экспериментальных и расчетных значений сил осцилляторов для доноров в кремнии и германии.

Впервые измерены интегральные сечения поглощения и силы осцилляторов переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ и $1S \rightarrow 2P_0$ для семейства двойных термодоноров в кремнии.

Глава 5.

Концентрационные зависимости спектров фотовозбуждения электрически активных примесей в кремнии и германии.

В данной главе будут изложены результаты исследования формы линий, континуальных спектров фотовозбуждения примесных центров в кристаллах Si и Ge с целью развития методов количественного определения примесных центров по спектрам ФТИ, кинетике релаксации ФТИ, спектрам поглощения и спектрам фотопроводимости с абсорбцией.

Исследование формы линий ФТИ примесей и разработка методов определения концентрации по спектрам и кинетике релаксации фотопроводимости выполнены совместно с Е.Б. Козловым, В.Б. Шмагиным и Т.М. Лифшицем (Институт радиотехники и электроники РАН) [111,258,282,322,324,]; в описании спектров фотопроводимости с абсорбцией принимали участие Г.И. Кропотов (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН) и Г.А.Максимов (Институт химии высокочистых веществ РАН) [320,321,323].

5.1. Форма линий в спектрах оптического поглощения и фототермической ионизации примесей.

Сравнение спектров поглощения и спектров фототермической ионизации, зарегистрированных в данной работе [322] и приводимых в литературе [29,60], показало существенное различие наблюдаемой формы спектральных линий: для одних и тех же образцов германия и кремния. В большинстве случаев линии в спектрах фотопроводимости шире, чем в абсорбционных спектрах (АС). На рис.5.1. приведены спектры поглощения (1) и ФТИ (2) для образца германия p -Ge, содержащего $1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ акцепторов (из них 80 % Al и 20 % B) и $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ доноров (степень компенсации основных примесей $k=N_D/N_A=0,25$, толщина образца $d=1,75$ мм). Полная ширина линий бора и алюминия на полувысоте $\Delta\nu$, измеренная в см^{-1} , в спектрах поглощения и ФТИ составляет, соответственно, для линий: B(D) - 0,10 и 0,13, B(C) - 0,10 и 0,17, Al(D) - 0,09 и 0,23, Al(C) - 0,09 и 0,23.

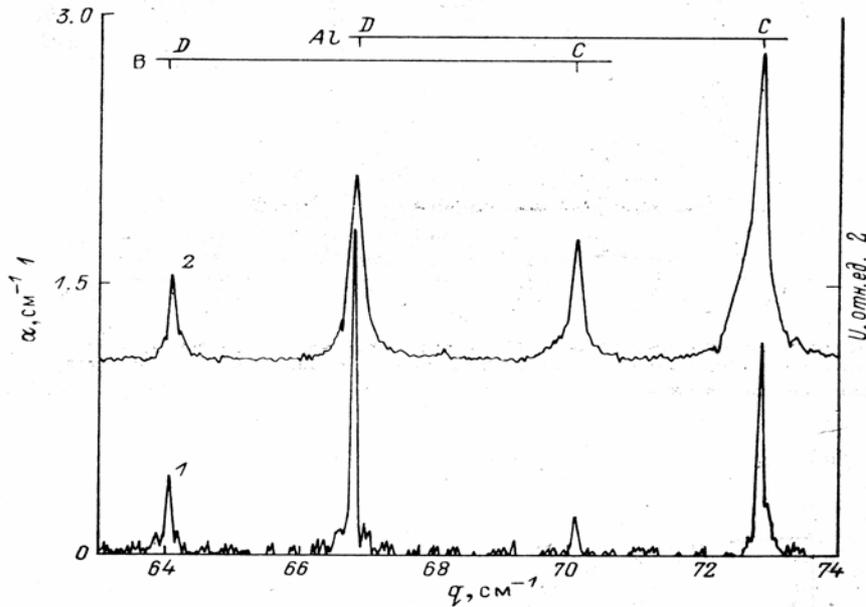


Рис. 5.1. Спектры поглощения (1) и ФТИ (2) Ge, содержащего примеси Al и B. Толщина образца $d=1,75$ мм. Суммарная концентрация акцепторов $N_{\text{осн}} = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Концентрация компенсирующей примеси $N_K = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{al}} : N_B = 4:1$. Облучение образца межзонным светом исключено применением фильтров.

Аналогичная картина наблюдается и в кремнии. На рис.5.2. показаны спектры поглощения и ФТИ образца Si:P (A11) с концентрацией фосфора $1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($k=0,03$, $d=2$ мм). Здесь в спектре ФТИ линия перехода $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ уширена в ~ 4 раза по сравнению со спектром поглощения, $1S \rightarrow 3P_{\pm}$ - в ~ 2 раза, а ширина линии $1S \rightarrow 3P_0$ в обоих спектрах одинакова.

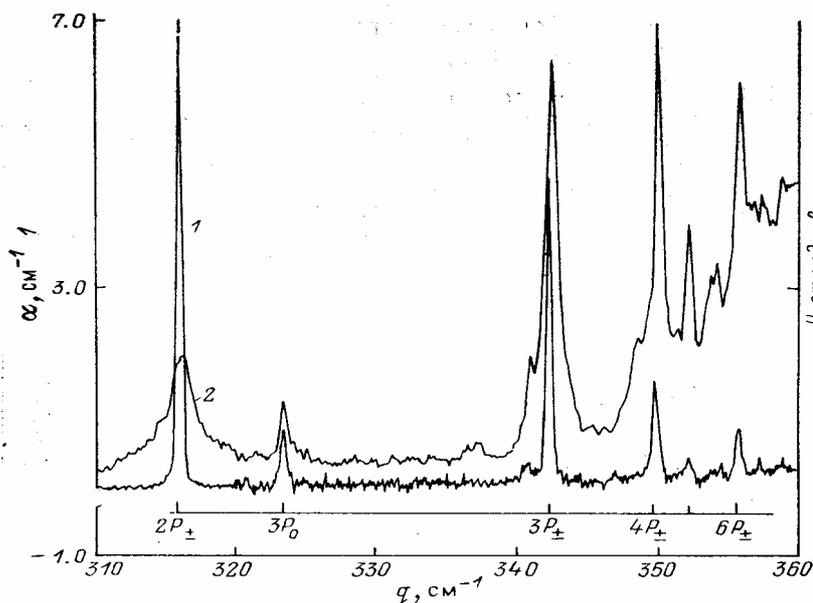


Рис.5.2. Спектры поглощения (1) и ФТИ (2) образца кремния с фосфором в концентрации $N=1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Концентрация компенсирующей примеси $N = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Линия $2P_{\pm}$ спектра поглощения приведена в уменьшенном в 2,5 раза масштабе.

Ширина линий ФТИ систематически уменьшается (при одновременном увеличении амплитуды линий по отношению к сигналу в континууме фотоионизации) с уменьшением концентрации примеси в том диапазоне, где ширина линий в спектрах поглощения не зависит от концентрации. Этот эффект, как видно на

рис.5.3. наблюдается до очень малых концентраций (в германии до $\sim 10^{10}$ см^{-3} , в кремнии до $\sim 10^{12}$ см^{-3}). Только при таких и меньших концентрациях нейтральной примеси ширины линий в спектрах ФТИ становятся равными таковым в спектрах поглощения.

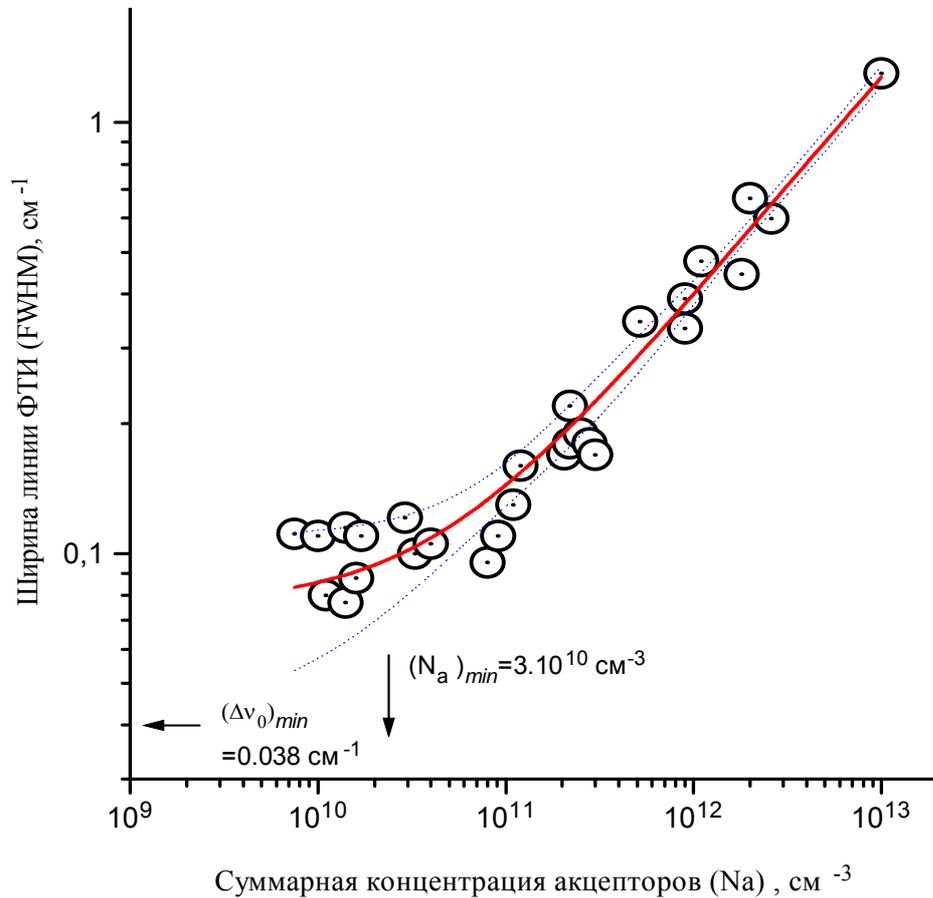


Рис.5.3. Зависимость ширины C -линий ($\Delta\nu$, см^{-1}) в спектрах ФТИ от концентрации нейтральных примесей в p - Ge , - Al , B , Ga . Сплошная кривая и доверительные интервалы - результат описания экспериментальных данных методом наименьших квадратов по формуле (5.3).

Различия формы линий в спектрах ФТИ и поглощения рассмотрены в ряде работ. Коллинз и Лайтовлерс [227], по-видимому, впервые, отметили различия формы линий в спектрах ФТИ и поглощения искусственного алмаза, причем в спектре ФТИ линии были более узкими, чем абсорбционные. Кальфа и Коган [326, 327], связав, как и авторы [227], этот факт с неоднородностью кристаллов, объяснили его тем, что участки образца с высокой и низкой (по сравнению со средней) концентрацией примеси дают относительно разный вклад в измеряемые поглощение и

фотопроводимость: в поглощении равно участвуют все атомы примеси независимо от того, находятся ли они в "чистых" или "грязных" участках.

Механизм уширения линий ФТИ, связанный с неоднородным распределением примесей в частично компенсированном полупроводнике, не может быть ответственным за описанные различия $\Delta\nu$ в АС и спектрах ФТИ и зависимость этой величины от $N_{осн}$. При $k \leq 0,3$ (спектры рис.5.1 и 5.2) различия в форме линий поглощения и ФТИ из-за неоднородности распределения примеси не возникает [327]. Кроме того, согласно [327], это различие не должно зависеть от $N_{осн}$, в то время как в нашем случае такая зависимость (рис. 5.3) является основным признаком наблюдаемого эффекта.

Исследуя причины отмеченных различий в форме линий в спектрах поглощения и спектрах ФТИ, мы обратили внимание на то, что эти различия отсутствуют или малы не только в случае предельно чистых образцов, но также и для тех линий для которых коэффициент оптического поглощения мал. Картина такова, как если бы в спектрах ФТИ мы имели дело с уширением, обусловленным насыщением поглощения в вершинах линий. Но в этом случае линии в спектрах поглощения должны уширяться точно так же, как и в спектрах фотопроводимости, чего, как было показано, не наблюдается. Оставалось предположить, что эффективная длина поглощения излучения при измерении абсорбции и спектров ФТИ разная, для одних и тех же образцов.

Различие в эффективной оптической толщине образцов при измерении двух видов спектров может быть связано с неизбежно возникающим рассеянием света в образце (рис. 5.4.). В спектре ФТИ проявляется все поглощение, в том числе и то, которое происходит при распространении излучения в участках образца за пределами диафрагм, ограничивающих пучок. При этом, для части излучения может иметь место и полное внутреннее отражение. Длина таких лучей в образце, помещенного между медными обкладками конденсатора (потери на отражение от которых на длине волны $\lambda=100$ мкм составляет величину $\sim 0,5$ % [328]) при бесконтактной регистрации сигнала, используемой в наших экспериментах, может значительно превышать толщину образца. В то же время, коэффициент поглощения определяется из измерений пропускания, в которых пучок излучения ограничен входной и выходной

диафрагмой, либо апертурой приемника. В этом случае эффективная оптическая толщина образца практически совпадает с его толщиной d .

Для доказательства был проделан эксперимент, в котором измеряли спектры ФТИ образца Ge (КРЗсЗ) ($|N_A - N_D| = 5,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$), поперечные размеры которого последовательно уменьшали (рис. 5.4 б). Результат показан на рис. 5.5, на котором приведена B -линия Al в спектрах образцов, обозначенных на рис.5.4 б как №1-3. Видно, что уменьшение поперечных размеров образца, в том числе и той его части,

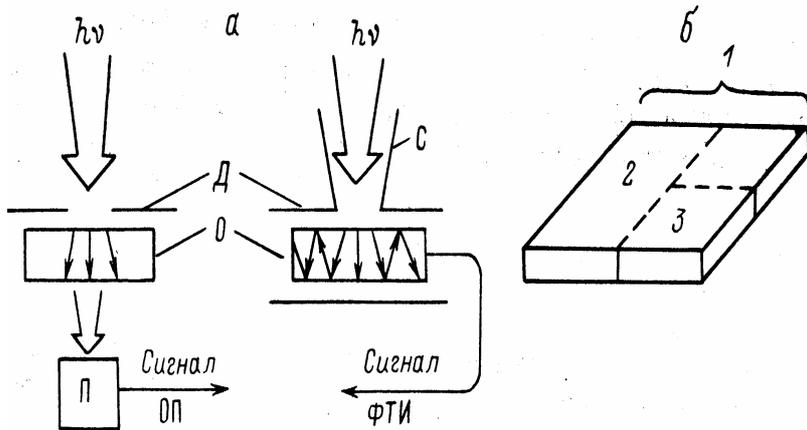


Рис. 5.3. а) - расположение образца (О), световода (С), диафрагм (Д) и приемника (П) при измерениях спектров оптического поглощения и фототермической ионизации. б) - схема разрезания образца

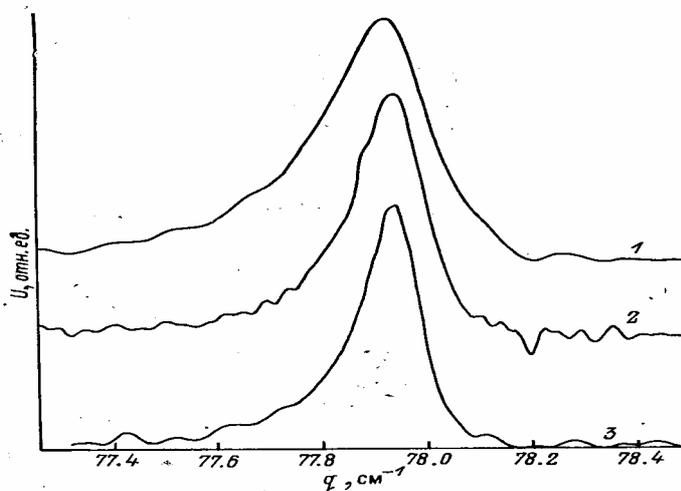


Рис. 5.4. Форма B -линии Al в образцах, полученных разрезанием пластинки по схеме рис.5.3 б. Ширина линии,

которая при измерениях не облучается, приводит к уменьшению ширины линий в спектрах ФТИ. При этом, ширина линий в спектре ФТИ образца 3 рис. рис. 5.3 с наименьшими размерами равна таковой в оптических спектрах.

Сигнал ФТИ определяется поглощенным излучением. Используя выражение для количества (числа фотонов J) поглощенного излучения

$$J = J_0(1-R) \frac{1 - \exp\{-\alpha l\}}{1 - R \cdot \exp\{-\alpha l\}} \quad (5.1)$$

(J_0 - интенсивность падающего излучения, R - коэффициент отражения) можно получить зависимость ширины линий от концентрации поглощающей примеси. Будем считать, соответственно данным экспериментов, линию ФТИ лорентцевой:

$$\alpha(\nu) = \frac{f S N^0}{\pi \Gamma} \cdot \frac{1}{((\nu - \nu_0)^2 / \Gamma^2) + 1} \quad (5.2.)$$

где S - площадь под всем спектром поглощения в расчете на один атом примеси, f - сила осциллятора оптического перехода, соответствующего данной линии, ν_0 - положение вершины линии на шкале частот, N^0 - концентрация поглощающих центров, которыми в случае отсутствия межзонного света являются нейтральные центры основной примеси, Γ - полуширина линии поглощения на полувысоте, (см^{-1}). Подставляя (5.2) в (5.1) и используя уравнение $J(\nu_0 + \Delta\nu/2)/J(\nu_0) = 0,5$, получим выражение для зависимости наблюдаемой в эксперименте ширины линии $\Delta\nu$ от N^0

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \cdot \left\{ \frac{\gamma_0}{\ln \left[\frac{1 - \frac{R}{2} \cdot \frac{1 - \exp\{-\gamma_0\}}{1 - R \cdot \exp\{-\gamma_0\}}}{1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - \exp\{-\gamma_0\}}{1 - R \cdot \exp\{-\gamma_0\}}} \right]} - 1 \right\}^{1/2} \quad (5.3.)$$

$$\gamma_0 = \alpha(\nu_0) \cdot l = \sigma(\nu_0) \cdot N^0 l, \quad (5.4.)$$

где γ_0 - оптическая плотность, $\sigma(\nu_0)$ - сечение поглощения в центре линии, l - длина пути излучения.

При очень слабом поглощении в образце, наблюдаемая ширина линии совпадает с $\Delta\nu_0 = 2\Gamma$. Если поглощение в образце велико ($\gamma_0 \gg l$), наблюдаемая ширина линии больше $\Delta\nu_0$ и согласно [329] равна

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \left[\frac{\gamma_0}{\ln(2 - R)} - 1 \right]^{1/2} \quad (5.5.)$$

Таким образом из (5.3) и(5.5) следует что наблюдаемая в эксперименте форма линий ФТИ отличается от регистрируемой в спектрах поглощения и ширина линий ФТИ на полувысоте максимума интенсивности $\Delta\nu_0$ больше, чем в спектрах поглощения, что согласуется с экспериментом. Для применений ФТИС важно, что $\Delta\nu$ зависит от концентрации поглощающих излучение примесных центров, которыми в условиях эксперимента являются нейтральные атомы примесей.

5.2. Зависимость ширины линий в спектрах ФТИ от концентрации примесей.

Выражения (5.3-5.5) описывают ширину спектральной линии ФТИ ($\Delta\nu$), как функцию концентрации электрически активных примесей N^0 . Эта зависимость имеет важное практическое значение для анализа полупроводниковых кристаллов, позволяя определять величину концентрации из спектров фототермической ионизации, что ранее считалось невозможным (см. разд 1.4). Поскольку трудно установить *a priori* точность теоретической модели формирования сигнала ФТИ и значения входящих в (5.3) параметров $\Delta\nu_0$ и $\gamma_0 = \alpha l_{эфф}$, необходимо экспериментальное определение зависимости $\Delta\nu(N^0)$ – градуировочной зависимости для измерений концентрации.

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \left\{ \frac{\alpha(\nu_0)l}{\varphi(R, \alpha(\nu_0)l)} - 1 \right\}^{1/2} \quad (5.6)$$

Для измерений отбирали образцы монокристаллов германия и кремния в которых основную часть электроактивных центров можно было регистрировать методом ФТИС. В германии это, как правило, мелкие примеси с энергией ионизации <15 мэВ: элементарные акцепторы Al, Ga, В (в большинстве образцов концентрация Al превышала концентрацию других примесей); элементарные доноры P, Li; комплексы, содержащие литий и кислород (Li,O); водород и кислород (H,O). В единичных случаях образцы содержали акцепторные комплексы и мышьяк. Концентрация других мелких акцепторов и доноров и примесей с глубокими уровнями была на порядок величины меньше. Плотность дислокаций составляла величину от 10^2 до 10^5 см⁻².

Суммарную концентрацию основных примесей в образцах германия определяли методом эффекта Холла (по температурной зависимости или при 77 К). Идентификацию примесей и измерение относительных концентраций различных мелких доноров или акцепторов в одном образце проводили по частоте и интенсивности линий в спектрах ФТИ. Содержание глубоких примесей, (для германия это прежде всего медь и медьсодержащие примесные комплексы [330]) контролировали методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ, DLTS [203]) - наиболее эффективным методом определения глубоких центров в германии с $E_i > 15-20$ мэВ [236].

Образцы монокристаллического кремния были получены методами Чохральского (Cz-Si) или бестигельной зонной плавки (FZ-Si). Для определения концентрации примесей в кремнии измеряли эффект Холла при фиксированной (как правило комнатной) температуре или удельное сопротивление с последующим определением концентрации нескомпенсированных носителей и нейтральных атомов основной примеси по соотношениям, (1.19.) [180,181]. Компенсирующие примеси в ряде образцов были измерены по времени релаксации фотопроводимости [186].

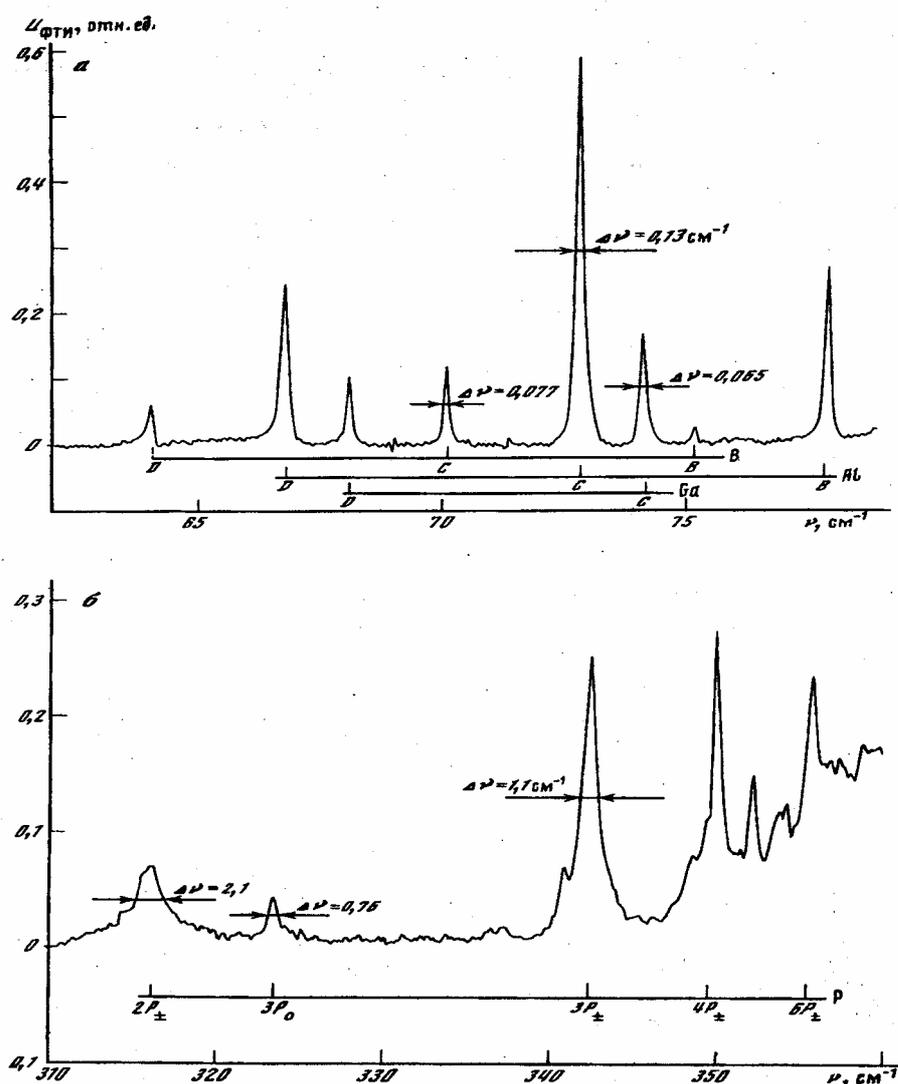


Рис. 5.5. Спектры ФТИ электроактивных примесей: а) $p\text{-Ge}$, суммарная концентрация мелких акцепторов (Al, Ga, B) $\Sigma N_A^0 = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, концентрация глубоких примесей (акцепторы, содержащие медь) $\Sigma N_{ГЛ} = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T = 5,6 \text{ К}$, разрешение – $0,06 \text{ см}^{-1}$; б) $n\text{-Si}$ концентрация фосфора $N_P^0 = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ $T = 16 \text{ К}$,

Образцы кремния, выбранные для измерений содержали, как правило, бор и фосфор в различных соотношениях. Кристаллы имели близкие размеры $\sim 10 \times 10 \times 1$ мм и были одинаковым образом отшлифованы и протравлены: Ge - в кипящей H_2O_2 , а Si - в смеси азотной и фтористо-водородной кислот, что снизило, отмеченное в предыдущем разделе влияние размеров образцов и состояния поверхности на наблюдаемую ширину линии [322].

В равновесных условиях, нейтральными являются основные примеси. Их суммарная концентрация ($\Sigma N_{\text{осн.}}^0$) равна $\Sigma N_{\text{осн.}}^0 = |N_A - N_D|$, поскольку концентрация свободных носителей (n или p), генерируемых теплом и фоном (при низких температурах регистрации спектров ФТИ) мала: $n, p \ll |N_A - N_D|$. Для градуировки (в наиболее простом случае одной основной примеси) измеряемую в эксперименте ширину линии $\Delta\nu$ сопоставляли с разностной концентрацией, определяемой методом эффекта Холла, поскольку $N_i = |N_A - N_D|$. В случае нескольких основных примесей, сравнимых по концентрации, определение равновесной концентрации нейтральных атомов каждой примеси проводили с учетом заселенности уровней с различной энергией ионизации (см. раздел 5.3).

ФТИ-спектры (см. рис.5.5.) регистрировали бесконтактным способом в интервале температур 5-7 К для Ge и 6-20 К для Si на фурье-спектрометре IFS-113v или IFS-120HR "Bruker" с разрешением до $0,002 \text{ см}^{-1}$. Обработку спектров, включая измерение аналитического сигнала - ширины линии ФТИ ($\Delta\nu$), - проводили с помощью стандартного программного обеспечения спектрометра - ATS85, ATS 89B. Для корректного измерения $\Delta\nu$ при выборе разрешения спектрометра ($\delta\nu$) выполняли условие $\delta\nu < \Delta\nu$. Накопление интерферограмм с целью увеличения отношения «сигнал/шум» позволяло при выбранном разрешении измерять $\Delta\nu$ с относительным стандартным отклонением $s_r < 0,1$.

Градуировочные зависимости $\Delta\nu(N)$, полученные для мелких примесей в германии и кремнии, приведены на рис.5.4, 5.6. и 5.7. Описание экспериментальных зависимостей формулой (5.3, 5.4) проводили методом наименьших квадратов по алгоритму, приведенному в [331] в предположении о равноточности экспериментальных значений концентрации $S_r(N^0) = \text{const}$ и ширины линий

$S_r(\Delta\nu)=\text{const}$ (S_r - относительное стандартное отклонение). Искомыми параметрами при минимизации функционала невязки были оптическая плотность - $\alpha(\nu_0) \cdot l_{\text{эфф}}$ и $\Delta\nu_0$. Параметры градуировочных зависимостей приведены в табл.5.1. Стандартное отклонение единичного определения N^0 (см. рис.5.4, 5.6., 5.7.) по градуировочным зависимостям медленно изменяется в области больших концентраций (для p -Ge от $S_r=0,27$ при $N^0=10^{13} \text{ см}^{-3}$ до 0,5 при $N^0=3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и затем резко возрастает. Это связано с отмеченной выше независимостью формы и ширины линии ФТИ от N^0 в предельном случае малых концентраций.

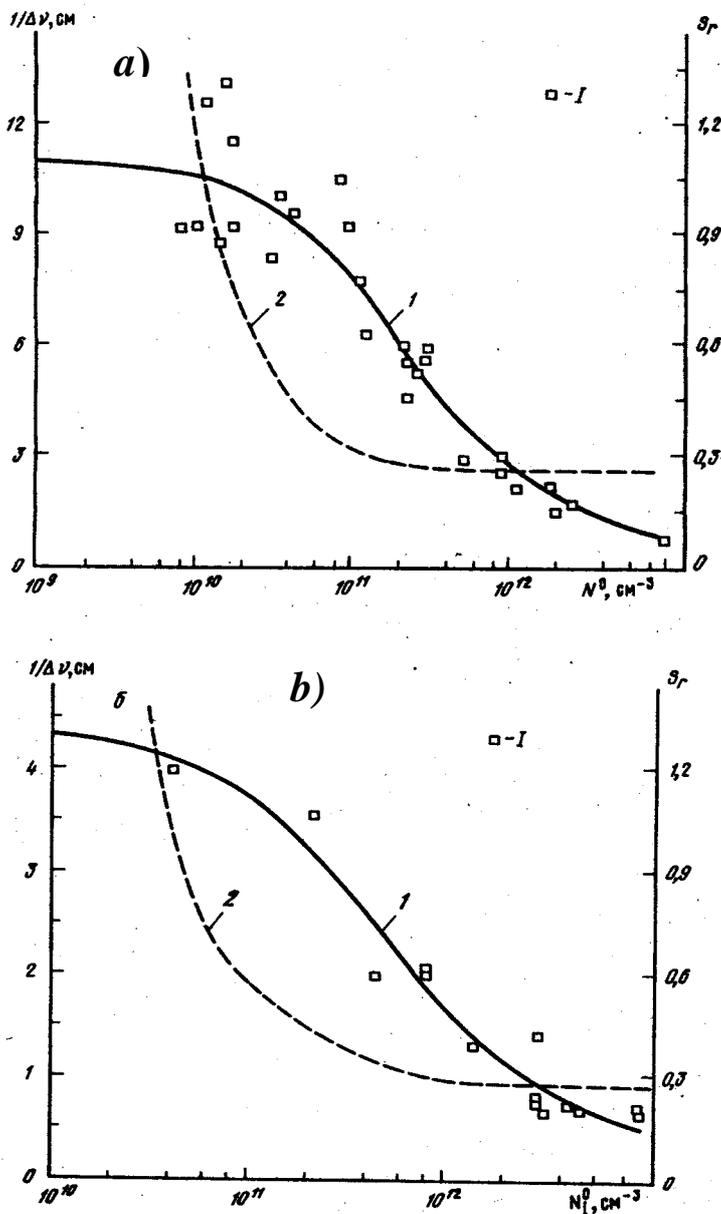


Рис. 5.6 Зависимость обратной ширины в ФТИ-спектрах от концентрации нейтральных центров для: а) C -линии акцепторов в Ge; б) линии $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ фосфора в Ge. Сплошная кривая 1 - результат усреднения в рамках МНК, пунктир 2 - относительное стандартное отклонение единичного определения S_r .

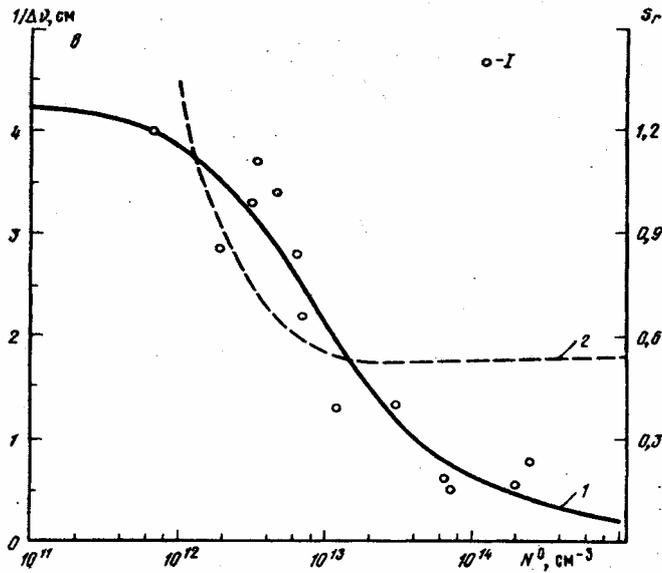


Рис.5.7. Зависимость обратной ширины линии перехода $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ в спектрах ФТИ фосфора в кремнии от концентрации нейтральных атомов Р. Сплошная кривая 1 - результат усреднения в рамках МНК, пунктирная 2 - относительное стандартное отклонение единичного определения S_T .

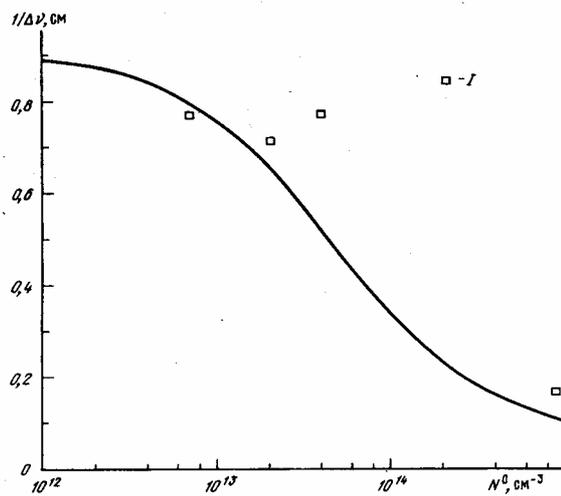


Рис.5.8. Расчетная зависимость ширины линии ФТИ примеси бора (4,4a) в Si от концентрации. 1 - экспериментальные данные.

Наблюдаемая форма ФТИ-линии в области малых концентраций не зависит от N , поскольку при $\alpha(\nu)l_{\text{эфф}} \ll 1$ ширина линии постоянна ($\Delta\nu=2\Gamma$), совпадает с шириной линии в спектрах поглощения тонких образцов и определяется суммой механизмов уширения, среди которых для высокочистых образцов, согласно литературным данным, доминируют уширение связанное с дислокациями [60,332] и уширение вследствие конечного времени жизни связанного носителя в возбужденном состоянии [160,333]. Это принципиальное ограничение снизу для диапазона определяемых концентраций, нижняя граница которого, соответствующая стандартному отклонению единичного определения $S_T=0,6$ составила $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для акцепторов $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для доноров в Ge; $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для фосфора в кремнии. Градуировочные

зависимости, для фосфора в германии и кремнии (рис. 5.6, 5.7) позволяют определять концентрацию электрически активных примесей в диапазоне $10^{13} - 8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $n\text{-Ge}$ и $3 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ для $n\text{-Si}$ ($S_r < 0,6$).

Расчетная зависимость на рис.5.7. для линии $4a, b$ бора в кремнии построена по следующим параметрам: величина $l_{\text{эфф}}$ рассчитана в рамках МНК для P в Si, $\Delta\nu_0$ -взята из спектров оптического поглощения. Расчет удовлетворительно согласуется с имеющимися немногочисленными данными для примеси бора в кремнии, что позволяет оценить диапазон определения концентраций бора от 10^{15} до 10^{13} см^{-3} . Приведенные диапазоны определяемых содержаний относятся к примесям с максимальной концентрацией в исследуемом образце, к доминирующим примесям.

Особенность метода ФТИС состоит в том, что примеси, концентрация которых в образце меньше указанных границ, имеют линии с постоянной шириной $\Delta\nu_0 = 2\Gamma$, но достаточно сильные (см. рис.5.5.) для определения концентрации известным способом по относительным интегральным интенсивностям линий (по соотношению (1.16.)), с учетом различий в силах осцилляторов и в заселенности основных состояний примесей с различными энергиями ионизации. Предел обнаружения, зависящий от суммарной концентрации мелких примесей в образце, составил величины $N_{\text{min}}^o = 1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ (для примесей мелких акцепторов в $p\text{-Ge}$ с $\Sigma N^o = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и $N_{\text{min}}^o = 7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ (для доноров в $n\text{-Si}$ с $\Sigma N^o = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) [99]. Низкие значения предела обнаружения характерны для более чистых образцов, что иллюстрирует, например, спектры на рис.1.4., где с большим отношением сигнал/шум наблюдаются линии примесей с концентрацией $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Оценим возможности снижения границы определяемых содержаний, зависящей от следующих основных факторов: 1) - естественной ширины линий ($\Delta\nu_0$) и точности ее измерения; 2)-коэффициента поглощения спектральной линии $\alpha(\nu_0)$ 3)-длины пути излучения в образце $l_{\text{эфф}}$.

Значения $\Delta\nu_0$, полученные при описании градуировочных зависимостей для примесей в германии и кремнии, приведенные в табл. 5.1, больше ширины самых узких линий зарегистрированных в абсорбционных и фототермоионизационных спектрах как для германия так и для кремния. Это различие и увеличение разброса

значений $\Delta\nu$ для образцов с малой концентрацией примесей, где влияние оптической толщины на ширину линии минимально, следует отнести к влиянию несовершенства кристаллов, прежде всего дислокаций, плотность которых была различной в кристаллах, использованных для калибровки. По данным работы [332] при плотности дислокаций $\sigma_D=1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ основной вклад в наблюдаемую ширину линии $\Delta\nu(1S \rightarrow 2P_{\pm})=0,2 \text{ см}^{-1}$ фосфора в n -Ge ($N_P \leq 10^{11}$) вносит дислокационное уширение, равное

$$\langle \Delta E^j \rangle = \pm \Xi_U \langle U_{xy} \rangle = \pm \Xi_U \cdot a |b| \sigma_D^{1/2} \quad (5.7.)$$

здесь $\Xi_U = 18 \text{ eV}$ [334]-константа деформационного потенциала, $\langle U_{xy} \rangle$ - компоненты тензора напряжений, a -константа, b -вектор Бюргерса, σ_D - плотность дислокаций. Используя значения $a=0,29$ $b=4,0 \text{ \AA}$ [332], получаем величину дислокационного уширения $\Delta\nu_{\text{дисл}}(\text{FWHM})= 2\langle \Delta E^j \rangle= 0,23 \text{ см}^{-1}$, совпадающую с полученной нами при описании зависимости на рис.5.6 в. (см. табл. 5.1.).

Таблица 5.1.

	Переход	Частота, см^{-1}	Ширина линии, $\Delta\nu_0(\pm\delta\nu)$ (см^{-1})		Длина пути излучения $l_{\text{эфф.}}(\pm\delta l)$, см
			По градуиров. зависимости	Минимальная [294]	
Si:P	$1S \rightarrow 2P_{\pm}$	316,021	0,25(2)	0,18	1,1(4)
Si:P	$1S \rightarrow 3P_{\pm}$	342,449	0,23(2)	0,17	3,2(7)
Si:B	4a,b	319,31	1,1	1	не опред.
Ge:B	C	70,121	0.089(5)	0.06	7(2)
Ge:Al	C	72,858	0.089(5)	0.038	7(2)
Ge:Ga	C	74,145	0.089(5)	0.06	7(2)
Ge:P	$1S \rightarrow 2P_{\pm}$	90,055	0,23(1)	0,1	10(2)

Таким образом, зависимость ширины линии ФТИ от концентрации в области малых концентраций может быть уточнена для кристаллов с малой плотностью дислокаций. Для таких образцов нижняя граница определяемых содержаний может быть сдвинута в область меньших концентраций, до значений, ограниченных

естественной шириной линии, которая лимитируется временем жизни носителя в возбужденном состоянии.

Естественная ширина линии фотовозбуждения акцептора была определена нами для кристалла бездислокационного ($N_{\text{дисл.}} \approx 1 \text{ см}^{-2}$) p -Ge с $\Sigma N_{\text{осн.}}^0 = 3,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, выращенного по Чохральскому в атмосфере водорода. Измерения в приведенном на рис.5.7. спектре оптического поглощения, с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ при минимальном давлении на образец, закрепленный в оптическом криостате, показали, что ширина С-линии Al ($1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_7^-$) составила $\Delta\nu_0 = 0,038 \pm 0,008 \text{ см}^{-1} = 4,8 \pm 0,9 \text{ мкэВ}$. Это наиболее узкая линия элементарного акцептора в Ge из известных в литературе для кристаллов с естественной смесью изотопов германия, которой соответствует оценка времени жизни в возбужденном состоянии акцептора

$$\tau \geq h / \pi \Delta\nu = 0,25 \text{ нс} \quad (5.8.)$$

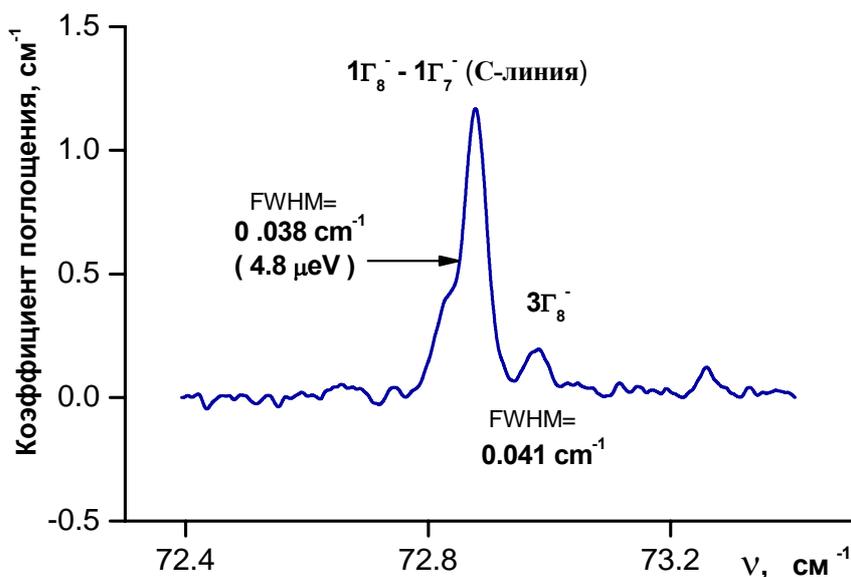


Рис.5.9. С-линия в спектре поглощения бездислокационного p -Ge. $N(\text{Al}) = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_D < 1 \text{ см}^{-2}$. Разрешение $0,01 \text{ см}^{-1}$. $T = 4,2 \text{ К}$.

Если предположить, что: 1) эта величина $\Delta\nu$ является минимальной также для линий ФТИ; 2) точность измерения в спектрах ФТИ составляет $0,1\Delta\nu$; и 3) эффективная длина пути излучения равна $l_{\text{эфф.}} = 7 \text{ см}$ (см. табл.5.1.), то в соответствии с зависимостью (5.3.) возможно достижение нижней границы определяемых содержаний $N_{\text{min}} = 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ мелких акцепторов в бездислокационном высокочистом монокристалле p -Ge.

Для кремния с естественным изотопным составом минимальная ширина линий фотовозбуждения была зарегистрирована в спектре ФТИ фосфора, для образца бездислокационного n -Si, выращенного методом бестигельной зонной плавки и содержавшего 10^{11} см^{-3} нейтральных доноров. Для $\Delta v_0 = 0,12 \text{ см}^{-1} \pm 0,1 \Delta v_0$ и $l_{\text{эфф}} = 1 \text{ см}$ (см. табл.5.1.) (в литературе [40] приводятся величины $\Delta v = 0,17 \text{ см}^{-1}$, измеренные в спектрах поглощения) можно получить оценку для нижней границы определяемых содержаний доноров в кремнии $N_{\text{min}} \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Эта величина будет ниже для моноизотопного кремния, поскольку в таких кристаллах, согласно работе [66], наблюдались переходы доноров $1S \rightarrow 2P_0$ ($^{28}\text{Si:P}$) с шириной линии до 4,2 мкэВ ($0,034 \text{ см}^{-1}$) и $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ -8,3 мкэВ ($0,067 \text{ см}^{-1}$).

Снижение границы определяемых содержаний в образцах может быть достигнуто также за счет увеличения длины пути излучения, например за счет полного внутреннего отражения. В этом случае рост $l_{\text{эфф}}$ ограничен условием $l_{\text{эфф}} < 1/\gamma$, где γ - суммарный коэффициент поглощения на частоте перехода за счет всех механизмов поглощения, исключая поглощение в линии примеси.

Величины $\alpha(v_0)$ для многих переходов мелких примесей в германии и кремнии известны, т.к. известны силы осцилляторов (см. гл. 4), из описания градуировочной кривой можно оценить длину пути излучения в образцах - $l_{\text{эфф}}$. Значения длины пути излучения в Si и Ge, приведенные в табл 5.1. существенно превышают толщину исследуемых образцов, что свидетельствует о многократных отражениях в образцах и согласуется с изложенными в разд. 5.1. представлениями об особенностях формирования сигнала ФТИ. Кроме того, можно заключить, что доминирующим механизмом поглощения в исследованных чистых образцах при низких температурах является поглощение в линии на оптических переходах в мелких примесях, превышающее суммарное поглощение с иными механизмами (поглощение на свободных носителях, потери на отражение, решеточное поглощение, поглощение на локальных колебаниях примесей) по меньшей мере на порядок величины.

Изменение формы линии ФТИ возникает в том случае, когда поглощение на оптическом переходе α , с которого начинается процесс ФТИ, превышает суммарное поглощение γ , состоящее, в частности, из поглощения на свободных носителях,

потерь на отражение, решеточного поглощения. Минимальный коэффициент поглощения $\alpha = \sigma(v_0) \cdot N^0 \approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, при котором наблюдается уширение был в образцах Ge, содержащих 10^{10} акцепторов или 10^{11} доноров в см^3 , поэтому коэффициент суммарного поглощения в диапазоне наблюдения спектров ФТИ в Ge ($60 - 90 \text{ см}^{-1}$) $\gamma \leq 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ и путь поглощения излучения ограничен величиной $l_{\text{эфф}} = 1/\gamma \leq 100 \text{ см}$. Подобная оценка для кремния: $\gamma \sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ $l_{\text{эфф}} \leq 10 \text{ см}$. в диапазоне $250 - 400 \text{ см}^{-1}$.

Отметим, что полученные оценки γ меньше, чем значения коэффициента поглощения в германии ($0,2 \text{ см}^{-1}$ при $1,5 \text{ К}$) и кремнии ($1,1 - 2,1 \text{ см}^{-1}$ при $1,5 \text{ К}$ в диапазоне $250 - 350 \text{ см}^{-1}$), приведенные в [314]. Одной из причин расхождения может быть именно примесное поглощение на переходах из связанных состояний носителей, которое в работе [314] считали незначительным. По-видимому необходимо экспериментальное определение малых коэффициентов поглощения вне линий и континуума фотоионизации электроактивных примесей.

Единственным приемлемым способом проверки правильности изложенной выше методики определения концентрации по спектрам ФТИ является сопоставление с результатами определения концентрации электроактивных примесей другими методами для ряда образцов кремния и германия, содержащих одну доминирующую примесь. Было проведено сопоставление с результатами измерения эффекта Холла, имеющими относительное стандартное отклонение $\sim 0,10$ [335]. Для каждого из образцов сопоставлялись концентрация нейтральных атомов доминирующей примеси, определенная методом ФТИС ($N_{\text{ФТИ}}$) и методом эффекта Холла ($N_{\text{ХОЛЛ}}$). Все образцы сравнения *p*-Ge разбиты на 3 серии по величине концентрации $N_{\text{ХОЛЛ}}$: от $1 \cdot 10^{10}$ до $1 \cdot 10^{11}$, от $1 \cdot 10^{11}$ до $1 \cdot 10^{12}$, от $1 \cdot 10^{12}$ до $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Образцы *n*-Ge, содержащие примесь фосфора, разбиты на 2 серии: от $4 \cdot 10^{10}$ до $2 \cdot 10^{12}$ и от $2 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Образцы сравнения *n*-Si разбиты на 2 серии по величине концентрации $N_{\text{ХОЛЛ}}$: от $4 \cdot 10^{10}$ до $2 \cdot 10^{12}$, от $2 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Образцы сравнения *p*-Si, содержащие примесь бора, составили одну серию.

Для каждой серии определены выборочное среднее \bar{d} разности логарифмов парных измерений, выборочное среднее квадратичное отклонение $S_{n,lg}$ разности логарифмов парных измерений и соответствующий доверительный интервал D , для

доверительной вероятности $p=0,95$. Ниже приведены формулы, по которым рассчитывались указанные величины:

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i ; \quad S_{\Pi,lg} = \left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{d} - d_i)^2 \right)^{1/2} ; \quad D = \frac{t_{p,f}}{\sqrt{n}} S_{\Pi,lg}$$

Здесь: $d_i = (\lg N_{\PhiТИ} - \lg N_{ХОЛЛ})$; $t_{p,f}$ - коэффициент Стьюдента; $f=n-1$; n - объем выборки. Результаты расчета для акцепторов и доноров приведены в таблице 5.2. Из приведенной таблицы следует, что для каждой из серий доверительный интервал D с вероятностью $p = 0,95$ включает нуль, т.е. отличия выборочных средних от нуля статистически незначимы, что и доказывает правильность определения концентрации нейтральных примесей методом ФТИС.

Таблица 5.2. Проверка правильности определения концентрации примесей методом ФТИС.

Примеси	Диапазон концентраций	n	\bar{d}	$S_{\Pi,lg}$	D
Германий					
B, Al, Ga	$1 \cdot 10^{10} \div 1 \cdot 10^{11}$	7	-0,03	0,35	0,37
B, Al, Ga	$1 \cdot 10^{11} \div 1 \cdot 10^{12}$	10	0,11	0,17	0,12
B, Al, Ga	$1 \cdot 10^{12} \div 2 \cdot 10^{13}$	6	0,06	0,16	0,17
P	$4 \cdot 10^{10} \div 2 \cdot 10^{12}$	5	-0,002	0,17	0,21
P	$2 \cdot 10^{12} \div 1 \cdot 10^{13}$	8	0,005	0,21	0,17
Кремний					
P	$4 \cdot 10^{12} \div 1 \cdot 10^{13}$	5	-0,15	0,33	0,41
P	$1 \cdot 10^{13} \div 1 \cdot 10^{15}$	3	0,12	0,37	0,59
B	$7 \cdot 10^{12} \div 9 \cdot 10^{14}$	3	0,01	0,24	0,44

Необходимо отметить, что эффект Холла, был одновременно и методом градуировки для ФТИС и проведенное сопоставление не может выявить все источники систематической погрешности. Результаты определений сопоставляли также с данными, полученными при измерении вольт-фарадных характеристик и, в ряде случаев, с измерениями концентрации по спектрам поглощения. Проведенное сравнение показало, что различия в значениях концентрации электроактивных примесей определялись случайными ошибками при измерении.

Таким образом, измерение ширины линий в спектрах ФТИ мелких примесей в германии и кремнии при уширении за счет большой оптической плотности образцов позволило определять концентрации основных примесей непосредственно по спектрам ФТИ.

5.3 Определение концентрации примесных комплексов.

Рассмотрим задачу определения концентрации примесных центров по относительным интенсивностям линий в спектрах ФТИ. Эта задача характерна для центров с малой концентрацией, не измеряемой по ширине линий ФТИ (см. разд.5.2.) или из спектров поглощения (см. разд.5.5.). Величины сил осцилляторов примесных комплексов, приведенные в 4.3, позволяют определять концентрацию примесных центров различной природы, если известна их энергия ионизации E_i . Если для исследуемого образца измерена концентрация одного из нейтральных центров N_k^0 , или предварительно определена величина $|N_A - N_D| = \sum N_k^0$, то этих данных достаточно для определения концентрации N_i^0 , каждой из наблюдаемых примесей. Действительно, концентрация примеси и сигнал от линии ФТИ для примесей с близкими энергиями ионизации согласно (1.17) связаны соотношением

$$N_i^0 = \frac{(\delta U/f)_i}{\sum_k (\delta U/f)_k} \cdot \sum_k N_k^0 \quad (5.10.)$$

В общем случае, для определения концентраций по относительным интенсивностям линий ФТИ необходимо в дополнение к силам осцилляторов учитывать статистику заполнения состояний. Если имеется несколько основных примесей с концентрациями N_i и компенсирующая примесь, то для полупроводника в условиях термического равновесия имеем следующие уравнения [103]:

$$\sum_i N_i + N_k - n = \sum_i N_i^0 \quad n = N_{C,V} \cdot \exp\{-\mu/kT\} \quad (5.11.)$$

где N_i и N_i^0 - полная концентрация и концентрация нейтральной i -ой основной примеси; N_k - концентрация компенсирующей примеси, n - концентрация свободных носителей в зоне разрешенных энергий; $N_{C,V}$ - эффективная плотность состояний в зоне проводимости, для полупроводника n -типа, или в валентной зоне - для p -типа; μ - химический потенциал, отсчитанный от края валентной зоны или зоны проводимости, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Концентрация нейтральных атомов каждой из основных примесей N_i^0 находится из соотношений:

$$N_i^0 = N_i \left(\frac{n}{n_1^i + n} \right) \quad n_1^i = \frac{N_{c,v}}{\sum_j g_j^i \cdot \exp\{E_j^i/kT\}} \quad (5.12.)$$

в которых g_j^i и E_j^i - фактор вырождения и энергия j -го расщепленного уровня основного состояния (если такое расщепление имеется). При сильной интенсивности фонового излучения (например, при отсутствии холодных оптических фильтров перед образцом, охлажденным до гелиевых температур) характерная концентрация $n_1^i = \beta^i / \alpha^i$ определяется интенсивностью фона J_ϕ

$$\beta_\phi^i = \int J_\phi \sigma^i(h\nu) dh\nu \quad (5.13.)$$

Здесь β_i - коэффициент генерации носителей, α_i - коэффициент захвата на i -ый примесный центр. Если энергетические уровни расщеплены, что имеет место для большинства примесей в кремнии и германии, заселенность j -го расщепленного уровня основного состояния i -ой примеси находим по формуле:

$$N_{i,j}^0 = N_i^0 \frac{g_j^i \cdot \exp\{E_j^i/kT\}}{\sum_j g_j^i \cdot \exp\{E_j^i/kT\}} \quad (5.14.)$$

Решая уравнение электронейтральности (5.11.) с учетом (5.12.) и (5.14.) находим заселенность энергетических состояний примесей. Расчеты заселённости проводили численными методами. Программа позволяла рассчитывать число нейтральных атомов N_i^0 и полную концентрацию атомов данного сорта N_i

Применим изложенные способ к определению концентрации донорного комплекса (Li,O), характерного для кристаллов высокочистого германия. Согласно результатам работ [1,247,332] в спектрах германия, с концентрацией Li, большей концентрации кислорода, доминируют линии ФТИ лития. При увеличении концентрации кислорода литий связывается в электроактивный донорный комплекс (Li,O), и в ФТИ-спектрах видны преимущественно линии комплекса.

В таблице 5.4. представлены полученные Даркеном частоты переходов из расщепленного основного в возбужденное $2P_\pm$ состояние доноров (Li,O) и Li в германии. Как видно частота перехода Li совпадает с частотой одного из мультиплетов (Li,O), что необходимо учитывать при определении их концентраций.

Энергию ионизации определяли, прибавляя теоретическое значение энергии связи уровня $2P_\pm$ $E=1,721$ мэВ [34] к экспериментально определенной энергии

перехода $1S \rightarrow 2P_{\pm}$. Для мультиплетов основного состояния комплекса (Li,O) величины E_i приведены в табл.5.4. Величины расщепления основного состояния (Li,O) и разности энергий ионизации (Li,O), Li и P значительны и сравнимы с kT при температуре эксперимента, поэтому заселенность основных состояний примесей сильно зависит от температуры, что демонстрируют изменения относительных интенсивностей линий в спектрах ФТИ, приведенных на рис.5.11.

Рис. 5.11. показывает, что оптимальными для наблюдения спектра ФТИ комплекса (Li,O) и определения его концентрации являются низкие температуры. При высоких температурах более мелкие примесные центры (в нашем случае Li и (Li,O)) термически ионизируются и интенсивность линий ФТИ падает относительно более глубокой примеси (фосфора).

Таблица.5.4. Энергии переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ Li, (Li,O) [332].

Примесный центр	Основное состояние**	$E(1S) - E(2P_{\pm})$ (см^{-1})	E_i (мэВ)
Li	триплет (T_2)*	66.98	10
Li	синглет (A_1)	66.61	10
(Li,O)*	1 ($\gamma_1 + \gamma_4$)	70.50	10,46
(Li,O)*	2 (γ_4)	67.05	10
(Li,O)*	3 (γ_1)*	66.54	10
(Li,O)*	4 ($\gamma_3 + \gamma_5 + \gamma_4$)*	61.75	9,4

*) величины расщепления Δ основного состояния Li и мультиплетов (Li,O)₂ и (Li,O)₃ малы;

***) в скобках дано обозначение уровней по [306], γ_1 -синглет, γ_3 -дублет, γ_4, γ_5 - триплет.

На рис.5.12. приведен спектр ФТИ образца *n*-Ge (LMC204). Из температурной зависимости коэффициента Холла были определены величины $N_D - N_A = 4,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $k = N_D / N_A = 0,25$. Спектр ФТИ этого образца содержит переходы из основного состояния фосфора ($E_i(P) = 12,88 \text{ мэВ}$), комплекса (Li,O) (видны компоненты (Li,O)_{1,2,3}, состояние (Li,O)₄ при данной температуре не заселено) и Li.

Концентрацию каждой примеси N_i определяли по отношению площадей S_i под спектральными линиями, соответствующими наиболее интенсивному переходу из основного состояния примеси на уровень $2P_{\pm}$: $N_1^0 / N_2^0 = f_{n2} \cdot S_1 / f_{n1} \cdot S_2$.

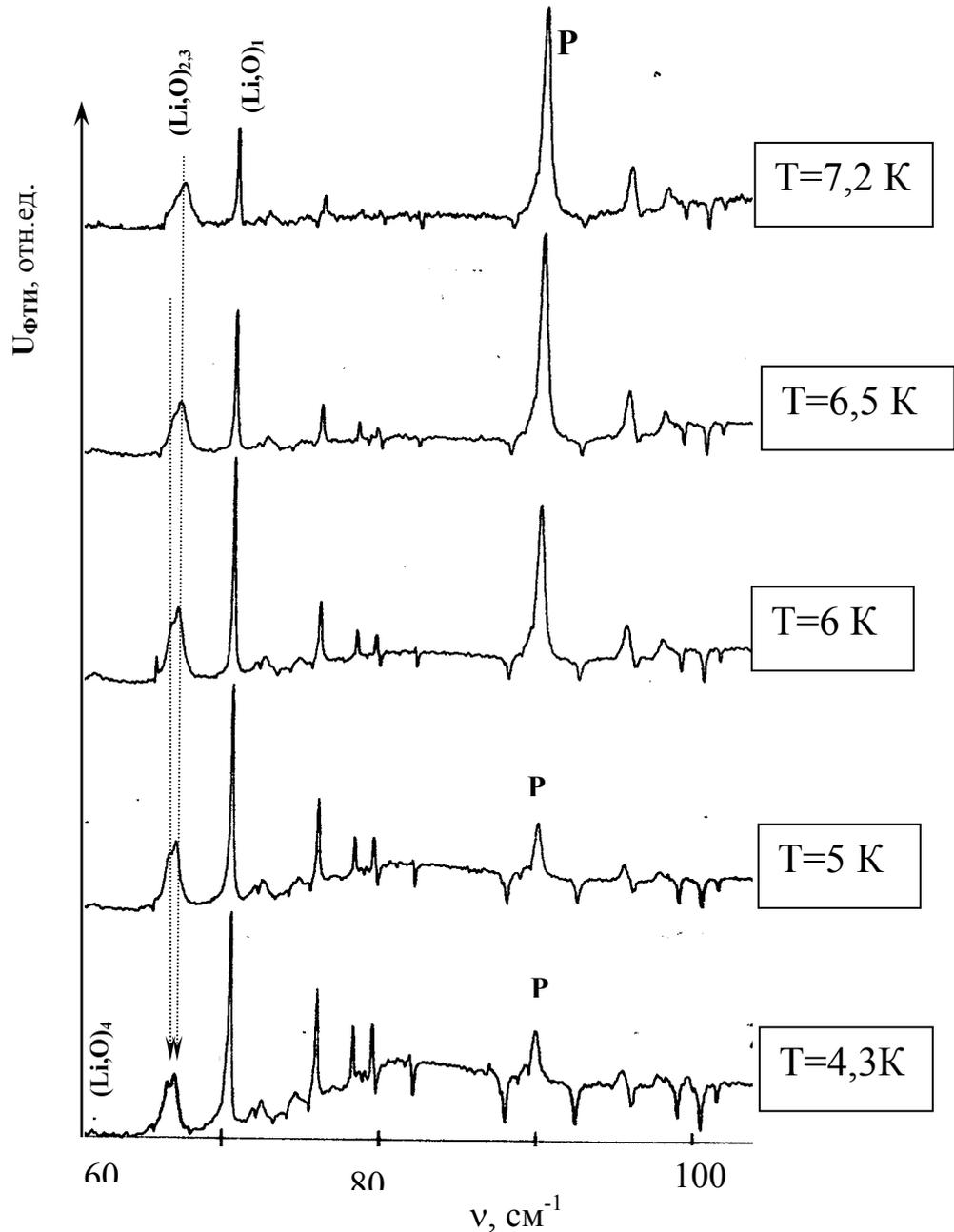


Рис.5.11. Зависимость интенсивностей линий ФТИ Li, (Li,O) и P от температуры. $N_D - N_A = 7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$

Для комплекса (Li,O) сначала определяли заселенность уровня (Li,O)₃, затем по формуле (5.14) находили полную концентрацию не скомпенсированного комплекса (Li,O). Так как частоты перехода $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ в Li и в комплексе (Li,O)_{2,3} близки, то площадь линии для перехода $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ Li на частоте 67 см^{-1} определяли, вычитая площадь приходящуюся на мультиплет основного состояния комплекса (Li,O)_{2,3} с учетом его заселенности. С привлечением данных о силах осцилляторов

концентрация каждой не скомпенсированной примеси оказалась равной: $N_{Li} = 1,5 \cdot 10^{10}$ ат./см³, $N_{Li,O} = 3,5 \cdot 10^{10}$ ат./см³, $N_P = 4,4 \cdot 10^{11}$ ат./см³. В описанном примере определения концентраций Li, (Li,O) и P в германии учитывались заселенность каждого мультиплета основного состояния комплекса (Li,O), и совпадение переходов одного из мультиплетов (Li,O) с переходом Li.

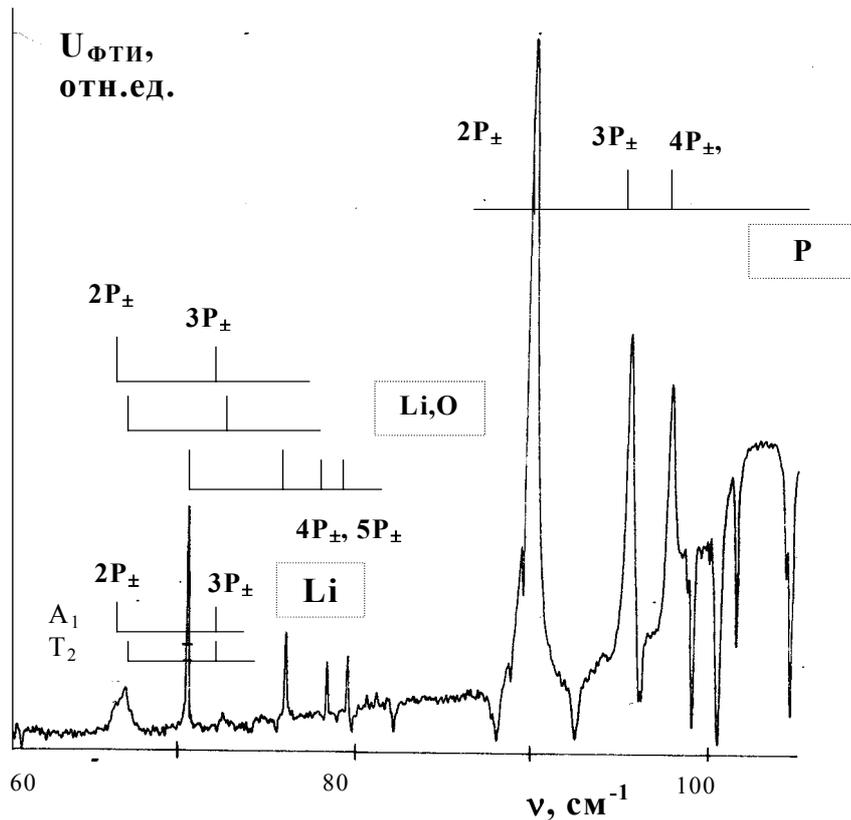


Рис.5.12. Спектр фотопроводимости образца n -Ge, $N_D - N_A = 4,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Разрешение спектрометра $0,1 \text{ см}^{-1}$, $T = 5,2 \text{ К}$.

В отличие от комплекса (Li,O) величина расщепления основного состояния другого донорного комплекса D(H,O) довольно велика $\Delta = 2,65 \text{ мэВ}$ [243], поэтому верхнее отщепленное основное состояние практически всегда не заселено при обычных температурах регистрации спектров ФТИ, а концентрация комплекса будет определяться по линиям ФТИ, соответствующим переходам из нижнего основного состояния комплекса.

Энергии связи расщепленных $1S$ -подобных основных состояний акцепторных мелких комплексов в германии, необходимые для расчета заселенности и корректного определения комплексов по спектрам ФТИ, приведены в таблице 1.7.

5.4. Зависимость времени релаксации фотопроводимости от концентрации компенсирующих примесей в высокочистом германии

Определение суммарной концентрации компенсирующих примесей N_K основано на известной зависимости времени релаксации фотопроводимости τ_p от концентрации ионизованных основных примесей $N_{ион}$ [113]. Согласно Лэксу [336] релаксация неравновесных свободных носителей заряда, возбужденных ИК излучением, представляет собой каскадный захват носителей ионизованными притягивающими центрами, концентрация которых при низких температурах $N_{ион} = N_K$. В работах Гершензона с сотр. [113,114] зависимость $\tau(N_K)$ для германия с компенсирующими примесями в диапазоне концентраций $N_K=10^{11} \div 10^{13}$ была исследована с применением контактной методики регистрации фотопроводимости. В данной работе применен бесконтактный способ регистрации сигналов примесной фотопроводимости на ЛОВ-релаксометре и фурье-спектрометре высокого разрешения, описание которых дано в главе 3. Были исследованы образцы германия с предельно низкими концентрациями $|N_A - N_D| > 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Получаемую в эксперименте зависимость сигнала фотопроводимости образца U от частоты модуляции f аппроксимировали известным соотношением [284]:

$$U(f) = \frac{U(f \rightarrow 0)}{[1 + (2\pi f\tau)^2]^{1/2}} \quad (5.15.)$$

в котором $U(f)$ и $U(f \rightarrow 0)$ -сигналы ФП на частоте модуляции f , и на низкой частоте, соответственно. Время релаксации определяли из экспериментальной зависимости $U(f)$ методом наименьших квадратов по формуле (5.15.). Полученные таким способом значения времен релаксации ФП сравнивали для нескольких образцов с результатами традиционных контактных измерений. Измерения проводили в слабых электрических полях ($E < 0.5 \text{ В/см}$ [114]) для уменьшения разогрева носителей. Относительное стандартное отклонение единичного определения времени релаксации не превышало 0,15 для обоих способов. Разность результатов определения времени релаксации контактным и бесконтактным способом для всех образцов была меньше указанной величины стандартного отклонения. Время релаксации и суммарная концентрация компенсирующих примесей N_K связаны соотношением [113,114]:

$$\tau_p = \frac{1 + B(N_K + p)^{1/2}}{\alpha_p \cdot (N_K + 2p + p_1)} \quad (5.16.)$$

где $B = \left[\frac{5}{6} \frac{\pi e^2}{A k T} \right]^{3/2}$, k -постоянная Больцмана, T -температура, e -заряд примесного иона, α_p - коэффициент захвата носителя на изолированный кулоновский центр; $\kappa=15.4$ -диэлектрическая постоянная кристалла Ge; p - концентрация свободных носителей, p_1 -характерная концентрация, равная $p_1 = \beta/\alpha_p$, β -коэффициент генерации носителей теплом и фоновым излучением, A - параметр, входящий в выражение для размаха флуктуаций потенциала примесей. По теоретической оценке $A=0.3$ [337]. При низкой температуре и низком уровне оптической генерации свободных носителей зондирующим и фоновым излучением выполняется условие $p, p_1 \ll N_K$, концентрация ионизованных центров релаксации будет совпадать с N_K и величина τ_p будет однозначно определяться концентрацией компенсирующих примесей.

Необходимые для построения $\tau_p(N_K)$ значения N_K определяли из температурной зависимости эффекта Холла. Для выбора условий эксперимента, реализующих низкий уровень оптической и термической генерации свободных носителей, были исследованы температурные зависимости $\tau_p(T)$ при фильтрации излучения, падающего на образец, и в отсутствии фильтров для наиболее чистых образцов (1,2,4 в табл.5.4.) с разной степенью компенсации. Для снижения интенсивности фонового излучения в широком спектральном диапазоне перед образцом размещали набор фильтров при комнатной и гелиевых температурах (плавленый кварц, солевые фильтры, черный полиэтилен). Приведенные на рис. 5.13. температурные зависимости для образца 1 показывают существенное влияние фона на величину τ_p , наиболее заметное для чистых слабокомпенсированных образцов.

Описание наблюдаемых зависимостей $\tau_p(T)$ соотношением (5.16.) позволяет оценить коэффициент генерации свободных носителей фоновым излучением,

$$\beta = \int \sigma(\nu) I(\nu) \delta \eta \nu,$$

где $\sigma(\nu)$ – сечение оптического поглощения, $I(\nu)$ – интенсивность фонового света. Для образцов 1,2,4 $\beta \sim 10^4 - 10^5$ фот./сек, что по порядку величины совпадает с оценкой

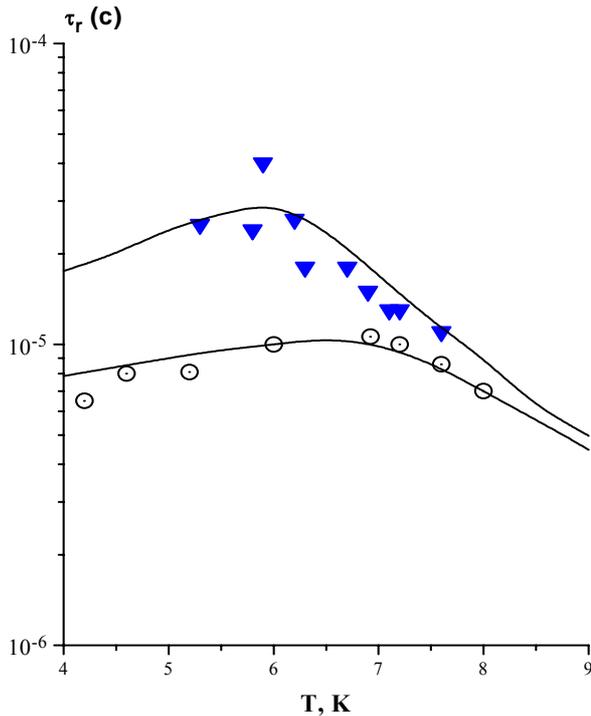


Рис.5.13. Температурная зависимость времени релаксации при различном уровне фона \blacktriangledown - измерения с набором фильтров, кривая-расчет по (5.4.2) $\beta=0$; \circ - без фильтрации фонового излучения, расчетная кривая для $\beta=8 \cdot 10^3$ фот./с

для абсолютно черного тела при $T=300\text{K}$ в качестве источника фонового излучения. По-видимому источником фонового излучения является часть световода, имеющая комнатную температуру. Применение фильтров при $T=4.2-8\text{ K}$ перед образцом заметно снижает фоновое излучение ($\beta=0$).

Измерения времени релаксации примесной ФП проводили при температуре $T=6\text{K}$, поскольку при этой и более низких температурах число термически ионизованных центров меньше, чем N_K для всех исследуемых образцов. Дальнейшее снижение температуры в бесфоновых условиях приводит к возрастанию сопротивления образца, что может привести к искажению результатов эксперимента релаксацией объемного заряда. На рис.5.14. приведена зависимость $\tau_p(N_K)$, содержащая данные, полученные в настоящей работе и имеющиеся в литературе [113] для образцов p -германия. Определение N_K в работе [113] проводилось по температурной зависимости эффекта Холла, а τ_p измеряли при $T=8$ и 4.2K . Необходимый пересчет для $T=6\text{ K}$ выполняли по измеренной в [113] температурной зависимости. Обработку экспериментальных данных проводили в предположении равноточности всех используемых величин τ_p и N_K . Все экспериментальные данные аппроксимировали формулой (5.16.) методом наименьших квадратов, варьируя параметры α и A . Было найдено, что $A=0,13 \pm 0,4$, а $\alpha_p=(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$. Величины

α_p и A близки к полученным в [102,128] для механизма каскадного захвата носителя заряда на кулоновский центр при квазиупругом взаимодействии с акустическими фононами.

Следуя [102] оценим сечение захвата дырки на кулоновский центр $\sigma = \alpha / \langle v \rangle$, где $\langle v \rangle = \sqrt{8kT / \pi m_c}$ - тепловая скорость, m_c - масса проводимости. При $T = 6\text{K}$, $\langle v \rangle = 0,24 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ для захвата дырки на ионизованный мелкий акцептор для кристаллов Ge:B:Al:Ga с концентрацией ионизованных центров до $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Хорошее согласие с теорией [102] и результатами предшествующих измерений $\sigma \cong 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ [128] показывает применимость бесконтактного метода измерения кинетики релаксации ФП для предельно чистых образцов Ge.

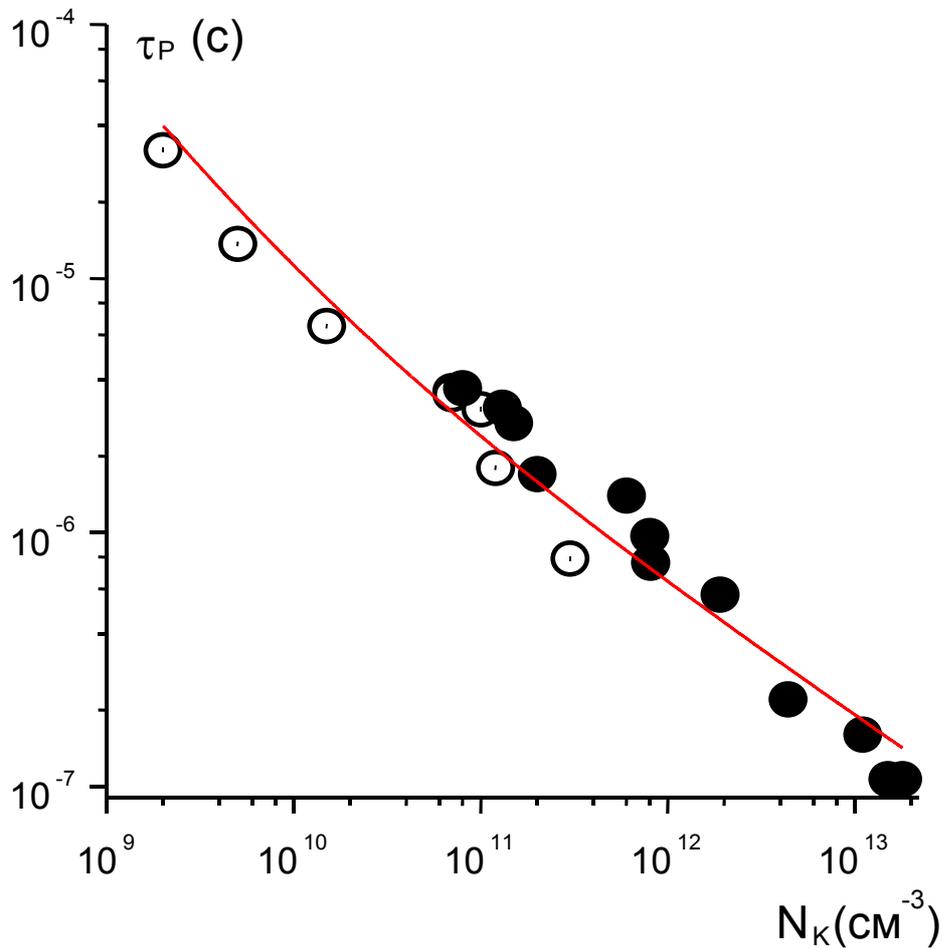


Рис. 5.14. Зависимость времени релаксации примесной ФП τ_p от концентрации компенсирующих примесей (N_k) в образцах p -Ge, $T = 6 \text{ K}$. Кривая - МНК-расчет по (5.4.3), \odot - данные настоящей работы, \bullet - [113].

Полученная МНК зависимость $N_K^T(\tau_p)$ при температуре $T=6\text{K}$ для $p\text{-Ge}$ (график представлен на рис. 5.14.) описывается выражением:

$$N_K^T = \left[(0,28/\tau_p) \cdot (1 + \sqrt{1 + 9,7 \cdot 10^5 \tau_p}) \right]^2 \quad (5.17.)$$

Результаты определения N_K^T по полученной градуировочной характеристике приведены в таблице 5.4. Величины $|N_A - N_D|$ и N_K , были определены по температурной зависимости эффекта Холла на установке, описанной в [338]. Относительное среднеквадратичное отклонение определения N_K по градуировочной кривой равно $S_r = 0,4$. Данные по определению концентрации компенсирующих примесей по времени релаксации и холловские данные удовлетворительно согласуются. В таблице также представлены данные о химической природе основных и компенсирующих примесей, полученные из спектров ФТИ.

Таблица 5.4. Результаты определения компенсирующих примесей в германии.

Образец №, шифр	Тип пров.	Концентрация $N_K \times 10^{-10}$, см^{-3}		$ N_D - N_A \times 10^{-10}$ см^{-3}	Компен. примеси	Основные примеси
		$N_K(\tau_p)$, $S_r=0,4$	Эффект Холла, $S_r=0,1$			
1 (X-4)	p	0.3	0.2	5.5	P	Al, B, Ga
2 (X-3)	p	0.9	0.5	5.	P, (LiO)	Al, B, Ga
3 (ЗП-S) ^a	n	1.3		1.2	не опр.	P
4(МК109-1)	p	2.5	1.5	5.	P	Al, B, Ga, (Cu, H), A12, A4, A13, A6
5 (X-2)	p	5.5	7	1	P	Ga, Al, B
6 (724)	p	6	7	13	P	Al, Ga, B
7 (МК537)	p	7.5	10	56	P	B, Al
8(МК109-2)	p	11.	12	3	P, As	Al, B, Ga, A4, A12, (Cu, H)
9 (LMC) ^b	n	16.	17	49	Al	P, (Li, O)
10 (645) ^б	p	16.	12.	5	P	Al, Ga
11 (354) ^в	p	60.	30	270	P	B, Al

- а) N_K для $n\text{-Ge}$ определяли по градуировочной характеристике из работы [113].
 б) N_K из данных по разностной концентрации и степени компенсации, измеренной по значению поля примесного пробоя [115].
 в) Время релаксации для образцов №9 и №11 определяли контактным способом.

Практически во всех образцах *p*-Ge концентрация компенсирующих примесей равна концентрации фосфора. В образце 9 *n*-Ge концентрация компенсирующих примесей определяется содержанием алюминия.

Диапазон определяемых концентраций релаксационным методом ограничен сверху величиной $N_K = 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При больших концентрациях притягивающие центры не являются изолированными и τ_p практически не зависит от N_K . Для бесконтактного варианта верхняя граница определяемых концентраций связана с полосой пропускания схемы регистрации сигнала ФП, которая позволяет надежно измерять $\tau_p > 10^{-6} \text{ с.}$, что соответствует концентрации компенсирующих примесей для *p*-Ge $(N_K)_{\max} \leq 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (10^{-9} ат.%), и для *n*-Ge - $(N_K)_{\max} \leq 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ($3 \cdot 10^{-9}$ ат.%). Полосу пропускания схемы определяли, с помощью образца с высокой концентрацией N_K , и, соответственно, малым временем релаксации.

Нижняя граница определения N_K ($n \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$) в данной работе была обусловлена степенью чистоты исследованных образцов. При уменьшении N_K предел обнаружения метода будет, по-видимому, определяться числом примесных центров, ионизованных фоновым излучением.

Бесконтактный метод определения концентрации компенсирующих примесей по времени релаксации примесной ФП можно распространить и на другие полупроводники, в частности на кремний. ЛОВ субмиллиметрового диапазона не подходят в качестве источника зондирующего излучения для кремния, поскольку трудно получить заметную заселенность высоковозбужденных состояний примесей в кремнии, переходы между которыми попадают рабочий диапазон ЛОВ. При изменении рабочего диапазона источника излучения бесконтактная схема регистрации ФП, применяемая в данной работе, позволила бы определять $N_K < 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в кремнии. Для перехода к более высоким концентрациям необходимо значительно расширить полосу пропускания бесконтактной схемы регистрации сигнала ФП.

5.5. Влияние селективного поглощения на спектры фотопроводимости в области фотоионизации примесей.

Влияние оптического поглощения электрически активными примесями в полупроводнике на спектр его фотопроводимости было рассмотрено в работах [117,118,312,321,339]. Как показано в 5.1 и 5.2 поглощение излучения на оптических переходах первой ступени фототермической ионизации приводит к дополнительному уширению линий в спектрах ФТИ по сравнению со спектрами поглощения. В спектре фотопроводимости исследуемого образца кроме линейчатого спектра ФТИ при определенных условиях можно наблюдать селективное поглощение электрически или оптически активными примесями, проявляющееся как уменьшение сигнала фотопроводимости. Наиболее ярко такое поглощение видно для узких спектральных линий, прорезающих континуум фотопроводимости. Исчезновение таких провалов и превращение их при более высокой температуре в “положительные” линии фототермической ионизации было описано в работе [117]. Но связь параметров линий поглощения, прорезающих спектр фотопроводимости, с величиной коэффициентов поглощения и, стало быть, с концентрацией поглощающих центров не была установлена. В данном разделе предложена модель для описания фотопроводимости с абсорбционным спектром (ФПАС) и излагается метод определения коэффициентов поглощения и концентрации примесей.

Сущность метода заключается в следующем. Если в диапазон наблюдения спектра фотопроводимости полупроводника на частоте ν попадает спектральная линия оптического поглощения, не приводящего к дополнительной фотопроводимости, то возникающее вблизи этой частоты уменьшение мощности излучения приводит к соответствующему уменьшению сигнала фотопроводимости по сравнению с соседними участками спектра, в которых этого поглощения нет. Реализуется своеобразный вариант метода абсорбционной спектроскопии, в котором исследуемый фотопроводящий образец служит одновременно приемником излучения. Рассмотрим процесс формирования сигнала фотопроводимости.

Излучение с интенсивностью J падает на полупроводник (см. рис. 5.15.a), имеющий коэффициент поглощения $A = \gamma + \alpha$, где γ - коэффициент поглощения для переходов, изменяющих проводимость. К таковым можно отнести переходы с

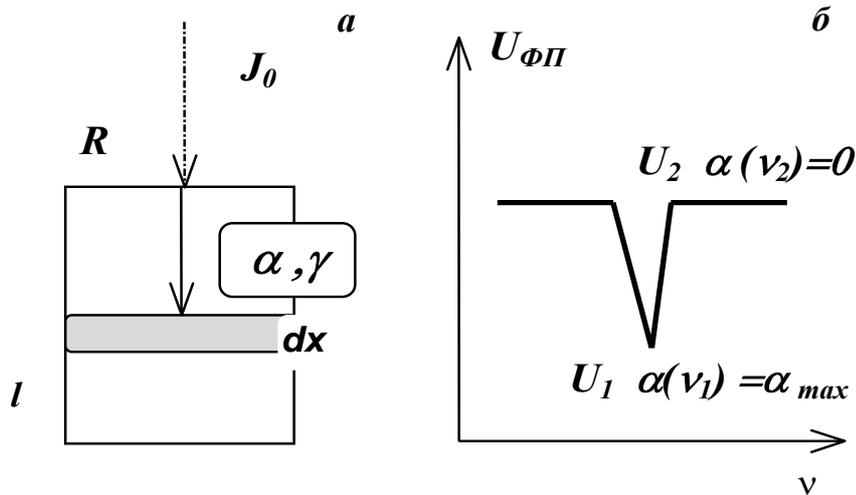


Рис. 5.15. Схема формирования сигнала фотопроводимости с поглощением (а) и зависимость сигнала фотопроводимости от частоты при селективном поглощении с коэффициентом $\alpha(\nu)$ - б.

фотоионизацией примеси, фотовозбуждение на первой ступени ФТИ, поглощение на свободных носителях и др. α - коэффициент поглощения для процессов, не изменяющих фотопроводимости исследуемого образца, в том числе фононное поглощение, поглощение локальными колебательными модами (LVM) и даже поглощение на первой ступени процесса ФТИ, не приведшее к появлению дополнительного свободного носителя. Например, поглощение электроактивными примесями при низкой температуре, когда вероятность термической ионизации мала.

Если длина пути излучения в образце равна l , а коэффициент отражения на передней грани - R , то в слое dx на расстоянии x от передней грани возникает сигнал фотопроводимости

$$dU \sim J_0(1-R)\gamma \cdot \exp\{-(\gamma + \alpha)x\} dx \quad (5.18.)$$

При длине пути излучения в образце, равной l

$$U \sim \int_0^l J_0(1-R)\gamma \cdot \exp\{-(\gamma + \alpha)x\} dx = J_0(1-R) \cdot \left[\frac{\gamma}{\gamma + \alpha} (1 - \exp\{-(\gamma + \alpha)l\}) \right] \quad (5.19.)$$

Для коэффициента поглощения зависящего от частоты $\alpha(\nu)$ (например, как контур Лорентца) на определенных частотах $\alpha=0$ и $\alpha=\alpha_{max}$ (рис.5.15.б). Если в пределах контура поглощения $\gamma \approx \text{const}$, то можно получить соотношение между регистрируемым сигналом U и коэффициентами поглощения α и γ . Для обозначений,

приведенных на рис. 5.15., отношение сигнала ФП вдали от центра линии поглощения U_2 , где $\alpha=0$, к сигналу в максимуме поглощения U_1 ($\alpha=\alpha_{max}$) равно

$$U_2/U_1 = (1 + \alpha / \gamma) \cdot [(1 - \exp\{-\gamma l\}) \cdot (1 - \exp\{-(\gamma + \alpha)l\})] \quad (5.20.)$$

и зависит от соотношения между двумя механизмами поглощения в образце, характеризуемыми величинами α и γ , что отличает рассматриваемый случай от обычной схемы регистрации поглощения с помощью приемника, расположенного за образцом. Рассчитанная по (5.20.) зависимость U_2/U_1 от αl при различных значениях поглощения в континууме ФП приведена на рис. 5.16. Соотношение (5.20.) позволяет определить коэффициент поглощения α для линии примеси, исходя из измеренной величины U_2/U_1 , при известных значениях γ и l .

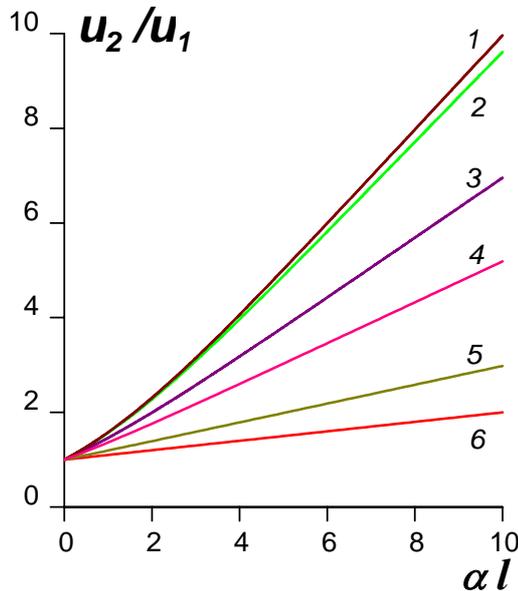


Рис.5.16. Зависимость сигнала селективного поглощения U_2/U_1 от оптической толщи образца αl при различных значениях $\gamma l = 0,01$ (1); 0,1 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6).

При малой величине поглощения в континууме фотопроводимости ($\gamma l \ll 1$)

$$\alpha \cong (2/l) \cdot (U_2/U_1 - 1), \text{ если } \alpha l \ll 1; \quad (5.21.)$$

$$\alpha \cong (1/l) \cdot (U_2/U_1 - 1) \text{ если } \alpha l \gg 1 \quad (5.22.)$$

соотношение между αl и U_2/U_1 не зависит от поглощения в континууме фотопроводимости. В случае большого поглощения в континууме фотопроводимости ($\gamma l \gg 1$)

$$\alpha \cong \gamma \cdot (U_2/U_1 - 1) \quad (5.23.)$$

т.е. соотношение между α и U_2/U_1 , не зависит от длины пути излучения в образце.

При произвольной величине γl в методе ФПАС, как и в абсорбционной спектроскопии, измерение коэффициента поглощения α возможно при условии предварительного определения длины пути излучения в образце. Как было показано в разд. 5.2. длина пути излучения при формировании сигнала фотопроводимости может превышать геометрические размеры образца, особенно, для применяемого в данной работе бесконтактного преобразователя фотопроводимости, вследствие многократных отражений излучения. Поскольку величина l при измерении фотопроводимости не может быть установлена *a priori*, необходимо для определения l использовать внутренние эталоны в спектрах, которыми могут служить линии или полосы с известными коэффициентами поглощения (например, фононные спектры) или образцы с известным содержанием одной из примесей. Заметим, что трудности определения l возникают при определении коэффициента поглощения в любом эксперименте с непараллельными лучами, включая и известные методики абсорбционной спектроскопии.

Алгоритм определения коэффициента поглощения α при произвольном соотношении между α и γ должен включать:

1) определение γ , исходным значением может служить теоретическая оценка $\gamma = \sigma N$, где N - концентрация нейтральных электроактивных примесей, σ - сечение поглощения в континууме фотоионизации на частоте ω , которое, следуя работе [341], можно представить в виде:

$$\sigma = \frac{1}{n} \cdot \left[\frac{E_{eff}}{E_0} \right]^2 \frac{16\pi e^2 \omega_I^{1/2} (\omega - \omega_I)^{3/2}}{3m^* c \omega^3} = 1.236 \cdot 10^{-11} \frac{\omega_I^{1/2} (\omega - \omega_I)^{3/2}}{\omega^3} \quad (5.24.)$$

Здесь n - показатель преломления, σ в см^2 , ω в единицах см^{-1} . Экспериментальные значения сечений поглощения для фотоионизации определены для многих примесей в Ge и Si см. (см. табл.5.6.1) [34,52].

2) Определение l по формуле (5.20.) для линии с известным (эталонным) коэффициентом поглощения α , для этого удобны, в частности, линии фононного поглощения.

3) Определение коэффициента поглощения α по (5.20.).

Табл. 5.5. Максимальное сечение фотоионизации примесей в Si и Ge. [34,52]

	Максимальное сечение фотоионизации $\sigma \cdot 10^{15} \text{ см}^2$											
	Sb		P		As		B		Al		Ga	
	exp	th	exp	th	exp	th	exp	th	exp	th	exp	th
Si	8.5	2.55	2.5	2.34	1.6	1.81	1.4	1.1	0.85	0.7	0.5	0.5
Ge	18	22	15	16,4	11	14,0		1,4*		1,4*		1,3*

*[298]

Спектры фотопроводимости регистрировали по бесконтактной методике. В низкотемпературных экспериментах в качестве криостата служил транспортный гелиевый сосуд Дьюара. Спектры пропускания записывали в проточном гелиевом криостате CF-104 “Oxford Instruments”, или помещая образец в гелиевом криостате HD-3 перед стандартным болометром Лоу. При регистрации пропускания приемником излучения были кремниевый болометр в диапазоне до 600 см^{-1} или HgCdTe в более высокочастотном диапазоне. Образцы кремния для записи спектров ФП имели размеры от 7×7 до 10×10 мм, при толщине от 0,4 до 2 мм. Их поверхность шлифовали порошком 10 мкм. Для измерения концентрации кислорода и углерода методом ИК спектроскопии при комнатной температуре по стандартной методике образцы полировали алмазной пастой 1 мкм. Для низкотемпературных измерений пропускания и фотопроводимости образцы после шлифовки травили в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$.

Возможности методов ФПАС и АС и получаемые результаты были сопоставлены при определении коэффициента поглощения линии углерода $\alpha(\text{C})$ в образцах кремния, легированных алюминием и галлием. ИК спектры поглощения и примесной фотопроводимости образца Si:Ga приведены на рис. 5.17. В спектре поглощения видны линии, соответствующие переходам галлия из основного в возбужденные состояния, и континуум фотовозбуждения примеси галлия в валентную зону ($\nu \geq 585 \text{ см}^{-1}$), который особенно выделяется в спектре фотопроводимости. Малая интенсивность низкочастотной линейчатой части в спектре фотопроводимости образца Si:Ga объясняется малой вероятностью термической ионизации фотовозбужденных атомов галлия при низкой температуре. В обоих случаях видны полоса фононного спектра (ТО+ТА) кремния с максимумом поглощения на частоте 614 см^{-1} и полоса поглощения примеси углерода в положении

замещения (C_S) на частоте 607 см^{-1} [342], попадающие в континуум фотовозбуждения галлия.

Величина γ для континуума фотопроводимости Ga была определена из спектра поглощения (см. табл. 5.6.), приведенного на рис. 5.17. Полученное в эксперименте значение ($\gamma=5,6 \text{ см}^{-1}$) хорошо согласуется с теоретической оценкой $\gamma_{\text{теор}}=\sigma N=0,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \times 0,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = 4,5 \text{ см}^{-1}$ для того же образца Si:Ga, содержавшего $0,9 \cdot 10^{16}$ атомов Ga в см^3 . Для образца, легированного алюминием до концентрации $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, использовали теоретическую оценку γ , полагая сечение поглощения в континууме фотоионизации алюминия равным $0,85 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

В качестве внутреннего стандарта для определения l по формуле (5.20.) мы использовали собственные данные о фоновом поглощении в кремнии α_ϕ (ТО+ГА), приведенные в табл. 5.6., где указаны средние значения для нескольких спектров поглощения. Величину l определяли по (5.20.), сравнивая сигналы фотопроводимости U_1 на частоте 614 см^{-1} , где фоновое поглощение максимально $\alpha_\phi=4,4 \text{ см}^{-1}$, и U_2 на частоте 640 см^{-1} , где $\alpha_\phi \cong 0$.

Сравнение результатов определения коэффициента поглощения углерода $\alpha(C)$ двумя методами (см. табл. 5.6.) показывает удовлетворительную точность предложенной модели формирования сигнала ФПАС. Величина относительного стандартного отклонения для метода АС $s/\alpha(C) \cong 0,06$ значительно превышала фотометрическую точность спектрометра, что связано с погрешностями проведения базовой линии и отделения полосы поглощения углерода от фоновое поглощения в кремнии при одноканальной регистрации спектра. Эта составляющая, вместе с погрешностями определения величин γ и l , определяли погрешность результатов метода ФПАС.

Отношение “сигнал/шум” в спектре фотопроводимости было в 2,2 раза выше, чем в абсорбционном спектре. Корректное сравнение предельных возможностей методов АС (см. Приложение 2) и ФПАС в области малых поглощений (и низких концентраций примеси) не проводилось, поскольку качество спектров определяется свойствами двух различных приемников ИК излучения и величина отношения

“сигнал/шум” в спектрах фотопроводимости зависит от фоточувствительности анализируемых образцов.

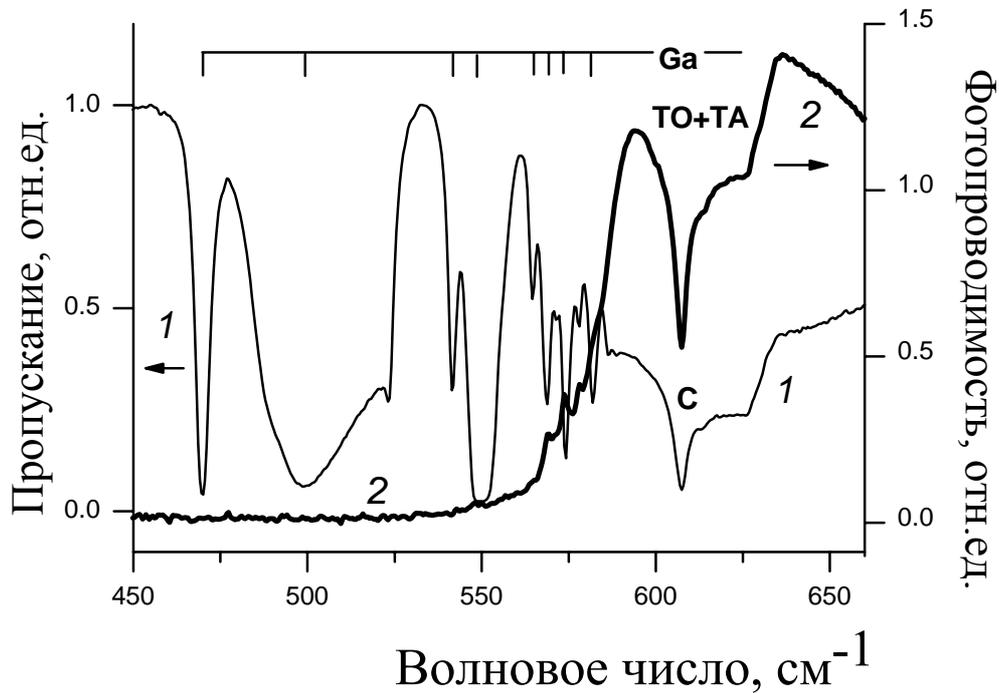


Рис. 5.17. Спектр поглощения (1) при $T=5,6$ К и спектр фотопроводимости (2) при $T=10,6$ К образца кремния, содержавшего примесь углерода и легированного галлием. Разрешение в спектрах 1 см^{-1} . Линия галлия на частоте 500 см^{-1} уширена за счет резонансного электрон-фононного взаимодействия. Линия на частоте 551 см^{-1} ограничена интенсивным поглощением

Таблица 5.6. Результаты определения коэффициента поглощения в полосе примеси углерода в Si.

Образец	Волнов. число, см^{-1}	γ , см^{-1}	$\alpha_{\text{ФОНОН TO+TA}}$, см^{-1}	Толщина образца, см	Длина пути излучения l , см	$\alpha(\text{C}) \pm s$, см^{-1}	
						АС	ФПАС
Si:Ga	607	5,6 (эксп.)	3,4	0,17	0,22	$8,7 \pm 0,5$	9.6 ± 2
Si:Al	607	0,44(теор.)	3,4	0,1	0,44	$1,3 \pm 0,1$	0.9 ± 0.2

Рассмотрим результаты определения электрически активных примесей методом ФПАС на примере образца Cz-Si, легированного алюминием. Измерения эффекта Холла на образце до легирования показали содержание фосфора $5 \cdot 10^{13}$ и бора $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Концентрация алюминия составила в результате легирования $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ по эффекту Холла. Данный образец был отожжен при $T=460$ С в течение 25 часов.

Концентрация кислорода O_i по данным ИК спектроскопии составляла $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а концентрация углерода $C_S < 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На рис.5.18. приведен спектр фотопроводимости Si:Al после термообработки, записанный при дополнительном освещении кристалла светом с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны. В спектре видны линии элементарных акцепторов B, Al. В спектре есть линии акцептора, идентифицированного нами, согласно работе [20], как углеродсодержащий акцепторный комплекс с алюминием в положении замещения $A(\text{Al}_S, \text{C}_S)$. Видны интенсивные линии кислородсодержащих термодоноров TDD2-TDD7, появление которых связано с термообработкой кремния, а также линии фосфора и донора D с частотами переходов из основного состояния в $2P_{\pm} - 267 \text{ см}^{-1}$ и в $3P_{\pm} - 294 \text{ см}^{-1}$. Энергия ионизации этого не идентифицированного донора D составляет 39,55 мэВ. Все линии в данном спектре регистрируются как

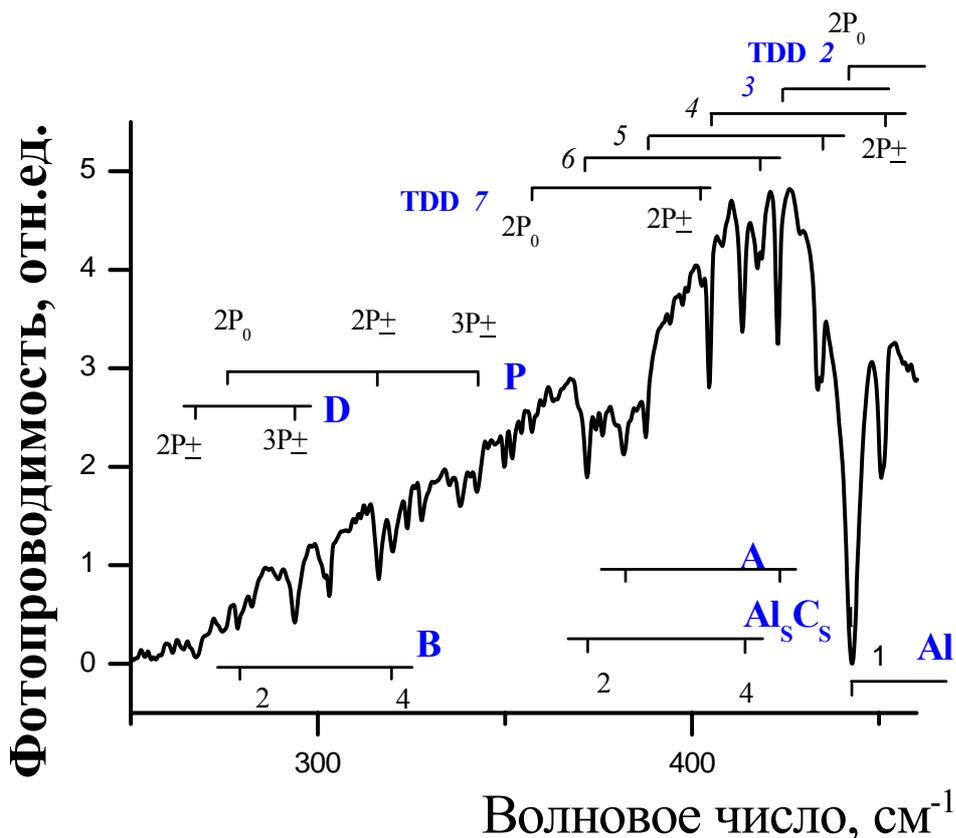


Рис. 5.18. Спектр фотопроводимости при $T=5,6 \text{ К}$ образца кремния с селективным поглощением электрически активными примесями (P, B, Al) и примесными комплексами (TDD2-TDD7; Al_SC_S ; A; D) при межзонном свете. Разрешение $0,5 \text{ см}^{-1}$. Идентификация переходов доноров и цифровые обозначения линий в спектрах акцепторов соответствуют каталогам из главы 4 и [20].

линии поглощения на фоне последовательно расположенных континуумов фотоионизации $A(B_S, C_S)$, B , $A(Al_S, C_S)$, Al .

Для определения концентрации примесей проводили обработку спектров и измерение коэффициентов поглощения методом ФПАС с помощью соотношений (5.20., 5.21.) для двух образцов Si:Al - исходного и подвергнутого термообработке. Длину пути излучения l определяли по соотношению (5.20.) для линий бора ($319,8 \text{ см}^{-1}$) и фосфора ($315,97 \text{ см}^{-1}$) в исходном образце. Необходимые для этого значения α находили, исходя из сечений поглощения для B и P приведенных в табл.1 Приложения 2. При этом предполагали постоянство l и выполнение условия (5.21) - малое поглощения в континууме фотопроводимости в исходном и обработанном образцах. Определенная таким способом величина $l = 1,0 \pm 0,27 \text{ см}$ (при толщине образца $0,1 \text{ см}$). Коэффициенты поглощения для спектральных линий электроактивных примесей в анализируемом образце определяли при подстановке значения l в соотношение (5.20.), а концентрацию электроактивных примесей находили, используя данные в табл. 4.13. и табл. 1 Приложения 2. Результаты определения концентрации приведены в табл. 5.18. Отметим хорошее совпадение значений концентрации, полученных методом ФПАС с результатами измерения эффекта Холла.

Относительно концентрации акцепторных комплексов $A(Al, C_S)$ и A можно ограничиться лишь оценками. Согласно [20] углеродсодержащие акцепторные комплексы образуются в кремнии в широком диапазоне температур термообработки и их доля в общей концентрации компонентов (элементов III группы и углерода) зависит от температуры и продолжительности термообработки. Используя данные [20] и экстраполируя их до $T = 460^\circ \text{C}$, $N_{Al} = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $N_C \leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ получаем $N(Al_S C_S) \leq 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с результатами ФПАС, приведенными в табл. 5.7. Спектральные линии, отмеченные на рис. 5.18. и в табл. 5.7 как переходы акцептора A , вряд ли можно отнести к комплексу $Ga_S C_S$, поскольку оценка, аналогичная сделанной выше, дает концентрацию $N(Ga_S C_S) \leq 1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ меньшую на несколько порядков величины.

Рассмотрим возможности метода ФПАС для исследования примесного состава кремния и германия. Доминирующими примесями в кремнии, выращенном как по

Чохральскому так и методом бестигельной зонной плавки являются фосфор и бор. Эти примеси имеют наименьшие энергии ионизации среди доноров и акцепторов III и V групп: для бора $E_I(B) = 44,39$ мэВ (358 см^{-1}), для фосфора $E_I(P) = 45,59$ мэВ ($367,7 \text{ см}^{-1}$). Континуум прямой фотоионизации этих примесей из основного состояния

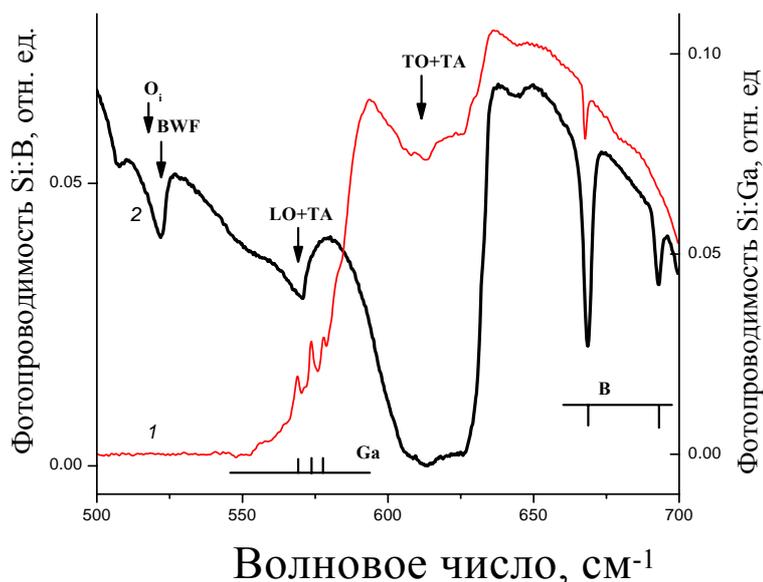


Рис.5.19. Спектры ФП при $T = 11$ К образцов кремния, содержащих галлий (1) и бор (2), с полосами фоннного и примесного поглощения.

занимает согласно данным [36] весьма широкий интервал $(1 \div 10) \cdot E_I$. Таким образом в континууме фотопроводимости фосфора или бора (см. спектр 2 на рис. 5.19) можно наблюдать изменения сигнала фотопроводимости, связанные с примесями, имеющими большие энергии ионизации. Среди акцепторов это Al, Ga, In, углеродсодержащие акцепторные комплексы [20]. Среди доноров - As, Bi, кислородсодержащие двойные термодоноры -TDDi. В данной работе метод ФПАС был основным при исследовании процессов формирования термодоноров, результаты которого приведены в разд. 6.3. Метод ФПАС дополняет фототермоионизационную спектроскопию при определении примесей с глубокими уровнями и электроактивных примесей в области содержаний $\geq 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$, при которых происходит сильное уширение линий ФТИ.

Еще ряд линий поглощения могут быть зарегистрированы как провалы в континууме фотопроводимости. На рис. 5.19. на фоне континуума фотопроводимости бора видны: переходы из основного состояния бора в отщепленную валентную зону 669 и 693 см^{-1} ; полосы двухфоннного поглощения решетки кремния на частотах 614

и $570,5 \text{ см}^{-1}$ ($\alpha_{570}=0.423 \text{ см}^{-1}$), полоса на частоте 522 см^{-1} , интерпретируемая в [310] как резонансное электрон-фононное взаимодействие (типа Брайта-Вигнера-Фано - BWF), и близкая к ней полоса поглощения межузельного кислорода O_i на частоте 518 см^{-1} . Измерения α и концентрации возможны и для других примесей, дающих локальные колебания, например, для С, Н, N.

Таблица 5.7. Сопоставление результатов определения примесей методом ФПАС с данными других методов

Примесь	Концентрация, см^{-3}		
	Эффект Холла(a),	АС (b)	ФПАС
P	$5 \cdot 10^{13}$ (a)		$(6,2 \pm 1,6) \cdot 10^{13}$
B	$2 \cdot 10^{13}$ (a)		$(2,8 \pm 1) \cdot 10^{13}$
Al	$7 \cdot 10^{15}$ (a)		$(7,1 \pm 1,9) \cdot 10^{15}$
Ga	Не опред.		$(4,5 \pm 1) \cdot 10^{13}$
A(Al, C _S)	Не опред.		$1,5 \cdot 10^{13}$
A	Не опред.		$1 \cdot 10^{13}$

Полученные для описания спектров фотопроводимости с селективным поглощением соотношения (5.21.-23.) позволяют объяснить наблюдаемые в эксперименте значительные изменения величины провала U_2/U_1 в различных образцах при постоянном значении α , связав их с изменением поглощения в континууме фотопроводимости (γ). При увеличении поглощения (γ) величина U_2/U_1 уменьшается. На рис. 5.19. показано, как полоса фононного поглощения в кремнии $TO+TA \nu=614 \text{ см}^{-1}$ ($\alpha = 4,4 \text{ см}^{-1}$ при $T= 4,2\text{K}$) резко меняет интенсивность U_2/U_1 в зависимости от того, наблюдается ли она как провал в наиболее интенсивной части континуума фотопроводимости галлия в Si (спектр 1, концентрация Ga более 10^{16} см^{-3} и $\gamma > 1$), или континуум фотопроводимости соответствует примеси бора в кремнии (спектр 2) при концентрации 10^{14} см^{-3} и полоса фононного поглощения находится не в максимуме γ . Оба образца имели толщину 0,1 см.

Выводы к главе 5.

Изучение спектров фототермической ионизации (ФТИ) примесей с помощью бесконтактного варианта ФТИС с высоким разрешением позволило обнаружить и описать зависимость формы линии в спектре ФТИ от концентрации примеси. Практически важным следствием стала разработка способа измерения концентрации

электрически активных примесей по спектрам ФТИ, что ранее считалось невозможным. Этот способ, вместе с измерениями концентрации компенсирующих примесей по времени релаксации фотопроводимости и определением концентрации примесных комплексов, позволяет измерить содержание каждой из основных и компенсирующих примесей без контактов к анализируемому образцу, т.е. при минимальных искажениях состава и структуры совершенных кристаллов, с низкими (до 10^8 ат/см³) пределами обнаружения. Полученные нелинейные зависимости ширины линии ФТИ от концентрации позволяют определять нейтральные мелкие акцепторы и доноры в Ge и Si непосредственно по спектрам ФТИ с относительным стандартным отклонением менее $S_r \leq 0,4$ для образцов германия с суммарным содержанием электроактивных примесей от 10^{13} до $n \cdot 10^{10}$ ат/см³ в германии и от 10^{14} до $m \cdot 10^{11}$ ат./см³ в кремнии.

Зависимости времени релаксации фотопроводимости *p*-Ge от концентрации ионизованных акцепторов и температуры исследованы бесконтактным способом в диапазоне предельно низких концентраций до $2 \cdot 10^9$ см⁻³. Разработана методика бесконтактного определения концентрации компенсирующих примесей в Ge по времени релаксации ФП. Установлено, что для высокочистого германия время релаксации ФП является однозначной функцией концентрации компенсирующих примесей только при ограничении фонового излучения. Полученные значения коэффициента захвата $\alpha_p = (1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ см³/с и сечения захвата, $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-12}$ см² при $T = 6$ К хорошо согласуются с теорией захвата дырки на изолированный кулоновский центр в *p*-Ge.

Разработана и применена для количественного описания спектров модель формирования сигнала фотопроводимости с абсорбцией. В рамках этой модели получило объяснение наблюдаемый в кристаллах с одинаковой концентрацией поглощающих центров, рост пиков поглощения, регистрируемых как провалы в континууме фотопроводимости. Это рост связан с уменьшением коэффициента поглощения в континууме ФП мелких примесных центров ($\gamma \ll 1$), на фоне которого наблюдается поглощение.

Глава 6.

Примесный состав высокочистых и легированных кристаллов кремния и германия.

В данной главе изложены результаты исследования примесного состава высокочистых кремния и германия и его особенностей, связанных со способами получения, термообработки и легирования кристаллов. Эти исследования были частью работ по развитию технологии получения кристаллов высокочистого гидридного германия и кремния.

Исследования высокочистых Ge и Si, моноизотопного кремния были выполнены совместно с А.В.Гусевым, В.А. Гаввой, Г.Г.Девятым, П.Г. Сенниковым (Институт химии высокочистых веществ РАН) [99,233,234,235,237, 256, 280,281,289,344,360-362]. Изучение особенностей поведения примесей В, Al, Си в процессах получения высокочистого Ge проведено совместно с Г.А.Максимовым, В.Г. Пименовым (Институт химии высокочистых веществ РАН) и В.Б. Шмагиным (Институт физики микроструктур РАН)[236,237,330,343,345,346]. Работы по получению и исследованию свойств кремния с минимальными диэлектрическими потерями выполнены совместно с А.В. Гусевым (ИХВВ РАН), В.Б. Шмагиным (Институт физики микроструктур РАН), В.В.Паршиным (Институт прикладной физики РАН) и Т.В. Котеревой (Институт химии высокочистых веществ РАН) [354-358]. Исследование процессов формирования термодоноров проведено совместно с В.В.Емцевым, Г.И. Кропотовым, В.Г. Голубевым (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН) [259,260,348-353,404].

6.1. Элементарные примеси и примесные комплексы в высокочистом гидридном германии.

Германий является одним из наиболее чистых твердых веществ полученных в настоящее время и в этом качестве находит широкое применение в полупроводниковой технике. Как отмечалось в обзоре литературы (разд.1.7) одним из двух основных методов получения высокочистого германия [1] является гидридный метод [232]. Разработка и совершенствование этого многостадийного метода требует

исследования примесного состава германия на различных этапах получения высокочистых кристаллов. Наиболее важно определение химической природы и концентрации электрически активных примесей. Как следует из данных в табл. 6.1, традиционные аналитические методы: химико-спектральный, искровая масс-спектрометрия, нейтронная активация, - не дают, необходимых сведений о примесном составе кристаллов гидридного германия, полученных по реакции термораспада высокочистого гидрида германия и дополнительно очищенных методом зонной перекристаллизации. Приведенные результаты устанавливают только верхние границы полной концентрации примесей, часть атомов которых может быть электрически активной. Это, в первую очередь, относится к примесям элементов III и V групп Периодической системы – водородоподобным мелким акцепторам и донорам, соответственно.

Таблица 6.1. Результаты элементного анализа гидридного германия.

Примесь	С _{пр} , ат.%		
	Химико-спектральный метод	Нейтронно-активационный метод	Масс-спектрометрия
B	-	-	$<4 \cdot 10^{-7}$
Al	$<10^{-6}$	-	$<10^{-6}$
Ga	-	$<2 \cdot 10^{-9}$	-
In	$<2 \cdot 10^{-6}$	-	-
P	-	-	$<10^{-5}$
Bi	$<3 \cdot 10^{-7}$	-	$<10^{-6}$
Cu	$<2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	-
Ag	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<8 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Au	-	$<10^{-9}$	-
Zn	-	$<6 \cdot 10^{-6}$	-
Cd	$<7 \cdot 10^{-7}$	-	-
Cr	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$<9 \cdot 10^{-7}$
Mn	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-8}$	$<8 \cdot 10^{-7}$
Fe	$<2 \cdot 10^{-6}$	-	-
Co	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<8 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	-

Описанные выше экспериментальная техника и методы ФТИС позволили определить примесный состав германия, включая предельно чистые образцы. В отличие от предшествующих работ вероятность изменения примесного состава

Таблица 6.2.. Результаты определения электрически активных примесей в высокочистом германии.

Кристалл Ge	Концентрация примесных центров, $N \times 10^{-10}$, см^{-3}									
	Акцепторы			Доноры					$\Sigma N_{\text{глуб.}}$	$N_{\text{осн-}} / N_{\text{к}}$
	Al	B	Ga	P	As	Li,O	Li	H,O		
ИХВВ РАН										
КРЕ27с2№3	23	0,1	0,06	20	<0,2	<0,5	<0,5	<0,2	0,05	3
КРЕ34с2	24	2	6	12	<0,4	<0,8	<0,4	<0,2	0,2	20
КРЕ16 до отж.	15	<0,1	2	13	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1	1,1	2
КРЕ16 после отж.	11	<0,3	3	10	<0,2	<0,1	<0,3	<0,1	0,4	4
КРЕ9	20	4	5	31					42	40
КРЕ20с3	4	2	4	30,4	<0,1	0,5	2	<0,1 ^a		23
МК109-1	3	1,5	0,1 ^b	2,5	<0,2	<0,3	<0,3	<0,2	2,1	5
МК109-3	7	0,5	1 ^c	87	3	1	0,5	<0,1		83
КРД-1П №1	100	<10	<10	400	<50	<20	<50	<20	-“-	300
КРД-1П №3	300	<30	<30	800	<100	<50	<100	<50	-“-	500
«Красцветмет»										
ТЕ254-1	7,2	0,5	0,2	6,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-“-	1,7
ТЕ645	18	1	2	16	<1	<1	<2	<1	-“-	5
ГИРЕДМЕТ										
МС537	18	45	0,7 ^d	7,5					-“-	56
МС354	220	110	<20	60	<5	<3	<5	<3	-“-	270
ЕН-76-1	128	30	2	40	<1	<0,5	<2	<0,5	-“-	120
ЕН-76-4	210	80	<2	180	<10	<5	<20	<5	-“-	110
Х3 США	3,8	0,3	1,8	0,46	<0,01	0,36		0,08	-“-	5
Х4 США	3,1	2,5	0,3	0,3	<0,05	<0,02	<0,05	<0,02	-“-	5,5
724 LBL США	16	3	0,3	6	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1	0,1	13
p-Ge1LBL	6	0,5	0,3	2					<0,3	4
p-Ge2LBL	2	<0,05	<0,05	0,8					<0,4	1,2
LMC204	17	<1	<1	59	<1	5	2	<1		49
Х2 Новокен, Нидерланды	0,8	0,3	5,4	5,5	<0,05	<0,02	<0,05	<0,02	-“-	1

Примечания. В таблице не указаны содержания ($\times 10^{-10} \text{ см}^{-3}$) электрически активных комплексов: а) (Li, X) -0,1; б) $\text{A}_6(\text{H}, \text{C})$ -0,5; A_{11} -0,3; $\text{A}_4(\text{C}, \text{N})$ -0,2; A_{12} -0,2; в) $\text{A}_4(\text{C}, \text{N})$ -0,4; д) $\text{A}_4(\text{C}, \text{N})$ -0,4;

кристаллов была минимальной за счет применения бесконтактной ФТИС. Результаты определения концентраций наиболее распространенных примесей и примесных комплексов в высокочистых монокристаллах германия, полученных различными лабораториями, приведены в табл. 6.2, где указаны также значения разностной

концентрации $|N_A - N_D|$ и суммарная концентрация примесных центров с глубокими уровнями в ряде исследованных образцов, измеренная методом DLTS

Качественно примесный состав высокочистого германия, полученного гидридным методом (образцы Института химии высокочистых веществ РАН) совпадает с примесным составом германия, полученного по оксидной технологии (образцы «Красцветмета», кристаллы из Лоуренсовской лаборатории в Беркли (LBL), США в табл.6.2.). Как видно из таблицы, алюминий не только является наиболее распространенной примесью среди примесей III группы, но и находится в наибольшем количестве практически в каждом из исследованных кристаллов. Наличие доминирующей примеси алюминия, как в том, так и в другом случае, свидетельствует о том, что источником примеси алюминия является, по-видимому, загрязнение материалом аппаратуры на высокотемпературных стадиях процесса. Поведение примеси алюминия в процессе выращивания кристалла будет описано в разд. 6.2.

Отличительная особенность германия, полученного гидридным методом, - более высокое содержание примеси фосфора. Присутствие фосфора в германии до очистки кристаллизационными методами связано с наличием фосфина (PH_3) в гидриде германия, вследствие трудностей очистки германа именно от этой примеси. Вместе с тем, как будет показано в разд.6.2., экспериментально достигаемая глубина очистки методом зонной плавки, в частности по примеси фосфора, оказывается значительно ниже предсказываемой теоретически, что хорошо видно на рис. 6.3, и существенно зависит от материала контейнера. Наиболее чистые образцы германия были получены с применением контейнеров из кварца с защитными покрытиями из аморфной двуокиси кремния и пироуглерода [210]. Таким образом, ограничение степени чистоты связано с поступлением примесей из материалов аппаратуры.

Уникальная особенность метода ФТИС состоит в том, что, чем выше степень чистоты исследуемого кристалла, тем подробнее можно установить его примесный состав. Оценка суммарного содержания примесей становится возможным для наиболее трудного и интересного случая кристаллов с рекордно высокой степенью чистоты. Табл.6.3. содержит данные о примесном составе одного из наиболее чистых монокристаллов германия, полученного гидридным методом, с заключительной

стадией выращивания по Чохральскому. Две первые колонки и две последние колонки относятся к акцепторам и донорам, соответственно, концентрация которых измерена методом ФТИС. Спектры ФТИС содержали линии медьводородных комплексов, поэтому методом РСГУ (DLTS) были измерены концентрации акцепторных центров с глубокими уровнями (вторая и третья колонки). Методом ФТИС измерены концентрации 8 примесных центров и оценены верхние границы для 7 примесных центров, спектральные линии которых не превышали величины шума. Примеси элементов III и V доминируют в кристалле. Относительно большая концентрация бора объясняется тем, что образец вырезан из начальной части монокристалла, в которой концентрируется бор. Наблюдаемые акцепторные примесные комплексы $A_4(C,N)$, $A_6(CH)$ характерны и для германия, полученного по оксидной технологии [1], а акцепторы A_{11}, A_{12} обнаружены в гидридном германии. Кроме медьводородных комплексов методом DLTS в кристалле определены комплекс дивакансия-водород V_2H (E_v+68 мэВ) и относящийся к кислороду глубокий центр [O] (E_v+78 мэВ). Видно, что все газообразующие примеси H,C,N и O участвуют в формировании электрически активных центров в высокочистом германии.

Таблица 6.3 Электрически активные примеси в кристалле германия.
p-Ge, МК 109-1, $N_A-N_D=5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$

Примесь	Концентрация $\text{см}^{-3} \times 10^{-10}$	Примесь	Концентрация $\text{см}^{-3} \times 10^{-10}$	Примесь	Концентрация $\text{см}^{-3} \times 10^{-10}$
B	2	(Cu,H ₂)	1	P	2,5
Al	4	(Cu,H)	0,4	As	<0,2
Ga	0,2	Cu _S	0,3	Sb	<0,3
In	<0,02	(Cu,Li,H)	0,02	(Li,O)	<0,3
$A_6(H,C)$	0,5	(V ₂ H)	0,1	(H,O)	<0,2
A_{11}	0,3	(O)	0,01		
$A_4(C,N)$	0,2	A(40K)	0,1		
A_{12}	0,2	A(90K)	0,2		
(H,Si)	<0,03				

Оценим полноту данных о примесном составе Ge, приведенных в табл. 6.3., воспользовавшись для этого методом восстановления функции распределения примесей по концентрации, который позволяет оценить суммарное содержание примесей по неполным данным анализа [372]. Согласно работам [372,373] число примесей (n) с данной концентрацией C в высокочистых веществах подчиняется

логарифмически нормальному закону распределения, что позволяет с использованием метода максимального правдоподобия оценить суммарное содержание примесей по всегда неполным результатам анализа. Приведенное на рис. 6.1. экспериментальное распределение $n(-\lg C)$ и результаты его МНК-описания, выполненного К.К. Малышевым, (табл.6.4.) показывают, что электрически активная часть примесей очень хорошо описывается логарифмически нормальным распределением, т.е. образует класс примесей, объединенных единым масштабом воздействий со стороны применяемых методов очистки. Максимальное число электроактивных примесей имеет концентрацию, близкую к 10^{-11} ат.% ($\sim 10^9$ см⁻³), а МНК-оценка суммарного содержание примесей $0,43 \cdot 10^{-9}$ ат.% не имеет статистически значимого расхождения с измеренным значением $0,38 \cdot 10^{-9}$ ат.% ($1,7 \cdot 10^{11}$) см⁻³, что свидетельствует о полноте определения электрически активных примесей.

Данные в табл. 6.2. и 6.3. и результаты изучения спектров ФТИ большого числа других образцов показывают, что наиболее распространенными электрически активными примесями в исследованных кристаллах гидридного германия являются элементы III и V групп Периодической системы, медь и литий. Некоторые из этих элементов, образуя химическую связь с другими примесями или взаимодействуя с дефектами кристаллической решетки, способны переходить в электронейтральную форму [22, 109]. Поэтому концентрация примеси в полупроводнике может быть больше, чем концентрация связанных с ней электроактивных центров.

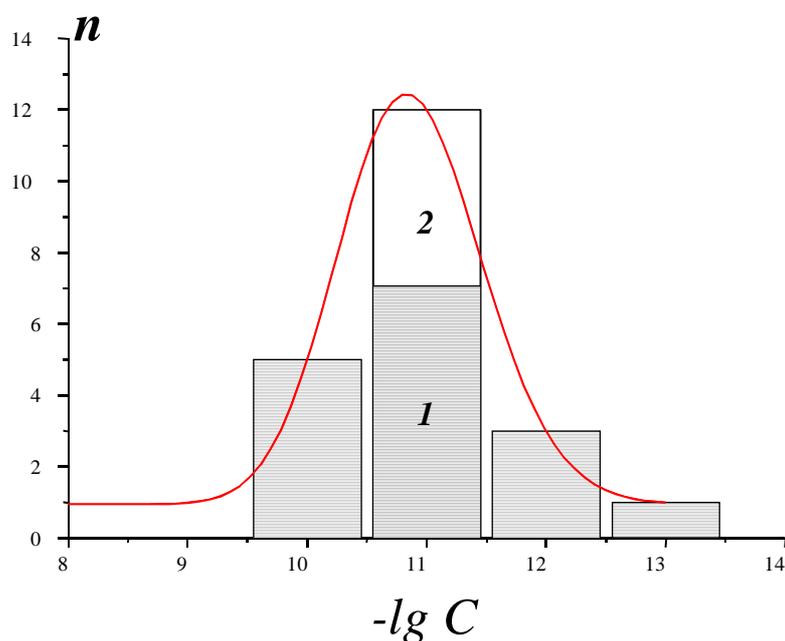


Рис. 6.1. Распределение числа электрически активных примесей (n) по концентрации (C , ат.%) в монокристалле высокочистого германия. 1- число примесей с измеренными содержаниями; 2- число примесей с известными пределами обнаружения.

Таблица 6.4. Оценка суммарного содержания электрически активных примесей.

Характеристика	Измеренные содержания	Пределы обнаружения	Оценка методом максимального правдоподобия
Σn	16	5	21
$\langle -\lg C \rangle$	11,1	11,3	11,2
$\langle C \rangle$ ат.%	$8,6 \cdot 10^{-12}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
СКО	0,75	0,12	0,78
ΣC ат.%	$\Sigma C_0 = 0,38 \cdot 10^{-9}$	$\Sigma C_0 = 0,29 \cdot 10^{-10}$	$\Sigma C = 0,43 \cdot 10^{-9}$

Примечания. Σn -число примесей; $\langle -\lg C \rangle$ среднее значение логарифма концентрации; $\langle C \rangle$ среднее значение концентрации; СКО среднеквадратичное отклонение; ΣC суммарное содержание примесей в образце.

Образование химических соединений изменяет масштаб воздействия на различные формы примеси в процессах глубокой очистки и приводит, согласно [373] к отклонениям от логарифмически нормального распределения примесей по концентрации: реализуется полимодальность распределения примесей по концентрациям. Соотношение и взаимопревращение форм примеси зависят от условий получения германия. Политропия примесей фосфора, бора, мышьяка и сурьмы в образцах сильно легированного (10^{16} - 10^{20} ат./см³) этими элементами германия была исследована в работах [369-371]. Исследуем соотношение между концентрацией примесей в электроактивной форме и общим содержанием в высокочистом германии для примесей В, Al, Ga, Li и Cu

Для определения общего содержания примесей в германии применяли методики химико-атомно-эмиссионного (ХАЭ), химико-атомно-абсорбционного (ХАА) [11] и лазерного атомно-ионизационного (ЛАИ) [8-10] элементного анализа. Монокристаллический образец *p*-Ge №1 был выращен по методу Чохральского в кварцевом тигле в вакууме. Образец *n*-Ge №2 - блочный кристалл после зонной плавки в атмосфере водорода в кварцевом контейнере, покрытом слоем аморфного диоксида кремния. Концентрация не скомпенсированных носителей заряда в этих образцах составляла $1 \cdot 10^{13}$ и $8 \cdot 10^{11}$ см⁻³ соответственно. Кристаллы с концентрацией электроактивных примесей 10^{11} - 10^{12} см⁻³ №3, №4 выращены методом Чохральского в атмосфере водорода, кристалл №5 – в вакууме.

За величину общего содержания алюминия (C_{Al}) было принято, приведенное в

табл.6.5 среднее значение результатов измерения тремя методами элементного анализа. Приведенное в табл.6.5. общее содержание бора определено методом ЛАИ.

Табл. 6.5. Содержание примесей в образцах высокочистого германия.

	Методы элементного анализа				ХАА
	ЛАИ, ХАА, ХАЭ				
	Al (мас.%)	B (мас.%)	Ga (мас.%)	Li(мас.%)	Медь (ат./см ³)
Общее содерж. примеси.	(2,0±0,5)· 10 ⁻⁷ (№1)	(2,0±0,9)· 10 ⁻⁸ (№1)	<8· 10 ⁻¹¹ (№3)	(6,0±1,4)· 10 ⁻¹¹ (№2)	4·10 ¹² (в H ₂) (№4) 4·10 ¹¹ (в вак.) (№5)
	Фототермоионизационная спектроскопия				DLTS
Электр. активная форма примеси	(1,0±0,6)· 10 ⁻⁸ (№1)	(6,0±3)· 10 ⁻⁹ (№1)	(3±0,9)· 10 ⁻¹² (№3)	(7,0*)· 10 ⁻¹¹ (№2)	1,3·10 ¹⁰ (в H ₂)(№4) 1·10 ¹⁰ (в вак.) (№5)

*Погрешности результатов анализа приведены для доверительной вероятности $P=0,95$: и числа параллельных определений $m = 4$.

**При расчете концентрации электроактивного лития по экспериментальным данным не учитывались: степень компенсации образца и различие сил осцилляторов оптических переходов для комплекса (Li,O) и атомарного лития.

Среди электрически активных примесей в образце №1 доминировали алюминий и бор. Их концентрация (N_{Al} и N_B), на порядок величины превышающая концентрацию других мелких примесных центров указана в табл. 6.5. Из литературных источников [109,371] известно, что часть атомов алюминия и бора в германии может образовывать электронейтральные соединения с кислородом (Al-O), (B-O) или комплексы с кислородом и кремнием (Al-O-Si), (B-O-Si). В [109] предполагалось, что в кристаллах германия, выращенных в контакте с кварцевым стеклом, только 1/10 часть атомов алюминия является электрически активной. Из полученных нами данных отношение $C_{Al}/N_{Al}=20$, что не противоречит теоретическим оценкам, приведенным в [109].

Для примеси бора и галлия подобное соотношение установить не удалось, так как доверительные интервалы для величин C_B и N_B практически перекрываются, а для низкого общего содержания галлия удалось установить лишь предел обнаружения, но отметим, что среднее значение общего содержания бора превышает концентрацию электроактивных атомов бора.

Примесь меди в германии демонстрирует максимальное превышение общей концентрации над концентрацией электроактивных центров, что связано с эффективным захватом меди на дислокации. Результаты, приведенные в табл. 6.5., показывают, что доля электроактивной меди мала и уменьшается на порядок до $3 \cdot 10^{-3}$ в кристаллах Ge, выращенных в атмосфере водорода, по сравнению с Ge, выращенным в вакууме. Наблюдаемое методом DLTS в Ge, выращенном в водородной атмосфере, увеличение доли медьводородных акцепторных комплексов CuH и CuH₂ позволяет связать уменьшение доли электроактивной меди с образованием, в конечном итоге неактивного комплекса CuH₃ [376]. Измерения методом DLTS концентрации медьсодержащих электроактивных центров были выполнены В.Б. Шмагиным и Д.М. Гордеевым.

В отличие от алюминия, бора и меди различные химические формы некоторых других примесей в германии могут быть электроактивными. К таким примесям относится, по-видимому, литий. Атомарный литий в междоузлии является мелким донором [374]. Известные комплексы лития, включающие кислород, являются мелкими донорами [375], а комплексы лития с медью и водородом - акцепторы с энергией ионизации менее 20 мэВ [109]. Есть основания предполагать, что большая часть атомов лития в германии входит в состав электрически активных центров и может быть определена электрофизическими методами. Экспериментальная проверка этого предположения была проведена для образца германия №2 (см. табл.6.5.). Методом ФТИС (в бесконтактном варианте, минимизирующем загрязнение образца быстродиффундирующим литием) были зарегистрированы атомарный литий и донорный комплекс лития с кислородом (Li,O) и оценена концентрация атомов лития, входящих в электроактивные центры. Сопоставление этой величины (N_{Li}) с общим содержанием лития, определенным ХАА методом, свидетельствует о вхождении большинства атомов лития в состав донорных комплексов.

Приведенные в данном разделе результаты показывают, что примеси элементов III, V и, в меньшей степени, I групп формируют, в основном, электрически активные примесные центры в высокочистом германии. Доля электрически активных центров в общем содержании зависит от взаимодействия с другими примесями и дефектами и составляет от $\sim 10^{-3}$ для меди до ~ 1 для лития.

6.2. Источники поступления примесей в высокочистый германий.

Рассмотрим связь примесного состава германия с особенностями процессов его глубокой очистки. Зонная перекристаллизация (зонная плавка) – наиболее эффективный способ получения высокочистых кристаллов германия и кремния, так как величина коэффициента распределения в системе «кристалл-расплав» для большинства примесей значительно отличается от единицы [377]. В отличие от методов выращивания кристаллов из расплава (наиболее широко распространен метод Чохральского), время контакта расплава при зонной очистке значительно короче и суммарное поступление примесей в расплав, а затем в кристалл, меньше.

Типичное распределение электрически активных примесей в слитке германия приведено на рис. 6.2. Дырочный тип проводимости образцов, в большинстве случаев определялся примесями алюминия и бора, а компенсирующей примесью являлся фосфор. Температурные зависимости концентрации нескомпенсированных носителей заряда, (см., например рис.6.3.) подтверждают данные ФТИС, а именно, основной вклад дают примеси с мелкими уровнями, энергия ионизации которых близка к 10 мэВ, а концентрация центров с глубокими уровнями меньше 10^{11} см^{-3} .

Распределение примесей показывает, что примеси алюминия и фосфора концентрируются в хвостовой части слитка, а бора - в начальной в соответствии со значениями коэффициентов распределения для равновесия «кристалл-расплав». Концентрация каждой из примесей, идентифицированных в спектрах ФТИ, изменяется по длине слитка от $2 \cdot 10^{11}$ до $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Достижимый в эксперименте эффект очистки существенно меньше ожидаемого (см. рис.6.4.) и зависит от материала контейнера. Рассмотрим влияние поступления примесей из покрытий на глубину очистки германия методом зонной плавки. Исследования проводили на установке зонной плавки с индукционным нагревом. Длина контейнера -300 мм, ширина расплавленной зоны 30 мм.

Исходными экспериментальными данными для исследования влияния материала контейнера являются распределения примесей по слитку. Особенности аналитической задачи связаны с блочной структурой слитков, получаемых в процессе зонной плавки и с необходимостью учета степени компенсации. Блочная структура

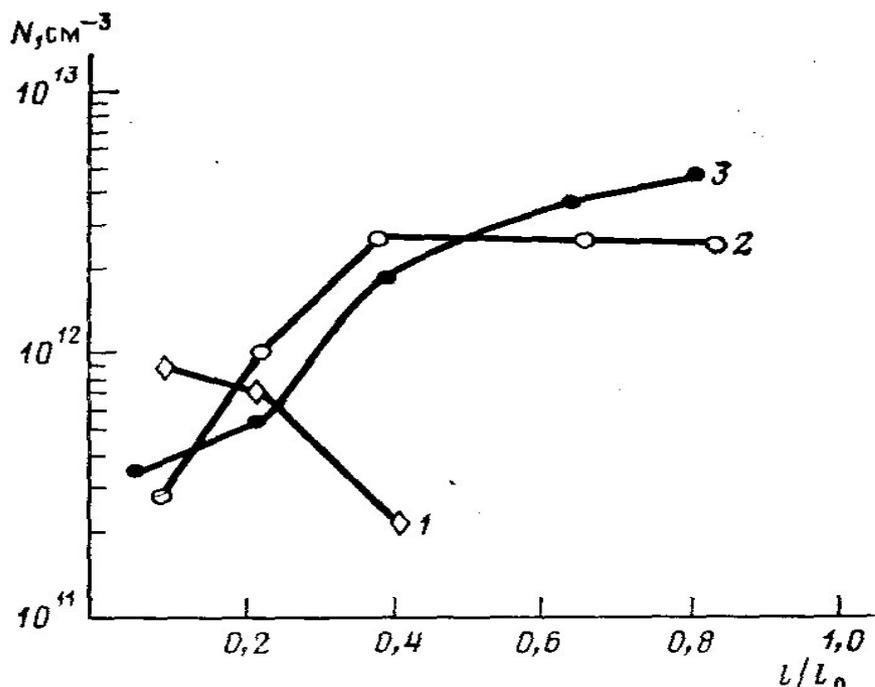


Рис. 6.2. Распределение концентрации электрически активных примесей по длине слитка германия : 1- бор, 2- алюминий, 3-фосфор

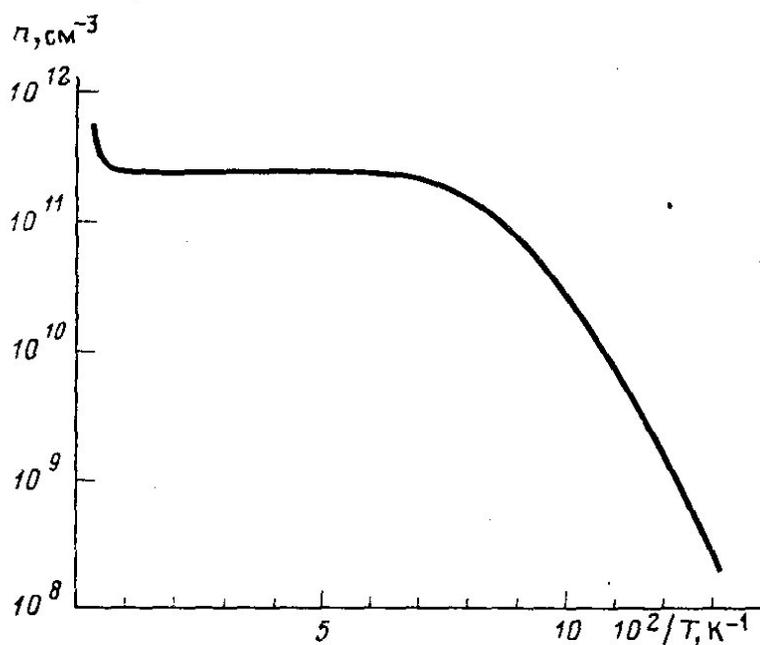


Рис.6.3. Температурная зависимость концентрации нескомпенсированных носителей заряда в германии.

слитка была, в ряде случаев, причиной напряжений и соответствующего расщепления линий акцепторов и уширения линий доноров в исследованных образцах. Если измерение концентрации в напряженных образцах по ширине линий было затруднено, то определение концентрации проводили, комбинируя данные эффекта Холла и ФТИС. Определение концентрации ионизованных атомов (или примесных центров) проводили по времени релаксации субмиллиметровой фотопроводимости (разд.5.4.) По данным ФТИС основными электрически активными примесями в германии, очищенном методом зонной плавки в лодочках с покрытием из

пироуглерода, были алюминий и бор; при очистке в контейнерах с покрытием из аморфной двуокиси кремния - алюминий и фосфор.

Для загрязнения очищаемого слитка, связанного с поступлением примесного компонента в расплав германия с постоянной скоростью V_n , можно записать уравнение материального баланса для примесного компонента в расплавленной зоне

$$dy/(x - ay + V_n \cdot S/V) = dn \quad (6.1.)$$

где y , x - мольная доля примесного компонента в расплаве и исходном кристалле, соответственно; V - скорость кристаллизации (моль/с); V_n - скорость поступления примеси в расплав германия (моль/см²·с); n - длина слитка, выраженная в долях расплавленной зоны; S - площадь контакта расплава германия с материалом контейнера; α - коэффициент распределения.

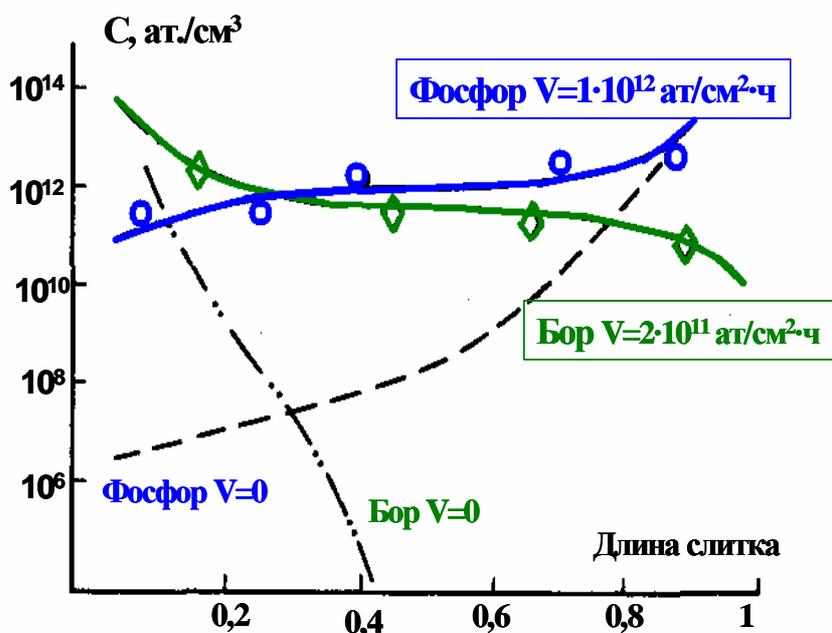


Рис.6.4. Распределение примесей бора и фосфора по длине слитка после 15 проходов зоны. \circ - экспериментальные данные, кривые - расчет для фосфора при $V=0$ и $1 \cdot 10^{12}$ ат/см² ч, \diamond - экспериментальные данные, кривые - расчет для бора при $V=0$ и $2 \cdot 10^{11}$ ат/см² ч,

На рис.6.4. сопоставлены экспериментально наблюдаемое распределение примесей бора и фосфора по длине слитка, которое хорошо согласуется с расчетом по (6.1.) при скорости поступления бора, равной $2 \cdot 10^{11}$ ат/см²·ч, и фосфора $1 \cdot 10^{12}$ ат/см²·ч. В расчете принимали значения коэффициентов распределения равными $\alpha=6$ [368] для примеси бора и $\alpha=0,2$ [367] для фосфора.

Согласно представлениям, развитым в работах [232], примеси поступают при растворении материала контейнера и содержащихся в нем примесей в расплав германия, и, можно предположить, что содержание фосфора в контейнере

существенно превышает содержание бора. Согласие расчета и эксперимента свидетельствует о том, что глубина очистки определяется скоростью поступления примесей из защитного покрытия.

Значительно сложнее поведение примеси алюминия в процессе зонной плавки и при выращивании кристалла по Чохральскому. Результаты определения примесного состава образцов высокочистого германия, приведенные в разд.6.1., показывают, что алюминий является наиболее трудноудаляемой примесью при глубокой очистке германия кристаллизационными методами. Низкую эффективность очистки связывают с образованием в расплаве германия соединений алюминия с кислородом и кремнием. Коэффициент распределения этих соединений между жидкостью и твердой фазой германия близок к единице [367], что приводит к поступлению примеси алюминия в очищенную кристаллическую фазу в связанной электронейтральной форме, где, как показано в данной работе, 1/20 часть атомов Al является электроактивной. В работах [109,368] показано, что концентрация электрически активного алюминия в выращиваемых монокристаллах зависит от содержания примеси кислорода в газовой атмосфере ростовой камеры. При кристаллизационной очистке германия рекомендуется применять восстановительную атмосферу высокочистого водорода [240]. Исследуем кинетику перехода электроактивной формы алюминия в неактивную и оценим их равновесные концентрации в расплаве германия в атмосфере водорода.

Исходный высокочистый германий с содержанием электроактивных примесей $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (по данным ФТИС), легированный примесью алюминия до 10^{16} см^{-3} , загружали в тигель установки для выращивания монокристаллов. Атмосфера роста – водород, очищенный через палладиевый фильтр. После достижения стационарного значения концентрации воды в водороде на выходе из установки ($1 \cdot 10^{-3}$ об.%) германий расплавляли и выдерживали при температуре плавления. Из расплава периодически выращивали монокристаллы в которых определялась концентрация электроактивного алюминия. Общее количество отобранного германия не превышало 5% от массы расплава. Значение концентрации электроактивного алюминия в расплаве вычисляли по результатам для монокристаллов с учетом коэффициента распределения элементарного алюминия. Суммарное содержание примеси Al

определяли химико-атомно-эмиссионным и лазерным атомно-ионизационным методами [7].

На рис.6.5. представлена зависимость концентрации электроактивного алюминия в расплаве от времени его выдерживания в тигле из кварцевого стекла и тигле из кварцевого стекла с защитным покрытием из пиролитического углерода. Из рисунка видно, что в обоих случаях концентрация электроактивного алюминия C_A убывает, выходит на стационарный уровень. В тигле из стекла без пироуглеродного покрытия стационарная концентрация электроактивного алюминия на порядок ниже, чем для тигля с покрытием. Начальные участки кинетических кривых удовлетворительно описываются уравнениями первого порядка по концентрации Al:

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A, \quad (6.2.)$$

Значение $k = -1,5 \pm 0,1 \text{ ч}^{-1}$ в обоих случаях. Равенство значений k позволяет предположить, что в начальный период уменьшение концентрации электроактивного алюминия происходит в результате взаимодействия с примесью кислорода, поступающей в расплав из газовой атмосферы и на этой стадии материал тигля не оказывает заметного влияния. Выход кривых на стационарное значение свидетельствует об установлении равновесия между элементарной и химически связанной формами алюминия. Значение равновесной концентрации

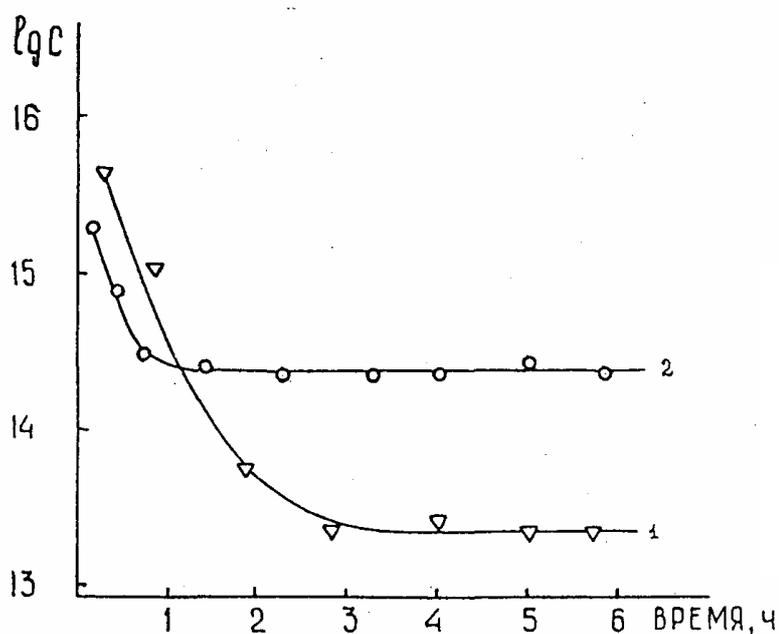


Рис.6.5. Зависимость концентрации электроактивного алюминия от времени контакта расплава с тиглем. 1- кварцевый тигель без покрытия, 2-тигель с пироуглеродным покрытием.

электроактивного алюминия при использовании пироуглеродного покрытия $2 \cdot 10^{14}$ см^{-3} согласуется с расчетным значением концентрации алюминия $1,8 \cdot 10^{14}$ см^{-3} , находящегося в равновесии с Al_2O_3 в расплаве германия [156]. Более низкое значение стационарной концентрации электроактивного алюминия, достигаемое в тигле без покрытия, можно объяснить поступлением в расплав кислорода и кремния вследствие растворения кварцевого стекла в расплаве германия и образованием соединений $\text{Al}_x\text{O}_y\text{Si}_z$ [156].

Суммарная концентрация алюминия, по данным элементного анализа, составляющая в начальный момент времени $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%, в процессе эксперимента уменьшалась до $1 \cdot 10^{-7}$ мас.% независимо от материала тигля. Переход электроактивного алюминия в нейтральные формы сопровождается удалением образовавшихся соединений алюминия из расплава с образованием «налета» на его поверхности.

Медь относится к числу наиболее распространенных примесей в высокочистом германии и как примесь часто ограничивает возможность его практического использования. Высокий коэффициент диффузии ($2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$ при температуре 700 - 900°C [378]) и склонность к образованию комплексов с другими примесями и дефектами структуры обуславливают многообразие форм нахождения меди в кристалле германия и сложность очистки от этой примеси. Большая концентрация меди в высокочистом германии (до 10^{-7} ат.%) и результаты измерения концентрации электрически активных медьсодержащих дефектов в различных частях кристалла [379] не могут быть объяснены разделением на границе «кристалл-расплав».

Концентрацию электрически активных меди и медьсодержащих примесных комплексов измеряли методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) [203,206]. Пространственное разрешение при исследовании распределения меди по диаметру монокристаллов германия составило 4 мм, относительная погрешность определения концентрации не более 0.3.

Величина N_{Cu} определялась суммированием концентраций атомов меди в положении замещения, медь-водородных и медь-литиевых комплексов. Изменение N_{Cu} по диаметру сечения - от $1 \cdot 10^{10}$ см^{-3} в центре сечения до $8 \cdot 10^{10}$ см^{-3} на его периферии - достаточно велико. Аналогично выглядит распределение меди по сечению

монокристалла германия, выращенного в вакууме. Доля электрически активной меди в общем ее содержании в высокочистом германии невелика и составляет $3 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ для монокристаллов, выращенных в атмосфере водорода и в вакууме соответственно. Эта величина изменяется от центра к краю кристалла не более, чем на 30%, поэтому профиль распределения общего содержания меди по сечению кристалла повторяет приведенный на рис. 6.6. Видно, что распределение меди удовлетворительно описывается решением уравнения диффузии [6] для времени $t=10^4$ с, соответствующего характерному времени нахождения кристалла в горячей зоне ($700-900^\circ\text{C}$) с коэффициентом диффузии меди $D=(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ см²/с для монокристалла германия, выращенного в водороде и $D=(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ см²/с для кристалла, выращенного в вакууме. Эти значения хорошо согласуются с данными работы [378] и подтверждают предположение [379] о поступлении меди с поверхности монокристалла.

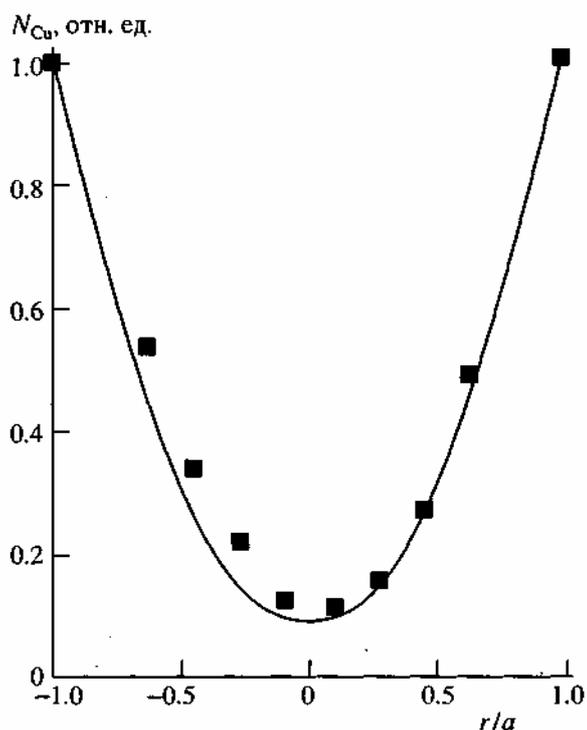


Рис. 6.6. Распределение электрически активной части медьсодержащих дефектов N_{Cu} по диаметру монокристалла германия, выращенного в атмосфере водорода. Точки - эксперимент, кривая - расчет. Концентрация N_{Cu} и радиальная координата r нормированы на максимальную концентрацию $(N_{\text{Cu}})_{\text{max}}$ регистрируемую на краю сечения, и радиус сечения a соответственно.

Средняя скорость поступления меди за время нахождения кристаллов в горячей зоне составила $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ и $(4 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ мкг/см²·мин для кристаллов, выращенных в водороде и вакууме соответственно. Два механизма появления меди на поверхности растущего кристалла германия наиболее вероятны: поступление из материала

аппаратуры и из расплава германия через испарение меди в атмосферу ростовой камеры.

Достигнутая степень чистоты германия, определяемая электрически активными формами примесей элементов III, V групп и меди, ограничивается поступлением примесей В, Р, из материала контейнеров для зонной перекристаллизации и выращивания кристаллов из расплава по Чохральскому. В покрытиях из пироуглерода доля атомарного алюминия в расплаве германия больше, что увеличивает эффективность очистки Ge кристаллизационными методами. Применение контейнеров из кварца резко уменьшает долю электроактивного алюминия в общем его содержании, что снижает эффективность очистки от алюминия кристаллизационными методами. Примесь меди поступает в растущий кристалл с его поверхности.

6.3. Электрически активные примесные центры в высокочистом и моноизотопном кремнии

Монокристаллический кремний, являясь самым распространенным полупроводниковым материалом, уступает германию по достигнутому уровню чистоты. По-видимому, основная причина этого – поступление примесей в расплав при более высокой температуре плавления кремния. Промышленное производство монокристаллов кремния, в том числе и бездислокационных высокочистых кристаллов, обуславливает достаточно постоянный примесный состав чистых кристаллов, основным финишным способом получения которых является бестигельная зонная плавка (БЗП, в английской транскрипции FZ-Si - float zone). Основным материалом современной электроники – монокристаллический кремний, выращенный по Чохральскому содержит, как правило, на порядок больше основных электроактивных примесей (бор и фосфор) и на один-два порядка большую концентрацию кислорода.

Примесный состав чистого кремния, включая промышленные образцы, исследовался, в основном, методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Основная трудность для этих методов – обнаружение центров с малой концентрацией, особенно на фоне доминирующей примеси. В данном разделе показано, как применение совместно абсорбционной, люминесцентной спектроскопии и бесконтактного варианта ФТИС делает возможным установление примесного состава предельно чистых кристаллов Si; определение электроактивных центров, характерных для нового полупроводникового материала - высокочистого моноизотопного кремния, а в следующем разделе будет выяснено влияние легирования на состав фоновых примесей в высокочистом кремнии.

На рис. 6.7 показан спектр фотопроводимости одного из наиболее чистых из исследованных монокристаллов *n*-Si (WG1 фирмы «Wacker»), зарегистрированный бесконтактным методом. Фосфор и бор определяют концентрацию носителей. As при концентрации 10^{10} см⁻³ и компенсирующая примесь – бор – определяются методом ФТИС достаточно надежно. В таблице 6.6. приведены результаты определения примесного состава высокочистых кристаллов кремния методом ФТИС. Концентрации примесей, приведенные в табл.6.6. определялись по ширине линий

ФТИ (разд. 5.2.). Если концентрация доминирующей примеси была ниже границы определяемых содержаний, то использовались данные о концентрации свободных носителей, а относительные концентрации измерялись по интенсивности линий в спектрах ФТИ. Электрически активные центры - это, в основном, примеси бора и фосфора, и, в меньшей степени, алюминия, мышьяка и сурьмы (образцы №59 и 1

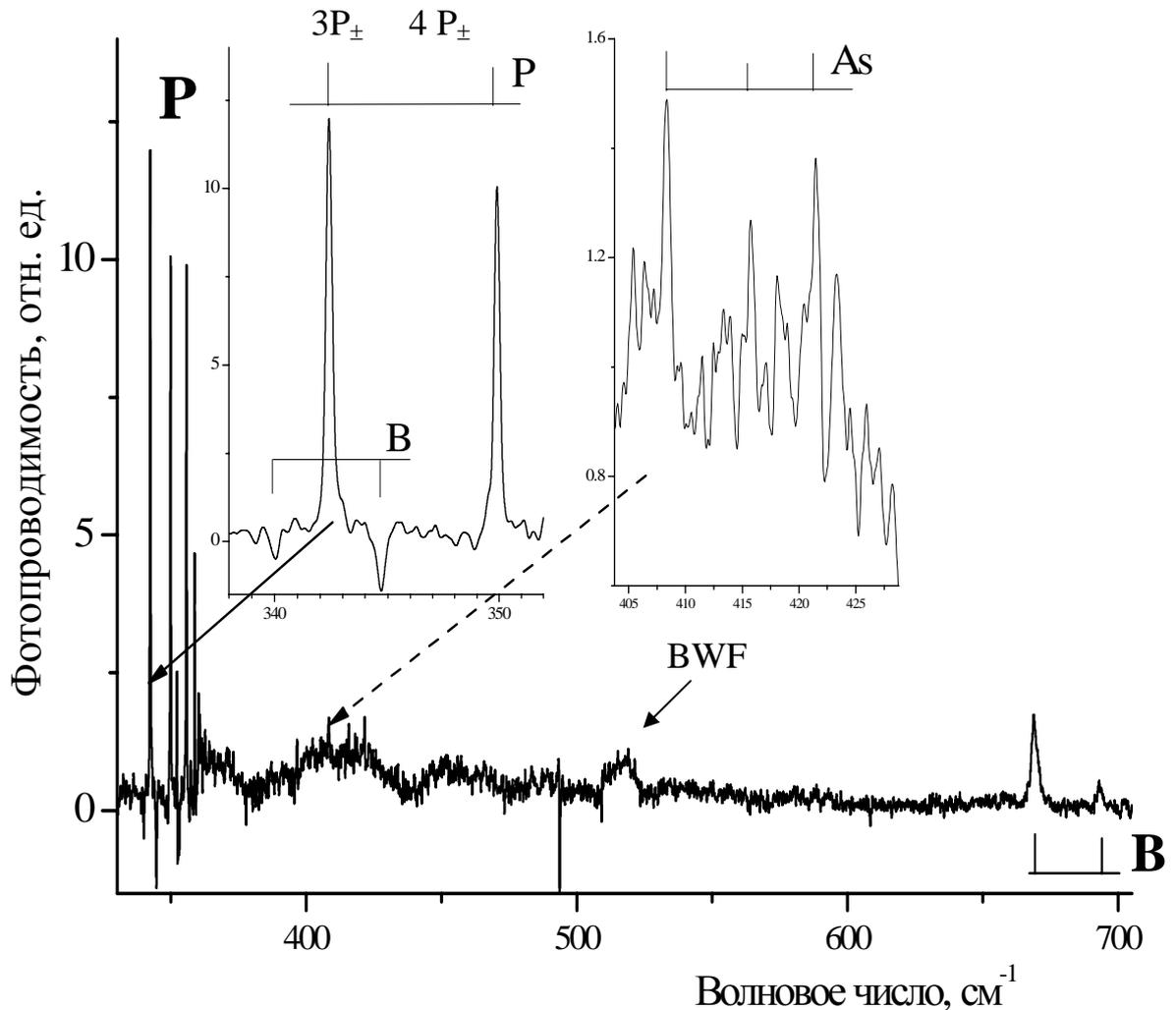


Рис. 6.7. Спектр ФТИ высокочистого бездислокационного FZ-Si (WG1 фирмы "Wacker") при $T=15\text{K}$ при межзонном свете. Бесконтактная регистрация спектра активной компоненты фотопроводимости выполнена с разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$. Серия линий, начиная с 669 см^{-1} соответствует переходам из основного состояния акцептора (бора) в возбужденные (резонансные) состояния под отщепленной валентной подзоной. Широкая линия на 522 см^{-1} - резонанс Брайта-Вигнера-Фано (см.разд.4.2.). На вставках видны линии ФТИ бора и мышьяка. Концентрация $\text{P}-3\cdot 10^{11}\text{ см}^{-3}$; $\text{As}-1\cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$.

Таблица 6.6. Электрически активные примеси в кристаллах высокочистого Si.

***n*-Si**

№	Образец кремния	Основная примесь $N_0 \times 10^{-12} \text{ см}^{-3}$			Компен. Примесь
		P	Sb	As	
WG1	БЗП Wacker	0,3	<0,03	0,01	B
14-M	БЗП ЗТМК	0,7	<0,02	<0,03	B
69	БЗП ЗТМК	4,5	<0,1	<0,1	B
64	-“-	2,7	<0,05	0,1	B,Al
66	-“-	1,5	<0,003	<0,004	B
72	-“-	2,5	<0,01	0,02	B
63	-“-	4,5	<0,01	0,01	B
77	-“-	5,0	<0,2	<0,2	B
68	-“-	9	<0,2	<0,3	B
A4	-“-	25	<0,4	<0,6	B
3	-“-	25	<0,1	<0,2	B
4	CZ(в атмосфере He)	100	<5	<5	B
20	БЗП IKZ(Берлин)	150	<0,5	<1	B
11	БЗП (КЭФ-20)	130	<0,4	<1	B
129	НТЛ	70	<0,4	<0,6	B

***p*-Si**

№	Образец кремния	Основная примесь $N_0 \times 10^{-12} \text{ см}^{-3}$		Компенс. Примесь
		B	Al	
№1	БЗП ЗТМК	1	2	P
A17	БЗП ЗТМК	9	<0,1	P
A9	БЗП Wacker	14	<0,5	P
№3	БЗП Wacker	9	<0,1	P
№17	БЗП ЗТМК	400	<5	P
№59	БЗП ЗТМК	Не опред.	360	P

были легированы алюминием). Концентрация мышьяка и сурьмы составляла $\leq 1/20$ от содержания фосфора. Видно, что глубину очистки кремния кристаллизационными методами ограничивают примеси с коэффициентами распределения в равновесии «кристалл-расплав» наиболее близкими к единице. Это, согласно литературным данным, бор ($k=0,8$), фосфор ($k=0,35$), мышьяк ($k=0,3$) и кислород ($k=1,2$). Таблица 6.6. не отражает того обстоятельства, что, в большинстве случаев, наиболее чистые кристаллы кремния, выращенные методом бестигельной зонной плавки, имеют

дырочную проводимость, и концентрация свободных носителей связана с примесью бора, при различной степени компенсации фосфором.

В последнее время в связи с проблемой точного определения числа Авогадро, а также благодаря ошибке в оценке теплопроводности моноизотопного кремния при комнатной температуре, были разработаны методы получения и очистки кристаллов моноизотопного чистого кремния, и изготовлены высокообогащенные образцы ^{28}Si (99,984%), ^{29}Si (99,2%), ^{30}Si (99,7%) [380]. Сопоставим данные об электрически активных центрах в кристаллах моноизотопного кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , полученные бесконтактными методами абсорбционной, фототермоионизационной и люминесцентной ИК спектроскопии с примесным составом кристаллов с естественным содержанием изотопов. Спектры фотопроводимости моноизотопного кремния, впервые исследованные в настоящей работе, и спектры поглощения регистрировались в интервале $100\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ (12-248 мэВ) при гелиевых температурах, спектры низкотемпературной фотолюминесценции - в диапазоне $5900\text{-}12500\text{ см}^{-1}$ (0,73-1,55 эВ).

На рис. 6.8. показаны спектры фотопроводимости с абсорбцией (разд.5.5) для монокристаллов ^{28}Si и ^{30}Si , записанные при низкой температуре $T < 10\text{K}$, в которых на фоне континуума фотопроводимости основной примеси бора наблюдается поглощение на переходах примесей As, Al, для кристалла ^{30}Si , и переходы в резонансные состояния бора (интенсивные линии, увеличивающие ФП вблизи 669 см^{-1}), а также ряд полос поглощения, связанных с фононным поглощением в кремнии и с резонансом типа Брайта-Вигнера-Фано с участием оптического фонона. Фононные спектры демонстрируют изотопный сдвиг, равный для оптического фонона $\Delta h\Omega = 18\text{ см}^{-1}$ (2,23 мэВ) при замене ^{28}Si на ^{30}Si . Спектры низкотемпературной фотолюминесценции экситонов, связанных на примесях, приведенные на рис. 6.9. и 6.10. также показывают, что доминирующим примесями в моноизотопном кремнии являются бор (FZ- ^{28}Si) и фосфор (CZ- ^{30}Si). Интенсивные линии D1-D4 в спектре ФЛ на рис.6.9. свидетельствуют о большой плотности дислокаций в кристалле FZ- ^{28}Si .

Концентрации примесных центров (достаточно высокие для метода ФТИС) определяли по спектрам поглощения (в ряде случаев по спектрам фотолюминесценции) с использованием значения интегральных сечений поглощения

мелких доноров и акцепторов, приведенных в главе.4 для кремния с естественным изотопным составом. Результаты показаны в табл.6.7. Предполагалось, что изотопный сдвиг в фоновых спектрах Si незначительно изменяет форму линий поглощения для тех переходов из основного состояния доноров и акцепторов, для которых электрон-фононное взаимодействие не является резонансным, как, например, для переходов в спектрах Ga и Bi [60]. Сопоставление энергетического спектра мелких доноров и акцепторов в моноизотопном кремнии и в высокочистых совершенных монокристаллах с естественным изотопным составом показало, что при ширине линий поглощения $\sim 0,25 \text{ см}^{-1}$ (0,03 мэВ), связанной, в основном, с влиянием дислокаций, энергия бесфононных переходов из основного состояния донора и акцептора не зависит от изотопного состава матрицы.

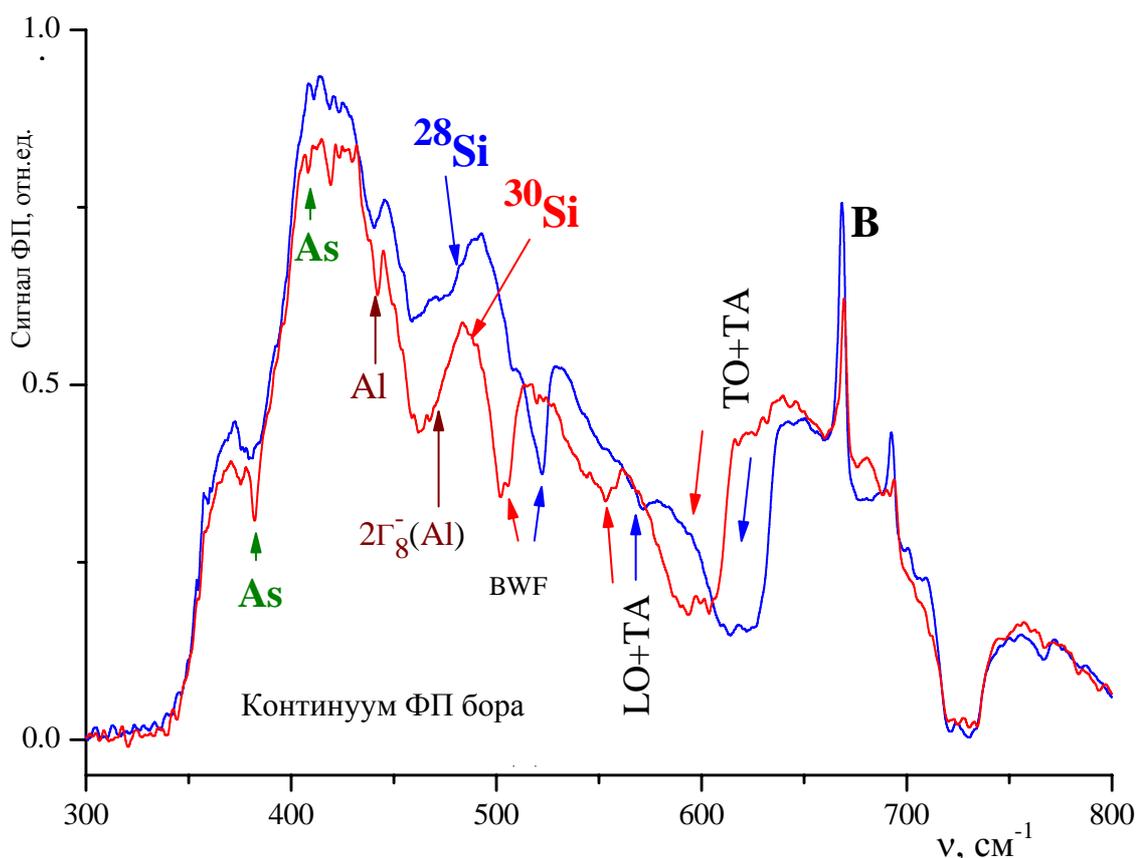


Рис.6.8. Спектры фотопроводимости с абсорбцией кристаллов моноизотопного кремния ^{28}Si (FZ- ^{28}Si – 7 после трех проходов зоны см. табл.6.7.) и ^{30}Si (Cz- ^{30}Si -2-2) при $T < 10 \text{ К}$ и межзонном свете.

Таблица 6.7. Электрически активные примеси в моноизотопном кремнии.

Образец	Концентрация примесей, см ⁻³ × 10 ⁻¹⁴				ρ, Ом·см измерения
	B, см ⁻³	P, см ⁻³	As, см ⁻³	ρ, Ом·см расчет.	
FZ- ²⁸ Si(v2797) начало кристалла	0,7	1	-	100	>70
FZ- ²⁸ Si(v2797) конец кристалла	<0,2	2	-	40	28
FZ- ²⁸ Si - 4	1,3	0,7	0,1	300	Не измер.
FZ- ²⁸ Si - 7 (3 прохода зоны)	0,5	≤ 1,5 · 10 ¹³ ^a	-		
Cz+FZ- ²⁸ Si-7-5 начало кристалла	2,0	не измер.	-	70	>50
Cz+FZ- ²⁸ Si -7-8 середина кристалла	3,0	не измер.	-	40	>50
Cz- ²⁹ Si-2-2 начало	~3 ^a	3,0	1,5	10	10
Cz- ²⁹ Si-2-4 конец кристалла	2	10	6	3	5
Cz- ²⁹ Si-2-5 конец кристалла		46	10	0,8	Не измер.
Cz- ³⁰ Si-2-2	1,0	3,3	As, Al ^b	20	Не измер.

Примечание. *a*- из спектров фотолюминесценции.

В недавней публикации Тьюалта с сотр. [66] сообщается о значительном уменьшении ширины линий поглощения для переходов из основного состояния доноров и акцепторов в моноизотопном бездислокационном кремнии ²⁸Si. Изменение ширины линии приведет к росту сечения поглощения в максимуме линии, но можно предположить, что интегральное сечение поглощения останется неизменным. Действительно, сравнение измеренных значений удельного сопротивления с рассчитанными по величине концентрации примесей показывает хорошее соответствие и свидетельствует о постоянстве интегрального сечения поглощения при изменении изотопного состава матрицы кремния. Измерения удельного сопротивления были выполнены только для трех образцов ²⁹Si (в остальных случаях

измерения концентрации и сопротивления проводились на образцах, вырезанных из разных участков кристалла).

Концентрация электрически активных центров в моноизотопных кристаллах в настоящее время заметно выше, чем в кристаллах «обычного» кремния, при одинаковом качественном составе примесей. Весьма заметное увеличение степени чистоты моноизотопных кристаллов связано с применением в качестве конечной стадии выращивания метода бестигельной зонной плавки. В этом случае содержание электроактивных центров (и кислорода) уменьшается на порядок.

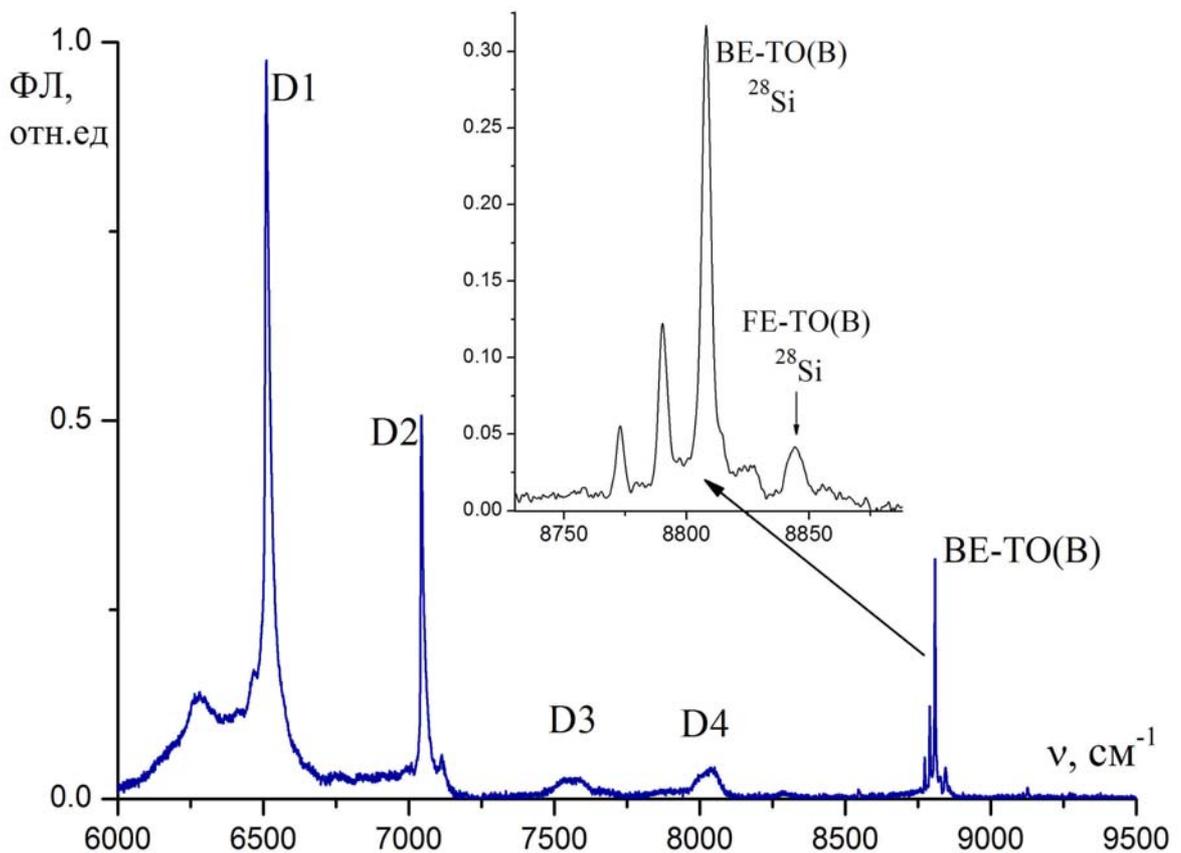


Рис.6.9. Спектр фотолюминесценции кристалла FZ- ^{28}Si – 7 (3 прохода зоны) при $T=4,2\text{K}$, возбуждении аргоновым лазером ($P=100\text{ мВт}$), германиевый охлаждаемый детектор. На вставке - область люминесценции экситонов, связанных на примеси $_$ (в данном случае B) с участием TO фонона, - обозначенная BE-TO(B)

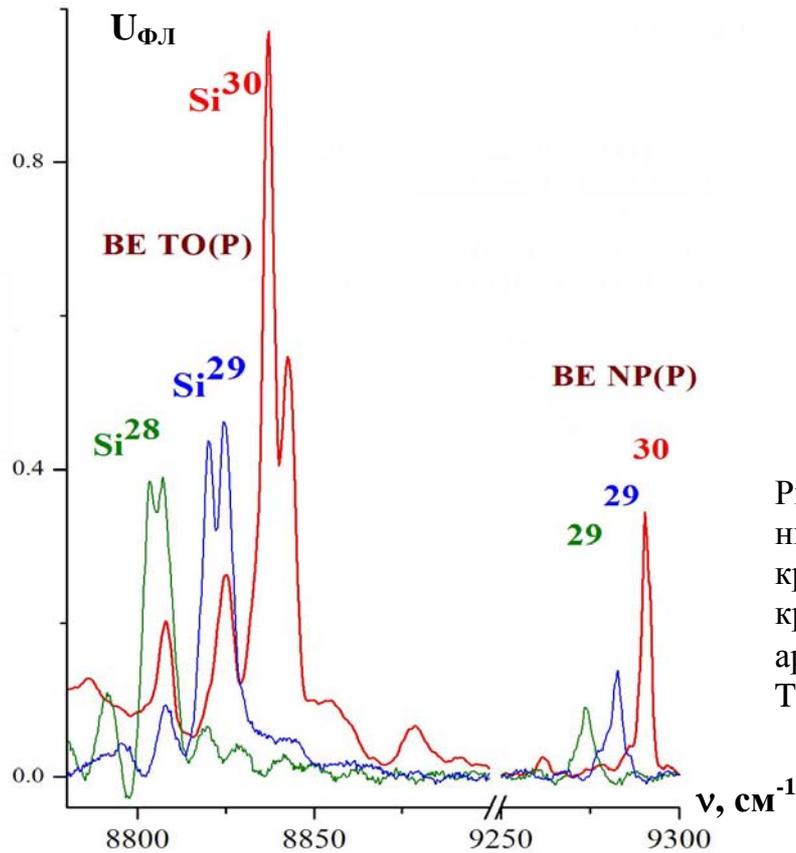


Рис.6.10. Спектры низкотемпературной ФЛ кристаллов моноизотопного кремния при возбуждении аргоновым лазером $\lambda=514$ нм, $T=4.2$ К.

Необходимо отметить, что наблюдаемые в эксперименте изотопные сдвиги линий люминесценции экситонов, связанных на примесях (на рис.6.10. – на фосфоре) в бесфононной области, соответствуют, согласно работе [281], изменению ширины запрещенной зоны, вследствие изменений нулевых колебаний решетки кремния при замене изотопов. Это изменение ширины запрещенной зоны не влияло значимо на энергию переходов из основного состояния мелких примесных центров (В, Р), но вызывало сдвиг бесфононных излучательных переходов в спектрах фотолюминесценции экситонов связанных на примесных центрах. На рис.6.9. приведен спектр низкотемпературной фотолюминесценции экситонов, связанных на примесных центрах в моноизотопных кристаллах кремния. Наблюдается сдвиг бесфононного излучательного перехода экситона, связанного на фосфоре – линии ВЕ-NP(P) рис.9.10.- на 9 и 18 см^{-1} ($1,1$ и $2,2$ мэВ) для n - ^{29}Si и n - ^{30}Si , соответственно, относительно n - ^{28}Si , близкий по величине к измеренному в [281] для p -Si(B). Сдвиг линий люминесценции связанных экситонов в области фононных повторений - линии ВЕ-ТО(P) на рис.6.10. совпадает с изотопным изменением частоты оптического фонона 8 см^{-1} и 17 см^{-1} (относительно ^{28}Si) для ^{29}Si и ^{30}Si соответственно.

6.4. Примесная фотопроводимость в легированном слабо компенсированном *p*-Si.

Одной из наиболее важных составляющих кремниевой технологии является получение (выращивание) легированных кристаллов из высокочистого кремния. Контроль фоновых примесей в сильно легированных кристаллах является очень важной задачей. В настоящей работе были исследованы монокристаллы легированного кремния с концентрацией основной примеси $N_{\text{осн}}=10^{16}\div 10^{17}$ см⁻³. Предполагалось, что содержанием других примесей сохранится на уровне, соответствующем высокочистому кристаллу до легирования и степень компенсации будет низкой - $N_{\text{к}}=(10^{-3}\div 10^{-5}) N_{\text{осн}}$. Такой кремний имеет и самостоятельное значение в качестве низкофонового высокочувствительного приемника ИК излучения. В качестве метода исследования был выбран метод ФТИС с межзонным подсветом.

Облучение полупроводника светом из области фундаментальной полосы поглощения (межзонная подсветка) при низкой температуре приводит к оптической перезарядке примесей и возникновению примесной фотопроводимости, обусловленной присутствием компенсирующей примеси. В чистых и слабо легированных кристаллах кремния и германия отношения величин фотопроводимости, отвечающих компенсирующей ($\Delta\sigma_{\text{комп.}}$) и основной ($\Delta\sigma_{\text{осн.}}$) примесям (обычно оно измеряется по отношению амплитуд выбранной пары линий в спектре фототермической ионизации) с ростом интенсивности подсветки увеличивается, достигая насыщения на уровне $\Delta\sigma_{\text{комп.}}/\Delta\sigma_{\text{осн.}} < 1$. Иными словами, во всех известных экспериментах в перезаряженном полупроводнике преобладающей остается примесная фотопроводимость, создаваемая основной примесью, т.е. той, которой в кристалле больше. Для легированного слабо компенсированного *p*-Si результат оказался прямо противоположным: фотопроводимость основной (легирующей) примеси при включении межзонного света уменьшалась и исчезала полностью, но возникала фотопроводимость компенсирующей примеси, концентрация которой весьма мала.

Эксперименты проводились на образцах кремния, легированного галлием и бором до концентрации $\leq 1 \times 10^{17}$ см⁻³ (см. табл.6.8.) Межзонная подсветка от

осветителя с лампой накаливания максимальной мощностью 20 Вт и угловой апертурой 35° подводилось к образцу через стекло KRS-6 и полый световод длиной 1 м. На рис.6.11. представлены спектры фотопроводимости одного из образцов Si:Ga (№3 в табл.6.8. $N_{\text{Ga}}=2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{компл.}}=1,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$), измеренные для неосвещенного образца и при межзонной подсветке. Видно, что в отсутствие подсветки вид спектра характерен для примесной фотопроводимости Ga в Si в диапазоне $\nu > 570 \text{ см}^{-1}$: наблюдается бесструктурный континуум фотовозбуждения из основного состояния примеси Ga с энергией ионизации 72,73 мэВ (587 см^{-1}). Провалы в области 720 см^{-1} и при 380 см^{-1} (в спектре (a)) - уменьшение мощности излучения в выходном пучке спектрометра, связанное с поглощением в материале делителя луча, полиэтиленовых окон и изолирующих прокладок конденсатора с образцом на этих частотах. Широкие линии фототермической ионизации Ga (для некоторых образцов видны линии поглощения) можно четко выявить на краю континуума.

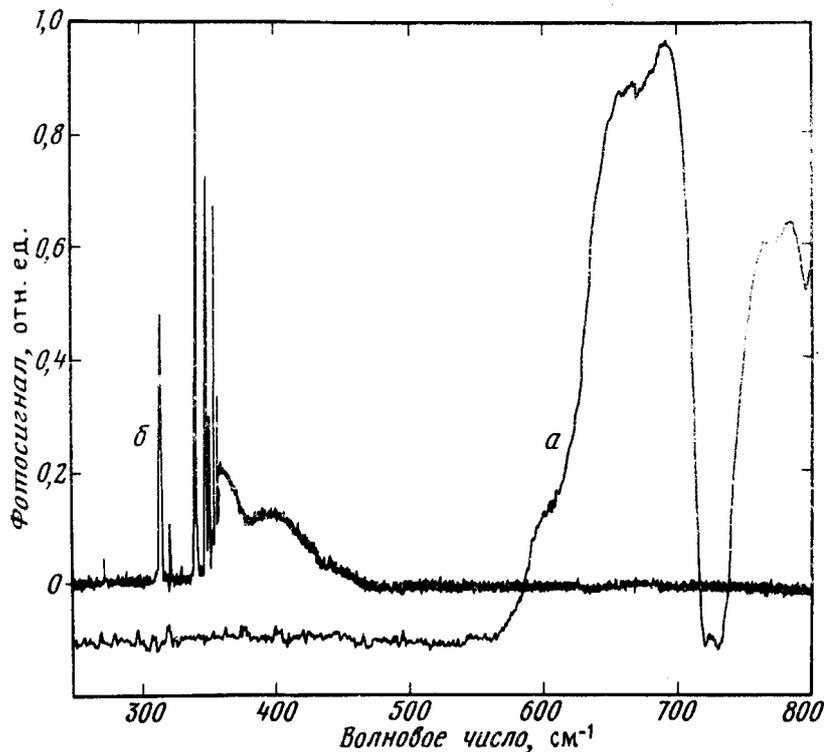


Рис.6.11. Спектр фотопроводимости Si:Ga . Бесконтактная регистрация активной компоненты ФП. $T=16 \text{ К}$ a) – межзонный свет выключен, б) – кристалл освещен интенсивным межзонным светом.

При включении подсветки и увеличении ее интенсивности наблюдалось постепенное возгорание примесной фотопроводимости в области $270 - 480 \text{ см}^{-1}$ с узкими интенсивными линиями фототермической ионизации примеси фосфора (в некоторых образцах также сурьмы и мышьяка) и континуумом его фотоионизации.

При этом спектр фотопроводимости основной примеси (которой на несколько порядков больше) постепенно уменьшался относительно спектра компенсирующей примеси и при большой подсветке исчезал вовсе (кривая *б*). Для отдельных образцов удалось (из температурной зависимости эффекта Холла) измерить концентрацию компенсирующих примесей, которая была в пределах $5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-5}$ от концентрации основной примеси.

Форма спектра компенсирующей примеси, положение линий, их ширина, соответствует спектрам чистых образцов *n*-Si. На основе наблюдаемого обращения фотопроводимости были определены компенсирующие примеси в легированном слабо компенсированном кремнии. Измерения ширины линии ФТИ компенсирующих примесей позволяет, как и в случае основной примеси (см. разд. 5.2.), определить величину N_0 , которая в условиях полной нейтрализации компенсирующих центров при перезарядке будет совпадать с концентрацией компенсирующих примесей N_K . Результаты определения концентрации, приведенные в табл. 6.8. показывают, что легирование и последующее выращивание легированных кристаллов методом бестигельной зонной плавки сохраняет высокую степень чистоты исходного кремния.

Таблица 6.8. Примеси в легированном слабо компенсированном FZ-Si:Ga,B.

№ образца	Легированная примесь	N_{Ga} , $см^{-3}$	Компенсир. примесь.	N_D , $см^{-3}$
1	Ga	$1 \cdot 10^{17}$	P, Sb, As	$\sim 10^{12}$
2	Ga	$6 \cdot 10^{16}$	P	$4 \cdot 10^{12}$
3	Ga	$2,5 \cdot 10^{16}$	P	$1,4 \cdot 10^{12}$
4	Ga, B	$3 \cdot 10^{16}$	P	$2 \cdot 10^{12}$
5	B	$3 \cdot 10^{16}$	P	$1 \cdot 10^{14}$
6	Ga	$2 \cdot 10^{16}$	P	$3 \cdot 10^{12}$

Для определения оптимальных условий обращения примесной фотопроводимости была исследована зависимость сигналов ФП от интенсивности межзонного света и температуры образца. Эксперименты проводили на образцах кремния, легированного галлием и бором до концентрации $(2-5) \times 10^{16} см^{-3}$. Суммарная концентрация компенсирующих примесей не превышала $5 \cdot 10^{13} см^{-3}$. Излучение от лампы накаливания с максимальной мощностью 20 Вт и температурой нити 2490 К,

попадало на образец через стандартные фильтры ИКС6 и ИКС7, пропускавшие излучение в области $\lambda \geq 0,9$ мкм ($\sim 1,3$ эВ). Фильтры убирали излучение в диапазоне сильного поглощения на межзонных переходах Si, которое генерирует электронно-дырочные пары только в узком приповерхностном слое. Было найдено, что на глубине до 30 мкм поглощается менее 3% общего числа фотонов генерирующих электронно-дырочные пары. Генерацию пар при установке фильтров можно считать объемной.

Интенсивность межзонного света изменяли посредством поочередной установки дополнительных нейтральных фильтров НС-1-3,8,9,11. Мощность излучения на освещенной поверхности образца, которую измеряли для каждой комбинации фильтров прибором ИМО-1М, не превышала 1,8 мВт. По названным величинам, известным характеристикам пропускания фильтров и значениям коэффициента поглощения кремния $k(\lambda)$ определяли поток фотонов, падающий на

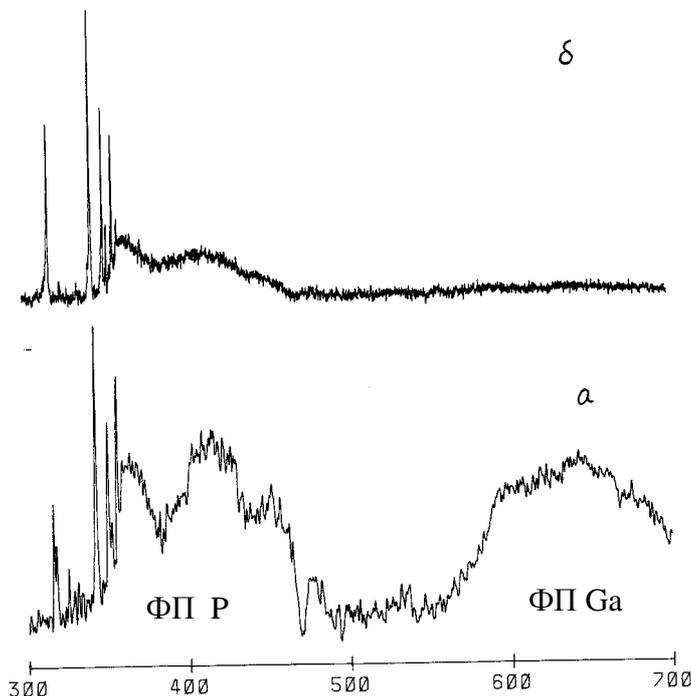


Рис.6.12. Влияние травления кристалла Si:Ga на обращение примесной фотопроводимости. а)- спектр ФП при межзонном подсвете до травления, б)- спектр ФП после травления при той же интенсивности света.

образец в любом участке спектра в границах пропускания фильтров и эффективную глубину поглощения - $1/k(\lambda)$.

В некоторых образцах при включении межзонного подсвета максимальной интенсивности происходило лишь частичное обращение типа примесной фотопроводимости, подобное показанному на рис.6.12.а. Медленное травление Si в

смеси азотной и фтористоводородной кислот ($\text{HNO}_3:\text{HF} = 10:1$) в течение 10 мин приводит к полному обращению ФП для свежепротравленного образца (см. рис.6.12.б). Мы связываем увеличение эффективности обращения после травления с уменьшением скорости рекомбинации свободных носителей, генерируемых межзонным светом, на поверхности образца, что равнозначно увеличению уровня межзонного подсвета.

На рис.6.13. представлены зависимости сигналов фотопроводимости в континуумах ФП легирующей примеси Ga и фоновой компенсирующей примеси фосфора при $h\nu=E_i$ (E_i -энергия ионизации примесей фосфора или галлия) от интенсивности межзонного света при различных температурах. Характер зависимостей совпадает: фотопроводимость галлия с увеличением интенсивности света (I) незначительно возрастает, затем резко уменьшается и при $I=5 \cdot 10^{16}$ фотонов/см² обращается в ноль. Фотопроводимость фосфора возникает при различных значениях I и возрастает с увеличением интенсивности. Максимальная ФП фосфора наблюдается при интенсивности света близкой к значению, соответствующему исчезновению

Как видно на рис. 6.13. и 6.14. существует интервал температур, при которой сигналы ФП P и Ga максимальны, при этом $(U_{Ga})_{\max}$ слабо зависит от температуры. Чем ниже температура, тем большая интенсивность света необходима для появления

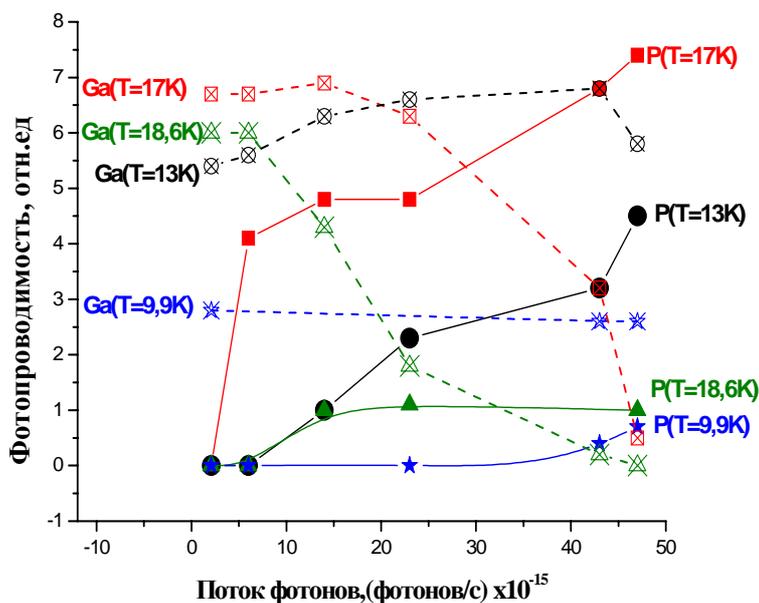


Рис.6.13. Зависимость сигнала примесной ФП Si:Ga (образец №3 табл.6.8.) от интенсивности межзонного света при различных температурах. Экспериментальные данные для ФП фосфора обозначены темными значками и соединены сплошными линиями для каждого значения температуры, данные для ФП Ga – светлые значки и пунктирные линии.

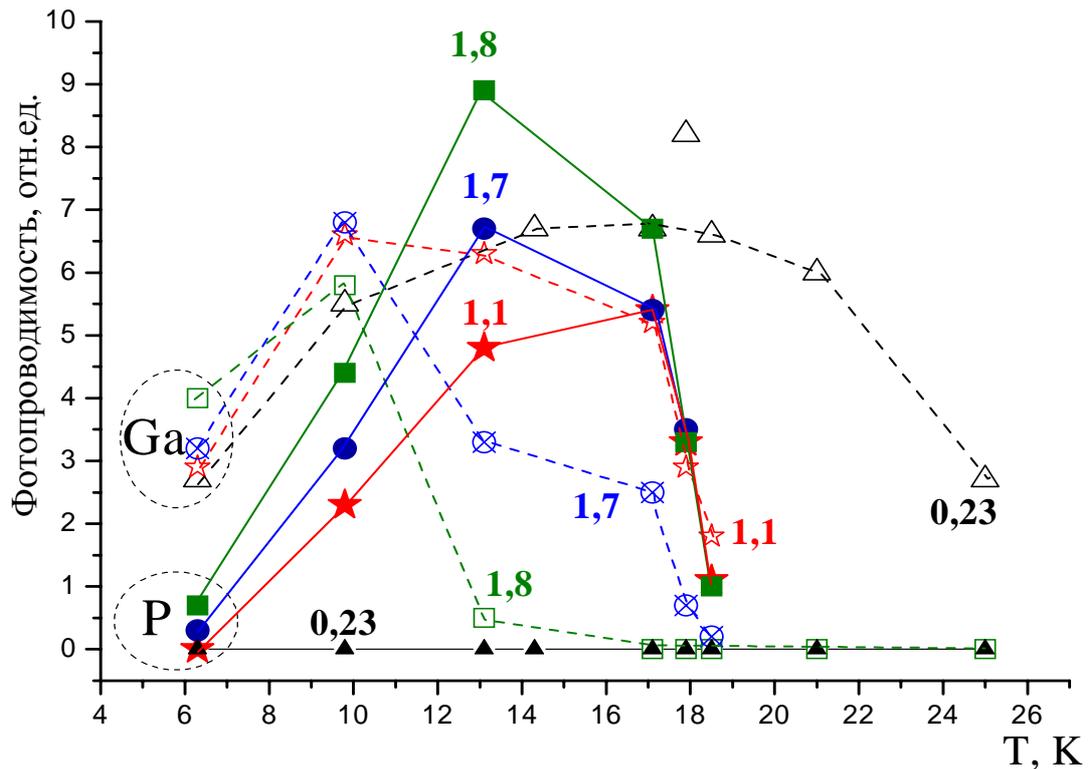


Рис.6.14. Зависимость сигнала ФП Ga и P в Si:Ga.(образец №3 табл.6.8.) от температуры при различных интенсивностях межзонной подсветки. Экспериментальные точки полученные при постоянной мощности излучения на поверхности образца (величина мощности в единицах мВт укакана на рисунке) соединены для наглядности линией. Сплошные линии и темные значки относятся к ФП компенсирующей примеси фосфора, пунктирные линии и светлые значки- ФП галлия.

фотопроводимости фосфора - U_p . Резкое уменьшение ФП фосфора при $T > 16$ К характеризуется энергией близкой к величине энергии связи основного состояния фосфора в Si. При высокой температуре ($T > 25$ К) фотопроводимость компенсирующей примеси не возникает, а примесная фотопроводимость от основной примеси - U_{Ga} при усилении межзонного света исчезает также как и при низких температурах.

Обращение примесной фотопроводимости наблюдалось также в кристаллах кремния, легированного бором, но попытки наблюдать аналогичный эффект в Si:As не увенчались успехом.

Объяснение наблюдающегося эффекта связано с возникновением резкой асимметрии времен жизни носителей заряда при облучении полупроводника светом в области фундаментальной полосы поглощения. Расчет на основе уравнений кинетики для стационарной подсветки с учетом оптических, термических и межпримесных

переходов не дает удовлетворительного описания исчезновения сигнала ФП основной примеси. Вместе с тем, рассмотрим модель возникновения обращения примесной ФП.

На рис.6.15. показаны возможные переходы для возбуждения и рекомбинации носителей в кремнии, исключая процесс прилипания экситонов к заряженным примесям, поскольку по существующим представлениям связанных состояний экситонов на заряженной примеси нет. Квант межзонного света при поглощении в образце рождает пару - электрон и дырку (переход 1). Свободные электроны и дырки образуют экситоны (10), которые связываются на нейтральных атомах основной примеси, которой много, (11) и рекомбинируют посредством оже-процесса. В результате образуются свободные дырки и отрицательно заряженные акцепторы A^- , так что концентрация акцепторов $-N(A^-)$ при подсвете не уменьшается, а может даже увеличиться. В конечном счете дырки рекомбинируют с пустыми акцепторами либо непосредственно, либо через захват нейтральными атомами примеси с образованием

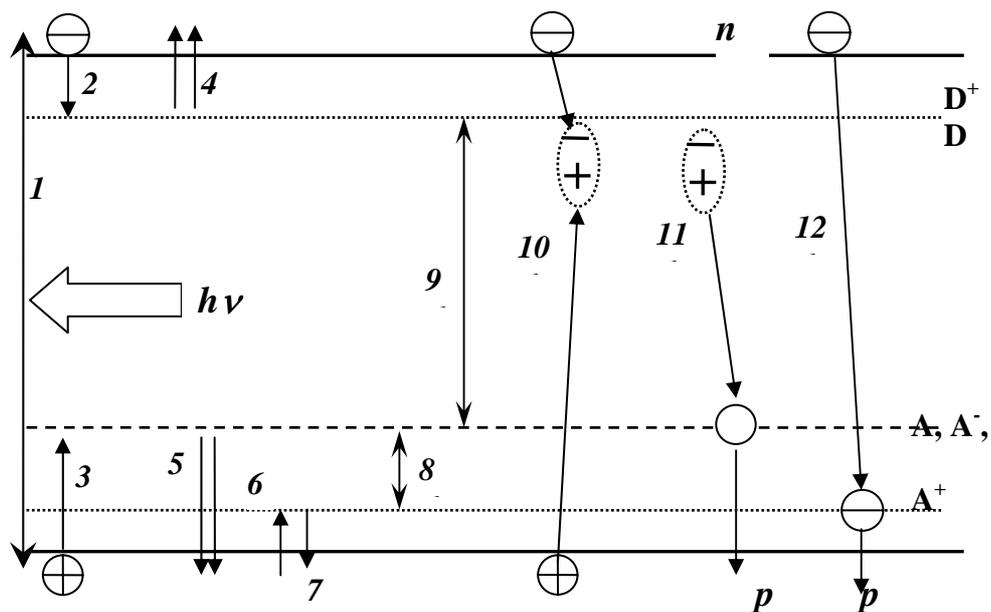


Рис.6.15. Переходы в кристалле при межзонном подсвете. A, A^-, D, D^+ - уровни нейтральных и ионизованных акцепторов и доноров; уровень A^+ - центров; 1- генерация пар, 2,3- захват электронов и дырок ионизованными примесями, 4,5- ионизация нейтральных примесей теплом и фоном, 6,7- захват дырок нейтральными акцепторами и их реэмиссия, 8-рекомбинация в парах $A^+ A^-$ (непрямая рекомбинация), 9-межпримесная рекомбинация, 10-образование экситона, 11-связывание экситона с нейтральными атомами и рекомбинация с оже-выбросом электрона или дырки, захват электрона и оже-выброс дырки

A^+ -центров, перемещение по ним к A^- -центрам и рекомбинацию в парах A^-A^+ (непрямая рекомбинация).

Посредством оже-процесса рекомбинируют так же свободные электроны на A^+ -центрах (12). На рисунке показаны и переходы с ионизацией нейтральных примесей теплом и фоном, межпримесная рекомбинация, которые в условиях эксперимента малы. Проведенный расчет системы уравнений, основанный на записи уравнений кинетики для всех отмеченных переходов, показал, что доля заряженных доноров в общем их числе весьма мала и время жизни электронов велико, тем более, что коэффициент захвата экситонов нейтральными донорами существенно меньше, чем аналогичный коэффициент для акцепторов [382,383]. Большая часть доноров нейтрализуется под действием межзонного света и может давать сигнал фотопроводимости, что объясняет возникновение сигнала от компенсирующей примеси.

Исчезновение сигнала ФП от основной примеси, а также характер температурных зависимостей ФП основной и компенсирующей примеси не были предсказаны расчетом в рамках описанной модели. Действительно, время жизни дырок тем меньше, чем больше экситонов прилипнет на нейтральной примеси и рекомбинирует в оже-процессе, а также чем эффективнее идет рекомбинация. Эти процессы сильнее проявляются при низких температурах $T < 7$ К, когда много A^+ -центров. При более высоких температурах состояния A^+ с энергией связи $\cong 3$ мэВ разрушаются. Эксперимент, однако, показывает, что эффективность обращения примесной фотопроводимости, включая полное исчезновение ФП основной примеси, максимальна при $T = 14-18$ К. Этот факт не может быть объяснен уменьшением времени жизни дырок за счет экситонов, A^+ -центров, не прямой рекомбинации, т.к. при увеличении температуры количество экситонов и A^+ -центров уменьшается, падает и вклад не прямой рекомбинации.

6.5. Энергетический спектр кислородсодержащих термодоноров в кремнии.

Нестабильность примесного состава Cz-Si связана с большой концентрацией примесей легких элементов в кристаллах, прежде всего с кислородом. Среди доминирующих электрически активных дефектов, возникающих при термообработке в интервале $T=350-700^{\circ}\text{C}$ в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского (Cz-Si), практически всегда оказываются различные центры донорного типа. В свою очередь, процессы образования термодоноров определяются как параметрами монокристаллов кремния, выращенных по Чохральскому (примесный состав, режим роста), так и параметрами самой термообработки (температура, длительность, атмосфера). В силу этих обстоятельств энергетический спектр и стабильность формирующихся термодоноров также чувствительны к указанным факторам. В настоящее время наиболее подробно изучены свойства дискретных донорных состояний, образующихся при $T < 500^{\circ}\text{C}$, см., например обзорные работы [15,18]. С повышением температуры термообработки энергетический спектр термодоноров существенно изменяется, и при $T > 600^{\circ}\text{C}$ возникающие донорные состояния уже характеризуются практически непрерывным энергетическим спектром в очень широком диапазоне от $\sim E_c - 0,02$ до $E_c - 0,15$ эВ [384,385], чем резко отличаются от "классических" термодоноров, формирующихся при $T < 500^{\circ}\text{C}$. Это различие было закреплено в литературе введением обозначения "новые доноры" (ND). ND оказались устойчивыми при температурах $T > 600^{\circ}\text{C}$, при которых "классические" термодоноры не стабильны. Последнее обстоятельство широко используется для разрушающего отжига "классических" термодоноров при нагреве образцов кремния до $600-650^{\circ}\text{C}$ в течение приблизительно одного часа (так называемый *Donor Killing Annealing*).

Согласно литературным данным, качественное различие свойств рассматриваемых термодоноров заключается в природе образующихся донорных состояний. Электрическая активность малых скоплений атомов кислорода, возникающих при $T < 500^{\circ}\text{C}$, обусловлена их сердцевиной, представляющей собой комплекс точечных дефектов (скорее всего двух атомов кислорода и

междоузельного атома кремния [386]). Напротив, появление донорных состояний в $Cz-Si$ при $T > 600^\circ C$ отражает электрическую активность энергетических состояний на границе раздела преципитатов SiO_x (см., например [385]). Последние по аналогии с системой Si/SiO_2 характеризуются наличием связанного положительного заряда вблизи границы раздела. Однако, проведенное исследование температурной зависимости концентрации электронов $n(T)$ для термообработанного $Cz-Si$ с использованием гамма-облучения для последовательной компенсации термодоноров акцепторами радиационного происхождения [387-389] показало, что в действительности энергетический спектр "новых доноров" составной и соотношение компонентов в спектре очень сильно зависит от концентрации кислорода в исходном (для термообработки) материале. При концентрации кислорода $N = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, образование крупных (при комбинированной термообработке вблизи $T = 1000^\circ C$ видимых в электронный микроскоп) преципитатов подавлено [390]. При большой концентрации кислорода кластерирование при $T > 600^\circ C$ ведет к появлению донорных центров, которые по своим свойствам оказались неожиданно близкими к термодонорам, возникающим при более низкотемпературной термообработке $T < 500^\circ C$ [387,389]. Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе оптическими методами, позволяют идентифицировать вклад различных донорных состояний в энергетический спектр "новых доноров", устанавливая тем самым важную связь между термодонорами во всем температурном интервале от 350 до $700^\circ C$ [259,260].

Образцы вырезались из высокоомного $p-Cz-Si$ с остаточной концентрацией примесей III и V групп $N_a, N_d < 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Содержание кислорода по данным ИК спектроскопии составляло $8 \cdot 10^{17}$ и $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для образцов вырезанных соответственно из начальных (серия SK) и конечных (серия TE) частей одного и того же слитка. Концентрация углерода не превышала $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы подвергались термообработке в атмосфере сухого азота при $600^\circ C$ в течение $t = 18-120$ ч. Для сравнения несколько контрольных образцов серии SK были термообработаны при $T = 450^\circ C$ в течение 1-240 ч. ИК спектры фотопроводимости при низких температурах от $4,2$ до 30 К регистрировали бесконтактным методом в диапазоне $200 - 800 \text{ см}^{-1}$ на фурье-спектрометре $IFS-113v$ "Bruker". В некоторых

случаях измеряли спектры пропускания. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости $n(T)$ измеряли в диапазоне $T=20-300$ К и проводили анализ полученных зависимостей на основе соответствующих уравнений электронейтральности; см., например, [391]. Для расширения возможностей такого анализа использовали, как и в [388,391], последовательную компенсацию донорных состояний акцепторными уровнями радиационного происхождения. Измерения температурных зависимостей проводимости $n(T)$ и их анализ выполнен В.В.Емцевым и Г.А.Оганесяном. Выбирая образцы с различной концентрацией кислорода и изменяя режимы термообработки, удалось выявить некоторые составляющие энергетического спектра "новых доноров".

Кремний с содержанием кислорода $N_O = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (серия TE). На рис.6.17 приведена температурная зависимость $n(T)$ для двух образцов серии TE, подвергнутых термообработке при $T=600^\circ\text{C}$. На кривых $n(T)$ видны два участка ионизации термодоноров с энергиями ионизации мелких и глубоких состояний ~

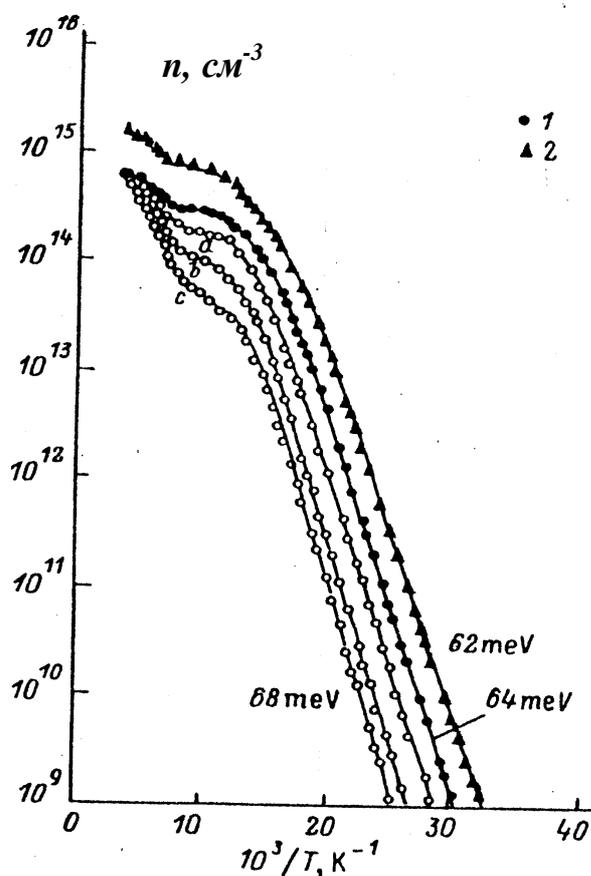


Рис.6.17 Температурная зависимость концентрации электронов для образцов кремния серии TE $N_O=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 50 ч (1) и 120 ч (2). Точки - эксперимент, кривые - теория с учетом относительного распределения двойных термодоноров по энергии ионизации (по данным оптических измерений и результатам анализа уравнений электронейтральности при облучении образцов). В качестве иллюстрации приведены $n(T)$ для образца 1 после гамма-облучения. Доза $\Phi \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-2}$: 1 - 0; а - 2,6; б - 4,1; в - 6,8.

0,06 и ~ 0,15 эВ. Никаких других донорных центров (кроме остаточной примеси фосфора, регистрируемой в спектрах фотопроводимости) не обнаружено. Последовательная компенсация донорных состояний акцепторами радиационного происхождения при гамма-облучении термообработанных образцов свидетельствует о том, что наблюдаемые термодоноры характеризуются распределением мелких состояний по энергиям ионизации в интервале 62-63 мэВ. Анализ зависимостей указывает на равенство полной концентрации мелких и глубоких донорных состояний.

Приведенные факты позволили косвенно идентифицировать эти термодоноры как двойные центры, с параметрами (см., например [15]) весьма близкими к "классическим" двойным термодонорам $TDDi$, образующимся при $T < 500^\circ\text{C}$. Для заключения об идентичности рассмотрим результаты спектроскопических экспериментов. На рис. 6.17.а изображен спектр фотопроводимости образца серии TE , подвергнутого термообработке при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 120 ч. При $T = 7\text{K}$ в области частот от 340 до 500 см^{-1} наблюдается континуум фотопроводимости, обусловленной прямой фотоионизацией примесных атомов фосфора. Максимум кривой при $\nu = 365\text{ см}^{-1}$ соответствует энергии ионизации фосфора $E(P) = 45,59\text{ мэВ}$ ($367,7\text{ см}^{-1}$). В области частот 350 - 550 см^{-1} имеется много спектральных линий, наблюдаемых как линии поглощения на фоне континуума фотоионизации фосфора, поскольку, согласно изложенному в разд.5.5 при низких температурах, когда вероятность термической ионизации из возбужденного состояния мала, поглощение превышает фототермическую ионизацию. При увеличении температуры образцов до 12 - 30 К линии поглощения, показанные на рис.6.17. и 6.18. превращаются в линии ФТИ. Идентификация линий дана в разд. 4.4.

Анализ спектра показал наличие по крайней мере шести водородоподобных серий электронных переходов из основных состояний в p -состояния для "новых" термодоноров, которые идентичны спектру нейтральных двойных термодоноров $TDD1^0 - TDD6^0$ по классификации [15]. Это совпадение хорошо прослеживается на рис.6.18, где сопоставлены фрагменты спектров двух образцов подвергнутых термообработке при 450 и 600°C .

Донорные центры $TDD2$ и $TDD3$ доминируют в распределении термодоноров по энергиям ионизации. Полная концентрация TDD составляла $\sim 2 \cdot 10^{14}$ и $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ после термообработки при 600°C в течение 50 и 120 ч, соответственно (рис.6.17.).

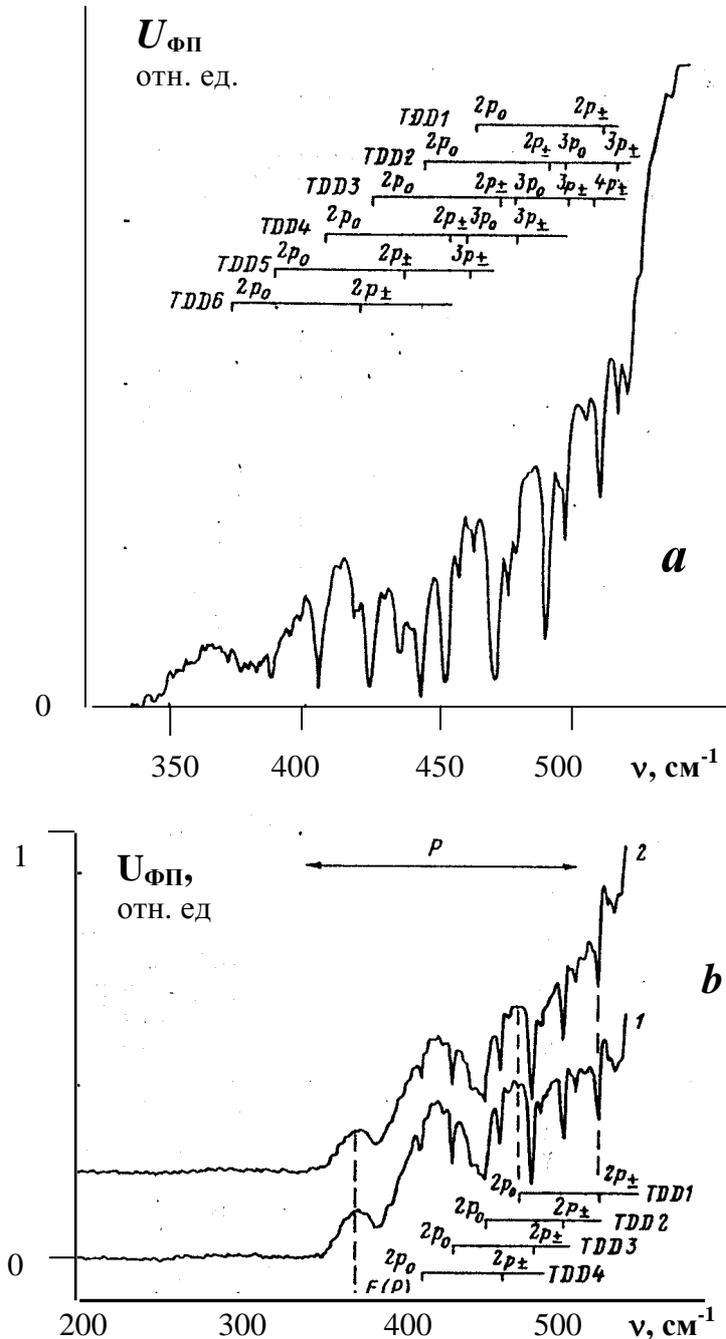


Рис.6.17. Спектры фотопроводимости образца кремния $N_0=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ серии TE после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 120 часов. а) Идентификация термодоноров $TDDi$. Спектр снят с разрешением 1 см^{-1} при $T=7\text{K}$ с охлаждением образца в условиях межзонной подсветки. б) Бистабильность термодоноров TDD . Спектры сняты с разрешением 1 см^{-1} при $T=6,4 \text{ K}$ и нормированы на интенсивность линии $2P_{\pm}(469 \text{ см}^{-1})$ для ($TDD3$). Образец охлаждался при межзонном свете (1) и в темноте (2). Масштаб по оси ординат указан для спектра (1), спектр (2) сдвинут для наглядности. Горизонтальными стрелками отмечены области фотоионизации примесей

После того как идентичность двойных термодоноров, образующихся при 450 и 600°C , была установлена, мы проверили, являются ли центры TDD и $TDD2$,

возникающие при 600°C , по-прежнему бистабильными. Изучение бистабильности проводили по методике [15], примененной ранее для TDD в Cz-Si после термообработки при 450°C . В отличие от [15], где изучение бистабильности проводили по спектрам поглощения, в настоящей работе спектр фотопроводимости каждого образца серии TE записывали дважды: после охлаждения образца от комнатной температуры до $4,2\text{ K}$ в темноте и после такого же охлаждения при непрерывном межзонном под свете от лампы накаливания мощностью 20 Вт .

Для образцов после термообработки при 600°C интенсивность линий фотовозбуждения $TDD3$ - $TDD6$ не зависела от условий охлаждения образца, как это имело место и для "классических" TDD . Интенсивность линий фотовозбуждения $TDD1$ увеличивалась после охлаждения с межзонным светом и, следовательно, эти центры сохраняют бистабильность атомной конфигурации. В то же время интенсивность линий фотовозбуждения $TDD2$ не зависит от условий охлаждения образцов при любой длительности термообработки при 600°C от 50 до 120 ч.

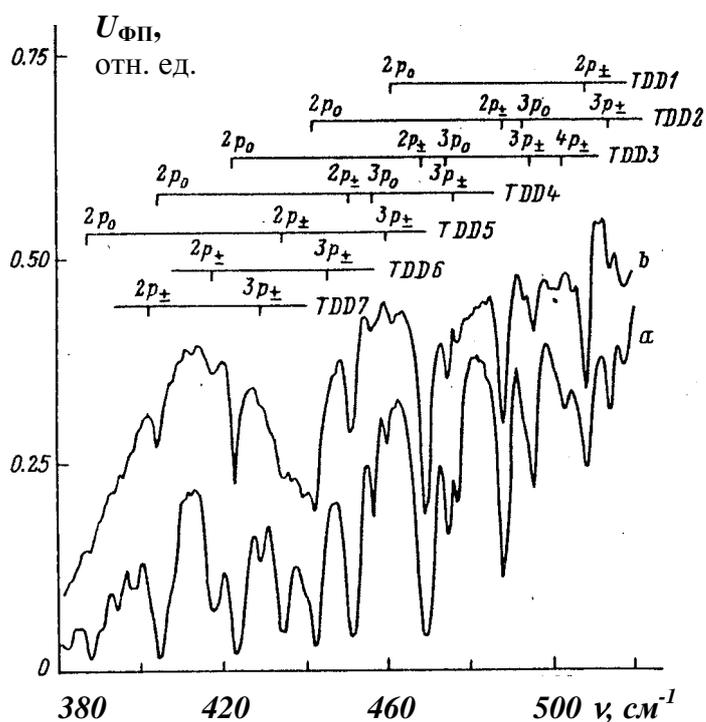


Рис.6.18. Фрагменты спектров фотопроводимости образца кремния серии $SK N_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после термообработки при $T=450^{\circ}\text{C}$ в течение 16 ч (а) и образца серии $TE N_0=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после термообработки при $T=600^{\circ}\text{C}$ в течение 120 часов (б). Спектры сняты с разрешением 1 см^{-1} при $T=7,5\text{K}$ (а) и $6,5\text{K}$ (б). Масштаб по оси ординат сдвинут для наглядности.

Можно заключить, что центры $TDD2$ утратили способность переходить из одной атомной конфигурации в другую. Мы связываем это конфигурационное замораживание с наличием значительных внутренних упругих напряжений в Cz-Si

при появлении мелких преципитатов (невидимых в электронный микроскоп [390]), скорость образования которых сильно возрастает при повышении температуры термообработки от 450 до 600°C.

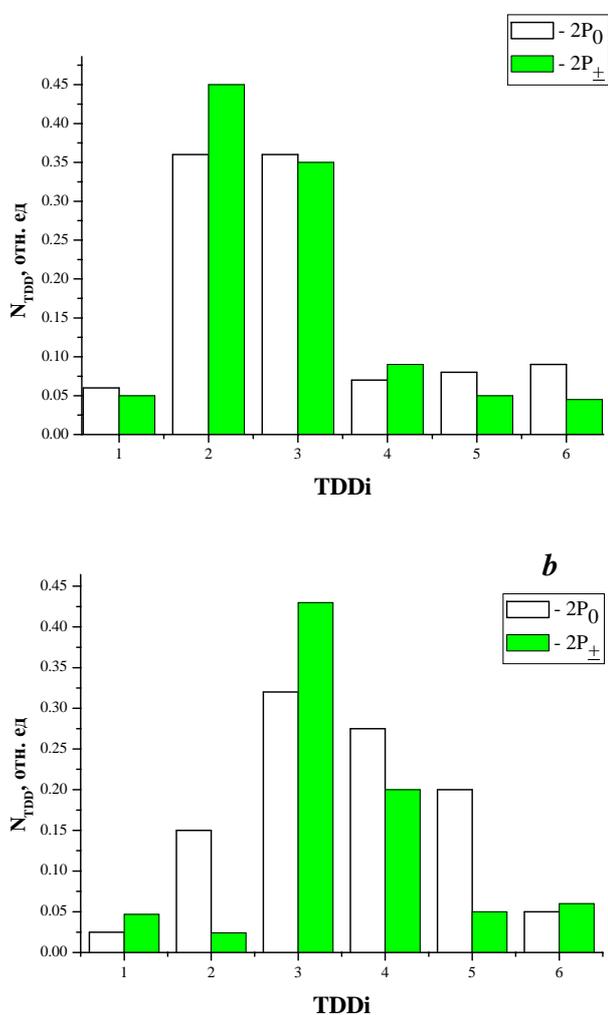


Рис.6.19 Распределение двойных термодоноров TDD по энергии ионизации для образцов кремния серии TE после термообработки $T=600^{\circ}\text{C}$ в течение 50 (а) и 120 часов (б). Интенсивности линий поглощения для перехода $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ определены из спектров, записанных при $T=6,0$ К после охлаждения образцов в условиях межзонной подсветки. Интенсивности линий нормированы на полную интенсивности таких линий всех центров TDD . $N_0 = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Другое отличие термообработки Cz -Si серии TE при более высокой температуре состоит в значительном изменении кинетики образования TDD . Во-первых имеется скрытый период формирования термодоноров около 25 часов при 600°C; при 450°C такой период практически отсутствует. Во-вторых, скорость формирования TDD (после скрытого периода) составляет примерно $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ ч}^{-1}$, что на порядок величины меньше, чем скорость образования при 450°C. В-третьих, меняется характер распределения TDD по энергии ионизации. Если при температурах около 450°C "центр тяжести" в распределении TDD с увеличением длительности термообработки заметно сдвигается в сторону TDD с большими

номерами, а именно, с $TDD2$, $TDD3$ при обработке в течение нескольких часов до $TDD4$ - $TDD6$ при обработке в течение нескольких десятков часов [15], то при $T=600^\circ\text{C}$ распределение TDD мало изменяется при увеличении длительности термообработки: в нем доминируют термодоноры с небольшими номерами $TDD2$, $TDD3$ (рис.6.19.). Последнее обстоятельство подтверждается также результатами электрических измерений: как видно на рис.6.17. в процессе термообработки при 600°C эффективная энергия ионизации термодоноров, определяемая самыми мелкими донорными состояниями изменяется очень слабо, в то же самое время их полная концентрация возрастает в несколько раз.

Кремний с содержанием кислорода $N_O=8\cdot 10^{17}\text{см}^{-3}$ (серия SK). При термообработке образцов серии SK появляются качественные изменения. После скрытого периода формирования термодоноров (существенно более короткого, чем для образцов серии TE) в энергетическом спектре "новых доноров" уже наблюдаются несколько донорных состояний (рис.6.20): донорные состояния с энергией ионизации $\cong 0,03$ и $0,09$ эВ. Анализ показывает, кроме того, наличие в сравнимой концентрации центров с энергией ионизации, близкой к TDD ($0,07$ и $0,15$ эВ). В очень малой концентрации ($<10^{13}\text{см}^{-3}$) были обнаружены глубокие состояния E_c - $0,2$ эВ.

Последовательная компенсация мелких донорных состояний E_c - $0,03$ эВ акцепторами радиационного происхождения показывает, что эти термодоноры распределены по энергии ионизации в интервале 32 - 38 мэВ. Увеличение длительности термообработки расширяет указанный интервал в сторону более мелких донорных состояний (рис.6.20.). Анализ кривых $n(T)$ позволяет сделать заключение, что донорные уровни E_c -($0,03$ - $0,04$) и E_c - $0,09$ эВ принадлежат двойным донорным центрам, так как их концентрации оказываются практически равными (при расчетах определялся, кроме того, интервал возможных значений фактора вырождения мелких донорных состояний: $1/4 < \beta_{\text{мд}} < 1/2$). Их можно отождествить с двойными донорными центрами, исследованными ранее [392], где было показано, что при длительной (>100 ч) термообработке Cz - Si при $T<500^\circ\text{C}$ концентрация термодоноров начинает уменьшаться (после достижения максимума при 100 ч), и одновременно появляются другие термодоноры, которые были

предположительно идентифицированы как двойные донорные центры с энергией ионизации $\cong 0,04$ и $\cong 0,09$ эВ. Будем в дальнейшем обозначать их как *NTDD*.

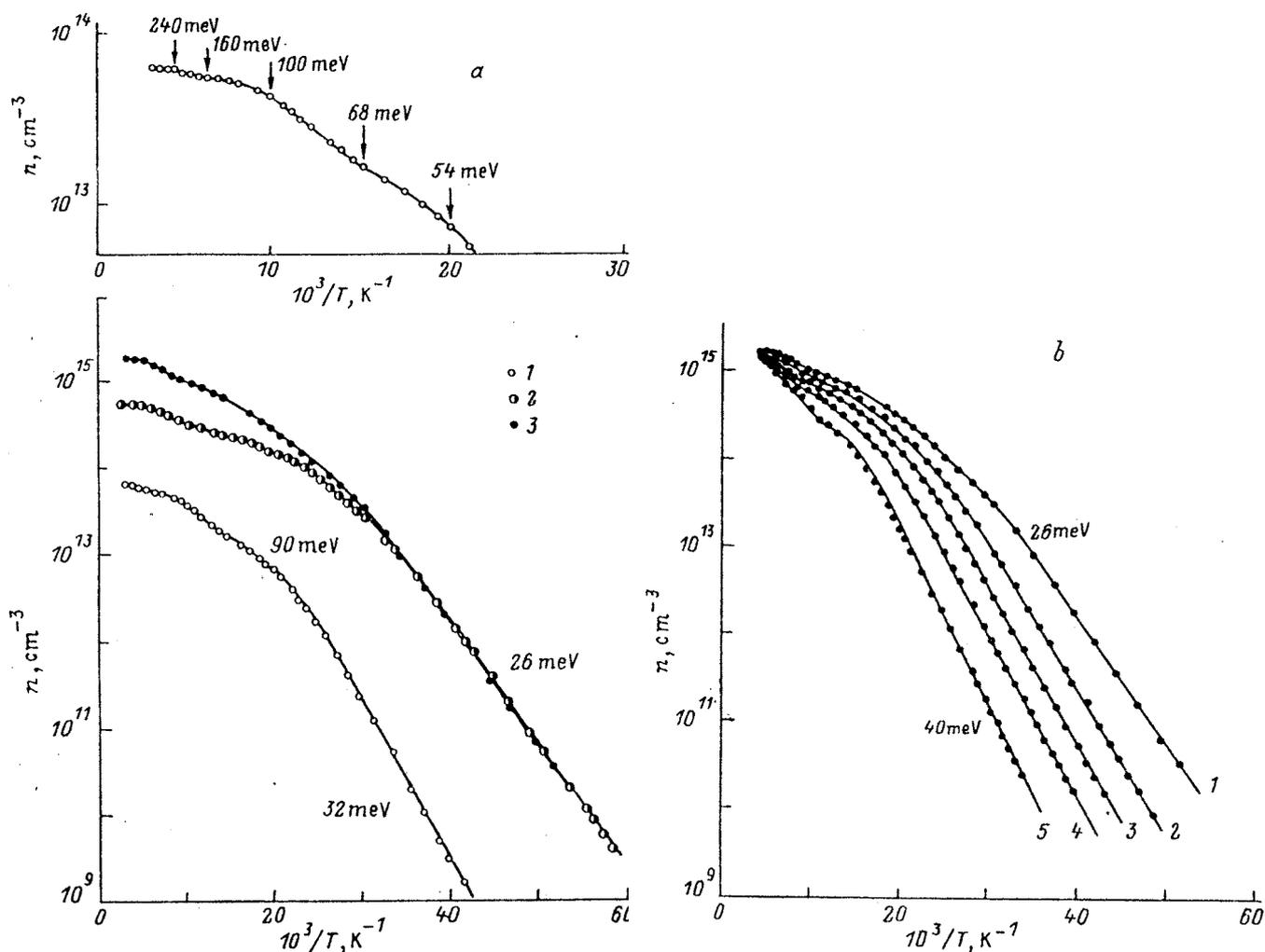


Рис.6.20 Температурная зависимость для концентрации электронов для образцов кремния серии $SK N_O = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ (а), а также после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ с последовательной компенсацией мелких донорных состояний в процессе гамма-облучения (б).

а) Время термообработки, ч: 1-24, 2-50, 3-100 ч. Точки - эксперимент, кривые - теория с учетом центров *TDD* и *NTDD*. Отдельно показан фрагмент кривой 1 на растянутой шкале; стрелками указано положение уровня Ферми.

б) Точки - эксперимент, кривые - теория с учетом донорных центров *NTDD* и *TDD*, а также компенсирующих *A*-центров. Доза гамма-облучения $\Phi \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-2}$: 1 - 0, 2 - 3, 3 - 7, 4 - 13, 5 - 20.

Максимальная концентрация рассматриваемых термодоноров составляет 10^{15} см^{-3} и они оказались стабильными при $T < 650^\circ\text{C}$ [17].

В наших экспериментах с контрольными образцами серии *SK*, термообработанных при 450°C в течение 60-240 часов, такие термодоноры возникали после 60 часов. Однако, анализ температурных зависимостей $n(T)$ показал, что кинетика их формирования при повышении температуры термообработки сильно изменяется: при $T=600^\circ\text{C}$ на начальных этапах (до $t=50$ ч) концентрация донорных состояний *NTDD* в два-три раза выше, чем концентрация *TDD*. При увеличении длительности термообработки до 100-120 часов образование центров *NTDD* существенно замедляется, или даже прекращается, и рост концентрации термодоноров идет за счет образования центров *TDD*. Это хорошо прослеживается на рис.6.20 степень компенсации самых мелких донорных состояний практически одинакова (что возможно при постоянной концентрации *NTDD*) для $t=50$ и 100 ч, в то время как концентрация электронов проводимости заметно возрастает за счет более глубоких донорных центров, прежде всего за счет *TDD*.

Перейдем теперь к обсуждению данных спектроскопических экспериментов с образцами серии *SK*. На рис.6.21 изображены спектры фотопроводимости одного из образцов серии *SK* в исходном состоянии с дырочной проводимостью и после термообработки при 600°C. До термообработки в спектре при $T=16,5$ К наблюдаются линии фототермической ионизации бора - группа линий для переходов серии $P_{3/2}$, среди которых наиболее интенсивна линия 4, 4а на частоте $319,3 \text{ см}^{-1}$. В области частот $600-700 \text{ см}^{-1}$ регистрируются линии переходов $P_{1/2}$ в состоянии, связанные со спин-орбитально отщепленной валентной зоной: $2p'$ ($668,89 \text{ см}^{-1}$) и $3p'$ ($693,03 \text{ см}^{-1}$). Континуум фотоионизации бора находится в диапазоне энергий от 340 до 500 см^{-1} с максимумом при 368 см^{-1} , что соответствует энергии ионизации бора $E(B)=45,71 \text{ мэВ}$

После термообработки, начиная с $t=24$ ч, образцы приобретают *n*-тип проводимости и в спектре фотовозбуждения доминируют линии и континуум фотопроводимости примеси фосфора. Наиболее интенсивная линия $1s \rightarrow 2p_{\pm}$ ($316,02 \text{ см}^{-1}$). Континуум фотоионизации фосфора лежит в диапазоне от 340 см^{-1} с максимумом при 365 см^{-1} , как это отмечалось выше и для образцов серии *TE*. Линии фотовозбуждения бора наблюдаются только при межзонной подсветке.

Заметим, что в термообработанных образцах линии фотовозбуждения фосфора и бора (при подсветке) наблюдаются как линии поглощения при $T < 8\text{K}$, поскольку термическая ионизация из возбужденного состояния для примесей в Si не эффективна (сравните с рис.6.17.). Это обстоятельство свидетельствует о наличии в термообработанных образцах более мелких, чем фосфор, доноров, на фоне континуума фотоионизации которых регистрируются линии поглощения фосфора. При увеличении температуры образца до 12-20 К линии поглощения фосфора превращаются в линии фототермической ионизации. В диапазоне $520\text{-}800\text{ см}^{-1}$ регистрируется бесструктурная фотопроводимость и спектр выглядит как континуум фотоионизации термодоноров TDD в нейтральном зарядовом состоянии. Ни при изменении температуры образца, ни при включении межзонного света не удалось наблюдать линейчатый спектр фотовозбуждения TDD , как это имело место для образцов серии TE (см. рис.6.17 и 6.18). На начальных этапах термообработки ($t=24\text{-}50$ ч) интенсивность континуума фотоионизации TDD меньше, чем у фосфора и мелких донорных состояний и сравнивается с последними при увеличении времени термообработки до 100 ч (рис.6.21. б,в,г), что указывает на рост концентрации двойных термодоноров. Последнее согласуется с данными электрических измерений.

Термодоноры STD могут быть образованы и при более высокой температуре вплоть до 700°C [393-395], однако, имеются основания, которые будут изложены ниже, не отождествлять наблюдаемые в настоящей работе мелкие донорные состояния E_c - (0,03-0,04) эВ в спектре "новых доноров" (рис.6.20. и 6.21.) с центрами STD . Под действием межзонного света, нейтрализующего заряженные центры, интенсивность континуума мелких донорных состояний E_c - (0,03-0,04) эВ возрастает, тогда как в области $500\text{-}800\text{ см}^{-1}$ фотопроводимость практически не изменяется (рис.6.22.). Этот факт указывает на компенсацию донорных состояний, энергия ионизации которых в 1,5-2 раза меньше, чем у термодоноров TDD .

Относительно кинетики образования рассматриваемых донорных состояний можно сделать следующие заключения:

1) после короткой термообработки (600°C , 18 ч), когда образцы сохраняют дырочную проводимость, континуум фотоионизации в диапазоне от 210 до 400 см^{-1}

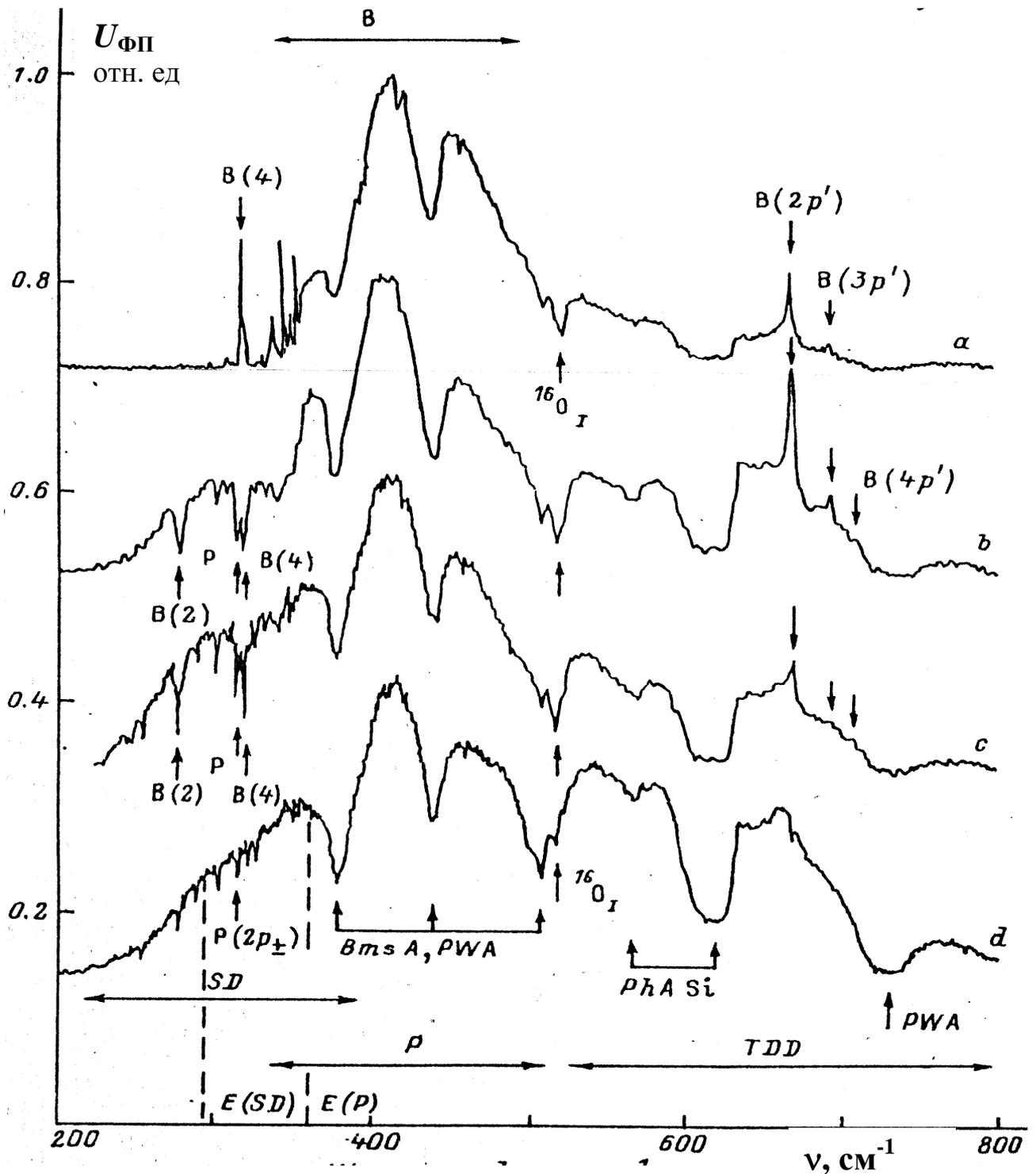


Рис.6.21. Спектры фотопроводимости образцов кремния серии $SK N_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в исходном состоянии (а) и после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 24 (б) и 50 (в) и 100 часов (г). Спектры сняты при $T=16,5$ (а); 6,4 (б); 6,3 К (в). Спектры б-г записаны при межзонной подсветке. Масштаб по оси ординат указан для спектра (г), спектры а-в сдвинуты для наглядности. Спектры нормированы на максимум сигнала в континууме фотоионизации фосфора ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$). Bms A - поглощение делителем луча, PWA - поглощение полиэтиленовыми окнами Ph A Si - фонное поглощение в кремнии.

немного уменьшается в хорошем согласии с результатами электрических измерений

2) при увеличении длительности термообработки с 24 до 50 часов величина фотопроводимости в указанном диапазоне возрастает, а затем немного уменьшается в хорошем согласии с результатами электрических измерений.

Наши данные заставляют пересмотреть существовавшее представление об исчезновении термодоноров *TDD* при длительной (~100 ч) термообработке *Cz-Si* при $T=450^{\circ}\text{C}$ [392] или при повышении температуры до 600°C как о процессе их полного разрушения. В таком случае речь должна идти о структурном преобразовании электрически активной сердцевинки термодонора, представляющего собой небольшое скопление атомов кислорода (не более нескольких десятков атомов). В рамках модели [386] такое преобразование может происходить следующим образом [389]: при достижении критического размера скопления, т.е. критического напряжения сжатия, сердцевинка скопления - комплекс типа $[Si_i O_2]$ - теряет электрическую активность либо за счет изменения атомной конфигурации сердцевинки, при сохранении всех ее составляющих, либо за счет эмиссии междоузельного кремния Si_i . При растворении "оболочки" скопления сверхкритического размера, сопровождаемом снятием избыточного напряжения, возможно восстановление электрической активности *TDD* либо при изменении атомной конфигурации сердцевинки, либо при захвате Si_i , вышедшего из росшего преципитата.

Повышение температуры термообработки до 600°C изменяет, естественно, кинетику образования *TDD* по сравнению с таковой при $T < 500^{\circ}\text{C}$, что и проявляется в эксперименте как перераспределение *TDD* по энергии ионизации, уменьшение начальной скорости образования и наличие скрытого периода формирования, снижение максимума и полной концентрации *TDD*. Даже при относительно небольшом увеличении концентрации кислорода от $6 \cdot 10^{17}$ до $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³, процессы формирования "новых доноров" становятся более сложными: наряду с центрами *TDD* формируются термодоноры другого типа *NTDD*, причем, начальная скорость их образования оказалась выше, чем для *TDD*. Это

обстоятельство приводит к сокращению скрытого периода формирования "новых доноров" в таких материалах.

У нас нет оснований отождествлять присутствие *NTDD* мелкие донорные состояния E_c - (0,03-0,04) эВ с однократными термодонорами *STD*, природа которых связывается с примесными комплексами типа $[NO]$ [393-395]. Как уже

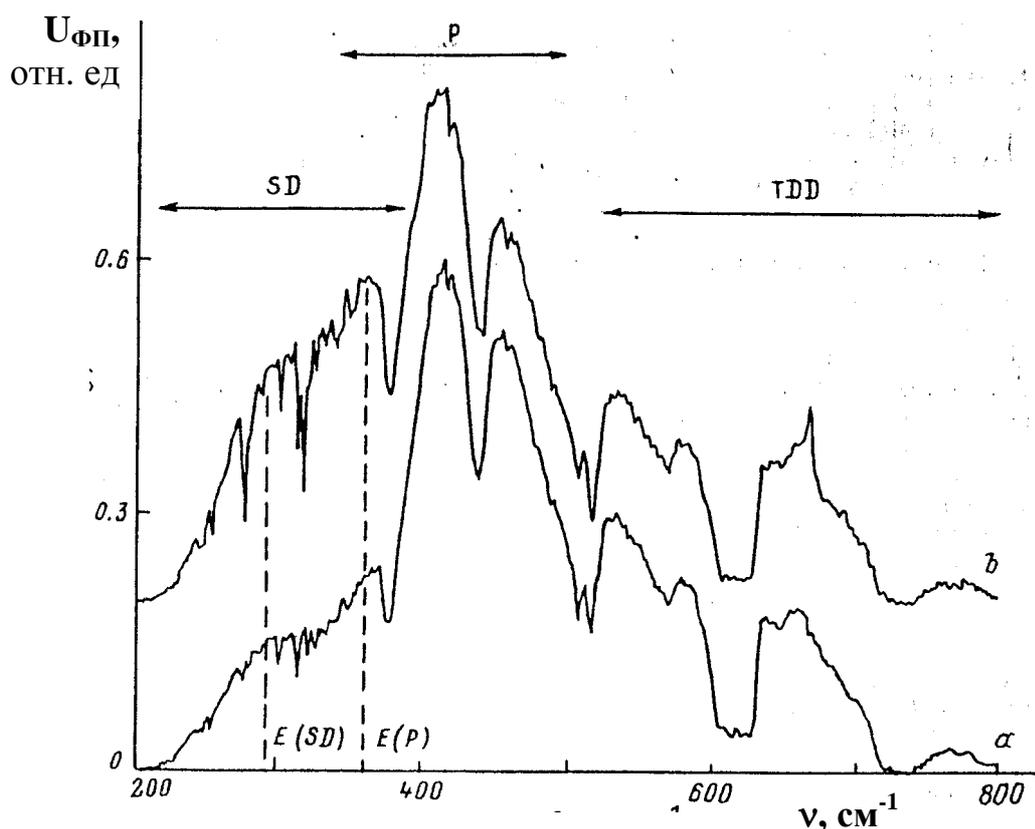


Рис.6.22. Спектр фотопроводимости образца кремния серии *SK* $N_O = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 50 часов. Спектры сняты при $T=6,5\text{K}$ с разрешением 1 см^{-1} без межзонной подсветки (*a*) и при межзонной подсветке (*b*). Спектры нормированы на максимум сигнала в континууме фотоионизации фосфора ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$). Масштаб по оси ординат указан для спектра (*a*), спектр (*b*) сдвинут для наглядности. Идентификацию линий см. на рис.6.22.

отмечалось, мы не наблюдали образование мелких донорных центров *STD* в наших контрольных образцах, термообработанных при 450°C в интервале $t=1-240$ ч.

Поскольку термообработку при 450 и 600°C проводили в атмосфере азота, то для усиления возможного влияния атмосферы на процесс формирования *STD* были проведены контрольные эксперименты, в которых образцы серии *SK* подвергли комбинированной термообработке в атмосфере азота: предварительно 30 мин в

диапазоне $T=700-1000$ С без специальной закалки и окончательно в течение 1 часа при 450°C . Ни в одном случае термодоноры *STD* не были зарегистрированы высокочувствительным методом фотоэлектрической спектроскопии. Этот факт и то обстоятельство, что все образцы в настоящей работе были изготовлены из одного слитка *Cz-Si*, позволяют не связывать примесь азота с формированием мелких донорных состояний E_c $-(0,03-0,04)$ эВ, которые наблюдались в температурной зависимости $n(T)$ для образцов серии *SK* после длительной (>60 ч) термообработки при 450°C и более короткой (<24 ч) термообработки при 600°C .

После термообработки при $T=600^{\circ}\text{C}$ для образцов серии *SK* не удалось наблюдать дискретных линий фотовозбуждения ни двойных термодоноров *TDD* (в отличие от образцов серии *TE*), ни мелких донорных состояний E $-(0,03-0,04)$ эВ. Отсутствовали как линии фототермической ионизации при высоких температурах, так и линии поглощения при регистрации спектров фотопроводимости с абсорбцией при низких температурах, что можно объяснить значительным уширением спектральных линий.

Концентрационный механизм, связанный с существенным перекрытием волновых функций мелких донорных состояний, может привести к уширению спектральных линий в кремнии лишь при концентрациях, больших 10^{16} см^{-3} . Представляется более вероятным, что линии фотовозбуждения мелких донорных состояний в нашем случае сильно неоднородно уширены под действием случайных деформаций. Во-первых, в образцах серии *SK* ширина спектральных линий элементарных примесей, зарегистрированных по поглощению (рис.6.20.б,в,г), составляла от 1,5 до 2,4 см^{-1} для бора и от 1,2 до 1,7 см^{-1} для фосфора, что существенно больше ширины линий в спектрах поглощения исходных для термообработки образцов: $<1,3$ см^{-1} для бора и $<0,5$ см^{-1} для фосфора.

Оценим максимальную величину упругого напряжения, которое могло бы вызвать наблюдаемое уширение линий фосфора. Согласно [60] уширение на 1 см^{-1} линии $1S(A) \rightarrow 2P_{\pm}$, имеющей ширину $\cong 0,5$ см^{-1} , достигается при давлении 10^7 $\text{дин}/\text{см}^2$. Для сравнения оценим минимальную величину упругого напряжения, действующего на термодоноры *TDD*, предполагая что это напряжение вызывает сдвиг и перекрытие линий. Среднее расстояние между спектральными линиями

нейтральных $TDD1^0$ - $TDD6^0$ составляет примерно 4 см^{-1} (см табл. 4.14.) При средней ширине линий около 2 см^{-1} для сдвига и перекрытия линий в спектре фотовозбуждения нейтральных TDD необходимо давление $>(2-4) \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ [396]. Разность в давлении более порядка величины для примерно одинакового уширения линий в спектре фосфора и сдвига в спектре термодоноров объясняется более низкой симметрией TDD (C_{2v}) по сравнению с замещающей примесью фосфора (симметрия T_d). Сопоставление оценок свидетельствует о том, что упругая деформация в термообработанных образцах серии SK распределена неравномерно, а именно в месте формирования термодоноров TDD и $NTDD$ упругие напряжения существенно выше, чем в среднем по объему кристалла.

Причиной такого неоднородного распределения "новых доноров" следует скорее всего считать исходную неоднородность распределения примеси кислорода на микроскопической шкале, которая усиливается в процессе термообработки при 600°C . Действительно, длина диффузионного смещения атомов кислорода при указанной термообработке в течение $t=4$ ч близка к среднему расстоянию между примесными атомами кислорода даже при содержании его в кремнии $N_{\text{O}}=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (TE).

Различие процессов формирования "новых доноров" в образцах TE и SK позволят полагать, что неоднородность в распределении кислорода существенно изменяется при увеличении средней концентрации этой примеси за счет появления микронеоднородностей, в которых локальное содержание кислорода достаточно для реализации другого типа квазихимической реакции, приводящей к образованию центров $NTDD$. Поскольку скорость образования "новых доноров" при 600°C резко возрастает с ростом концентрации кислорода [397], то термодоноры TDD и $NTDD$ формируются в виде скоплений в местах с высоким содержанием кислорода. При этом основным источником упругого напряжения, вызывающего уширение и перекрытие спектральных линий центров TDD , являются, по всей видимости, термодоноры $NTDD$ (сравните спектр центров TDD в материале типа TE и SK после термообработки при $T= 600$ и 450°C ; см. также [318]).

Другой эффект, обусловленный появлением скоплений термодоноров *NTDD*, заключается в образовании примесной зоны из мелких донорных состояний, что, как следствие, ведет к снижению их энергии ионизации до значений, существенно более низких, чем у изолированного водородоподобного донорного центра в кремнии. Соответствующие энергии ионизации составляют <20 мэВ [384,397] и $31,27$ мэВ.

При средней концентрации кислорода, близкой $N_O \cong 10^{18} \text{ см}^{-3}$, роль исходных микронеоднородностей становится столь значительной, что скрытый период формирования "новых доноров" сокращается до нескольких часов ($t \sim 2-4$ ч [397]). Заметим, что для кремния с $N_O = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (*TE*) скрытый период составляет уже несколько десятков часов ([397] и настоящая работа), что дополнительно свидетельствует о сильном изменении параметров исходных микронеоднородностей в распределении кислорода (как уже отмечалось, длина диффузионного смещения атомов кислорода сравнивается со средним расстоянием между примесными атомами уже за $t < 5$ ч). Снижение температуры термообработки до 450°C ведет к снижению коэффициента диффузии кислорода примерно на три порядка величины и, как следствие, к появлению заметной концентрации микронеоднородностей критической для формирования *NTDD* плотности за время $t > 60$ ч.

Обсудим еще одно обстоятельство. Как известно, преципитация кислорода при термообработке *Cz-Si* приводит к уменьшению интенсивности оптического поглощения в полосах, связанных с колебательными модами изолированных междоузельных атомов кислорода. Это было отмечено и в настоящей работе. Процесс преципитации сопровождается появлением собственных междоузельных атомов Si_i , эмитируемых из растущих преципитатов. Такие собственные дефекты способны взаимодействовать с замещающими примесными атомами третьей группы по реакции Уоткинса, вызывая появление междоузельных примесных атомов. Действительно, из радиационных экспериментов известно, что для примеси бора в кремнии возможна реакция $\text{Si}_i + \text{B}_s \rightarrow [\text{Si}_i\text{B}_i]$ с уходом междоузельных примесных атомов при $T > 300$ К на какие-либо стоки в кристалле [398]. В

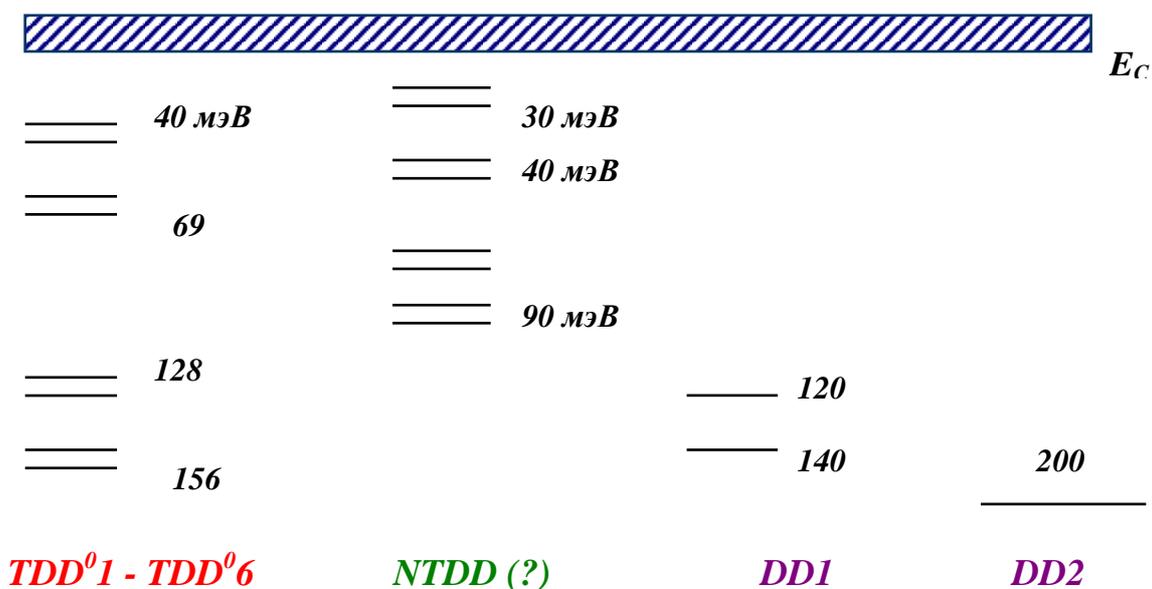


Рис.6.23. Энергетический спектр "новых доноров" в термообработанном кремнии. Положение донорных уровней указано в мэВ относительно зоны проводимости.

результате рассматриваемой реакции концентрация примесных атомов в узлах кристаллической решетки уменьшается.

В [399] было показано, что сильное уменьшение концентрации замещающего бора происходит в $Cz-Si$ ($N_B = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $N_O = 7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в процессе длительной ($t \geq 100$ ч) термообработки при $T = 450^\circ\text{C}$. Сильное уменьшение концентрации замещающего бора было зарегистрировано и в настоящей работе с некоторыми отличиями: термообработка проводилась при $T = 600^\circ\text{C}$, $t < 100$ ч и гораздо меньшей концентрации бора $< 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, следует полагать, что образование Si_i сопровождается процессом преципитации кислорода во всем диапазоне температур от 450 до 600°C и примесные атомы остаются эффективными ловушками для междоузельного кремния Si_i даже при малой концентрации.

Что касается примесных атомов фосфора в $Cz-Si$, то уменьшение интенсивности линий фотовозбуждения фосфора указывает на взаимодействие их с точечными дефектами в процессе термообработки. Однако, наиболее изученные в радиационных экспериментах E -центры (комплекс "вакансия-замещающий атом

фосфора") термически неустойчив уже при $T > 150^\circ\text{C}$ [400]. Другие "радиационные" дефекты, включающие в себя примесь фосфора и устойчивые до $T \cong 420^\circ\text{C}$ [401], также не могут привлекаться к рассмотрению, учитывая температурный интервал формирования "новых доноров". Скорее всего, здесь мы имеем дело со сложными комплексами дефектов, в образовании которых участвуют примесные атомы фосфора, собственные междоузельные атомы и примесные атомы углерода.

Суммируя результаты, можно утверждать

1. Показано, что считающийся в литературе квазинепрерывным энергетический спектр "новых доноров" является составным.

2. Установлены компоненты этого спектра (рис.6.23.). Надежно идентифицированы двойные донорные центры TDD с уровнями $\sim E_c - 0,07$ и $E_c - 0,15$ эВ. Донорные состояния $E_c - (0,03-0,04)$ и $E_c - 0,09$ эВ отнесены нами к другим двойным центрам $NTDD$. Оба типа центров TDD и $NTDD$ не являются специфическими для термообработки при $T = 600^\circ\text{C}$. Их образование наблюдается и при $T < 500$ С, правда с существенными отличиями в кинетике формирования. Действительно новыми в энергетическом спектре "новых доноров" являются глубокие донорные состояния с $E_c - 0,1$ ($DD1$) и $E_c - 0,2$ эВ ($DD2$), доминирующие в $Cz-Si$ после термообработки при $T = 700^\circ\text{C}$.

3. В связи с тем, что термическая стабильность двойных термодоноров оказалась гораздо выше, чем принято считать в современной литературе, необходимо пересмотреть принятые модельные представления о кинетике процессов их образования и разрушения.

4. Показано, что особенности формирования центров TDD и $NTDD$ в $Cz-Si$ при $T = 600^\circ\text{C}$ очень чувствительны к исходной концентрации кислорода. При концентрации кислорода $N_O = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (TE) "новые доноры" представлены только центрами TDD . При $N_O = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (SK) термообработка приводит к одновременному формированию центров TDD и $NTDD$.

5. Точечные дефекты, появляющиеся вследствие преципитации кислорода в $Cz-Si$ при $T = 600^\circ\text{C}$, эффективно взаимодействуют даже с остаточными примесями бора и фосфора, концентрации которых менее 10^{14} см^{-3} , что приводит к потере соответствующих мелких примесных состояний.

6.6. Особенности формирования термодоноров в кристаллах кремния, выращенных по Чохральскому, при отжиге под давлением.

Использование процессов преципитации кислорода в кремнии, выращенном по методу Чохральского, для создания внутренних геттеров в элементной базе микроэлектроники дало толчок к интенсивному изучению природы и свойств термодиффектов, порождаемых этими процессами. Несмотря на большой объем существующей информации, основные ступени этих процессов остаются предметом исследования и обсуждения. Среди многих факторов, влияющих на процесс формирования различных семейств термодоноров, а именно: режимы отжига, влияние изовалентных примесей С и Ge,- влияние гидростатического давления на отжигаемый Cz-Si было изучено в наименьшей степени [402]. В работах Мисюка было впервые отмечено влияние давления ~ 1 ГПа на преципитацию кислорода в кремнии и трансформацию дефектов [403], но формирование термодоноров в процессе термообработки под давлением не было исследовано. В данном разделе представлены результаты исследования кинетики формирования термодоноров, включая TDDi, в условиях гидростатического сжатия до давления 1,2 ГПа [348-353, 404].

Известно, что процесс преципитации кислорода очень чувствителен к изменениям начальной концентрации кислорода относительно критической величины, $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, особенно при $T > 500^\circ\text{C}$. Начальная концентрация кислорода в нелегированных и легированных В и Р пластинах Cz-Si, (с низким для кристаллов выращенных по Чохральскому содержанием углерода), была как ниже так и выше критической величины. Определение кислорода проводилось по полосе поглощения квазимолекулы Si-O-Si на частоте 1108 см^{-1} при комнатной температуре с использованием калибровочного коэффициента $2,45 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В работе сопоставлялись образцы, полученные при двух классических режимах термообработки при $T = 450^\circ\text{C}$ и 600°C , при атмосферном давлении в атмосфере азота и при гидростатическом давлении около 1 ГПа в чистом аргоне. В температурном интервале около $T = 450^\circ\text{C}$ семейство TDDi формируется наиболее эффективно в то время как вблизи $T = 600^\circ\text{C}$ TDDi нестабильны. ИК спектры поглощения и фотопроводимости при температуре $T < 6 \text{ К}$ записывались на фурье-спектрометрах с

разрешением $\leq 1\text{см}^{-1}$. Для определения концентрации каждого донора из семейства TDDi по спектрам поглощения использовались значения сечений поглощения приведенные в разделе 6.4.1. Измерения эффекта Холла методом Ван дер Пау в интервале $T = 20 - 300$ К выполнялись в ФТИ им. Иоффе. Температурные зависимости $n(T)$ анализировались с использованием уравнений баланса.

Результаты оптических и электрических измерений представлены на рис. 6.25.-6.30. Оптические спектры обеспечивают идентификацию и измерение абсолютной концентрации каждого из нейтральных термодоноров с использованием сечений поглощения приведенных в разд.4.4., а температурные зависимости эффекта Холла позволяют определить суммарную концентрацию и эффективную энергию ионизации мелких и глубоких центров.

Показанные на рис.6.25. изменения концентрации электронов в Cz-Si как

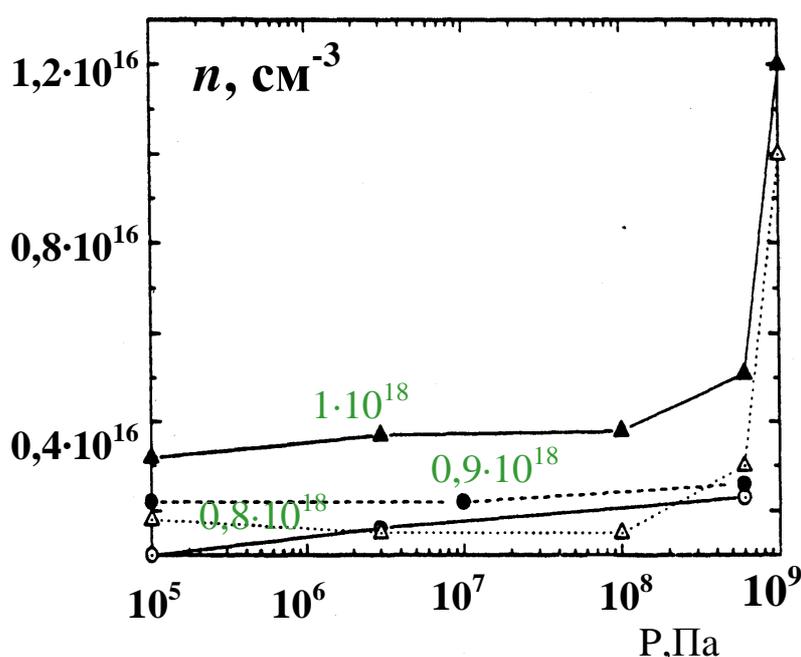


Рис.6.25 Зависимость концентрации электронов при комнатной температуре в Cz-Si от давления при отжиге кристалла при $T=450^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Образцы с различной концентрацией кислорода: \circ - $6,5 \cdot 10^{17}$; \triangle - $8,2 \cdot 10^{17}$; \bullet - $9,1 \cdot 10^{17}$; \blacktriangle - $1,0 \cdot 10^{18}$ см^{-3} .

функция гидростатического давления при термообработке ($T=450^\circ\text{C}$) демонстрируют резкий рост концентрации доноров при давлениях $P \geq 6 \cdot 10^8$ Па при различных концентрациях кислорода. Известно, что отжиг длительностью $t \leq 20$ ч при $T=450^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении формирует в Si только доноры семейства TDDi и в этих условиях рис.6.25. обозначал бы эффект ускоренного образования TDDi в процессе отжига под давлением. Детальное исследование показало более сложную картину.

Температурные зависимости эффекта Холла, приведенные на рис.6.26. и 6.27 для образцов с различной концентрацией кислорода, отожженных под давлением 1,07 и 1.2 ГПа, демонстрируют значительное увеличение концентрации термодоноров с энергиями ионизации $\approx E_C - 100-130 \text{ мэВ}$ ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и $\approx E_C - 30-46 \text{ мэВ}$ ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

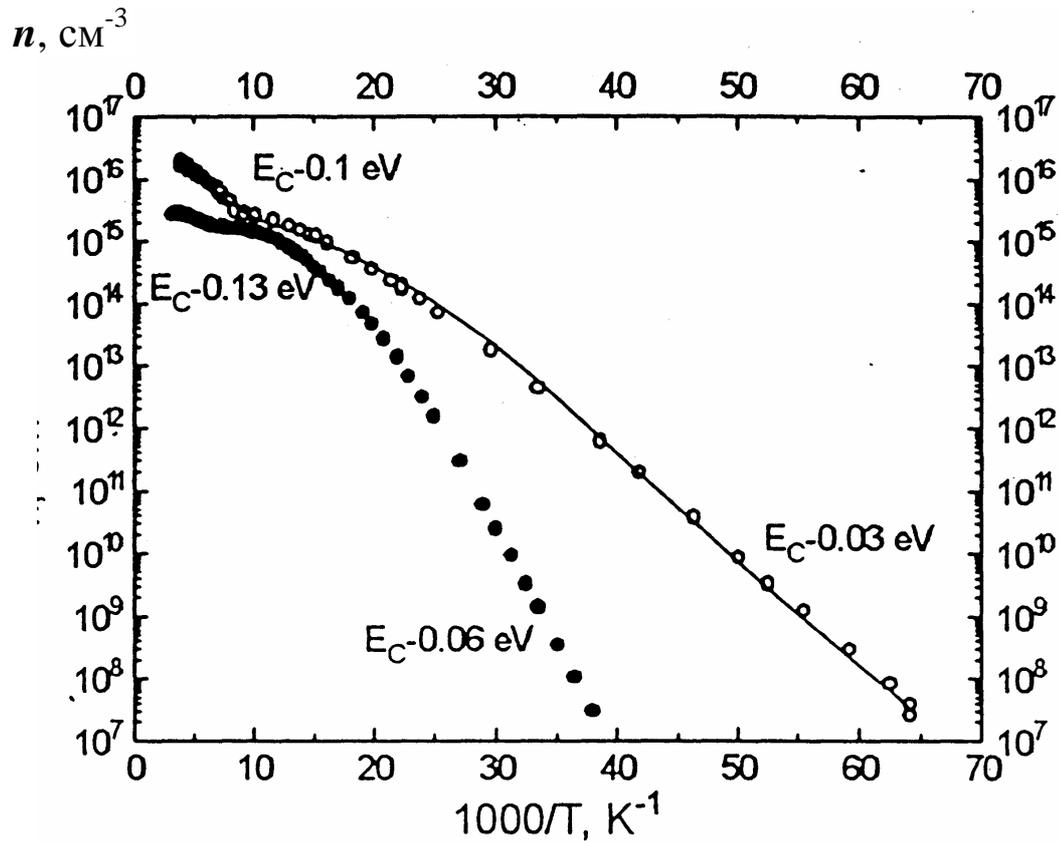


Рис. 6.26. Температурная зависимость концентрации электронов в Cz-Si, отожженном под давлением 1,07 ГПа (O) 10 часов. Исходная концентрация кислорода $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кривая - расчет с указанными энергиями ионизации центров. Для сравнения приведены данные для контрольного образца Cz-Si, с термообработкой без давления.

Но холловские зависимости не дают ответа на вопрос о поведении семейства TDDi. Обратимся к результатам спектроскопических экспериментов. На рис.6.28. и 6.29 показана кинетика формирования TDDi в Cz-Si при нормальных условиях в зависимости от начальной концентрации кислорода в образцах. Хорошо видно, что при малом содержании кислорода максимум распределения TDDi не меняет своего положения при изменении длительности отжига до 60 часов (рис.6.29.a), в то время

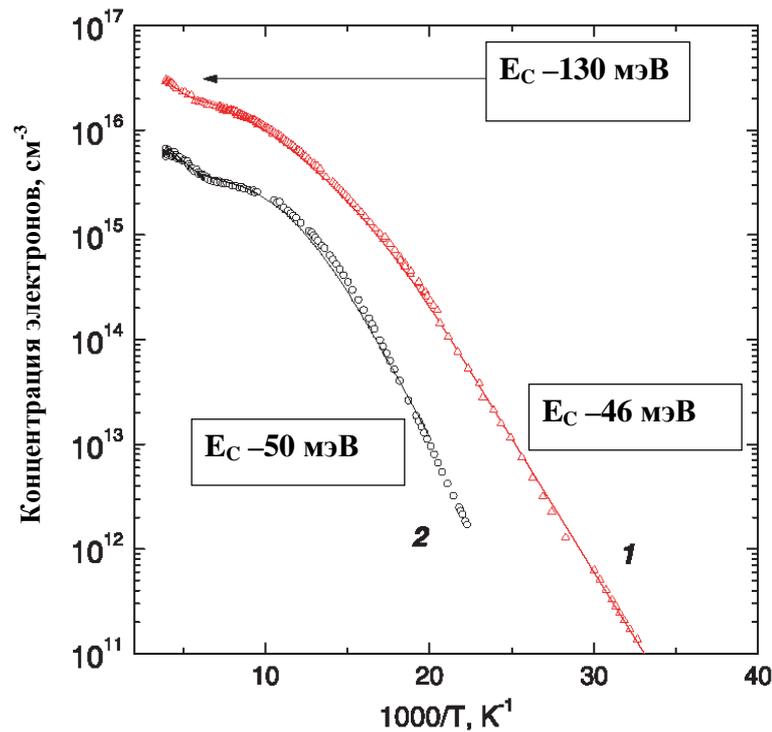


Рис.6.27. Температурная зависимость концентрации электронов в Cz-Si, отожженном при $T = 450$ °С в течение 10 ч при гидростатическом давлении $P = 1,2$ ГПа. Начальная концентрация кислорода N_{oxy}^0 (в см^{-3}): 1) $9,5 \times 10^{17}$; 2) $6,0 \times 10^{17}$. Указаны эффективные энергии активации. Исходные образцы имели p -тип проводимости, с концентрацией бора ниже 10^{15} см^{-3} .

как при большом содержании кислорода максимум распределения смещается к высоким номерам TDDi уже при малых временах отжига (см. рис.6.29.b), что согласуется с описанием в рамках разработанной в настоящее время основной модели кинетики формирования TDD с параметрами основанными на точном вычислении *ab initio* полной энергии [405]. Эта модель кинетики преципитации кислорода в процессе термообработки Cz-Si включает все существенные процессы образования, диссоциации и перестройки.

Как видно на рис. 6.29a, наблюдается разительное ускорение формирования TDD в Cz-Si под давлением: сопоставляются два распределения после отжига $t = 60$ часов при нормальном давлении и $t = 10$ часов при гидростатическом давлении 1,2 ГПа. Кинетика формирования TDDi в Cz-Si под давлением в образцах с различным содержанием кислорода показана на рис.6.30. Отличия распределений TDDi в обоих

образцах, как показывает сравнение с данными для образцов отожженных при нормальном давлении (см. рис. 6.29.) хорошо видны, особенно в максимуме.

Ускоренное формирование TDDi под давлением может быть объяснено

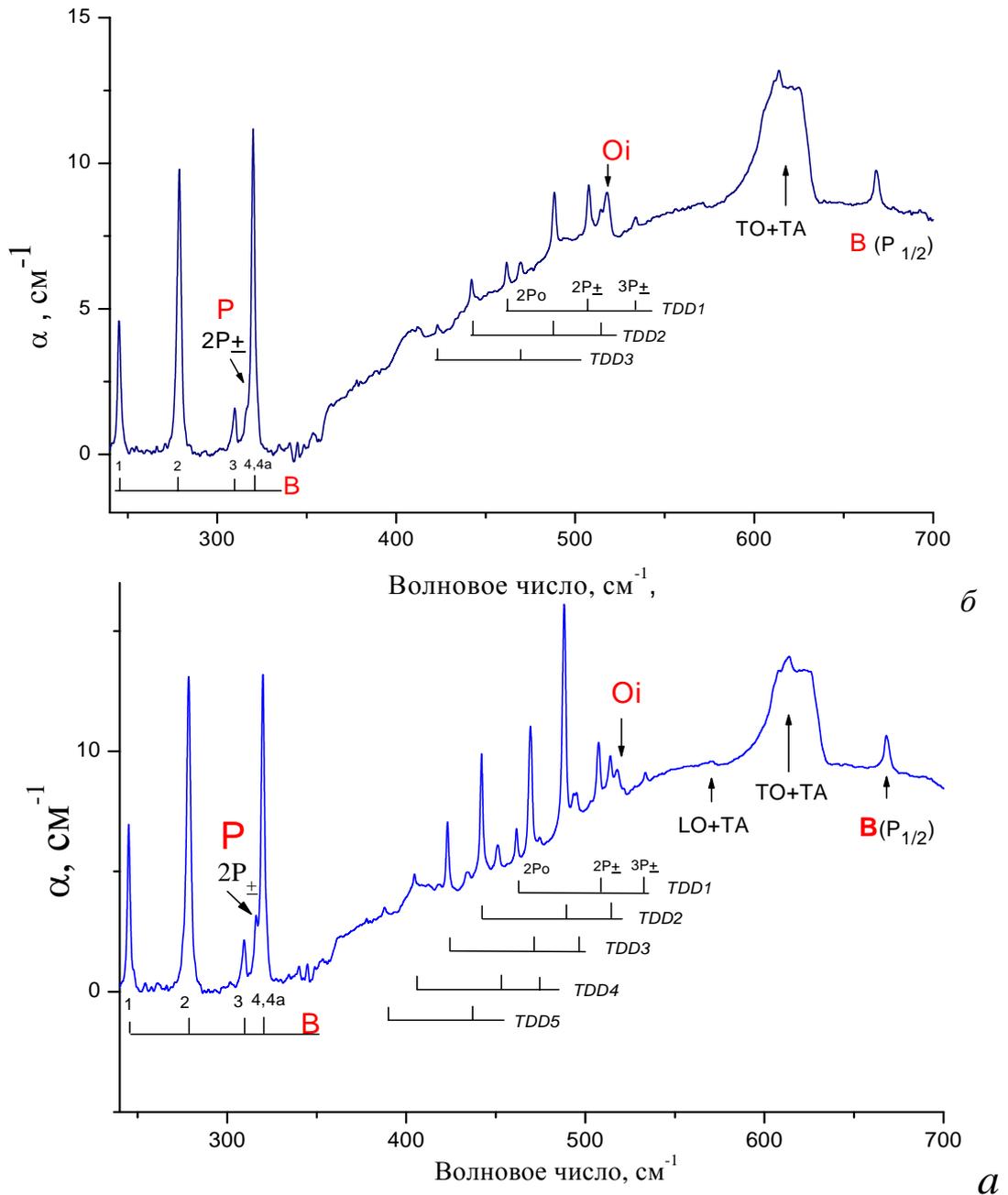


Рис. 6.28. ИК спектр поглощения Cz-Si, отожженного при $T = 450^\circ\text{C}$ (а) и 600°C (б) в течение $t = 2$ ч (а) и 10 ч (б), при гидростатическом давлении $P = 1.2$ ГПа. Начальная концентрация кислорода $N_{\text{Oxy}} = 6,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Для проведения измерений образцы охлаждались до $T < 6$ К при межзонном свете. Спектр поглощения регистрировался также при межзонном свете. Приведена идентификация переходов нейтральных TDDi в возбужденные P-состояния и переходов примесей бора и фосфора.

увеличением скорости диффузии кислорода. Вычисления показали, что играющие важную роль в диффузионных процессах локальные колебательные моды, связанные

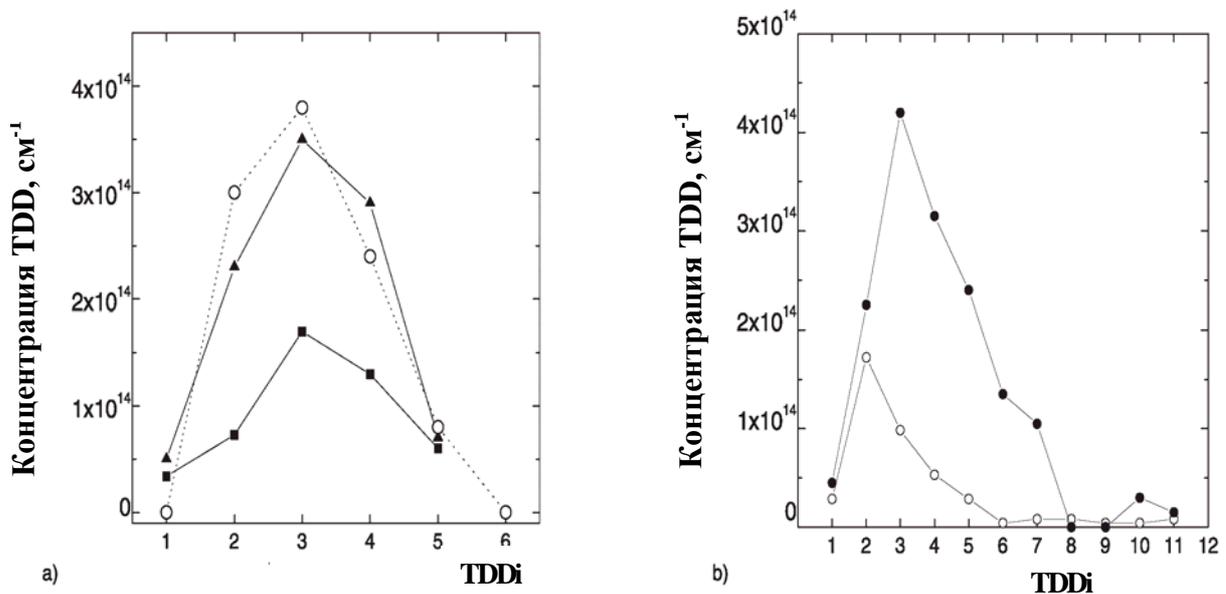


Рис. 6.29. Распределение концентрации TDDi в после термообработки образцов Cz-Si с начальным содержанием кислорода $N_{\text{oxy}}^0 = 6,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (а) и $8,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (б). а) Отжиг при $T = 450^\circ\text{C}$ $t = 30$ часов (■) и 60 часов (▲) при атмосферном давлении. Для сравнения показано распределение концентрации TDDi в таком же Cz-Si, отожженном при $T = 450^\circ\text{C}$ $t = 10$ часов, но при гидростатическом давлении $P = 1,0$ ГПа (○). б) Отжиг при $T = 450^\circ\text{C}$ $t = 4$ h (○) и 16 h (●) при атмосферном давлении.

с межузельным кислородом, и колебания кислородных димеров изменяются при гидростатическом давлении около 1 ГПа [406].

При температуре термообработки $T > 600^\circ\text{C}$ при нормальном давлении формирование TDD в Cz-Si не заметно при коротких временах отжига, если вообще существует. В предыдущем разделе было показано, что присутствие TDDi в Cz-Si отожженном при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 24 часов регистрируется только в спектрах фотопроводимости т.е. при весьма низких концентрациях. Суммарная концентрация TDDi составляла около $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Применение давления к Cz-Si во время термообработки значительно ускоряет формирование TDDi, так что становится возможным наблюдение спектров поглощения (см. рис. 6.28.b) В этом случае суммарная концентрация TDD достигает

$2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ после термообработки в течение $t = 10$ часов, а приведенное на рис. 6.30. распределение TDDi показывает, что доминируют термодоноры с малыми номерами.

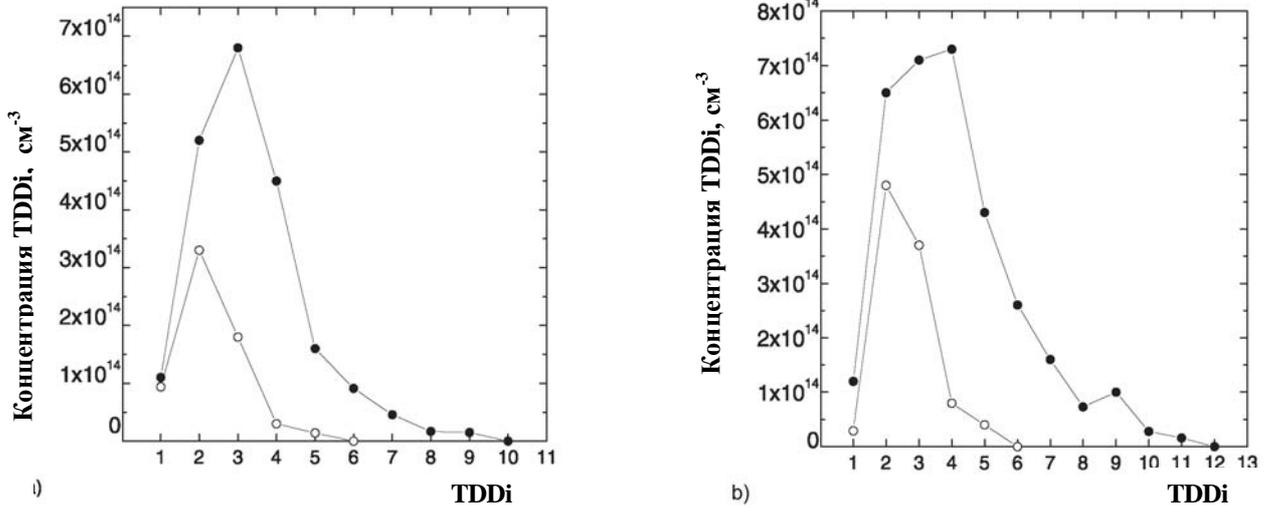


Рис. 6.30. Распределение TDDi в отожженных образцах Cz-Si с начальной концентрацией кислорода $N_{\text{oxy}}^0 = 6,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (a) and $9,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (b). Длительность отжига при $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ $t = 2$ часа (○) и 10 часов (●) при гидростатическом давлении $P = 1.2 \text{ ГПа}$.

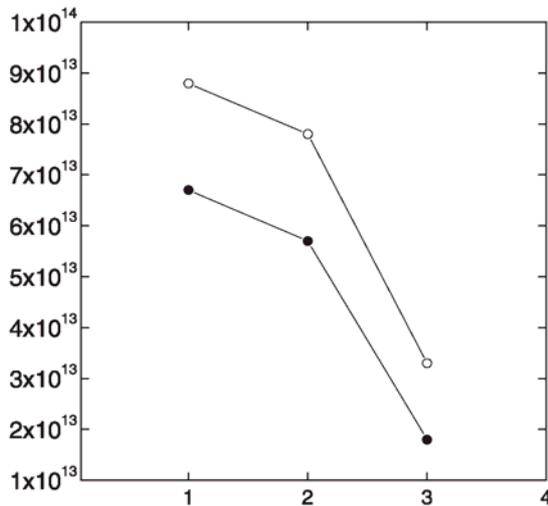


Рис.6.31. Распределение TDDi после отжига образцов Cz-Si с начальной концентрацией кислорода $N_{\text{oxy}}^0 = 6,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (●) и $9,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (○). Длительность отжига при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ $t = 10$ часов при гидростатическом давлении $P = 1,2 \text{ ГПа}$.

6.7. Кремний с минимальными диэлектрическими потерями.

Кремний широко применяется в качестве прозрачного материала в оптических элементах инфракрасного и микроволнового диапазонов длин волн. Интерес к высокочистому кремнию с минимальным поглощением связан с перспективой его применения в качестве окон для вывода излучения мощных (~ 1 МВт в непрерывном режиме) источников микроволнового излучения - гиротронов [407]. Основной предпосылкой успешного использования ковалентных полупроводниковых кристаллов со структурой алмаза, в частности кремния, в качестве высокопрозрачного материала является очень малая величина неустраняемого решеточного поглощения, характеризуемая тангенсом угла диэлектрических потерь, и составляющая для кремния $tg\delta_{реш} \leq 2 \cdot 10^{-6}$ ($\nu=150$ ГГц, $T=290$ К), согласно оценке [408]. Эта величина значительно меньше решеточных потерь в применяемых в настоящее время материалах окон гиротронов. Например в лейкосапфире $tg\delta_{реш} \leq 2 \cdot 10^{-4}$ ($\nu=150$ ГГц, $T=290$ К) [409].

В то же время, диэлектрические потери, определенные ранее в достаточно чистом образце кремния ($\rho=4 \cdot 10^4$ Ом·см), более чем на порядок величины превышали результат оценки [408] и составляли $tg\delta=2 \cdot 10^{-5}$ при $T=290$ К и $\nu=150$ ГГц [410]. Это превышение обусловлено поглощением излучения на свободных носителях заряда, что было подтверждено численными оценками и характером зависимостей диэлектрических потерь от частоты и температуры. Известно, что поглощение на свободных носителях в кремнии при температурах, не превышающих комнатную, обратно пропорционально удельному сопротивлению, определяется концентрацией нескомпенсированных электрически активных примесей и может быть снижено очисткой кристалла или компенсирующим легированием. Так в [411,412] показано, что легирование золотом n -Si с исходным значением удельного сопротивления $\rho=1$ кОм·см позволило значительно увеличить удельное сопротивление в этом материале и выйти на уровень потерь $tg\delta=2 \cdot 10^{-5}$ при $T=290$ К и $\nu=150$ ГГц, совпадающий с потерями в наиболее чистом нелегированном материале.

В настоящем разделе сообщается об исследовании высокочистого и легированного золотом кремния с целью достижения минимальных диэлектрических

потерь в монокристаллическом кремнии (включая диски диаметром 100 мм и толщиной >3 мм для окон мощных источников излучения) в микроволновом (МВ) диапазоне.

В качестве исходного материала были выбраны образцы наиболее чистые образцы промышленного монокристаллического кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки, с удельным сопротивлением при комнатной температуре $1 \div 15$ кОм·см. Согласно результатам исследования, изложенным в разд. 6.3.- 6.5. FZ-Si, в сравнении с кремнием, полученным по Чохральскому, содержит меньшее количество электрически и оптически активных примесей, а также газообразующих примесей, способных образовывать активные центры при термообработке и других воздействиях.

Легирование золотом пластин кремния диаметром до 100 мм и толщиной до 4 мм проводили методом диффузионного отжига при температуре 1100 С в атмосфере чистого инертного газа. Золото наносили термическим распылением в вакууме 10^{-5} - 10^{-6} мм.рт.ст. на поверхность кремния, предварительно обработанную и протравленную в смеси высокочистых кислот ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 8:1:1$). После завершения диффузионного отжига обогащенный золотом приповерхностный слой удаляли шлифовкой на глубину до 200 - 250 мкм.

Для определения природы и концентрации примесей в исследуемых кристаллах, (наиболее важным было тестирование исходного Si) применялся комплекс методов, включающий бесконтактный вариант ФТИС высокого разрешения, спектроскопию фотопроводимости с абсорбцией и абсорбционную ИК спектроскопию с фурье-преобразованием при гелиевых температурах, релаксационную спектроскопию электрически активных примесей с глубокими уровнями РСГУ [203].

В.Б. Шагиным и Т.В.Котеревой была разработана методика тестирования дисков монокристаллического кремния, компенсированного золотом, диаметром до 100 мм и толщиной 3 - 4 мм по величине удельного сопротивления. Диэлектрические потери в высокочистом и легированном золотом кремнии измерялись В.В. Паршиным (ИПФ РАН) в диапазоне частот 60-330 ГГц при температурах 30 - 330 К. Используемые методики и измерительные установки описаны в [413,414].

Концентрация свободных носителей заряда в исходных образцах по результатам вольт-фарадных ($C-V$) измерений и измерений эффекта Холла составляла $n=(2\div 5)\cdot 10^{11}$ см⁻³ (образцы серии SiWG фирмы “Wacker”) и $3\cdot 10^{12}$ см⁻³ (образцы серии SiGG) при комнатной температуре и не менялась при охлаждении образцов до температуры $\cong 50$ К, ниже которой начиналось заметное вымораживание носителей заряда на мелких электрически активных примесях. Это говорит о том, что суммарная концентрация электрически активных примесей в исходном материале определялась мелкими примесями. Об этом же свидетельствуют результаты анализа образцов методом РСГУ, в соответствии с которыми концентрация примесей с глубокими уровнями не превышала 0,2 от концентрации мелких примесей. Состав электрически активных примесей был обычен для кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки. Спектр ФТИ наиболее чистого исходного кристалла SiWG приведен на рис.6.7. Спектр показывает, что примесью, определяющей тип проводимости исходного материала, являлся мелкий донор - фосфор, компенсирующая примесь - бор.

Таблица 6.9. Результаты электрофизических измерений и измерения диэлектрических потерь в исходном и легированном золотом кремнии .

Образцы	Тип провод.	Диаметр пластины, мм	$tg\delta \cdot 10^5$ $v=145$ ГГц $T=291$ К	ρ , кОм·см, $T=291$ К.	ρ , кОм·см расчет из $tg\delta$
Исходный SiGG	n	75	102	1.3	1
SiGG:Au	p	75	2	20	51
Исходный SiWG N11	n	100	6	14.3	17
SiWG:Au N1	p	100	0.7	155	157
SiWG:Au N2	p	100	0.9	-	121
SiWG:Au N3	p	100	1.2	-	91
SiWG:Au N4	p	100	2	117	55
SiWG:Au N7	p	100	0.98	108	111
SiWG:Au N8	p	100	0.8	-	136
SiWG:Au N9	p	100	0.8	-	136
SiWG:AuD40	p	40	0.55	260	200
SiWG:AuD30	p	30	0.3	241	363

Результаты измерения диэлектрических потерь и электрофизических параметров в исходном и легированном золотом кремнии приведены в таблице 6.9.

Наблюдается заметное снижение потерь при легировании исходного *n*-Si золотом до рекордно низкого значения $tg\delta=3\cdot 10^{-6}$.

Особенность компенсирующего легирования высокочистого кремния золотом состоит в том, что золото является амфотерной примесью в кремнии и в соответствии со структурой энергетических уровней примеси золота в кремнии и положением уровня Ферми в исходном материале проявляет донорные свойства в *p*-Si, и, наоборот, акцепторные свойства в *n*-Si [415]. Использование *n*-Si в качестве исходного материала предпочтительно, поскольку вымораживание носителей при охлаждении легированного золотом *n*-Si происходит на уровень с большей энергией ионизации (0,54 эВ от дна зоны проводимости), что позволило добиться заметного снижения потерь на свободных носителях при охлаждении до температур $T<250$ К. Для сравнения, вымораживание носителей при охлаждении легированного золотом *p*-Si происходит на уровень с энергией ионизации 0,35 эВ от потолка валентной зоны и заметного снижения потерь следует ожидать при охлаждении материала до более низких температур $T<150 - 180$ К. Спектры фотопроводимости исходного и легированного золотом на рис.6.32. также показывают, что в Si:Au наблюдается

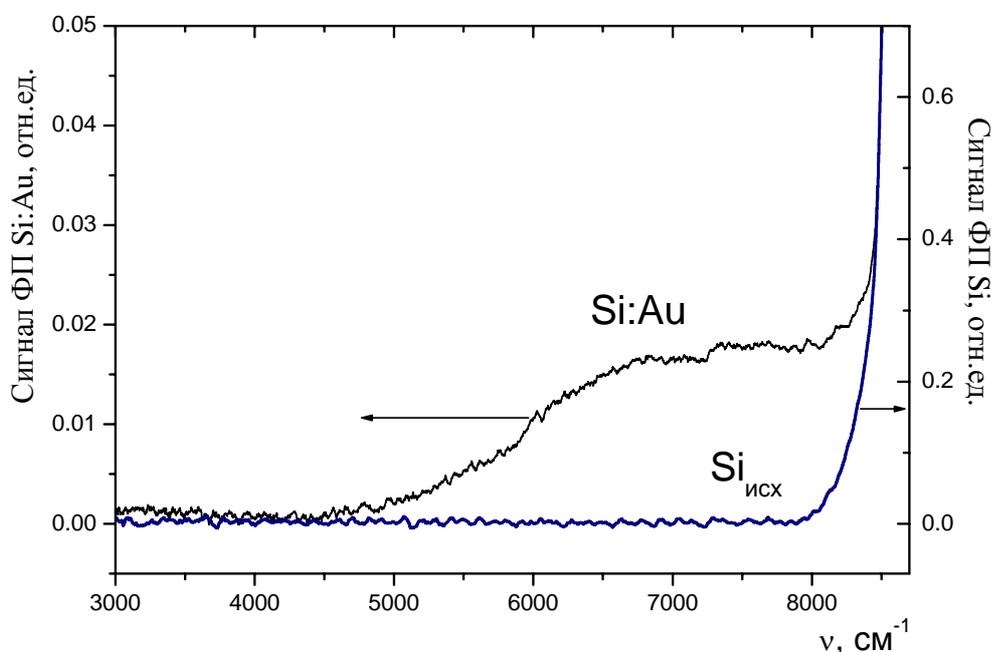


Рис.6.32. Спектры фотопроводимости исходного Si (SiWG) и легированного Si:Au (SiWG:AuD40) при комнатной температуре. Бесконтактная регистрация активной компоненты ФП. Масштабы на осях ординат разные, поскольку сигнал ФП легированного кремния существенно меньше.

уровень с энергией $\sim 0,54$ эВ, поскольку границе примесной фотопроводимости соответствует энергия $> 4400 \text{ см}^{-1}$ ($0,54$ эВ). Фотопроводимость и ФТИ центров с меньшими энергиями ионизации не наблюдалась.

Наименьшие потери ($tg\delta=3\cdot 10^{-6}$) были достигнуты при использовании в качестве исходного материала достаточно высокоомного кремния с удельным сопротивлением $\rho=14$ кОм·см. Полученный в результате легирования материал характеризуется гораздо меньшими потерями по сравнению с ранее достигнутыми результатами [411,412] и по удельному сопротивлению и величине диэлектрических потерь весьма близок к собственному кремнию, для которого согласно [416] $\rho=5,0\cdot 10^5$ Ом·см и $tg\delta= 2,0\cdot 10^{-6}$ при $\nu=145$ ГГц, $T=290\text{К}$.

Результаты измерений ρ при комнатной температуре, как для исходных, так и для легированных пластин кремния, в основном, согласуются с результатами измерений $tg\delta$. На некоторых из легированных золотом образцах, (SiGG:Au, SiWG:AuD30 и SiWG:AuD40), наблюдается заметное расхождение (до 50%) в результатах измерений ρ и $tg\delta$. Наблюдаемое расхождение связано с существованием неоднородностей в распределении удельного сопротивления по диаметру пластин кремния легированного золотом. Подобные неоднородности характерны для компенсированного золотом n -Si [417] и наблюдались нами при исследовании распределения удельного сопротивления по площади легированных золотом пластин кремния. Достижение минимальных потерь при легировании сопровождается увеличением неоднородности в распределении удельного сопротивления. Отметим, что измерения тангенса угла диэлектрических потерь в различных участках дисков показали более высокую однородность в распределении $tg\delta$, что обусловлено более низким пространственным разрешением при измерении диэлектрических потерь.

Температурные зависимости удельной проводимости и диэлектрических потерь в исходном и компенсированном золотом кремнии заметно различаются и могут быть интерпретированы на основании данных о примесном составе образцов и энергетических уровнях примеси золота в кремнии. На рис.6.33. представлены результаты измерений удельной проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь для одного из образцов серии SiWG в интервале температур 78-350 К.

Видно, что проводимость исходного кристалла при охлаждении монотонно возрастает. Увеличение разброса результатов измерений проводимости при $T < 150$ К связано с ухудшением качества контактов к анализируемому образцу при низких температурах. Поскольку в данном диапазоне температур концентрация свободных носителей остается постоянной, что подтверждается измерениями вольт-фарадных характеристик и эффекта Холла, понятно, что температурный ход проводимости в данном случае отражает зависимость подвижности свободных носителей заряда от температуры. Зависимость проводимости исходного кристалла от температуры хорошо описывается функцией $\sigma_0 \sim T^m$, где $m = -1.5$, что соответствует рассеянию на акустических фононах [416].

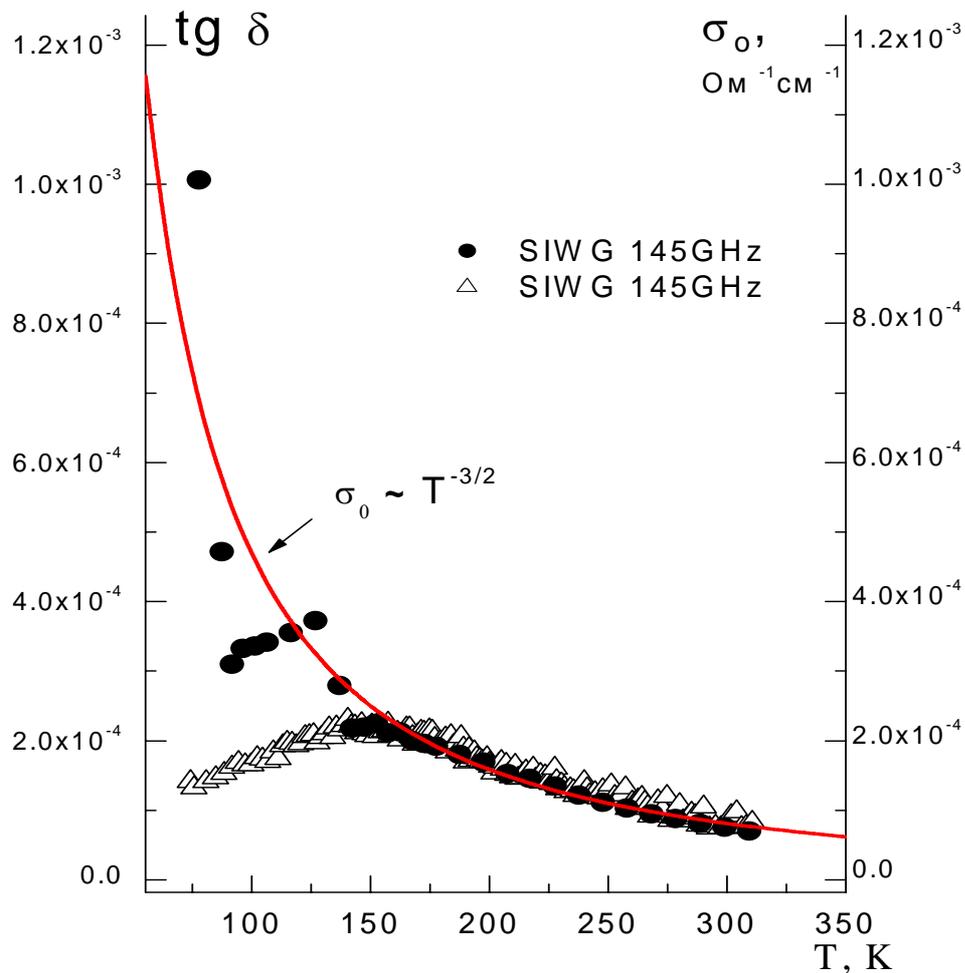


Рис. 6.33. Температурные зависимости диэлектрических потерь и проводимости в исходном кремнии n -типа проводимости.

В то же время, в температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, измеренной для того же кристалла, наблюдается максимум при $T \cong 150\text{K}$. При дальнейшем понижении температуры потери падают, в то время как проводимость кристалла увеличивается. Такие расхождения, с нашей точки зрения, связаны с влиянием соотношения между частотой столкновений носителей заряда и частотой МВ излучения на результаты измерения диэлектрических потерь. Диэлектрические потери в высокочистом и компенсированном золотом кремнии в исследуемых нами диапазонах концентрации примесей, частот и температур определяются потерями на свободных носителях заряда. В этом случае

$$\operatorname{tg} \delta = 4\pi\sigma / \omega\varepsilon \quad (6.3.)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость вещества.

Согласно теории проводимости Друде проводимость электронного газа меняется с частотой как [418]

$$\sigma = \sigma_0 / [1 + (\omega\tau)^2] \quad (6.4.)$$

где $\omega = 2\pi\nu$, $\sigma_0 = n \cdot e \cdot \mu = n \cdot e^2 \tau / m^*$ - проводимость на постоянном токе ($\omega \rightarrow 0$), μ , m^* , n и τ - подвижность, эффективная масса, концентрация и время свободного пробега носителей заряда.

При понижении температуры увеличивается время свободного пробега носителей до $\omega\tau \geq 1$, (см. табл. 6.10.), что приводит к уменьшению потерь на частоте 145 ГГц. Отметим, что известный максимум в температурной зависимости проводимости σ_0 в кристаллах кремния с аналогичными параметрами наблюдается при более низких температурах, ниже температуры кипения жидкого азота [416].

Таблица 6.10. Подвижность и время свободного пробега носителей заряда в исходных кристаллах кремния n – типа, рассчитанные из измерений эффекта Холла и проводимости на постоянном токе.

Образец	Температура, К	Подвижность, см ² /В с	Время свободного пробега, τ , с
SIGG исходный	298	1300	$2 \cdot 10^{-13}$
	77	13300	$2 \cdot 10^{-12}$
SIWG исходный	298	1450	$2,1 \cdot 10^{-13}$
	77	18000	$2,6 \cdot 10^{-12}$

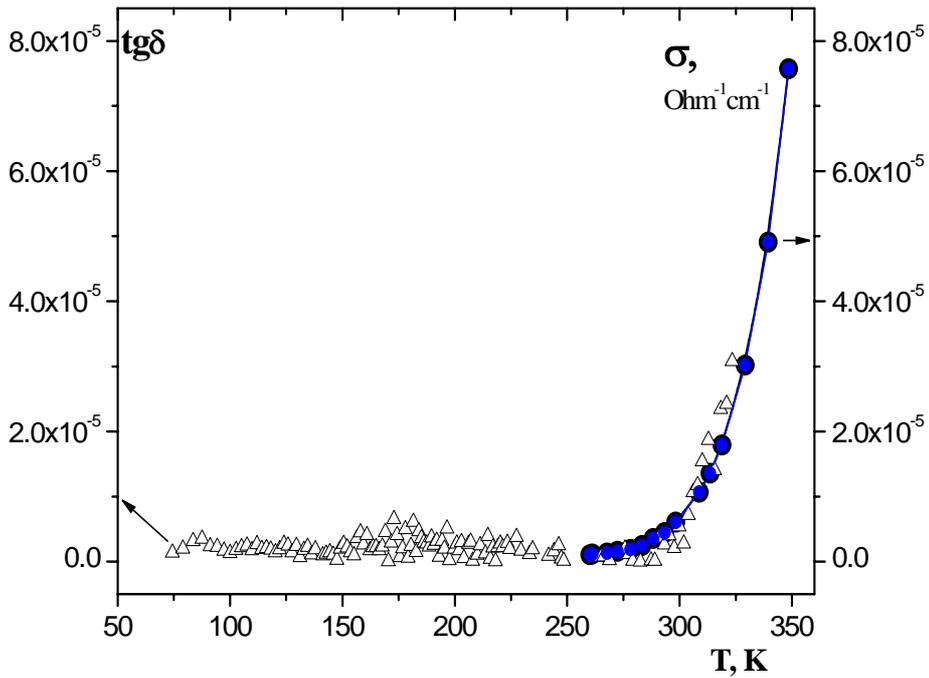


Рис.6.34. Температурные зависимости проводимости (●) и $tg\delta$ (△) кристалла Si:Au. Значения $tg\delta$ при $T < 250K$ соответствуют минимальному измеряемому значению

В компенсированных золотом кристаллах кремния зависимость диэлектрических потерь и проводимости от температуры качественно меняется (рис.6.34., 6.35.). В диапазоне температур 250-350 К мы наблюдаем резкое падение как проводимости, так и диэлектрических потерь, связанные с вымораживанием носителей заряда на акцепторном уровне золота ($E_a = E_c - 0,54$ эВ). Регистрируемые значения проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь в компенсированном золотом кремнии при $T < 250K$ находятся на уровне нижней границы измеряемых величин: $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ - для измерений проводимости и $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ - для измерений

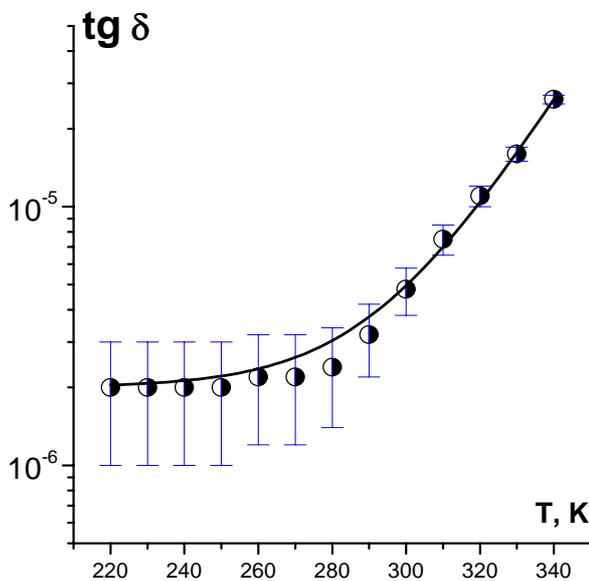


Рис.6.35. Температурная зависимость диэлектрических потерь на частоте 145 ГГц в диске из монокристаллического Si:Au ($N_{SiWG:AuD30}$ в табл.6.)

тангенса угла диэлектрических потерь.

В доступном для измерений диапазоне температур ($T > 250$ К) температурные зависимости σ_0 и $tg \delta$ в кремнии, легированном золотом, практически идентичны, что связано с малой величиной времени свободного пробега носителей заряда ($\omega\tau \ll 1$). Отметим, что введение золота в исходный высокочистый кремний может только уменьшить подвижность носителей заряда.

Выводы к главе 6.

Исследован примесный состав монокристаллов кремния и германия. Наиболее распространенными электрически активными примесями в кристаллах Ge и Si, включая моноизотопные кристаллы ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , очищенных кристаллизационными методами являются примеси элементов III и V групп Периодической системы Al, B, P, содержащиеся на уровне до 10^{10} см $^{-3}$ в Ge и 10^{11} в Si. Наиболее значительным эффектом взаимодействия примесей является установленный факт нахождения основной части Al и Cu в Ge электрически неактивной форме. Источником поступления примесей B и P в Ge, ограничивающим глубину очистки кристаллизационными методами, являются материалы контейнеров. Примесь меди поступает в Ge с поверхности и распределяется в растущем кристалле при $T = 700 \div 900^\circ\text{C}$ с коэффициентом диффузии $D = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ см 2 /с. Практически важными следствиями изучения примесного состава германия были усовершенствования гидридного метода получения высокочистого германия, в том числе новый способ очистки Ge, на который было получено авторское свидетельство: *Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Калмыков В.И., Нечунеев Ю.А.* Способ очистки поликристаллического германия. Авторское свидетельство СССР № 1554435.

В легированном $p\text{-Si:Ga}$ с концентрацией акцепторов $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$ и малой степенью компенсации ($< 10^{-3}$) обнаружено обращение типа примесной фотопроводимости. При увеличении интенсивности межзонного света сигнал ФП мелких доноров растет, а спектр фотопроводимости основной примеси (которой на несколько порядков больше) постепенно уменьшается относительно спектра компенсирующей примеси и при подсветке потоком $5 \cdot 10^{16}$ фотонов/с при $T > 14$ К исчезал вовсе. На обращении примесной ФП, связанной с полной перезарядкой доноров, основано определение компенсирующих примесей в легированном кремнии.

Исследованы изменения состава электрически активных центров в основном материале современной электроники – Cz-Si, вызванные термообработкой при $T=450$ и 600°C . Показано, что считающийся в литературе квазинепрерывным энергетический спектр "новых доноров" возникающих при $T=600^\circ\text{C}$, является составным. Установлены компоненты этого спектра: кислородсодержащие двойные донорные центры TDD с уровнями $\sim E_c - 0,07$ и $E_c - 0,15$ эВ и донорные состояния $E_c - (0,03-0,04)$ и $E_c - 0,09$ эВ, отнесенные нами к другим двойным центрам $NTDD$. Оба типа центров TDD и $NTDD$ не являются специфическими для термообработки при $T=600^\circ\text{C}$. Их образование наблюдается и при $T < 500$ C, правда с существенными отличиями в кинетике формирования. Действительно новыми в энергетическом спектре "новых доноров" являются глубокие донорные состояния с $E_c - 0,1$ ($DD1$) и $E_c - 0,2$ эВ ($DD2$), доминирующие в Cz-Si после термообработки при $T = 700^\circ\text{C}$.

Точечные дефекты, появляющиеся вследствие преципитации кислорода в Cz-Si при $T=600^\circ\text{C}$, эффективно взаимодействуют даже с остаточными примесями бора и фосфора, концентрации которых менее 10^{14} см⁻³, что приводит к потере соответствующих мелких примесных состояний.

Обнаружен и исследован эффект ускоренного формирования термодоноров с энергией ионизации ≥ 100 мэВ и семейства $TDDi$ при отжиге Cz-Si под давлением $P \geq 1$ ГПа при $T=450$ и 600°C .

Методом компенсирующего легирования монокристаллов высокочистого n -FZ-Si большого диаметра получен высокопрозрачный материал с рекордно низким уровнем диэлектрических потерь в микроволновом диапазоне длин волн ($\text{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-6}$, $\rho = 2,4 \cdot 10^5$ Ом·см при $T = 290$ К и $\nu = 145$ ГГц), по удельному сопротивлению и величине диэлектрических потерь близкий к собственному кремнию. При охлаждении кремния, компенсированного золотом, ниже температуры вымерзания носителей заряда на энергетических уровнях примеси золота ($T < 250$ К) потери излучения, связанные со свободными носителями заряда, падают ниже предела обнаружения методики ($\text{tg}\delta_{\text{мин.}} = 1 \cdot 10^{-6}$).

Глава 7.

Излучающие и электрически активные примесные центры в кремниевых структурах, легированных редкоземельными элементами.

В предшествующих главах рассматривалась связь примесного состава с абсорбционными и фотоэлектрическими свойствами кремния и германия. В данной главе будут исследованы излучательные свойства примесей в кремнии. Интерес к спектроскопическим исследованиям излучающих центров, связанных с редкоземельными элементами (РЗЭ) в кремниевых структурах, обусловлен сложной природой дефектов, относящихся к примесям РЗЭ, перспективой целенаправленного изменения оптических свойств кремния и создания эффективных излучателей (в том числе лазеров) на длине волны 1,54 мкм, оптимальной для волоконно-оптических линий связи, на базе кремния. Легирование кремния редкоземельными элементами было предложено в 1983 г. в работе [419] в качестве возможного подхода для преодоления ограничений на излучательную рекомбинацию в непрямозонном Si, поскольку классические светоизлучающие устройства, известные для прямозонных полупроводников, не могут быть созданы на базе кремния. Введение примесей для создания излучающих центров в полупроводнике получило название оптического легирования.

Эрбий в полупроводниковом кристалле находится в виде иона Er^{3+} с основным состоянием $4f^{11}(^4I_{15/2})$. На рис.7.1. приведены нижние уровни энергии иона Er^{3+} . Запрет на переходы в дипольном приближении в 4f-оболочке снимается при помещении иона в кристаллическое поле за счет подмешивания состояний противоположной четности. Экранирование 4f-оболочки приводит к независимости энергии излучательных переходов от кристаллической матрицы. Особенности кристаллического окружения (в том числе дефекты и примеси) определяют характер штарковского расщепления энергетических уровней иона Er (см. рис.7.1.) и характеризуются как индивидуальный излучающий центр. Согласно работе [420] кубическое поле кристалла кремния расщепляет основное состояние $^4I_{15/2}$ на три квадруплета Γ_8 и два дублетных состояния Γ_6 , Γ_7 , формируя так называемый кубический эрбиевый центр, с характерными для низкотемпературной ФЛ пятью

линиями излучения (рис.7.1.), поскольку верхние уровни возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ не заселены при низкой температуре.

Фото- и электролюминесценция (ФЛ и ЭЛ) в Si, легированном эрбием, на длине волны 1.54 мкм, относящаяся к внутриатомным ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ переходам в 4f-

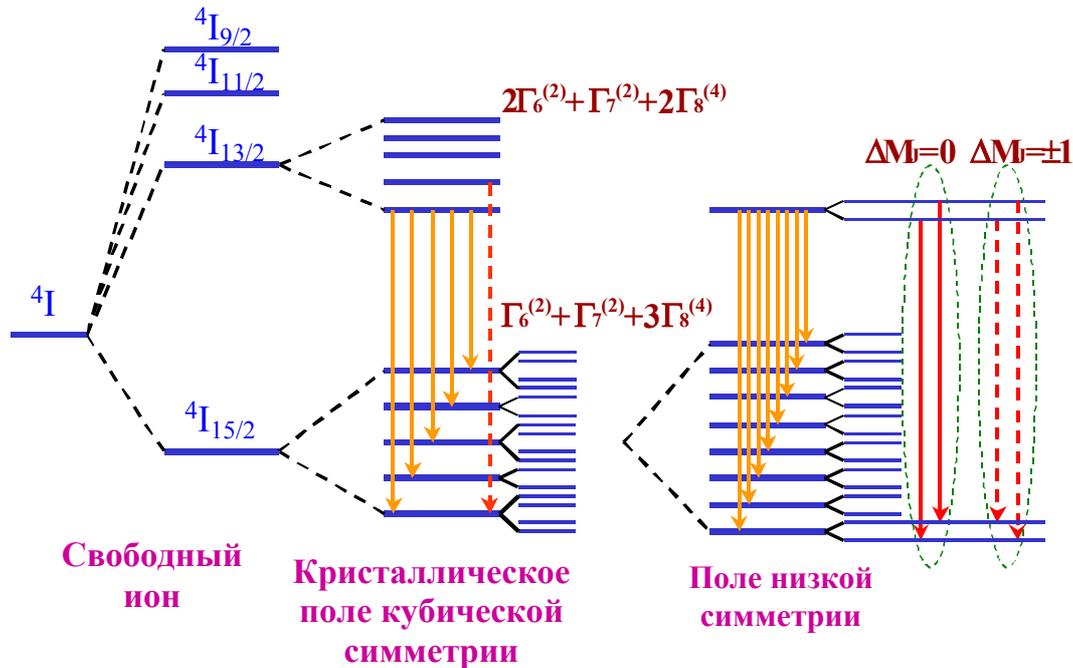


Рис.7.1. Энергетический спектр иона Энергетические уровни 4f-терма Er^{3+} в свободном состоянии, кристаллических полях и внешнем магнитном поле. Сплошными линиями указаны интенсивные переходы из нижнего возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ в расщепленное основное состояние. Пунктирная линия для эрбия в поле кубической симметрии соответствует «горячей» люминесценции.

оболочке иона Er^{3+} наблюдалась впервые в [419,421]. Хи с сотр. [422] показали перспективность достижения индуцированного излучения в структурах Si:Er. В работах [423-429] наблюдалась электролюминесценция в диодных структурах с активной областью Si:Er в режимах прямого и обратного смещения. Экспериментальные исследования показали, что возбуждение люминесценции иона редкоземельного элемента через электронную подсистему кремния может быть весьма эффективным процессом: сечение возбуждения иона Er^{3+} в кремнии составляет по различным данным от $3 \cdot 10^{-15}$ [430] до 10^{-12} cm^2 [431], что на много порядков больше, чем сечение оптического возбуждения эрбия в матрице SiO_2 – 10^{-21} cm^2 . В последнее время обнаружено стимулированное излучение при оптической

накачке в легированных эрбием структурах на основе нанокристаллического кремния [432], включенного в SiO_2 и стимулированное излучение на межзонных переходах в области 1,2 мкм при токовой накачке в кремниевых структурах [433], однако, стимулированное излучение в структурах Si:Er/Si не наблюдалось.

Повышение эффективности люминесценции, поиск путей реализации стимулированного излучения, в кремниевых и кремний-германиевых структурах, легированных РЗЭ, является актуальной проблемой. В данной главе изложены результаты исследований, направленных на решение этой проблемы. Для этого определены условия формирования и природа ряда излучающих центров, связанных с ионами РЗЭ (Er^{3+} и Ho^{3+}) в Si и SiGe ; зависимость люминесцентных свойств от способа получения и термообработки структур. Исследованы процессы, управляющие механизмами возбуждения-девозбуждения ионов РЗЭ в Si , температурным гашением и эффективностью люминесценции. Оценена возможность создания лазера на основе кремния, легированного РЗЭ. В отличие от большого числа исследований люминесцентных свойств эрбия в кремнии в данной работе изучены структуры Si:Er/Si и SiGe:Er/Si , полученные новым методом сублимационной молекулярно-лучевая эпитаксия (СМЛЭ), позволяющим выращивать структуры с заданным профилем легирования и с высокой эффективностью люминесценции.

Исследования выполнены совместно с В.Я. Алешкиным, З.Ф. Красильником, Д.И. Крыжковым, А.О. Солдаткиным, М.В. Степиховой, В.Б. Шмагиным, А.Н. Яблонским, (Институт физики микроструктур РАН); В.П.Кузнецовым, В.Г.Шенгуровым, С.П. Светловым, В.Ю.Чалковым (Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета); М.С. Бреслером, О.Б. Гусевым, А.М. Емельяновым, В.В. Емцевым, Н.А. Соболевым, И.Н. Ясиевич, (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе), В. Янчем (Институт физики полупроводников и твердого тела университета г. Линц (Австрия)). Т. Грегоркиевичем, Н. Вином, М. Кликом (Институт Ван-дер-Ваальса – Зеемана университета г. Амстердам (Нидерланды); Х. Пржбылинской (Институт физики Польской академии наук)

7.1. Оптически активные центры в кремнии, легированном эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) широко применяется для выращивания светоизлучающих структур Si:Er/Si, SiGe:Er/Si [434-436]. Одним из эффективных вариантов МЛЭ является сублимационная молекулярно-лучевая эпитаксия (СМЛЭ), для которой характерны высокая скорость роста и минимальная сегрегация легирующих примесей [437-440], возможность выращивания структур с заданным профилем легирования, в том числе периодических селективно легированных структур [441,442]. Рассмотрим особенности излучающих центров, которые формируются в процессе сублимационной МЛЭ и при термообработке структур.

Исследуемые в данной работе структуры Si:Er выращивались в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ мбар на подложках Si(100) *n*- и *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением от 0,005 до 12 Ом·см. В двух различных ростовых установках потоки кремния и эрбия создавались:

- 1) сублимацией кристаллических (поликристаллических) пластин, вырезанных из слитков Si:Er с содержанием Er и O до $\sim 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и $\sim 10^{19}$ см⁻³ соответственно;
- 2) сублимацией полосы эрбия, вырезанной из высокочистого металла, содержавшего 99,9% Er и прямоугольных брусков размером 90×4×4 мм³, вырезанных из слитка кремния ($\rho=15$ Ом·см) и нагреваемых пропусканием тока до 1380°С.

В процессе роста источник и подложка нагревались резистивно. Температура роста варьировалась от 400 до 700°С, а толщина легированных слоев от 2 до 3000 нм. Отжиг структур производился в диапазоне 700°С-900°С в вакууме или потоке водорода. Спектры ФЛ исследовались с использованием Фурье спектрометров "Bomem" DA3 и DA8 со спектральным разрешением до 0,5 см⁻¹. Для возбуждения люминесценции использовались криптоновый ($\lambda=647$ нм) или аргоновый ($\lambda=514,5$ нм) лазеры с мощностью излучения до 300 мВт. Спектры детектировались охлаждаемыми Ge- (Edinburgh Instruments), InGaAs- или InSb- (Infrared Associates INC) приемниками.

Выращенные структуры содержали по, данным ВИМС, до $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ Er, $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ O и от $4 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ C, а также электрически активные примеси элементов III и V групп, переносимые из кремниевых источников. (см. рис.7.14.). Для структур на

высокоомных подложках наблюдались интенсивные спектры фотолюминесценции вблизи 1,54 мкм при низких температурах, исчезающие в результате гашения при $T \sim 200-270$ К.

Спектры ФЛ, связанные с характером штарковского расщепления состояния $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в различных типах излучающих центров, зависят от условий выращивания и термообработки. При первоначальной идентификации излучающих центров в спектрах эпитаксиальных структурах использовались результаты работы Пржбылинской с соавт. [443] и Янча с соавт. [444], полученные для эрбия имплантированного в кремний.

Рассмотрим сначала люминесцентные свойства структур, полученных из

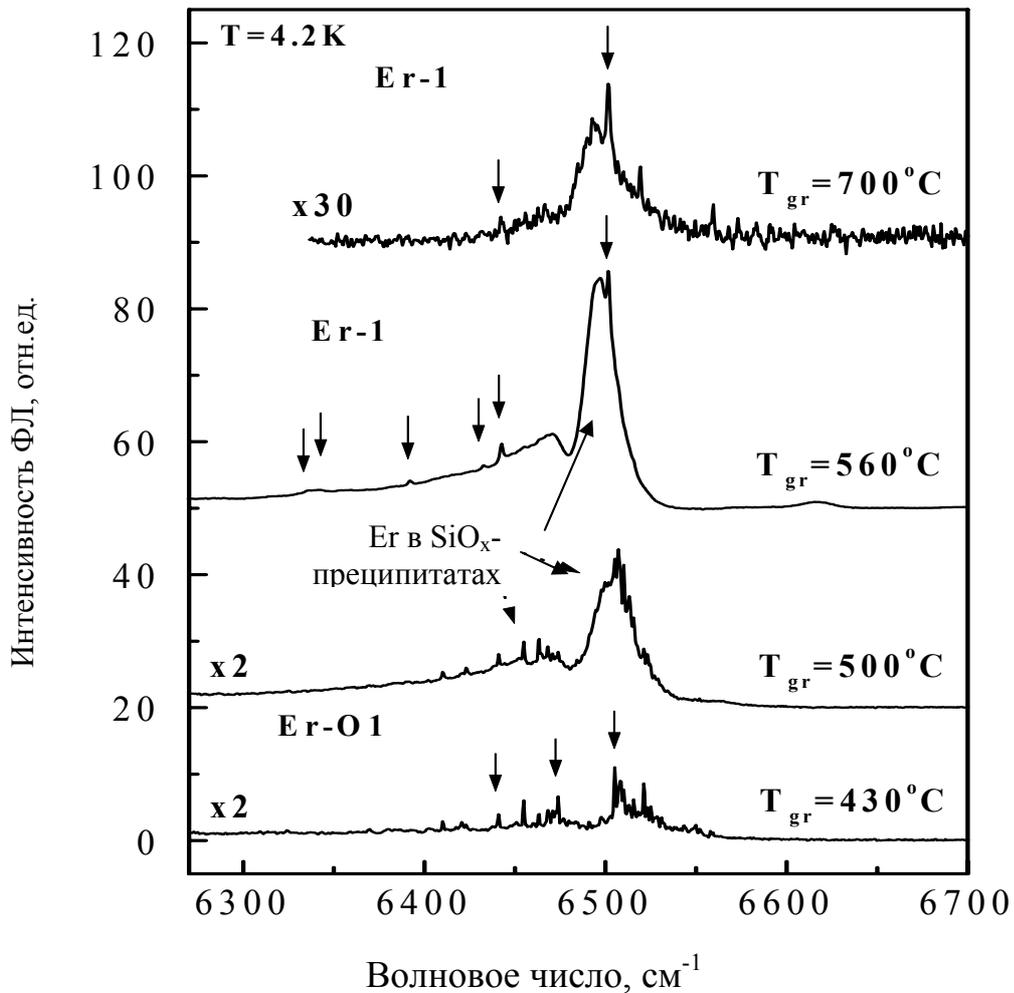


Рис.7.2. Спектры фотолюминесценции структур, выращенных методом СМЛЭ с поликристаллическим источником Si:Er при различных температурах

поликристаллического источника Si:Er. На рис. 7.2. показаны спектры однородно легированных эрбием эпитаксиальных структур в зависимости от температуры роста слоя. Все слои демонстрируют интенсивную ФЛ вблизи $\lambda=1,54$ мкм (6500 см^{-1}), связанную с излучательным переходом ${}^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , без дополнительного отжига, применяемого всегда для оптической активации ионов РЗЭ в структурах, полученных при ионной имплантации (см., например, раздел 7.5.). При низких температурах роста ($\sim 430^\circ\text{C}$) в спектре доминируют изолированные эрбиевые центры с низкой симметрией, (серии линий известных центров *Er-O1*, *ED1*, а также единичные переходы других комплексов Er с кислородом и дефектами структуры в высокоэнергетической области спектра) наблюдавшиеся ранее в имплантированных структурах с высокой концентрацией кислорода [444], среди которых выделяется серия линий, относящихся к эрбий-кислородному комплексу с аксиальной симметрией, обозначаемому *Er-O1* [443].

При увеличении температуры роста до 500°C в спектре (дополнительно к узким линиям изолированных центров с низкой симметрией) проявляется широкая полоса люминесценции (полная ширина на полувысоте пика $\text{FWHM}=20\div 30\text{ см}^{-1}$) с максимумом на 6499 см^{-1} ($\lambda=1,538$ мкм), которая относится, согласно работе [444], к иону Er^{3+} в SiO_x -подобных преципитатах. Отметим, формирование таких центров происходит в процессе СМЛЭ при $T\geq 500^\circ\text{C}$, в то время как в имплантированных структурах для создания SiO_2 -подобных преципитатов с эрбием, необходим отжиг при $T\sim 1000^\circ\text{C}$.

При дальнейшем увеличении температуры роста «преципитатная» полоса эрбия становится доминирующей и форма спектра наиболее близка к таковой для эрбия в кварцевом стекле. На фоне широкой полосы выделяется серия узких линий нового излучающего центра – *Er-1*, содержащего ион Er^{3+} . При дальнейшем увеличении температуры роста характер спектра не изменяется, но интенсивность люминесценции падает, что связано с процессом сегрегации примесей.

Дополнительный отжиг эпитаксиальных структур не приводит к росту интегральной интенсивности низкотемпературной ФЛ, но вызывает преобразование излучающих центров, как показано на рис. 7.3. Линейчатый спектр различных изолированных центров с низкой симметрией, в том числе центр *Er-O1* исчезает

(после отжига при $T=750^{\circ}\text{C}$ (30 минут) интенсивность ФЛ близка к нулю) и в результате отжига при $T\geq 800^{\circ}\text{C}$ возникает спектр единственного центра *Er-1*. Такая трансформация свидетельствует о перестройке кристаллического окружения иона

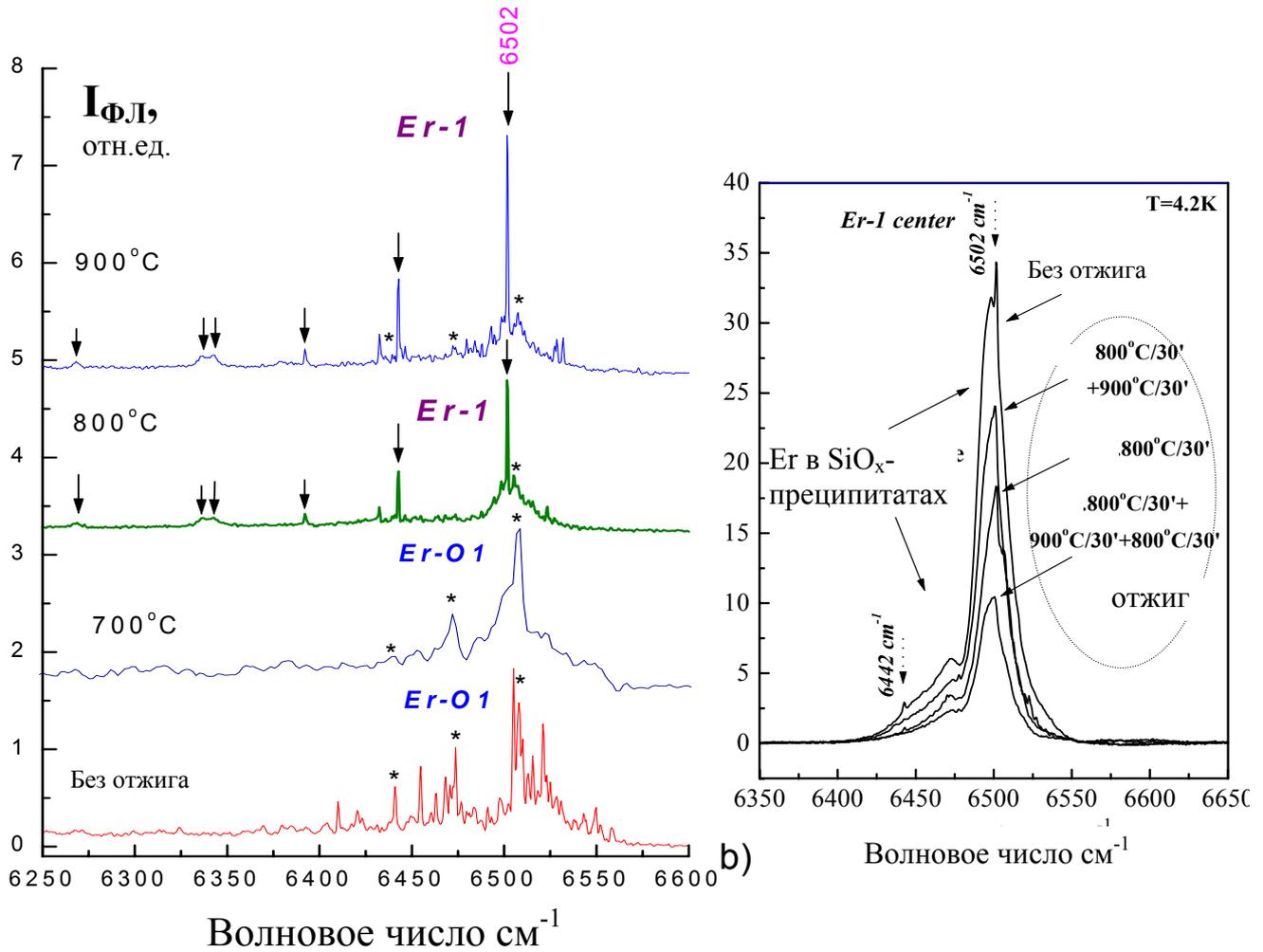


Рис.7.3. Спектры ФЛ эпитаксиальных структур, выращенных при 430°C (а) и 560°C (б) в зависимости от температуры изохронного отжига в течении 30 минут

эрбия, в котором по данным ВИМС преобладает кислород. Связь этого центра с одним из кислородсодержащих комплексов эрбия подтверждается также тем, что центр *Er-1* в результате кратковременного отжига заменяет в спектре люминесценции кислородный комплекс *Er-O1*. Спектроскопические характеристики нового центра *Er-1* будут рассмотрены в разд.7.2.

Дополнительная термообработка в интервале температур $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ структур, выращенных при $T>500^{\circ}\text{C}$ не изменяет существенно интенсивности ФЛ. В спектрах

на рис.7.3. доминирует широкая полоса излучения иона Er^{3+} в кислородсодержащих преципитатах. Неизменность в кристаллическом окружении эрбия в этом случае согласуется с известным фактом роста кислородных преципитатов в кремнии при термообработке [18].

Эпитаксиальные слои Si:Er/Si выращенные с металлическим источником эрбия

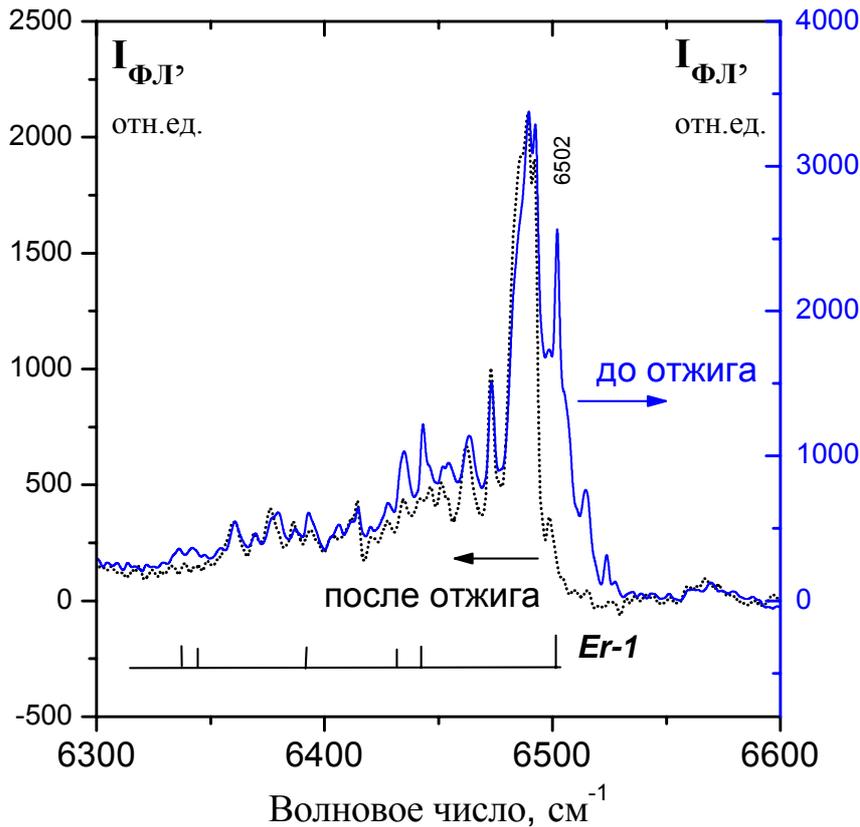


Рис.7.4. Спектры ФЛ структуры Si:Er/Si до (сплошная линия) и после отжига при $T=850^\circ\text{C}$ (штриховая линия). $T=4,2$ К. Структура №11-50 ($d=1,5$ мкм, концентрация $\text{Er}-1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T_{\text{роста}}=500^\circ\text{C}$. Масштаб для интенсивности ФЛ для спектров до и после отжига отличаются.

характеризуются, по данным ВИМС, более высокой введенной концентрацией эрбия, что было ожидаемым результатом методики. В спектрах ряда выращенных таким способом слоев, наблюдались серии линий, принадлежащих двум центрам **Er-O1** (начинается с линии 6507 см^{-1}) и **Er-1** (начинается с линии 6502 см^{-1}), как показано на рис.7.4.). Линии изолированных центров в этих структурах дополнительно уширены, а интенсивность фотолуминесценции меньше, чем в структурах выращенных из поликристаллического источника Si:Er. Основная особенность спектров большинства слоев, связана с появлением интенсивного (в ряде случаев доминирующего) широкого пика вблизи $6493\text{-}6498 \text{ см}^{-1}$ со слабой линейчатой структурой (см. рис.7.4. и 7.5.). Положение и форма пика близки к указанному в [445]

интенсивному пику ФЛ в структурах с высоким содержанием имплантированного углерода. Можно предположить, что наблюдаемый широкий пик ФЛ связан с примесью углерода в эпитаксиальных слоях. Интенсивность этого пика резко уменьшается с ростом температуры наблюдения ФЛ от 4.2 до 78 К.

Весьма необычно влияние отжига на спектры ФЛ в слоях, выращенных с металлическим источником эрбия. Мы не наблюдали возрастания интенсивности ФЛ при отжиге в интервале температур от 750 до 900°C, обычного для слоев с содержанием кислорода, на порядок превышающим содержание эрбия. Интенсивность ФЛ оптически активных центров *Er-I* и *Er-OI* падает при любой температуре отжига. Приведенные на рис.7.5. спектры ФЛ, показывают резкое падение после отжига в атмосфере азота при $T=850^\circ\text{C}$ интенсивности линий центра *Er-I*, характерного для слоев с высоким содержанием кислорода и эрбия. Наиболее интенсивная широкая полоса ($6480\text{-}6492\text{см}^{-1}$) не исчезает при отжиге.

Таким образом, применение сублимирующего металлического источника эрбия при выращивании структур приводит к появлению излучающего центра с широкой полосой вблизи 6498 см^{-1} , предположительно относящегося к углеродным комплексам эрбия, и к подавлению при отжиге ФЛ эрбий-кислородных центров.

Особый интерес представляют легированные эрбием слои твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в качестве волноведущего канала с необходимым скачком показателя преломления на границе с Si. Особенность выращивания структур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ методом сублимационной МЛЭ состояла в том, что атомарные потоки кремния и эрбия создавались сублимацией монокристалла Si, легированного эрбием, а источником Ge служила атмосфера германа (GeH_4), при термическом разложении потока GeH_4 , напускаемого в ростовую камеру. Структуры обычно содержали буферный слой толщиной ~ 100 нм, выращенный при температуре подложки 1000°C , на который при $T_p = 500^\circ\text{C}$ осаждался слой твердого раствора GeSi толщиной от 50 до 100 нм. Поверх слоя SiGe выращивался покрывающий слой из нелегированного кремния.

Распределение концентрации Ge, Er, O по толщине выращенных слоев исследовали методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), а содержание Ge в слоях определялось методом рентгеновской дифракции.

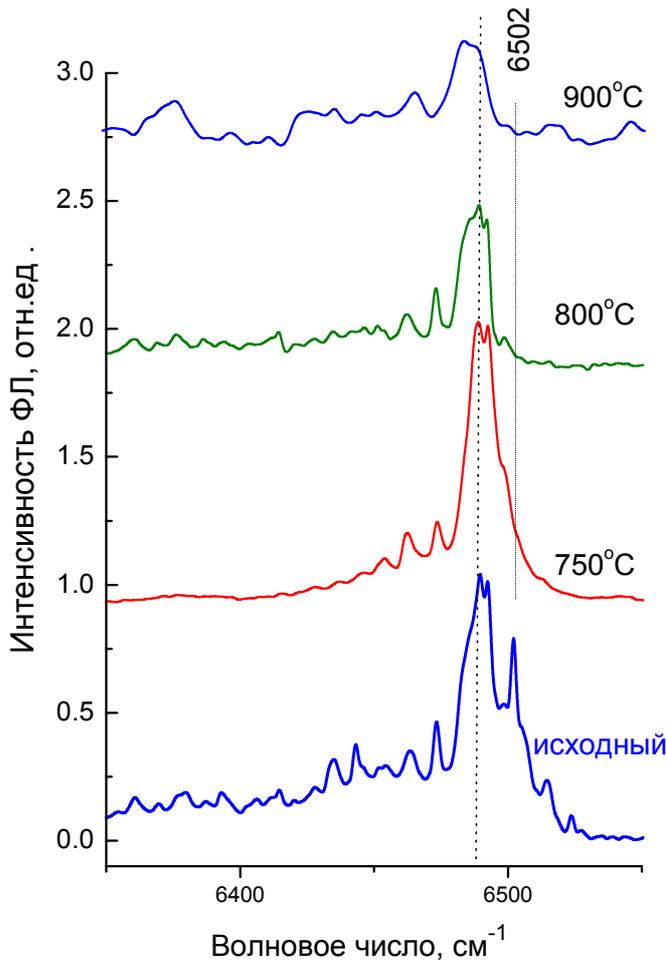


Рис.7.5. Спектры ФЛ эпитаксиальной структуры Si:Er/Si и после отжига 30 мин. При различных температурах. Структура №11-50 ($d=1,5$ мкм, концентрация Er- $1 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. $T=4,2$ К. Возбуждение Kr+-лазером (647 нм), приемник InGaAs.

На рис.7.6. приведены профили распределения концентрации атомов Ge, Er и O в гетероструктурах Si/Si $_{1-x}$ Ge $_x$:Er/Si(100). Гетероструктура №11-133 выращена при давлении германа $P_{\text{GeH}_4} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр. Покрывающий слой в этой структуре не осаждался. Из рис.7.6.а видно, что, начиная с буферного слоя, концентрация Ge резко увеличивается. Концентрация Ge в слое распределена достаточно однородно на уровне $3 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ ($x = 0,06$). Рентгеновские исследования дают примерно такую же концентрацию германия $x = 0,07$. Синхронно изменению концентрации Ge следует и изменение концентрации Er в слое. Её значение в слое достигает концентрации в источнике ($\sim 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$).

Выращивание слоя Si $_{1-x}$ Ge $_x$ при более низком давлении $P_{\text{GeH}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ Торр (структура №11-135) приводит к снижению содержания германия до $x \sim 0,01$ (рис.7.6.б). При этом концентрация Ge распределена неоднородно по толщине слоя. выращивание слоя Si $_{1-x}$ Ge $_x$:Er (структура №11-138) приводит к значительному возрастанию содержания Ge в нем ($x = 0,09$) (рис.7.6.в) по сравнению со структурой

№11-135. Концентрация эрбия в выращенных слоях достигает своего максимального значения $(3 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ независимо от уровня содержания Ge в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Резкость подъема концентрации Ge в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ увеличивается с повышением давления германа, вводимого в камеру роста, а также с приложением отрицательного потенциала к подложке.

Исследуемые структуры излучают на длине волны 1,54 мкм ($\sim 6500 \text{ см}^{-1}$) при оптической накачке. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции, связанные с внутрицентровым переходом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в матрице твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ приведены на рис.7.7. Кроме того, заметный вклад в люминесценцию вблизи 6500 см^{-1} дает, по-видимому, и линия дислокационной люминесценции D1 на 6549 см^{-1} , что подтверждается наблюдением интенсивной линии дислокационной люминесценции D2 на 7057 см^{-1} (см. рис.7.8.). В линейчатом спектре наиболее интенсивна серия линий изолированного эрбиевого центра **Er-O1** [443] с аксиальной симметрией кристаллического окружения иона Er^{3+} .

В интервале $6510 \div 6550 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются также отдельные линии низкосимметричных эрбиевых комплексов с кислородом и дефектами [443]. Положение и относительные интенсивности линий центра **Er-O1** совпадают с таковыми в структурах Si:Er, изготовленных методом сублимационной МЛЭ при температуре роста $\leq 500^\circ\text{C}$. С увеличением содержания Ge в структурах №11-135, 11-138 и 11-133 интенсивность эрбиевой люминесценции падает (особенно сильно для линейчатого спектра изолированных центров), несмотря на возрастание общего количества эрбия (см. рис.7.6.).

Возможной причиной уменьшения интенсивности эрбиевой люминесценции является возникновение дислокаций, плотность которых растет с увеличением концентрации германия, что создает, альтернативный канал рекомбинации экситонов [446] и снижает тем самым эффективность возбуждения эрбиевых центров. Действительно, дислокационная линия D2 на рис.7.8. имеет наибольшую интенсивность в спектре структуры №11-133 с максимальным содержанием германия и минимальной фотолюминесценцией эрбия.

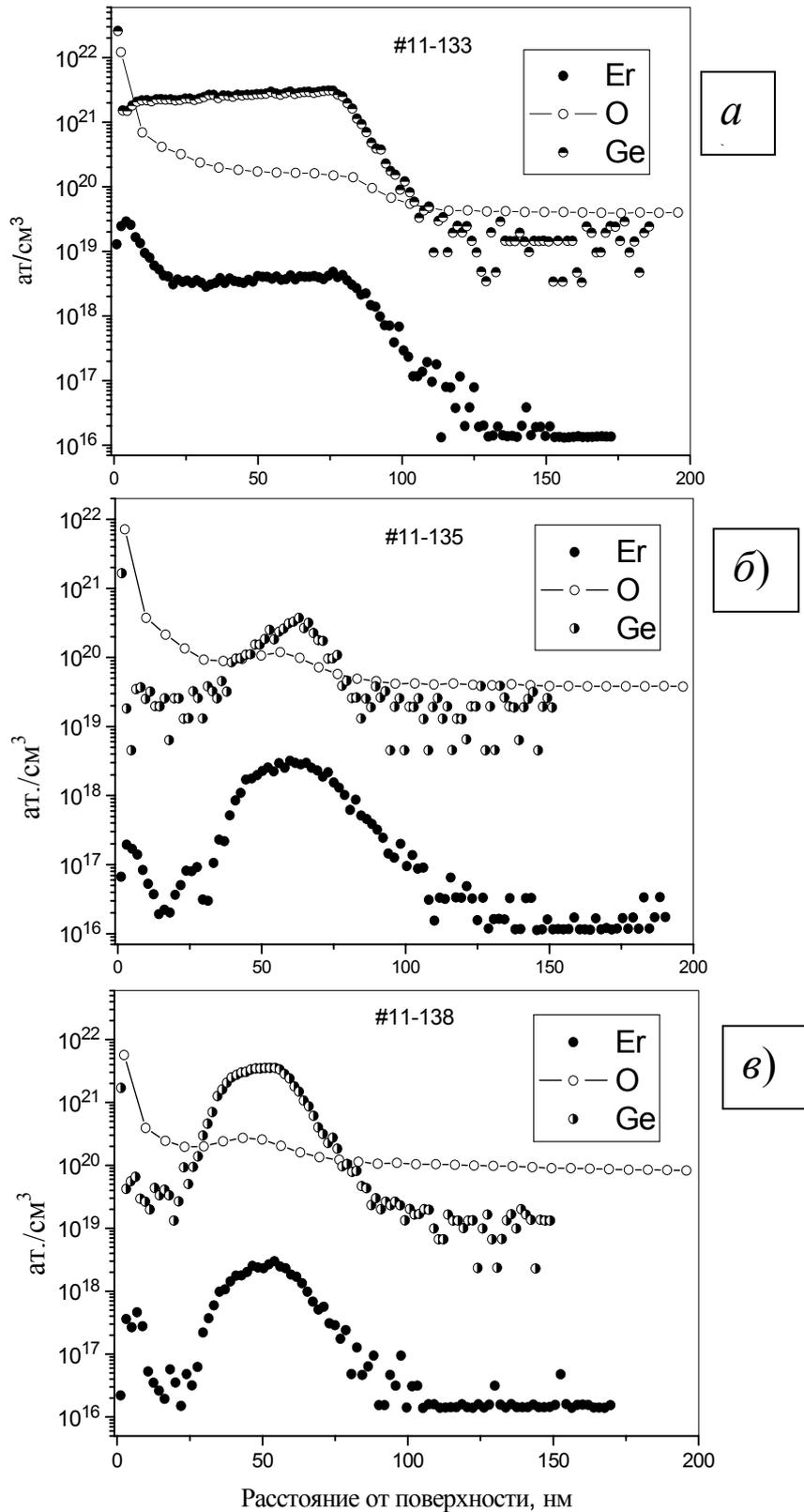


Рис. 7.6. Распределения концентрации атомов Ge, Er, O в гетероструктурах Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si, выращенных из легированного эрбием кремниевого источника: *a*) $P_{\text{GeH}_4} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр, покрывающий слой не осаждался; *б*) $P_{\text{GeH}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ Торр; *в*) $P_{\text{GeH}_4} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр, к подложке применен отрицательный потенциал $V = -300$ В при выращивании слоя Si_{1-x}Ge_x:Er.

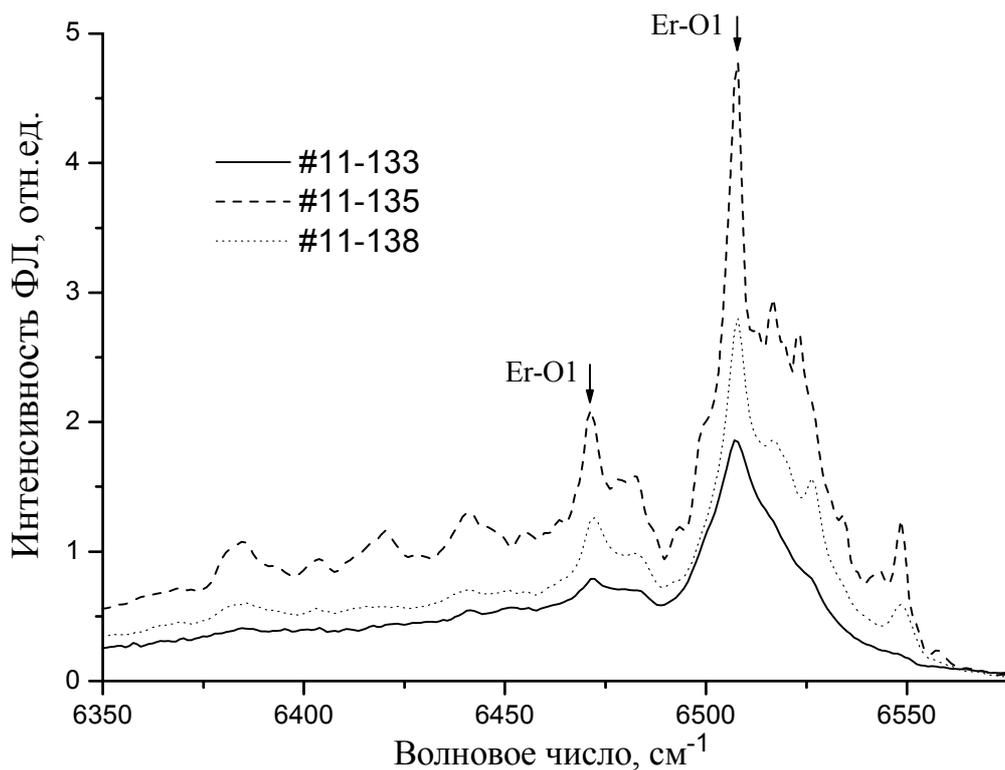


Рис.7.7. Спектры фотолюминесценции образцов #11-133, #11-135 и #11-138 (область эрбиевой люминесценции). Стрелками обозначены две наиболее интенсивные линии центра *Er-O1*.

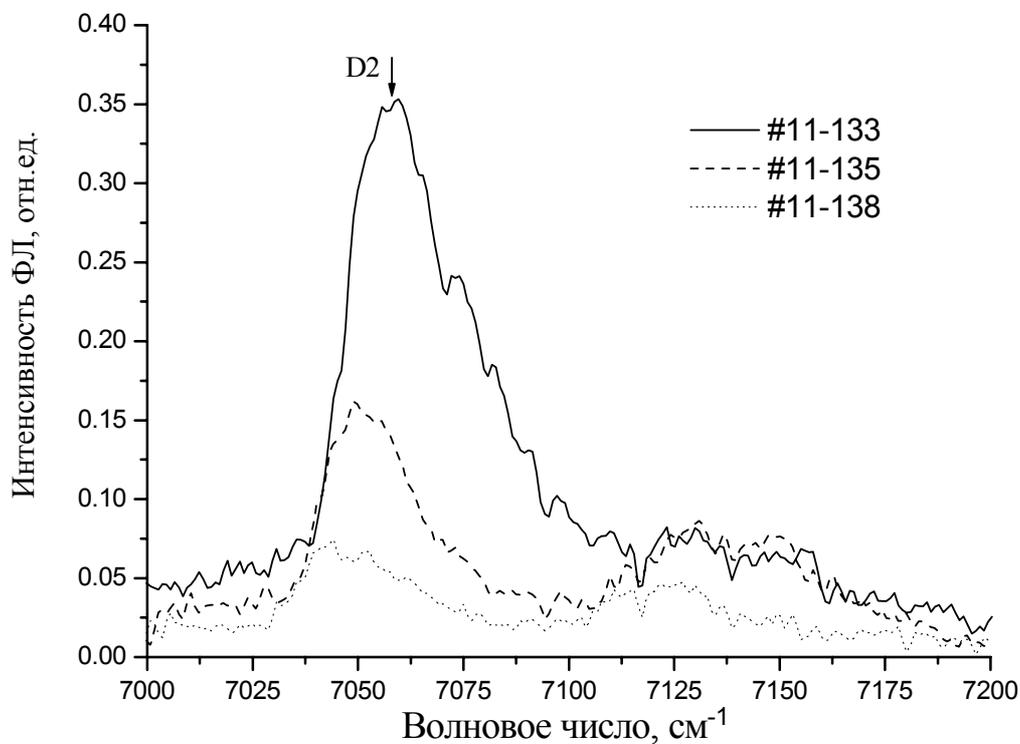


Рис.7.8. Спектры фотолюминесценции образцов #11-133, #11-135 и #11-138 (дислокационная линия D2).

7.2. Спектроскопические параметры и микроструктура центра *Er-1*

Литературные данные и результаты, изложенные в разд.7.1., показывают, что более 100 линий излучения идентифицированы в спектрах низкотемпературной люминесценции высокого разрешения для излучательных переходов иона Er^{3+} , относящихся к различным по структуре и составу оптически активным центрам. В контрасте с этим микроструктура оптически активных центров, связанных с Er в кремнии, не исследована. Формирование центра с кубической симметрией было показано в экспериментах с каналированием [447], в которых было установлено, что доминирующим положением иона эрбия внедренного в кремний методом ионной имплантации является изолированный ион Er в тетраэдрическом междоузлии. Каналирование, к сожалению, не позволяет установить оптическую активность изолированного междоузельного Er. Предшествующие попытки наблюдения эффекта Зеемана в спектрах люминесценции Si:Er были безуспешными. Множественность центров, малая интенсивность и неоднородное уширение линий излучения приводило к их размыванию в магнитном поле.

В предыдущем разделе было показано, что в структурах Si:Er, выращенных методом сублимационной МЛЭ с высоким кристаллическим совершенством, может быть сформирован один доминирующий центр *Er-1*. К этому центру первоначально [448] была отнесена серия из восьми предельно узких линий в спектре люминесценции, приведенном на рис.7.9.: 6502, 6443, 6433, 6392, 6342, 6336, 6268 и 6231 см^{-1} . Положение и относительные интенсивности линий воспроизводятся от образца к образцу (см. вставку на рис. 7.9.). Интенсивности линий согласованно изменяются в зависимости от температуры и интенсивности возбуждающего излучения при регистрации спектра, что свидетельствует о принадлежности данной серии к одному оптически активному центру Er. Энергетическая структура центра, определенная из спектров ФЛ, и относительные интенсивности переходов приведены на рис. 7.10. Наиболее интенсивные и узкие линии этой серии наблюдались в уникальных периодических селективно легированных структурах [441, 442] после кратковременного отжига (см. рис.7.11.). Интенсивность линий ФЛ в эпитаксиальной структуре, как видно на рис.7.11, на порядок выше, чем в имплантированном слое.

Ширина наиболее интенсивной линии 6502 см^{-1} , измеренная с высоким разрешением в спектре на рис.7.12. составляла $<10\text{ мкЭВ}$ ($<0,08\text{ см}^{-1}$).

Данный центр *Er-1*, являясь преобладающим в слоях, выращенных методом СМЛЭ, насколько известно, не наблюдался в Si, легированном эрбием в процессе ионной имплантации. Необходимо отметить, что данный центр *Er-1* является также

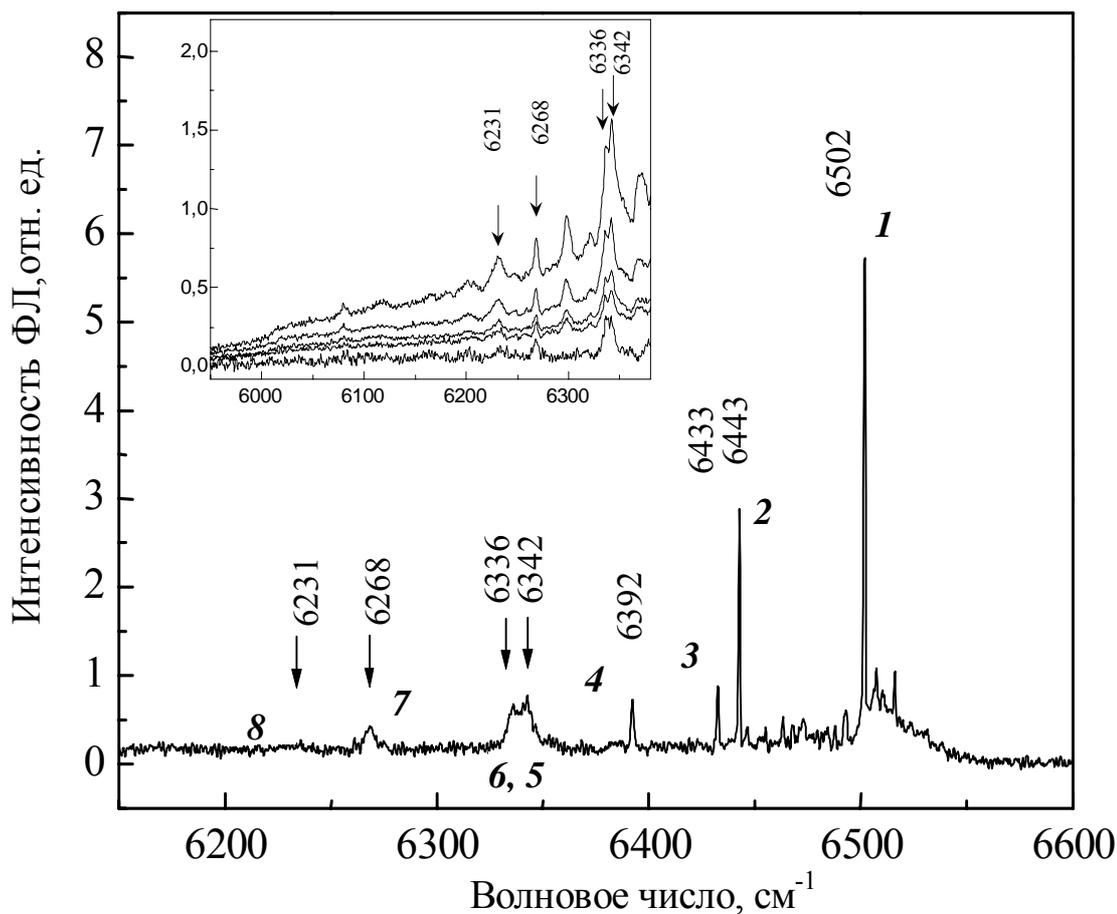


Рис. 7.9. Спектр ФЛ высокого разрешения эпитаксиального слоя Si:Er, выращенного методом сублимационной МЛЭ из поликристаллического источника. Стрелками отмечены линии ФЛ, соответствующие оптическим переходам центра *Er-1*. На вставке к рисунку более подробно показана длинноволновая часть спектра, измеренная для серии образцов, полученных этим методом.

эффективным в процессах электролюминесценции структур, полученных методом СМЛЭ. [449]

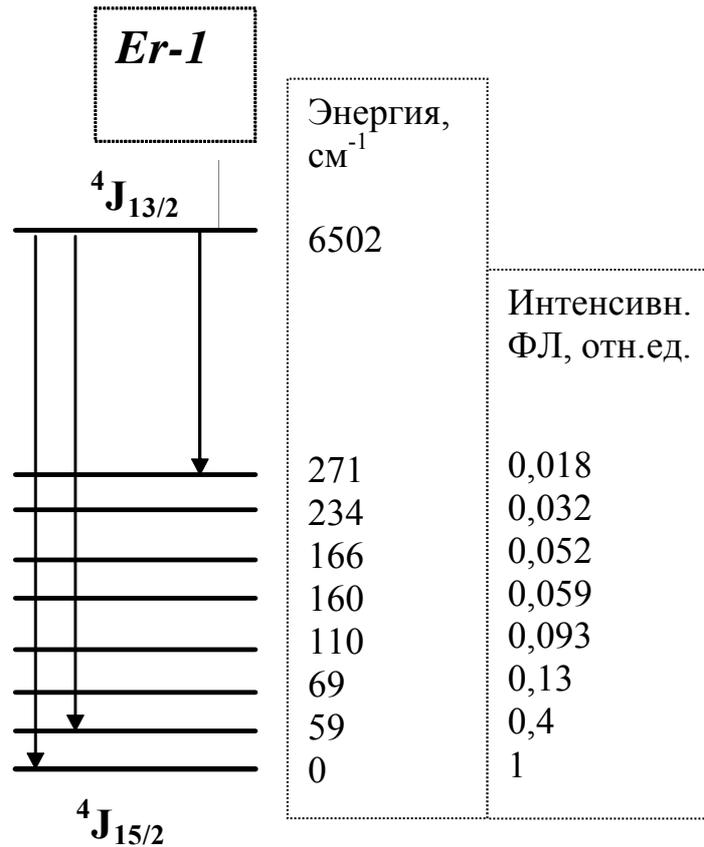


Рис.7.10
Спектроскопические
параметры центра *Er-1*.

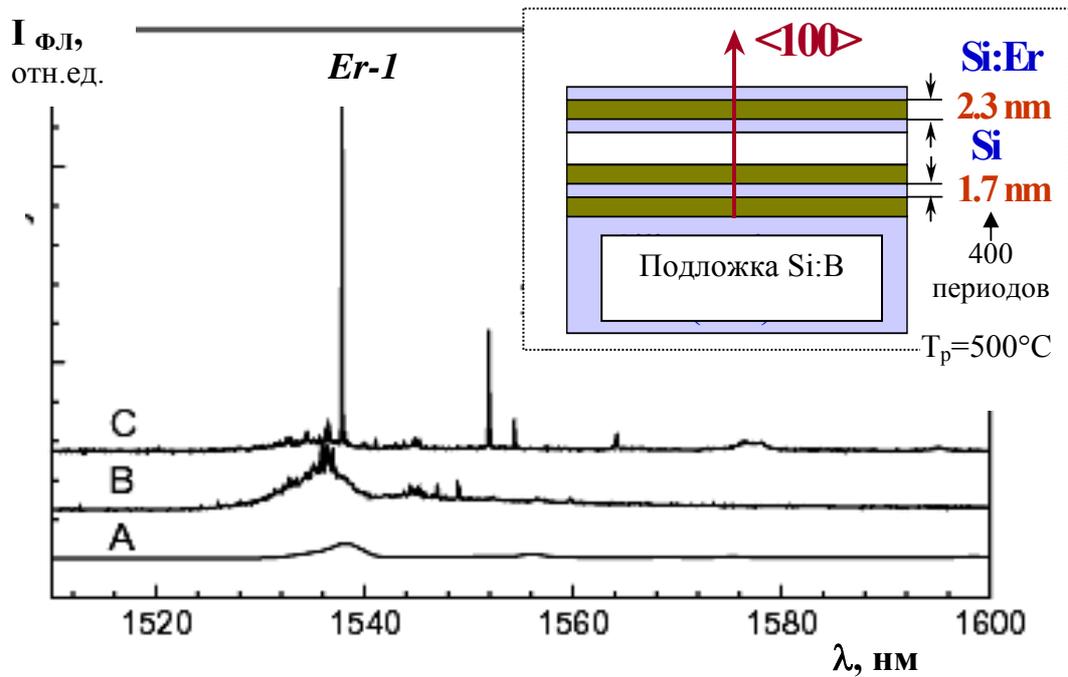


Рис.7.11. Спектры фотолюминесценции структур полученных методами ионной имплантации (А) и сублимационной МЛЭ (В). (С)- отжиг 30 мин. при T=800°C (схема структуры приведена на вставке). Все спектры записаны в одинаковых условиях при T=4,2 К и возбуждении ФЛ Ar⁺- лазером.

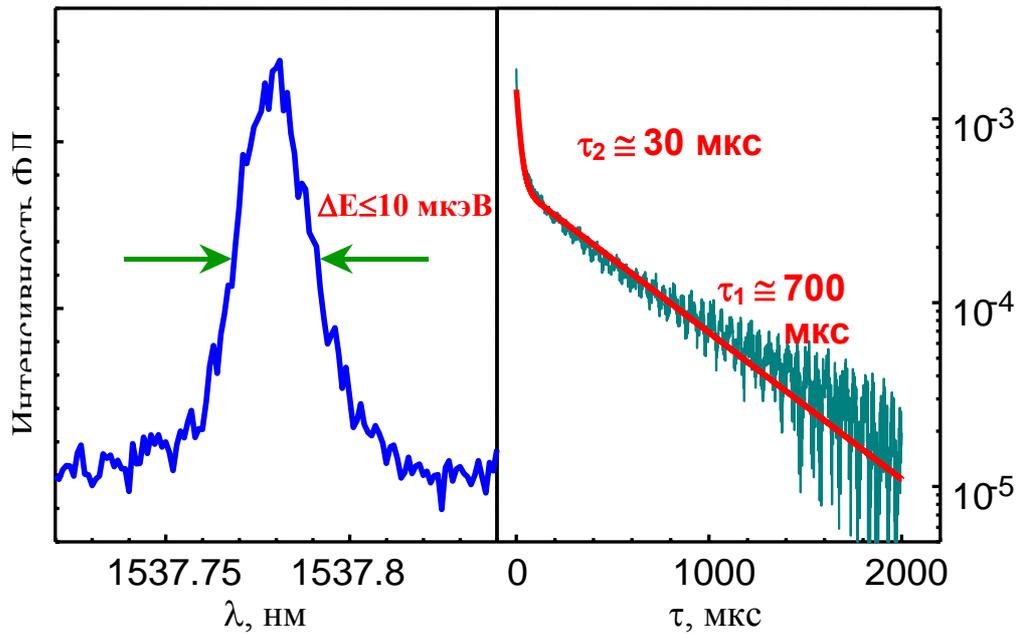


Рис.7.12. Ширина линии центра $Er-I$ в время спада ФЛ в многослойной селективно легированной структуре.

Низкотемпературные магнито-оптические измерения проводились в полях до 5,5 Т, создаваемых сверхпроводящим магнитом (Oxford Instruments Spectromag 4). В этом случае спектры люминесценции (рис. 7.11. и 7.12.) записывались с помощью монохроматора (Jobin Yvon THR-1500, 1,5м F/12) с решеткой 600 штрихов/мм. Эффект Зеемана в спектрах люминесценции исследовался для ориентаций магнитного поля параллельно кристаллографическим направлениям $\langle 011 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в образцах.

В разделе 7.1. был описан характер расщепления основного состояния $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в поле кубической симметрии на два дублета (Γ_6 и Γ_7) и три квартета Γ_8 . Верхнее состояние, как показано на рис.7.1. расщепляется на три дублета (Γ_6 и Γ_7) и два квартета Γ_8 . Поле более низкой симметрии расщепляет состояния $^4I_{13/2}$ и $^4I_{15/2}$ на 7 и 8 дублетов Крамерса и при низкой температуре наблюдаются 8 линий ФЛ переходов между спиновыми дублетами. Во внешнем магнитном поле расщепление описывается Гамильтонианом

$$H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (7.1.)$$

где μ_B -магнетон Бора, \mathbf{g} – эффективный g-тензор, $S=1/2$ -спин. В общем случае каждая линия ФЛ (см.рис.7.1.) имеет 4 компоненты с $\Delta h\nu = \pm 1/2 |g' - g| \mu_B \mathbf{B}$ для переходов с

$\Delta M_S=0$ с линейной поляризацией и $\Delta h\nu=\pm 1/2|g'+g|\mu_B\mathbf{B}$ для переходов с $\Delta M_S=\pm 1$ с круговой поляризацией (g' и g относятся к верхнему и нижнему дублетам). Однако магнитодипольные переходы имеют низкую вероятность и для иона Er^{3+} реально наблюдаются только переходы без изменения спина. Действительно, эксперимент показал, что ни одна из линий в магнитном поле не имеет круговой поляризации, - наблюдаются только электродипольные переходы без изменения спина.

На рис.7.13. показано расщепление наиболее сильной линии центра Er^{3+} в магнитном поле для конфигураций $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ и $\mathbf{B} \parallel \langle 011 \rangle$. Видно, что линия I расщепляется на три компоненты для $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ и на пять компонент в случае $\mathbf{B} \parallel \langle 011 \rangle$. Положение одной из компонент в обоих ориентациях не изменяется при увеличении поля, что означает равенство g -факторов верхнего и нижнего состояний. Полагая, что все линии производятся одним центром и нет случайных перекрытий линий ФЛ для центров с разной симметрией при $\mathbf{B}=0$, можно, заключить, что имеется центр с низкой

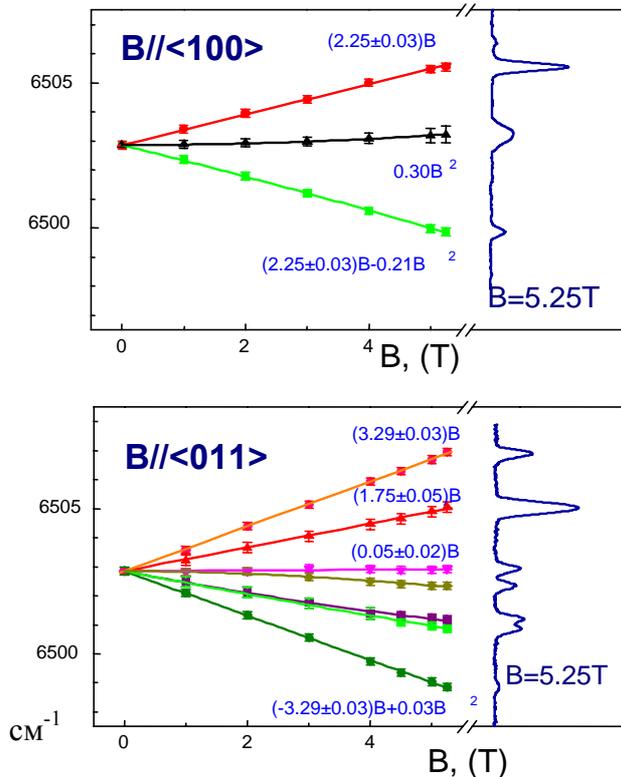


Рис.7.13 . Расщепление линии I (6502 см^{-1}) в магнитном поле для конфигураций $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ (a) и $\mathbf{B} \parallel \langle 011 \rangle$ (b)

симметрии с различной ориентацией осей g -тензора для возможных конфигураций относительно направления поля. Естественно, каждая наблюдаемая компонента включает переходы между двумя дублетами Крамера.

Кубическая T_d и тригональная C_{3v} симметрии не могут объяснить наблюдаемое расщепление, которое очень хорошо соответствует орторомбической $I(C_{2v})$ симметрии. Число линий и их относительные интенсивности отражают предсказываемые величины 2:1 для $\langle 100 \rangle$ и 4:1:1 $\langle 011 \rangle$. С симметрией C_{2v} согласуется также расщепление в магнитном поле линии 4 (6392 см^{-1}) и возникающей при увеличении температуры линии «горячей» люминесценции, (переход в общем с линией 1 основное состояние из более высокого возбужденного состояния).

Линии 2 и 3 имеют иной характер зеемановского расщепления. Для ориентации $V \parallel \langle 100 \rangle$ линия 2 расщепляется на три симметричные пары. Это не может соответствовать переходам между двумя дублетами Крамерса при любой симметрии и необходимо участие по крайней мере одного квартета. Поскольку и для $V \parallel \langle 011 \rangle$ наблюдаются похожие три пары, то центр, по-видимому, имеет более высокую (кубическую) симметрию, но число линий не соответствует ожидаемым четырем линиям для переходов между квартетом и дублетом в кубическом центре.

Линия 3 расщепляется на четыре пары для ориентации $V \parallel \langle 100 \rangle$ и на шесть пар для $V \parallel \langle 011 \rangle$. Ясно, что симметрия ниже кубической. Ситуация здесь более понятна. Можно заключить, что есть два дублета в возбужденном состоянии, отделенные на $\sim 3 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, для излучательных переходов оптически активного центра ***Er-1***, обнаруженного в однородно и селективно легированных структурах, выращенных методом сублимационной МЛЭ, впервые для ионов редкоземельных элементов в кремнии наблюдался эффект Зеемана [450].

Анализ данных эффекта Зеемана показывает, что линии в серии ***Er-1*** принадлежат оптически активным центрам с различной симметрией кристаллического окружения иона Er^{3+} . Симметрия центра с наиболее интенсивной люминесценцией (линия на 6502 см^{-1}) идентифицирована как орторомбическая $I(C_{2v})$. По крайней мере, еще одна линия соответствует центру с кубической симметрией T_d . Все наблюдаемые излучательные переходы иона Er^{3+} являются электродипольными без изменения спина.

Линии центра ***Er-1*** имеют рекордно малую ширину для излучательных переходов ионов редкоземельных элементов в кремнии, до $\Delta E \leq 10 \text{ мкэВ} (0,08 \text{ см}^{-1})$.

7.3. Электрически активные центры в кремнии, легированном редкоземельными элементами.

Повышение эффективности люминесценции иона Er^{3+} связано, в частности, с увеличением доли оптически активных эрбиевых центров в Si. Существующие данные о доле оптически активного эрбия в структурах, полученных методом ионной имплантации, ограничивают очень широкий диапазон значений: по оценке в работе [451], от 1 до 10% от количества внедренных ионов эрбия, в работах [431,452] показано, что максимальная концентрация оптически активного эрбия в имплантированных структурах не превышает $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при полной концентрации введенного эрбия до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В структурах, выращенных методом СМЛЭ, и характеризующихся высоким уровнем интенсивности фотолюминесценции [453], доля оптически активных центров, связанных с эрбием, по отношению к полной концентрации введенного эрбия не определялась. Представляет интерес также оценка эффективности возбуждения люминесценции в эпитаксиальных структурах.

Исследованные эпитаксиальные структуры были выращены методом СМЛЭ на подложках Si:B(100). По данным ВИМС, приведенным на рис. 7.14.a,b. концентрация эрбия составляла $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (структура №37), $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $(1 \div 2) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в структурах №17 и №16 соответственно. Содержание кислорода более чем на порядок превышало содержание эрбия в эпитаксиальных слоях структур №17 и №16, концентрация примесей фосфора, бора и алюминия изменялась в интервале $2 \times 10^{16} \div 7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Структура №37 с толщиной легированного слоя 1,8 мкм была выращена при более высокой (по сравнению со структурами №16, 17) температуре подложки. Структуры №17 и №16 отжигались в атмосфере водорода в течение 30 минут при температурах 800 К и 900 К соответственно для формирования центра *Er-I*. Влияние отжига на люминесцентные свойства эпитаксиальных структур описано в разд. 7.1. В качестве накачки использовалось излучение Kr^{+} - и Ar^{+} -лазеров с длиной волны 647 и 514,5 нм, соответственно, с мощностью возбуждающего излучения до 500 мВт, а также излучение светодиода с длиной волны 640 нм и мощностью до 6 мВт. Измерения времени спада люминесценции проводились с помощью цифрового осциллографа.

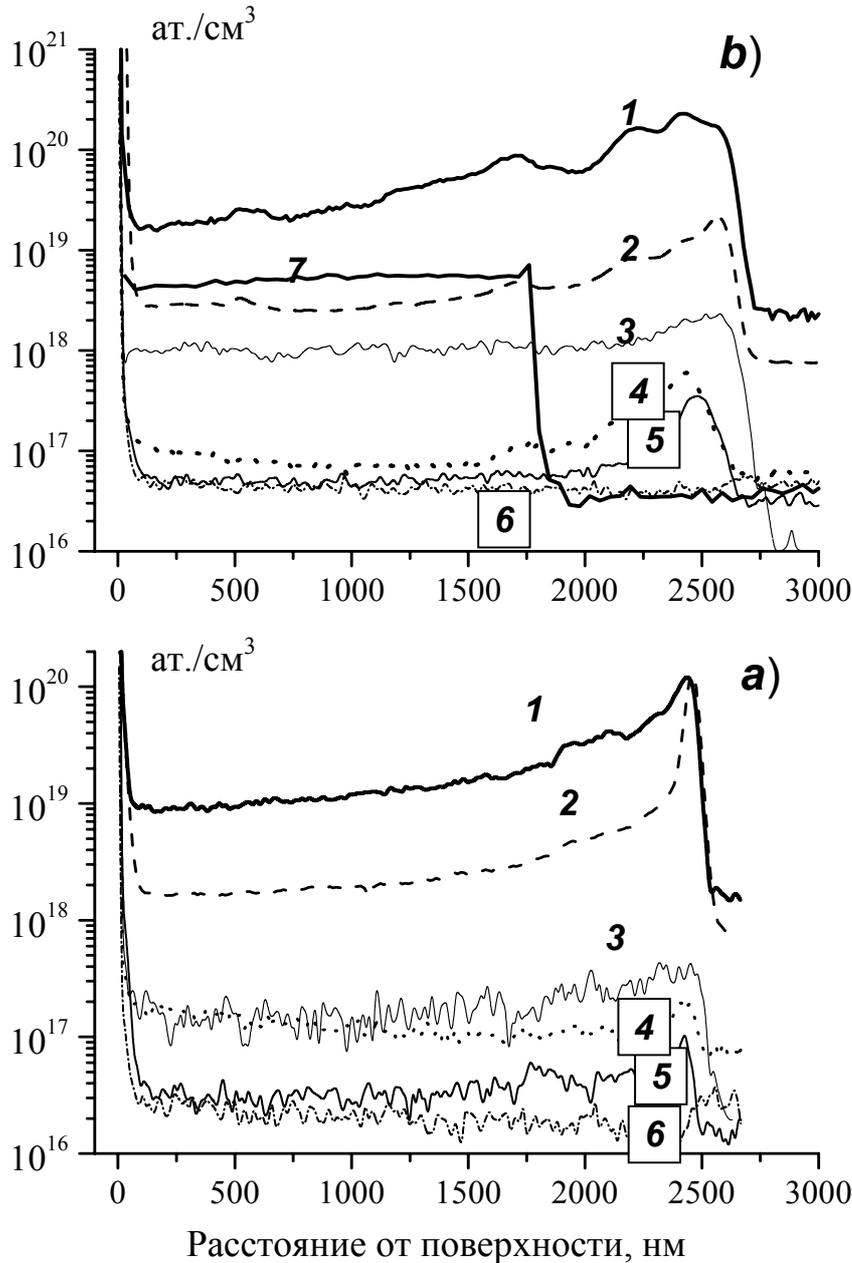


Рис.7.14.
Распределение
концентрации
примесей в
эпитаксиальных слоях
кремния по данным
ВИМС: структура №16
(a), №17 (b) 1- O, 2- C,
3-Er, 4-Al, 5-P, 6-B, и
№37 7- Er.

Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев Si:Er, представленные на рис. 7.15, относятся к внутрицентровому переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} и содержат два доминирующих центра: ион Er^{3+} в SiO_x -подобных преципитатах (широкая полоса ≈ 30 cm^{-1} с максимумом на 6500 cm^{-1}) и изолированный кислородсодержащий центр $Er-I$ с характерной серией узких пиков. В ряду структур №№ 16→17→37 суммарная интенсивность ФЛ резко увеличивается за счет полосы оптически активного эрбия в преципитатах. Интенсивность ФЛ центра $Er-I$ в образце №17 в 3,5 раза больше, чем в образце №16, но доля излучения центра $Er-I$ в суммарной интенсивности ФЛ падает.

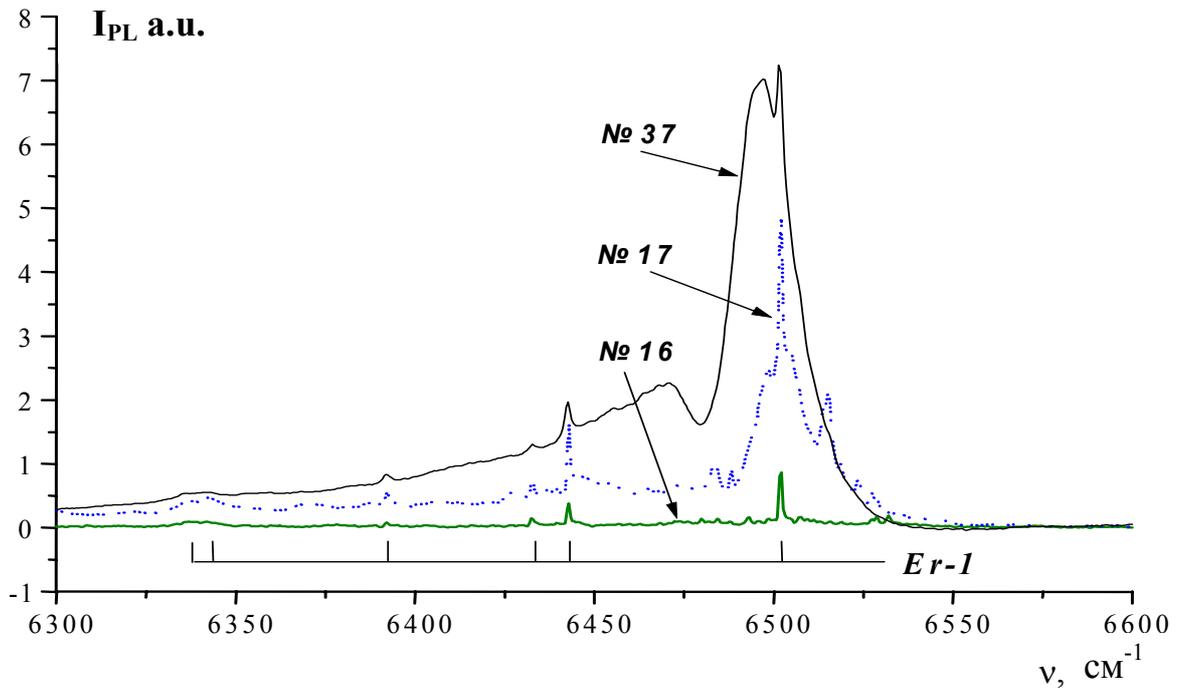


Рис.7.15. Спектры ФЛ эпитаксиальных структур при $T=4,2$ К. Разрешение – 1 см^{-1} , мощность возбуждающего излучения ≈ 100 мВт.

В высокочастотной области при гелиевых температурах наблюдается спектр люминесценции экситонов, связанных на атомах мелких электрически активных примесей. Фотолюминесценция свободных экситонов и экситонов, связанных на эрбии, не наблюдалась.

Зависимости интенсивности люминесценции для линий центра $Er-I$ и широкой полосы эрбия в преципитатах от мощности накачки представлены на рис.7.16. Для описания наблюдаемой зависимости использовано выражение [454]:

$$I_{PL} = a \cdot b \cdot P / (1 + b \cdot P) \quad (7.2)$$

где $b = Q \cdot \tau$, $a \sim N_0^{Er} / \tau_d$. Здесь P - мощность накачки, Q - фактор, учитывающий сечение возбуждения и зависящий от температуры, длины волны возбуждающего излучения и геометрических параметров, N_0^{Er} - концентрация оптически активных ионов Er^{3+} , τ и τ_d - полное и излучательное время жизни Er^{3+} в возбужденном состоянии, соответственно. Интенсивность люминесценции эрбия пропорциональна $N_{Er}^* \cdot w_{rad}$, где N_{Er}^* - концентрация возбужденных ионов Er^{3+} , $w_{rad} = \tau_d^{-1}$ - вероятность излучательного перехода.

Результаты, приведенные на рис.7.16. и в таблице, показывают, что коэффициенты b , характеризующие рост интенсивности ФЛ в области линейной

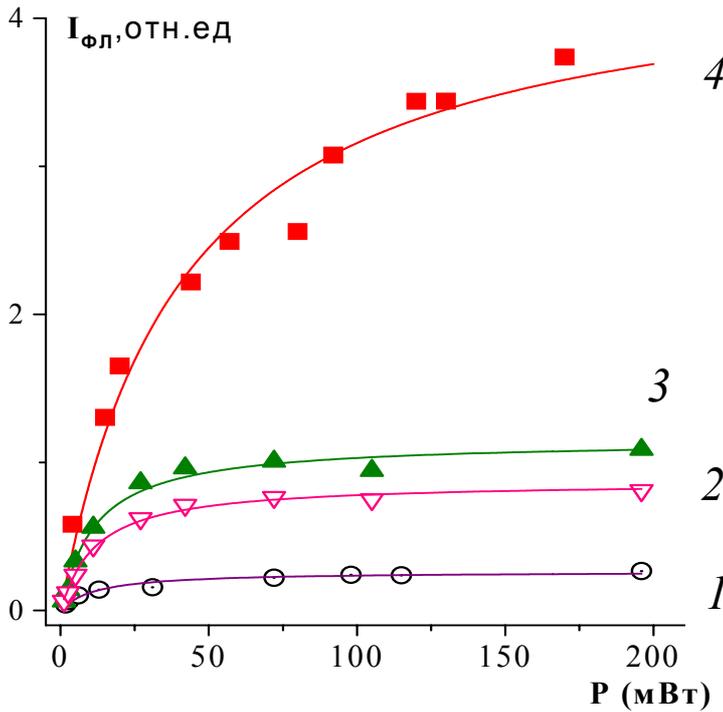


Рис.7.16. Зависимость интенсивности ФЛ (отн. ед.) от мощности накачки при 4,2 К: \odot - №16 Er-1; ∇ -№17 Er-1; \blacktriangle , \blacksquare - полоса на 6500 см^{-1} в №17 и 37 соответственно. Кривые - расчет по формуле (1) для структур 16,17,37.

зависимости от уровня возбуждения, для линий центра *Er-1* в структурах №16 и №17 с различными концентрациями N_0 оптически активных центров, содержащих ионы эрбия, совпадают. При насыщении $I_{PL} = a$, и для двух образцов $a_1/a_2 = N_0^1/N_0^2$ (если считать, что время τ_d не зависит от образца). Отметим также равенство коэффициентов b для линейчатого спектра ФЛ центра *Er-1* и для широкой полосы ФЛ Er^{3+} в преципитатах в структуре №17. Таким образом, для однородно легированных структур №16 и №17 закон нарастания числа возбужденных ионов *Er* (и интенсивности ФЛ) при увеличении мощности возбуждающего излучения не зависит от концентрации и природы оптически активных центров, содержащих *Er*.

Таблица.7.1. Параметры зависимости интенсивности ФЛ от мощности накачки.

	Концент. <i>Er</i> , см^{-3}	$n(300\text{K})$, см^{-3}	Излучающий центр	$a \times 10^{-3}$ отн.ед. $T=4,2\text{ K}$	b , мВт^{-1} $T=4,2\text{ K}$	$\tau_{\text{эксц}}$, мс $T=80\text{ K}$
16	$1 \div 2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$	<i>Er-1</i>	0,26	$0,086 \pm 0,02$	0,01
17	$1 \cdot 10^{18}$	$10^{15} \div 10^{18}$	<i>Er-1</i>	0,87	$0,085 \pm 0,008$	не измер.
17	$1 \cdot 10^{18}$	$10^{15} \div 10^{18}$	Er^{3+} в SiO_x	1,1	$0,087 \pm 0,01$	1,3
37	$5 \cdot 10^{18}$	10^{16}	Er^{3+} в SiO_x	4,4	$0,025 \pm 0,004$	1,3

Увеличение концентрации оптически активных центров в структуре №37 (и интенсивности ФЛ при насыщении) в 4 раза по сравнению со структурой №17

приводит к уменьшению величины b , эффективность возбуждения ионов Er^{3+} становится меньше при неизменном времени спада ФЛ.

На рис. 7.17. представлены результаты измерения времени нарастания и спада эрбиевой фотолуминесценции в структурах №17 и №37 при температуре жидкого азота. Времена нарастания отличаются от времен спада вследствие нелинейной зависимости интенсивности ФЛ от накачки. Более медленный рост ФЛ структуры №37 при включении импульса возбуждения свидетельствует о более высокой, по сравнению со структурой №17, концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Для структур №17 и 37 время жизни возбужденного состояния иона Er^{3+} приведено в таблице 7.1., оно измерено для сигнала ФЛ в полосе излучения Er в SiO_x -подобных преципитатах. Это значение достаточно близко к максимальному времени спада ФЛ для структур $Si:Er/Si$ $\tau \approx 2$ мс [430], которое интерпретируется как излучательное время жизни иона эрбия. Отметим, что измеренное время спада ФЛ незначительно изменяется при увеличении температуры от 4,2 до 80 К и при малых уровнях возбуждения не наблюдаются короткие ($\tau \ll 1$ мс) времена спада ФЛ во всех исследованных структурах с широкой полосой люминесценции, отнесенной к эрбию в SiO_x -подобных преципитатах, что свидетельствует о малом вкладе оже-процесса с участием свободных носителей в девозбуждение центров этого типа [455].

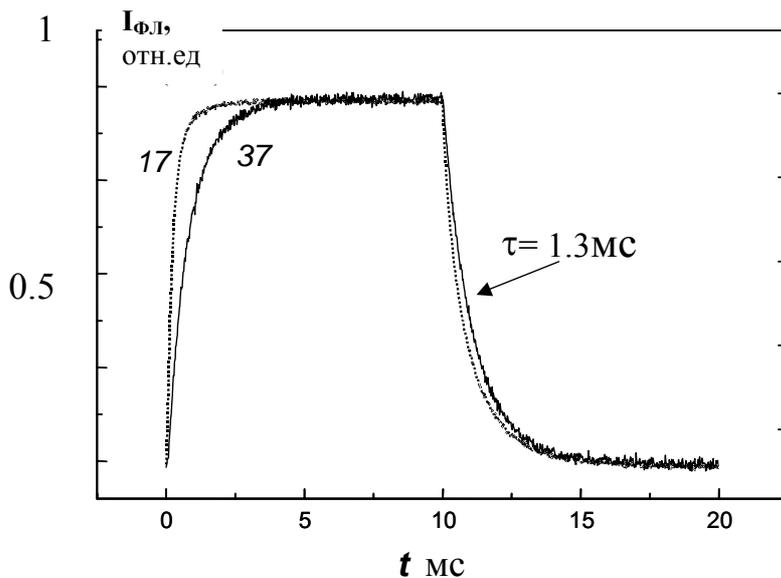


Рис. 7.17. Осциллограммы сигнала эрбиевой ФЛ при мощности $0,35 \text{ мВт/мм}^2$ $T=80\text{К}$

В структуре №16, где доминирует центр $Er-I$, $\tau_{эксн} = 10$ мкс, что, по-видимому, связано с быстрым безызлучательным оже-процессом девозбуждения указанного центра. Концентрация равновесных носителей в структуре №16 $n \approx (2-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (при $T=80 \text{ К}$) соответствует измеренному времени жизни при известном значении коэффициента $C_A = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ оже-процесса девозбуждения. При низкой температуре 4,2 К, при подавлении безызлучательного оже-девозбуждения эрбия с участием равновесных свободных носителей (низкий уровень возбуждения) полное время жизни τ для изолированных центров $Er-I$ также близко к излучательному времени жизни.

В то же время параметр b определяется не только эффективностью возбуждения ионов эрбия в данной структуре (сечением возбуждения), но зависит от степени фокусировки возбуждающего излучения, т.е. не подлежит непосредственному сравнению для экспериментов, выполненных на разных установках.

Для интерпретации полученных результатов существующая модель экситонного механизма возбуждения иона Er^{3+} в Si [456-458], была дополнена приведенным на рис.7.18. альтернативным (по отношению к оптически активным центрам, включающим Er^{3+} , с концентрацией N_0^E) каналом захвата свободных

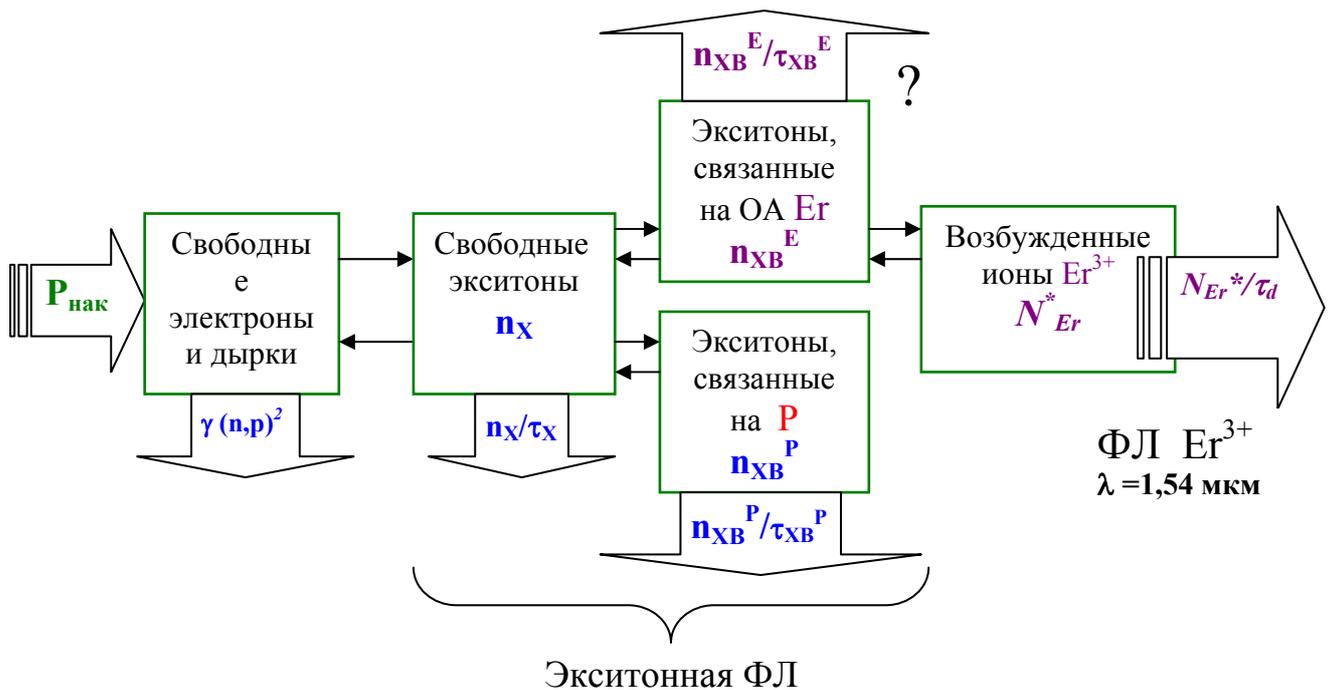


Рис.7.18. Экситонный механизм возбуждения люминесценции иона Er^{3+} в кремнии.

экситонов, который обусловлен связыванием экситона на других мелких примесных центрах (P , B и др.). Кроме этого, была учтена возможность рекомбинации экситона, связанного на эрбии, без передачи энергии в $4f$ -оболочку иона эрбия. Общую концентрацию центров захвата экситонов в альтернативном канале обозначим N_0^P . Здесь и далее величины, характеризующие оптически активный эрбий, будут обозначены индексами "E", а относящиеся к альтернативному каналу захвата экситонов - индексами "P".

Система уравнений баланса для концентраций электронно-дырочных пар, свободных экситонов, экситонов, связанных на ионах эрбия и ионах фосфора, а также возбужденных ионов эрбия имеет вид:

$$G = \gamma n p + \gamma_x n p \quad (7.3.a)$$

$$\gamma_x n p = n_x / \tau_x + c_E N_0^E n_x + c_P N_0^P n_x \quad (7.3.b)$$

$$c_E N_0^E n_x = n_{xb}^E / \tau_{xb}^E + n_{xb}^E (1 - N_E^* / N_0^E) / \tau^* \quad (7.3.c)$$

$$c_P N_0^P n_x = n_{xb}^P / \tau_{xb}^P \quad (7.3.d)$$

$$n_{xb}^E (1 - N_E^* / N_0^E) / \tau^* = N_E^* / \tau_d \quad (7.3.e)$$

Здесь G – скорость генерации электронно-дырочных пар; n , p – концентрации свободных электронов и дырок, n_x – концентрация свободных экситонов, n_{xb}^E и n_{xb}^P – концентрации экситонов, связанных, соответственно, на ионах эрбия и фосфора, γ – коэффициент квадратичной рекомбинации электронов и дырок, а γ_x – коэффициент их связывания в экситоны, c_E и c_P – коэффициенты захвата свободных экситонов уровнями эрбия и фосфора, соответственно, τ_x , τ_{xb}^E , τ_{xb}^P – времена жизни свободных экситонов, экситонов, связанных на эрбии и фосфоре; τ^* – характерное время оже-процесса возбуждения. N_0^E и N_0^P – концентрации оптически активных ионов эрбия и ионов фосфора.

Система уравнений баланса написана в приближении низких температур, когда можно пренебречь процессами распада экситонов на пары, освобождения связанных экситонов, процессами девозбуждения ионов эрбия, т.е. всеми процессами, содержащими энергию активации. Приближенные аналитические решения системы уравнений баланса в двух случаях (предполагая, что $\gamma \ll \gamma_x$, и основной канал ухода

свободных экситонов – это захват их на донорные уровни эрбия или фосфора) имеют следующий вид.

1) В случае $N_0^P \ll N_0^E$, когда альтернативный канал захвата свободных экситонов можно не учитывать,

$$N^* = N_0^E \cdot G \cdot b_1 / (1 + G \cdot b_1), \quad b_1 = (\tau_{xb}^E / \tau^*) \cdot \tau_d / N_0^E \quad (7.4.)$$

Это решение получено в приближении $\tau_{xb}^E \ll \tau^*$, которое может быть обосновано оценкой $\tau_{xb}^E \sim 3$ нс, следующей из [2]; $\tau^* \sim 0.2$ мкс, согласно [456]. Решение (7.4.) мало отличается от полученного численно точного решения системы уравнений баланса. Отметим, что рост N^* при увеличении мощности накачки определяется концентрацией оптически активного эрбия и не зависит от концентрации N_0^P . При малых мощностях N^* не зависит и от N_0^E . Физический смысл последнего ясен: интенсивность определяется не числом центров, содержащих Er^{3+} , а числом рожденных свободных экситонов, которых мало по сравнению с количеством центров их захвата.

2) В случае $N_0^P \gg N_0^E$, когда альтернативный канал является доминирующим, решение при скоростях генерации $G \ll N_0^P / \tau_{xb}^P$ имеет вид:

$$N^* = N_0^E \cdot G \cdot b_1 / (1 + G \cdot b_1), \quad b_1 = (c_E / c_P) (\tau_{xb}^E / \tau^*) \cdot \tau_d / N_0^P \quad (7.5)$$

Зависимость числа возбужденных центров с Er от концентрации активных центров линейная. Величина b_1 (закон нарастания N^* и интенсивности ФЛ при увеличении мощности накачки) не зависит от концентрации оптически активного эрбия, а определяется альтернативным каналом с концентрацией N_0^P .

Полученные теоретически зависимости N^* от G имеют вид (1), а коэффициенты b_{Er} , соответствующие b в (1), равны:

$$b_{Er} = \beta \cdot (\tau_{xb}^E / \tau^*) \times \tau_d / N_0^E \quad - \text{ для решения (7.4.)}, \quad (7.6.)$$

$$b_{Er} = \beta \cdot (c_E / c_P) (\tau_{xb}^E / \tau^*) \times \tau_d / N_0^P \quad - \text{ для решения (7.5.)}, \quad (7.7.)$$

где $G = \beta \times P$, $\beta = 3 \times 10^{20}$ ($\text{с}^{-1} \text{см}^{-3} \text{мВт}^{-1}$) в предположении, что G равно отношению числа фотонов, поступающих в образец в единицу времени, к объему, в котором происходит поглощение лазерного излучения.

На рис.7.19. приведены результаты численного решения системы уравнений баланса, дающие зависимости N^*/N_0^E от G и N_0^E , при $T = 4.2$ К, $N_0^P = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В

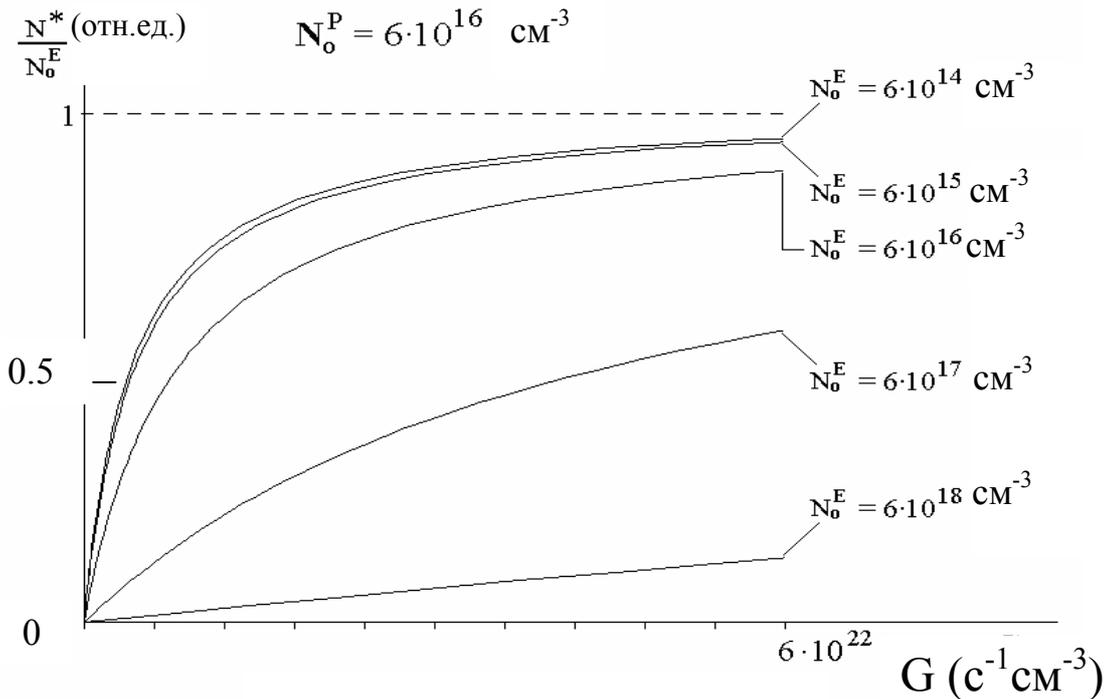


Рис. 7.19. Зависимости N^*/N_0^E от G при изменении концентрации N_0^E , полученные из численного решения системы уравнений баланса при $T = 4.2$ К, $N_0^P = 6 \times 10^{16}$ ат/см³. Максимальная скорость генерации 6×10^{22} пар/(с см³) соответствует мощности накачки ~ 200 мВт.

расчете были приняты значения $\tau^* = 0.2$ мкс, $\tau_{xb}^E = 3$ нс, $\tau_d = 1$ мс. Скорость генерации 6×10^{22} с⁻¹ см⁻³ соответствует в эксперименте мощности накачки ~ 200 мВт. При $N_0^P \ll N_0^E$ ($N_0^E = 6 \times 10^{17} \div 6 \times 10^{18}$ см⁻³) решение описывается формулой (7.6.), и зависимость N^*/N_0^E от скорости генерации G определяется концентрацией оптически активного эрбия N_0^E . В противоположность этому, при $N_0^P \gg N_0^E$ ($N_0^E = 6 \times 10^{14} \div 6 \times 10^{15}$ см⁻³) решение описывается приближенной формулой (7.7.), и закон нарастания N^*/N_0^E с увеличением G не зависит от концентрации оптически активного эрбия N_0^E , а целиком определяется концентрацией центров в альтернативном канале захвата экситонов N_0^P .

Оценка концентрации оптически активных центров. Равенство коэффициентов b для эрбиевых центров разной природы при значительном изменении концентрации Er и хорошем описании зависимости интенсивности ФЛ оптически активных центров Er^{3+} от мощности накачки формулой (7.2.) свидетельствует о том, что в структурах №16 и 17 альтернативный (по отношению к оптически активному эрбию) канал диссипации энергии возбуждающего излучения является основным. В рамках

экситонной модели можно заключить, что реализуется предельный случай (7.7.) $N_0^P \gg N_0^E$. При этом по экспериментально найденному значению b можно определить концентрацию N_0^P . Воспользовавшись выражением (7.7.), экспериментальными данными в табл. 7.1, величиной β и данными о временах жизни [457, 459, 460], получим: $N_0^P \sim 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Сравнивая этот результат с данными ВИМС на рис. 7.14.а, б, можно заключить, что доля оптически активных атомов эрбия в общем его содержании в структуре №17 не превышает 6%, и мелкие электрически активные примеси могут вносить заметный вклад в захват и рекомбинацию свободных экситонов.

Так как оптически активный эрбий присутствует в образце №17, в основном, в виде преципитатов, и отношение общего числа оптически активных центров *Er-I* в образцах №17 и №16, определенное по интенсивности линий ФЛ центров при насыщении, составляет 3,5, ясно, что доля оптически активного эрбия в образце №16 и доля оптически активного эрбия в форме центров *Er-I* в образце №17 значительно меньше 6%¹. Увеличение концентрации оптически активных атомов эрбия (структура №37) не приводит автоматически к росту квантовой эффективности возбуждения эрбия, по-видимому, вследствие одновременного роста концентрации центров безызлучательной рекомбинации, содержащих эрбий.

В обоих исследованных образцах действует не связанный с оптически активным эрбием канал захвата свободных экситонов, который является основным. Вследствие этого, оптически активные центры практически не влияют на баланс свободных экситонов, а соответствующие зависимости интенсивности ФЛ от мощности накачки для центров *Er-I* в образцах №16 и №17 и преципитатов в образце №17 имеют одинаковый вид (насыщение происходит при одной и той же мощности накачки). В данном случае можно говорить о том, что эффективность возбуждения люминесценции E_g мала, поскольку основная часть генерируемых свободных экситонов захватывается центрами, не связанными с оптически активным эрбием.

Таким образом, для увеличения эффективности экситонного возбуждения эрбия (оптическая накачка или диод в режиме прямого смещения) в СМЛЭ-

¹ Из вида спектра следует, что в образце №16 оптически активный эрбий присутствует, в основном, в форме центров *Er-I*, поэтому для центров *Er-I* в образце №16 равна доле оптически активных центров с эрбием.

структурах, характеризующихся большим (>1 мс) временем жизни иона эрбия в возбужденном состоянии и высокой интенсивностью ФЛ, необходимо, чтобы генерируемые экситоны связывались и рекомбинировали преимущественно на эрбиевых центрах с передачей возбуждения иону Er^{3+} .

В связи с этим представляют интерес периодические селективно легированные эрбием структуры, в которых сильно легированные слои чередуются со слоями нелегированного («чистого») кремния. В таких структурах можно рассчитывать на уменьшение отношения N_0^P/N_0^E даже при высокой концентрации эрбия.

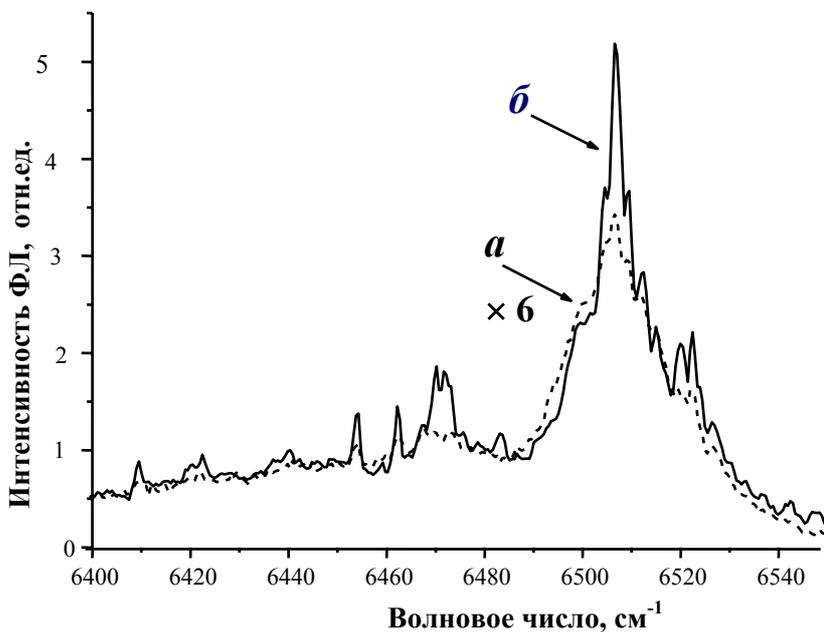


Рис. 7.20. Спектры ФЛ однородно (а) и селективно (б) легированных структур, выращенных методом СМЛЭ при $T_p=520^\circ\text{C}$. а - слой кремния $d=800$ нм, однородно легированный эрбием; б - селективно легированная структура: 200 периодов из слоев $d(\text{Si:Er})=4$ нм и $d(\text{Si})=6$ нм с суммарной толщиной $d_\Sigma(\text{Si:Er})=800$ нм. Сигнал ФЛ ($T=4.2$ К) однородной структуры увеличен на рисунке в 6 раз.

Периодические селективно легированные структуры, выращенные методом СМЛЭ демонстрируют резкое увеличение интенсивности низкотемпературной фото- и электролюминесценции, как это видно на рис. 7.20. Здесь интенсивность ФЛ периодической структуры в 6 раз выше, чем у аналогичной однородной.

Особенностью процесса фотовозбуждения Er^{3+} в случае периодически легированных структур является участие в процессе возбуждения экситонов, рождающихся в эпитаксиальных слоях, в основном в нелегированных областях. Введение «чистых» областей понижает среднюю концентрацию электрически активных центров в эпитаксиальной части по отношению к легированным слоям. Появляется возможности интенсивной генерации экситонов в эпитаксиальной части структуры и увеличения интенсивности фотолуминесценции.

7.4. Эффективность и температурное гашение люминесценции иона Er^{3+} в эпитаксиальных кремниевых структурах.

Трудности при создании эффективных светоизлучающих кремниевых устройств связаны с проблемой получения слоев кремния с высокой ($>10^{18} \text{ см}^{-3}$) концентрацией оптически активных ионов Er^{3+} при минимальном числе каналов безызлучательной рекомбинация и с проблемой сильного температурного гашения люминесценции. В данном разделе изложены результаты определения квантовой эффективности ФЛ в эпитаксиальных структурах и особенности температурного гашения люминесценции при электрической и оптической накачке.

Методом сублимационной МЛЭ были выращены легированные эрбием кремниевые структуры, включая многослойные периодически легированные и диодные структуры. Число легированных слоев составляло от 1 до 400 с толщиной легированных и «чистых» слоев от 1 до 1000 нм. Слои кремния, легированные эрбием, во всех случаях *n*-типа проводимости, осаждались на подложки *n*- или *p*-Si с $\rho=0,008\div 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Для создания подконтактного слоя в диодных структурах создавался соответствующий дополнительный эпитаксиальный *p*⁺- или *n*⁺-слой или применялась ионная имплантация. Диодные мезы диаметром 0,8-1,8 мм с кольцевыми контактами приготавливали методом фотолитографии после осаждения металлических слоев (Ti/Au, Pd/Au или Al). Температурные зависимости люминесценции в интервале 4,2-300 К исследовали с помощью оптических криостатов. Необходимые для определения внешней квантовой эффективности измерения мощности, излучаемой структурами в области 1,54 мкм, проводили с помощью прибора NOVA OPHIR с приемником PD300-IR (минимальная обнаружимая мощность $\sim 1 \text{ нВт}$).

Максимальная интенсивность люминесценции иона Er^{3+} наблюдалась при гелиевых температурах в условиях оптической накачки для периодически селективно легированных эпитаксиальных структур Si:Er, с концентрацией эрбия в легированных слоях $(1\div 5)\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращенных на подложках из *p*- и *n*-Si(100) с удельным сопротивлением $>1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, не подвергнутых дополнительной термообработке. Внешняя квантовая эффективность в однородно и селективно

легированных эпитаксиальных структурах, растет с уменьшением мощности накачки, как показано на рис.7.21.a,b., и составляет величины до 0,4% и 0,04% при $T=4,2$ и 77 К, соответственно, при мощности накачки 4 мВт на длине волны $\lambda=476$ нм, являясь, по-видимому, рекордной для кремниевых структур без специальной обработки поверхности для вывода излучения [461]. Для сопоставления данных об эффективности, приведенных на рисунке, с литературными величина мощности возбуждающего излучения принималась равной мощности излучения лазера, как и в работе [430].

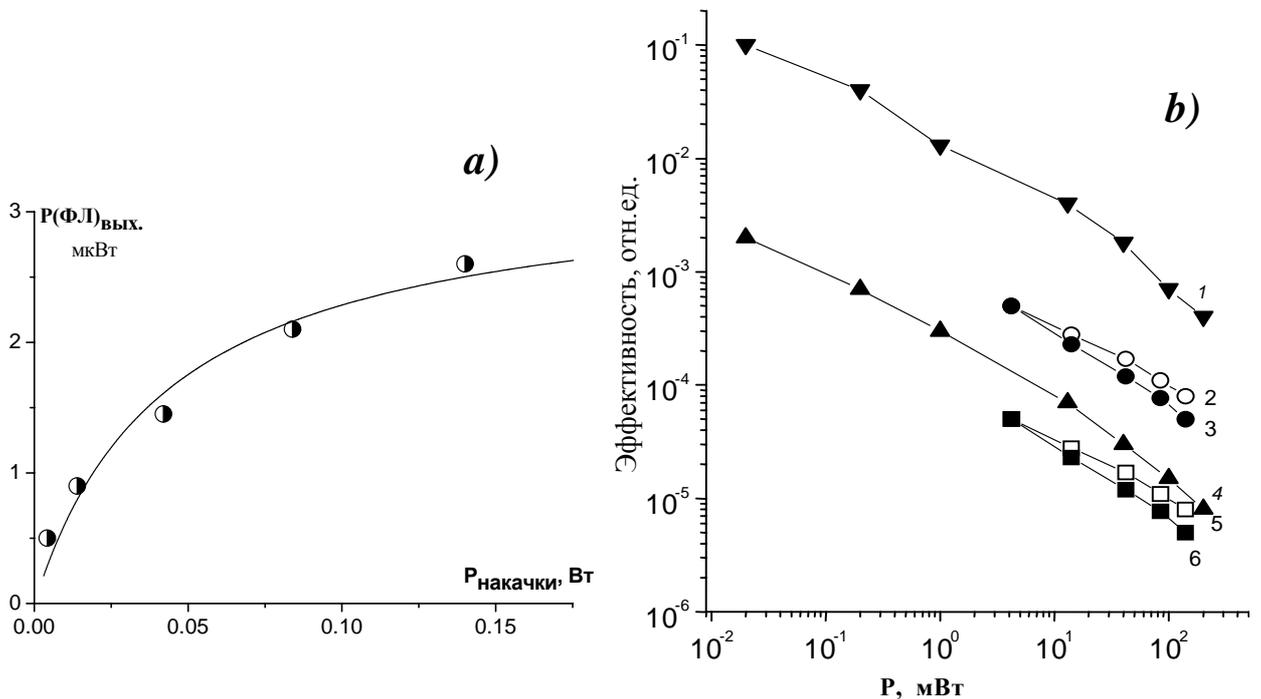


Рис.7.21. *a*)-Зависимость мощности излучения при $T=77$ К от мощности накачки ($\lambda=0,48$ мкм) для многослойной селективно легированной структуры №46 (30 периодов $d(\text{Si:Er})=35$ нм/ $d(\text{Si})=15$ нм/ $d(\text{Si:Er})/\text{Si}...$ *b*)- Внешняя эффективность ФЛ (2-6) эпитаксиальных структур с однородным (№37 ●-3 ($T=4,2$ К), ■-6 ($T=77$ К)) и многослойным селективным легированием (№46 ○-2($T=4,2$ К), □-5($T=77$ К)). Данные Priolo *et al.* [426] характеризуют внешнюю (4-▲) и внутреннюю (1-▼) эффективность ФЛ имплантированных структур при $T=15\text{К}$.

Сравнивая полученные данные о внешней квантовой эффективности исследованных структур с результатами в [430] (см. рис.7.21.) можно видеть, что оценка внутренней квантовой эффективности в исследованных эпитаксиальных структурах составляет величину $>10\%$ при малых мощностях накачки и при гелиевых температурах. При этих условиях основные процессы девозбуждения иона Er^{3+} , идущие с участием свободных носителей (оже-процесс [462,430]) и ионизованных

доноров (так называемый процесс обратной передачи – «back transfer» [430]) подавлены, а канал возбуждения иона Er^{3+} через захват экситонов на электрически активные центры, связанные с эрбием, является очень эффективным при низких температурах в эпитаксиальных структурах с малым, по сравнению с имплантационными структурами, количеством дефектов. Эффективность экситонного механизма возбуждения иона эрбия при низких температурах подтверждается и в экспериментах по спектроскопии возбуждения ФЛ излучением с энергией кванта меньшей ширины запрещенной зоны кремния [463]. Полученный в этом благоприятном случае результат показывает предельные возможности излучающих эпитаксиальных кремниевых структур.

Температурное гашение (см. рис. 7.21.-24.) уменьшает интенсивность ФЛ и ЭЛ

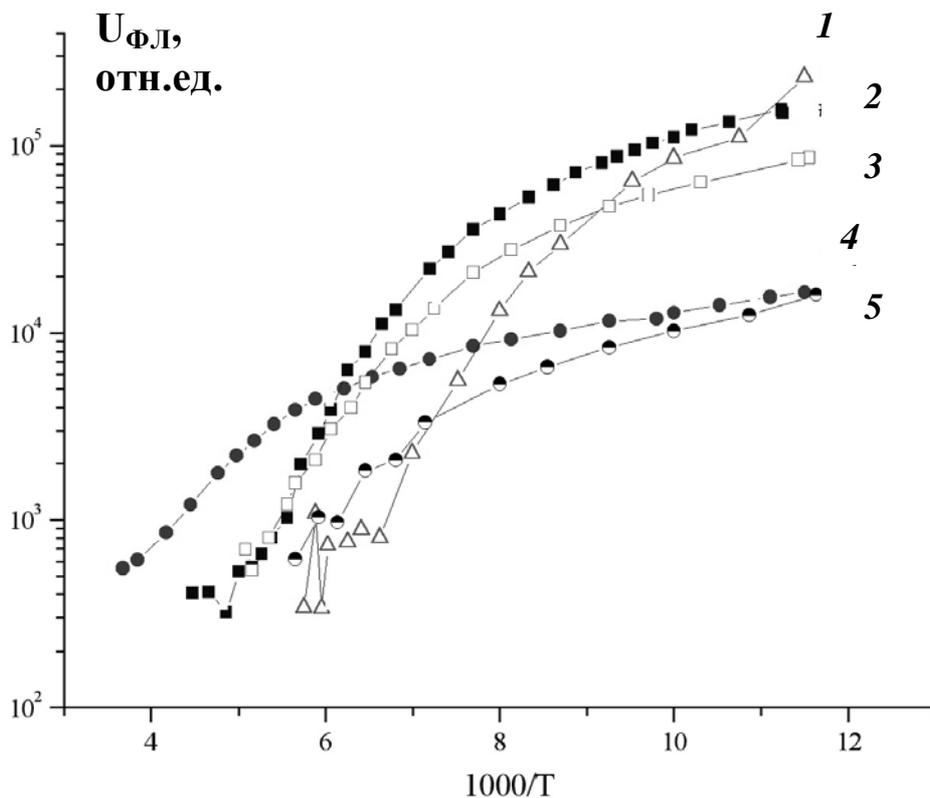


Рис.7.22. Температурная зависимость фотолюминесценции для эпитаксиальных структур. Однородно легированные слои: №37- 1- Δ , №41 после отжига при температурах 800 и 900°C – 4- \bullet и многослойные селективно легированные структуры №46- \blacksquare -2, №51- \square -3 и №51 (5) после отжига при температуре 800°C.

в режиме прямого смещения (процессы возбуждения и девозбуждения для них совпадают) на несколько порядков величины при увеличении температуры от 4,2 до 300 К. Наиболее резкое падение люминесценции для большинства структур (см. рис.7.22. и 7.23 соответствует интервалу температур $T > 130$ К, в котором начинает доминировать процесс обратной передачи энергии от возбужденных ионов Er^{3+} электронам валентной зоны кремния с переходом их на свободные донорные уровни, связанные с эрбием, и с последующей термализацией через зону проводимости [430].

Универсальным способом решения проблемы температурного гашения электролюминесценции в кремниевых структурах является режим обратного смещения, в котором ударное возбуждение иона Er^{3+} происходит при взаимодействии

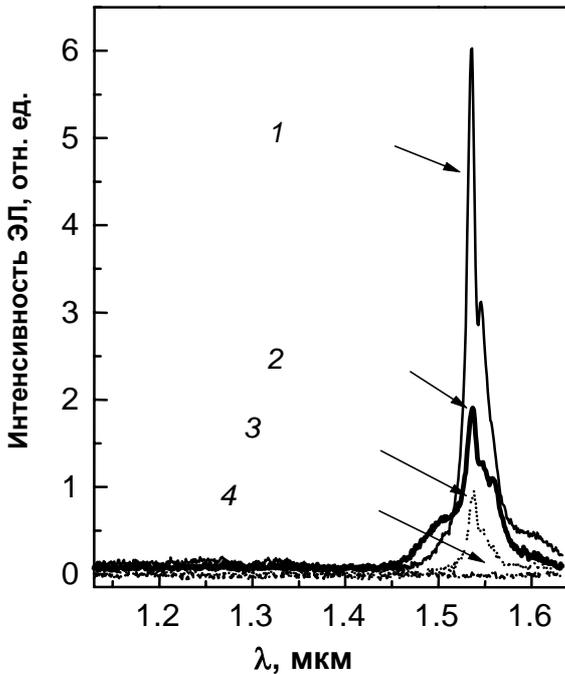


Рис.7.23. Спектры ЭЛ однородно легированной структуры Si:Er/Si : №85. Кривые 1 и 2 относятся к режиму обратного смещения при температуре 80 и 300 К, соответственно. Кривые 3 и 4 - режим прямого смещения при температуре 80 и 300К, соответственно.

с горячими носителями [464]. Действительно, эпитаксиальные диодные структуры, демонстрирующие интенсивную ЭЛ при комнатной температуре (см. рис.7.23.), гаснут в режиме прямого смещения. Можно предположить, что излучающие центры, доминирующие в режимах прямого и обратного смещения, различны, а именно, для возбуждения горячими носителями существование донорного уровня, связанного с эрбием не является обязательным и девозбуждение с обратной передачей энергии при участии свободного донорного уровня становится невозможным. Косвенным

подтверждением этого является наблюдаемый высокочастотный сдвиг полосы электролюминесценции в режиме обратного смещения по отношению к спектрам в режимах прямого смещения и при оптической накачке [449].

Влияние природы излучающих центров, связанных с ионом Er^{3+} , на характер температурного гашения люминесценции, по-видимому, весьма существенно. Для изолированных центров с высокой симметрией кристаллического окружения иона Er^{3+} (известные центры *Er-1*, *Er-O1*, *ED1*), характерно монотонное уменьшение интенсивности фотолюминесценции в интервале температур 4-120 К (кривая 1 на рис.7.24), с энергией активации гашения 4 мэВ, которую можно интерпретировать как энергию связи экситона на доноре, с энергией ионизации около 40 мэВ. Такие электрически активные центры действительно регистрируются в эпитаксиальных слоях Si:Er методами адмиттанс-спектроскопии, релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) и по температурной зависимости эффекта Холла.

Интенсивность ФЛ ряда линий в высокоэнергетической области спектра на рис.7.25. ($6520-6550 \text{ см}^{-1}$) излучательного перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, связанного с низкосимметричными центрами, содержащими эрбий, кислород и дефекты, растет с температурой в диапазоне 4-50 К (кривая 2 с максимумом на рис.7.24.). Как видно на рис.7.25. с ростом температуры «центр тяжести» спектра люминесценции иона Er^{3+} смещается к высоким энергиям излучательные центры с низкой симметрией

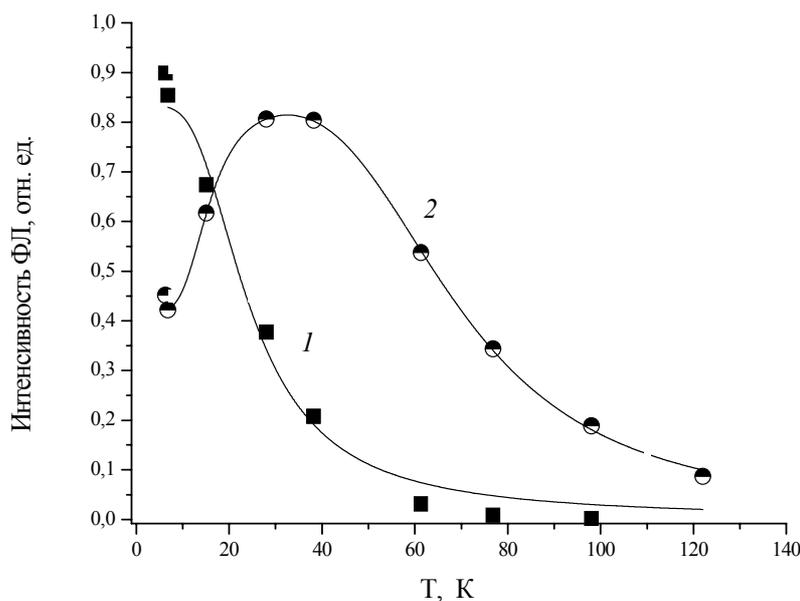


Рис.7.24. Температурная зависимость интенсивности ФЛ в многослойной селективно легированной структуре №54: 1 (■) - ФЛ центра *Er-O1* (симметрия C_{3v}); 2 (○) - ФЛ центра с низкой симметрией (линия на 6530 см^{-1}).

кристаллического поля начинают доминировать, излучая в области $6520 \div 6550 \text{ см}^{-1}$. Экситонный механизм люминесценции позволяет интерпретировать этот эффект при наличии двух центров захвата экситонов с различными энергиями связи. В этом случае освобождаемые термически экситоны с более мелкого центра захватываются на более глубокий уровень. Энергии связи экситонов на двух центрах (E_1 и E_2) могут быть определены с помощью соотношения [2],

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + [1 + C_1 / (1 + C_2 T^{3/2} e^{-\frac{E_1}{kT}})] \cdot (1 + C_3 T^{3/2} e^{-\frac{E_2}{kT}})} \quad (7.8.)$$

и составляют $E_1 = 4$ и $E_2 = 17$ мэВ. Энергия ионизации соответствующих центров захвата экситонов ~ 40 и ~ 170 мэВ. Гашение ФЛ для этих излучающих центров начинается при температурах > 50 К и характеризуется энергией активации гашения 17 мэВ, которую можно интерпретировать, как энергию связи экситона на доноре с энергией ионизации 170 мэВ. Рост интенсивности ФЛ для части излучающих центров происходит, в соответствии с экситонным механизмом, за счет существенного

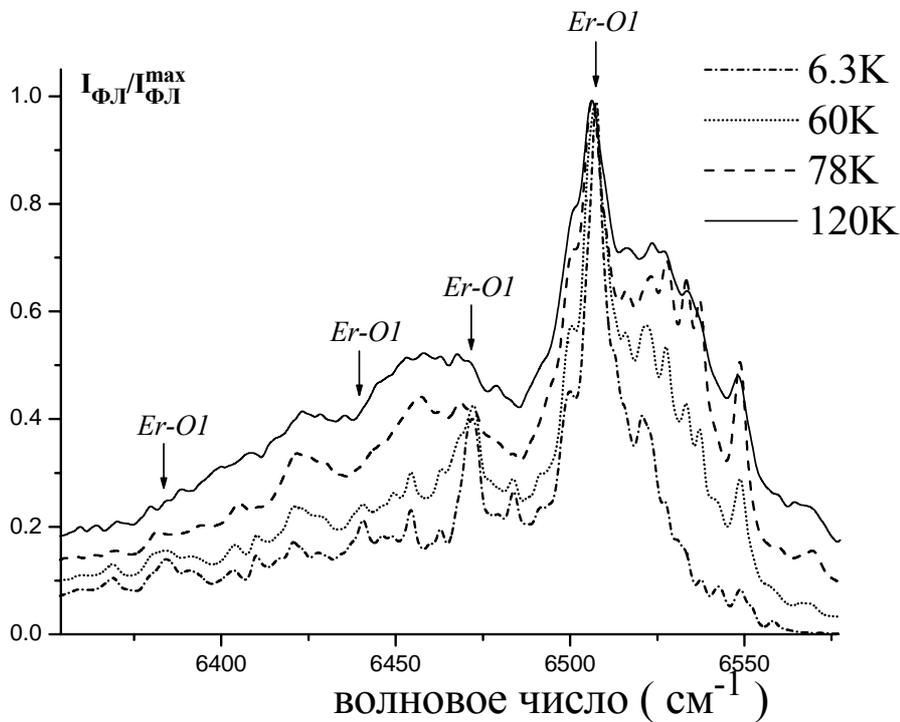


Рис 7.25. Спектры ФЛ эпитаксиальной структуры, выращенной при $T=520^\circ\text{C}$, нормированные на максимальные сигналы. $T= 4.2, 60, 78$ и 120 К.

различия в энергии связи экситонов на двух центрах захвата разной природы.

Необходимо отметить следующее интересное обстоятельство: мы не получили методом РСТУ подтверждений о существовании в исследованных эпитаксиальных структурах электрически активных центров с энергией ионизации >100 мэВ [465]. Положение максимума люминесценции эрбия в кремнии с ростом температуры смещается в высокие энергии, характерным как для центров низкой симметрии с возрастающим участком на температурной зависимости ФЛ так и для ФЛ эрбия в SiO_2 (максимум при $6520\text{-}6530$ см^{-1} при комнатной температуре). Поскольку излучающие центры с переходами в низкоэнергетической части спектра (<6507 см^{-1}), например, $ED1$, $ED2$, не имеют возрастающей части на температурной зависимости и характеризуются низкой энергией активации, можно предположить, что излучающие центры с энергией активации гашения ФЛ 17 мэВ связаны с включениями SiO_x в матрицу кремния, а передача энергии возбуждения происходит при связывании экситона на электрически активных центрах, характерных для включений или интерфейса. Начальная стадия образования кислородных преципитатов в кремнии – формирование кислородсодержащих термодоноров с энергией ионизации $\leq E_C - 40$, и $\approx E_C - (60 \div 80)$ мэВ, и $\approx E_C - (110 \div 140)$ мэВ наблюдалась как результат отжига кремниевых структур легированных редкоземельными элементами в процессе ионной имплантации [466, 467, 474, 475].

Продолжительный отжиг при $T \geq 900^\circ\text{C}$ приводит к смещению спектра в высокоэнергетическую область. Интенсивность люминесценции при гелиевых температурах падает на порядок величины, (см. рис. 7.22. и 7.26.), но теперь в спектре доминируют центры с низкой симметрией кристаллического окружения иона Er^{3+} , которые имеют возрастающий участок на температурной зависимости ФЛ и минимальное температурное гашением ФЛ. Действительно, температурные зависимости, приведенные на рис. 7.22, показывают, что в структурах после отжига при $T \geq 900^\circ\text{C}$ интенсивность ФЛ медленно изменяется с температурой и уже при $T = 160\text{K}$ сравнивается с ФЛ в неотожженной структуре. Таким образом, изменение типа излучающих центров в эпитаксиальных структурах Si:Er/Si уменьшает температурное гашение люминесценции. На рис. 7.26. показано изменение спектра низкотемпературной ФЛ структуры, выращенной при $T = 520^\circ\text{C}$ после отжига при $T = 800^\circ\text{C}$ и 900°C в течение 30 минут. Видно, что вклад изолированного центра $ErO1$ в сигнал ФЛ падает после отжига, а ФЛ центров с низкой симметрией в диапазоне $6520\text{-}6550$ см^{-1}

доминирует. Выше отмечалось, что в этой области излучает ион эрбия в стеклообразной При $T = 4.2$ К ФЛ исходной структуры более чем на порядок величины интенсивнее, чем в отожженной, но при $T > 160$ К излучает интенсивнее, чем исходная (см рис.7.22.).

Таким образом, одни и те же низкосимметричные излучающие центры, в

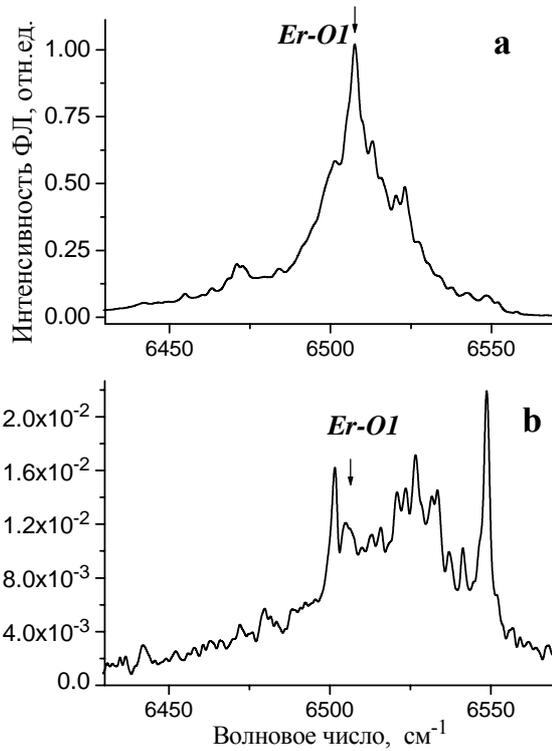


Рис.7.26. Спектры ФЛ эпитаксиальной структуры Si:Er, выращенной при $T=520^{\circ}\text{C}$ и отожженной при $T=800$ и 900°C . $T = 4.2$ К.

любом случае доминирующие в спектре ФЛ при высоких температурах, имеют различный характер температурного гашения в зависимости от термообработки образца. Это означает, что структура оптически активных центров с низкой симметрией, содержащих ион Er^{3+} остается неизменной, а процессы передачи возбуждения (активация и деактивация) от электронной подсистемы матрицы кремния к иону эрбия существенно изменяются. Одним из возможных объяснений этих фактов может быть положение оптически активных ионов эрбия в SiO_2 -подобных преципитатах, когда возбуждение и девозбуждение иона Er^{3+} происходит с участием экситонов, связываемых на центрах захвата вблизи иона эрбия, например на границе преципитата. В этом случае рост преципитата при отжиге может существенно повлиять на процессы передачи возбуждения.

7.5. Излучающие центры в кремниевых структурах, содержащие ион Ho^{3+} .

К началу данной работы легирование кремния другими РЗЭ использовалось в основном с целью установления общих закономерностей процессов образования структурных дефектов и электрически активных центров, обусловленных их введением. Так, в [468] было показано, что введение примесей Ho и Dy приводит к формированию донорных центров и концентрация этих центров растет при увеличении концентрации кислорода в исходном материале или при его дополнительной имплантации. Оказалось, что после имплантации РЗЭ Ho, Dy, Er и Yb и последующего отжига в запрещенной зоне кремния образуются кислородсодержащие термодоноры и донорные центры, содержащие РЗЭ [466, 467]. Концентрация кислородсодержащих мелких термодоноров с энергией ионизации в диапазоне $E_c - (20 \div 40)$ мэВ, не зависит от типа РЗЭ и пропорциональна дозе имплантации. Каждый РЗЭ входит в состав двух донорных центров с дискретной энергией ионизации вблизи $\sim E_c - 70$ мэВ и $\sim E_c - 140$ мэВ, при этом энергия ионизации доноров возрастает в последовательности расположения РЗЭ в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева [469].

Слабая зависимость структурных и электрических свойств кремния от типа введенных РЗЭ обусловлена практически одинаковыми их размерами и строением наружных электронных s - и p -оболочек. Различие РЗЭ состоит в структуре их $4f$ -оболочки, которая и определяет оптические и магнитные свойства материала. Основная особенность спектра иона Ho^{3+} состоит в том, что, как показано на рис. 7.27., энергия второго из двух низших возбужденных состояний иона гольмия 5I_6 (1,03 эВ) и 5I_7 (0,63 эВ) - близка к ширине запрещенной зоны кремния [470].

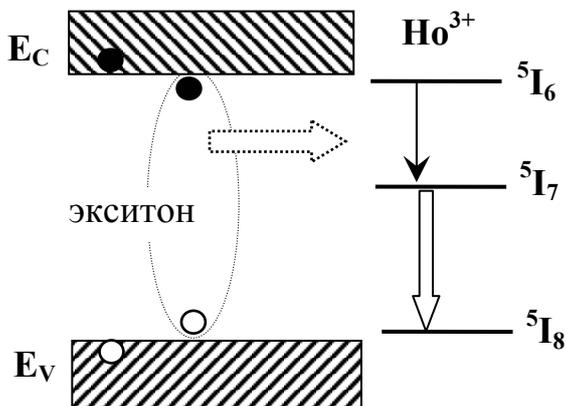


Рис. 7.27. Схема энергетических уровней иона гольмия

Интерес к излучающим центрам, содержащим ионы гольмия, связан с возможностью достижения инверсной населенности первого возбужденного состояния иона Ho^{3+} в монокристаллическом кремнии при оптической и электрической накачке. Люминесценция иона Ho^{3+} в Si до настоящей работы не наблюдалась.

Ионы гольмия имплантировались в кремний, выращенный по методу Чохральского, Cz-Si (100) *n*- и *p*-типа проводимости ($\rho=20$ Ом·см) с энергиями $E_{\text{Ho}} = 1,0; 1,6; \text{ и } 2,0$ МэВ в дозах $D_{\text{Ho}} = 1 \cdot 10^{13}, 1 \cdot 10^{14}$ и $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. В некоторые образцы дополнительно имплантировались ионы кислорода с энергиями E_{O} , при которых пробег ионов обоих типов совпадал, а доза (D_{O}) на порядок превышала дозу гольмия. Отжиг образцов, имплантированных неаморфизирующей дозой гольмия ($D_{\text{Ho}} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$), проводился при температуре 900°C в течение 0,5 ч. Отжиг аморфизованных слоев ($D_{\text{Ho}} \geq 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) проводился в хлорсодержащей атмосфере в два этапа: при $T=620^\circ\text{C}$, 1 ч и при $T=700 \div 1000^\circ\text{C}$, 0,5 ч.

На первом этапе происходила кристаллизация аморфного слоя по механизму твердофазной эпитаксии, а на втором - формирование оптически и электрически активных центров, содержащих ионы РЗЭ [471]. Имплантация и отжиг структур приводили к возникновению слоя *n*-Si, с максимальной концентрацией доноров $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для фотовозбуждения кремния использовали, как и в случае Si:Er, непрерывное излучение криптонового лазера (длина волны $\lambda = 647$ нм) мощностью до 300 мВт и аргонового лазера с длинами волн излучения $\lambda = 514,5$ и 488 нм при мощности до 500 мВт, спектры ФЛ регистрировали на фурье-спектрометре.

После имплантации ионов гольмия с дозой $D_{\text{Ho}} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и отжига не наблюдалось линий ФЛ, связанных с 4f-переходами электронов в ионе РЗЭ. Однако, в образцах, в которых проводилась имплантация кислорода, появляется сигнал ФЛ иона Ho^{3+} при температуре жидкого гелия. Отжиг аморфизованного слоя Si:Ho:O приводит к появлению сигнала фотолюминесценции при $T=4,2$ К (см. рис.7.28.), относящегося к излучательным внутриатомным переходам в 4f-оболочке иона Ho^{3+} из первого возбужденного состояния ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$. Наиболее интенсивные линии наблюдаются на частотах 5119 и 5103 см^{-1} . Появление линий обусловлено расщеплением гольмиевых термов (5I_7) и (5I_8) в кристаллическом поле кремниевой матрицы. Ионы кислорода

способствуют формированию оптически активных гольмийсодержащих центров и, возможно, входят в состав этих центров. Отметим, что положение доминирующих линий в переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в полупроводниковой матрице смещено в область более коротких волн по сравнению с положением доминирующих линий в диэлектриках [472]. На рис. 7.28. видно, что в спектре ФЛ иона Ho^{3+} доминирует излучательный переход из низшего возбужденного состояния 5I_7 , интенсивность которого существенно выше, чем у линий экситонов, связанных на примесях В и Р в Si. Вопрос о наблюдении перехода из второго возбужденного состояния ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ остается открытым, поскольку слабая линия в области $\sim 1,03$ эВ наблюдается для малого числа структур.

Отжиг имплантированных структур существенно изменяет интенсивность ФЛ и состав излучающих центров, относящихся к гольмию. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ для перехода ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ от температуры изохронного отжига на втором этапе, приведенная на рис.7.29., показывает, что максимум и минимум интенсивности ФЛ наблюдались при температурах отжига 900 и 750°C соответственно. Изменения интенсивности ФЛ связаны с трансформацией излучающих центров, относящихся к

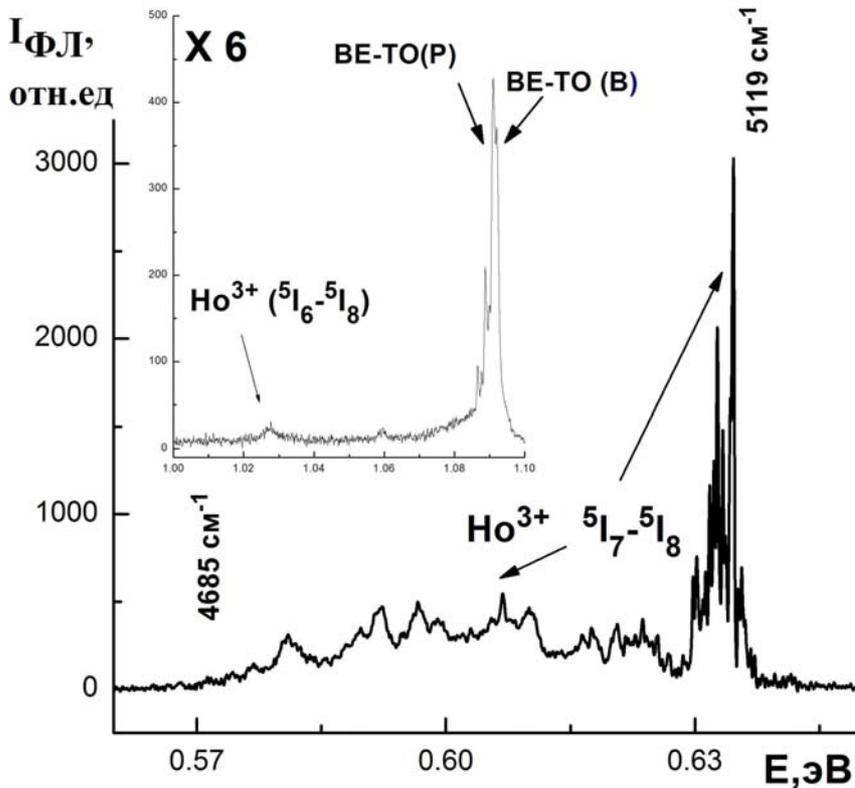


Рис.7.28. Спектр ФЛ иона Ho^{3+} в Si. Имплантация гольмия дозой $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с энергией 1 МэВ и кислорода $D=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией 0,14 МэВ. На вставке область ФЛ экситонов, связанных на примесях в Si и перехода ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ Ho^{3+} . $T=4,2\text{K}$. Спектр приведен без нормировки на чувствительность приемника InSb.

гольмию. Это хорошо видно на рис.7.30. В приведенных на рисунке спектрах можно выделить два типа излучающих центров: центры с узкими линиями люминесценции, полная ширина которых на полуспаде интенсивности менее $1,5 \text{ см}^{-1}$ и центры с широкими ($\geq 40 \text{ см}^{-1}$) линиями.

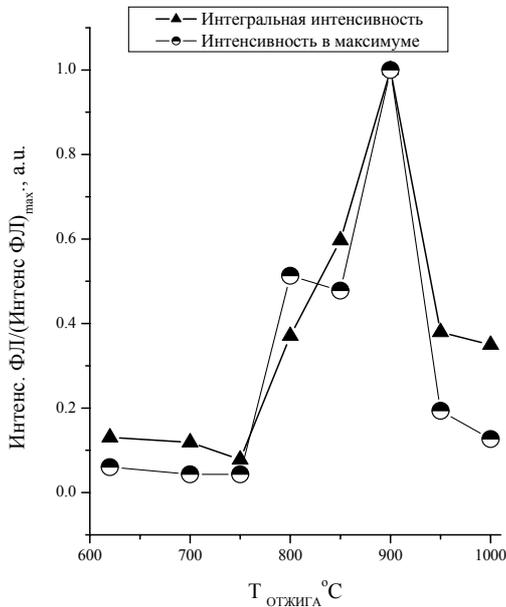


Рис.7.29. Зависимость интенсивности ФЛ иона Ho^{3+} от температуры изохронного (0,5 часа) отжига. Интегральная интенсивность ФЛ измерялась в интервале $4550\text{-}5200 \text{ см}^{-1}$.

Вклады широких линий с максимумами на 5100 см^{-1} (ширина $\sim 40 \text{ см}^{-1}$) и 4900 см^{-1} (ширина $\sim 100 \text{ см}^{-1}$) в интегральную интенсивность люминесценции растут с увеличением температуры отжига от 800 до 1000°C . Интенсивность линии на 5100 см^{-1} больше чем у низкоэнергетической линии. Наблюдаемые широкие линии люминесценции иона Ho^{3+} близки к спектру гольмиевой люминесценции в стекле ZBLAN ($53\%\text{ZrF}_4\text{-}20\%\text{BaF}_2\text{-}4\%\text{LaF}_3\text{-}3\%\text{AlF}_3\text{-}20\%\text{NaF}$), легированном гольмием (см. рис.8.31.). Отличие состоит в изменении соотношения интенсивностей низко- и высокоэнергетических линий.

Поскольку для ионов Er^{3+} в Si широкие линии люминесценции, наблюдаемые при высокой концентрации эрбия и кислорода [444], связываются с ионами РЗЭ в SiO_x -подобных преципитатах, то можно предположить, что и в случае гольмия широкие линии ФЛ относятся к иону Ho^{3+} в SiO_x -подобных преципитатах, формирующихся при высокотемпературном отжиге.

Увеличение температуры отжига от 750 до 950°C приводит к трансформации излучающих центров, дающих серии узких линий в спектре ФЛ. Согласованное

изменение интенсивностей для нескольких линий при изменении температуры отжига, позволяет провести объединение таких линий в серию, принадлежащую одному изолированному излучающему центру, содержащему ион Ho^{3+} . Можно предположить

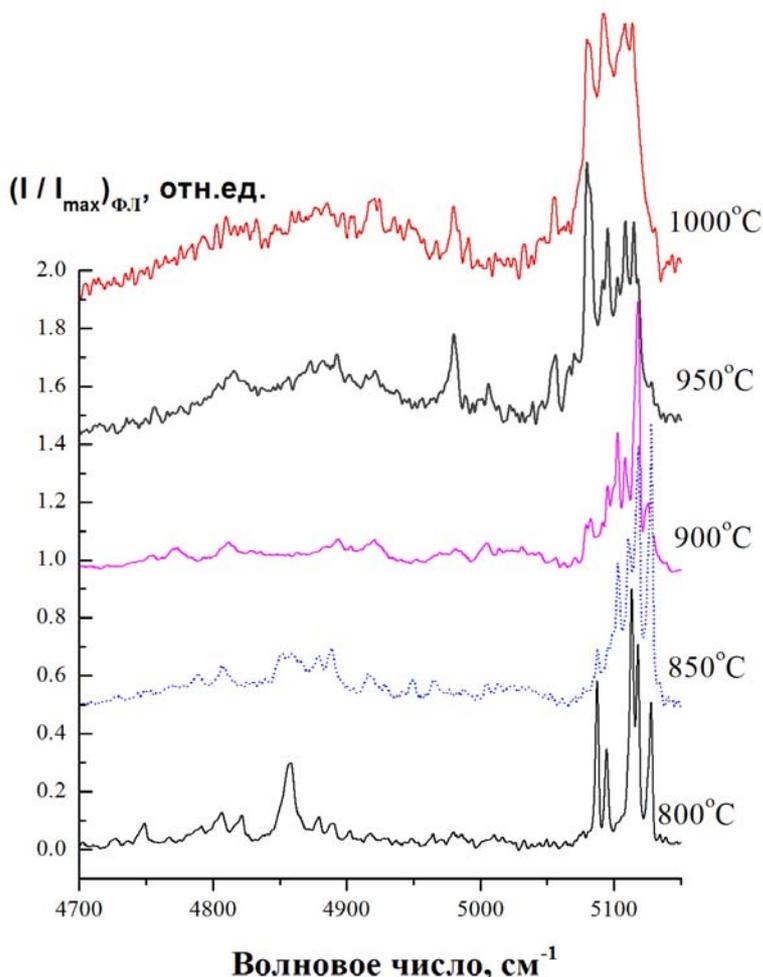


Рис.7.30. Изменения в спектрах низкотемпературной ФЛ монокристаллического кремния, легированного гольмием и кислородом, вызванные изохронным отжигом при различных температурах. Разрешение в спектрах $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

существование нескольких связанных с гольмием изолированных центров с линейчатыми спектрами в этой серии образцов и «преципитатного» центра.

Спектры изолированных центров близки по положению линий и их относительным интенсивностям и сдвинуты относительно друг друга. Мы полагаем, что можно выделить три серии линий (см.табл.7.2.), относящихся к переходам в $4f$ -оболочке иона Ho^{3+} с первого возбужденного состояния 5I_7 в основное состояние 5I_8 для трех изолированных центров **Ho-1**, **Ho-2** и **Ho-3**, доминирующих в спектрах люминесценции структур после отжига при 800, 900 и 950°C соответственно.

Линия 5127 см^{-1} характерна для гольмиевых излучающих центров в лазерных кристаллах и для спектров поглощения одновременно. На этой же частоте мы

наблюдаем переход для гольмия в кремнии – линия 1 в **Ho-1**. В таблице 7.2. указаны интенсивные линии переходов в расщепленное основное состояние. Основное состояние 5I_8 расщеплено кристаллическим полем на две группы подуровней, характерных для центров в лазерных кристаллах. (например, в ниобате лантана $\text{LaNbO}_4:\text{Ho}$ [473]). Это хорошо видно в спектре на рис. 7.30. (для структуры после отжига при 800°C). Общее расщепление, как и в лазерных кристаллах, составляет величину $\sim 300\text{ см}^{-1}$. Подуровни верхней группы уширены по сравнению с нижней.

Таблица. 7.2. Серии линий в структурах Si:Ho/Si после термообработки.

	Положение линий в спекте ФЛ, см^{-1} (относительная интенсивность ФЛ)						
	1	2	3	4	5	6	7
Ho-1 (800°C)	5127,9 (0.9)	5125,4 (0.2)	5118 (0.8)	5113.5 (1)	5110.6 (0.7)	5094.7 (0.4)*	5087.7 (0.7)*
Ho-2 (900°C)	5119 (1)	5116 (0.6)	5108 (0.5)	5102.7 (0.8)	5099.7 (0.5)	5082 (0.2)	5079 (0.2)
Ho-3 (950- 1000 $^\circ\text{C}$)	5095.7 (0.8)	5092 (0.5)	5082 (0.8)	5079 (1)	5079\70 (1)\(0.2)	5056 (0.3)	5053 (0.3)

При увеличении температуры от 4,2 до 78 К наблюдается значительное (более чем на порядок величины) уменьшение интенсивности люминесценции при неизменном положении наиболее линий [476,477]. Наблюдаемое температурное гашение ФЛ Ho^{3+} в области спектра вблизи 5100 см^{-1} при повышении температуры сопровождается исчезновением линий экситонов, связанных на примесях в кремнии, и появлением доминирующего пика свободного экситона.

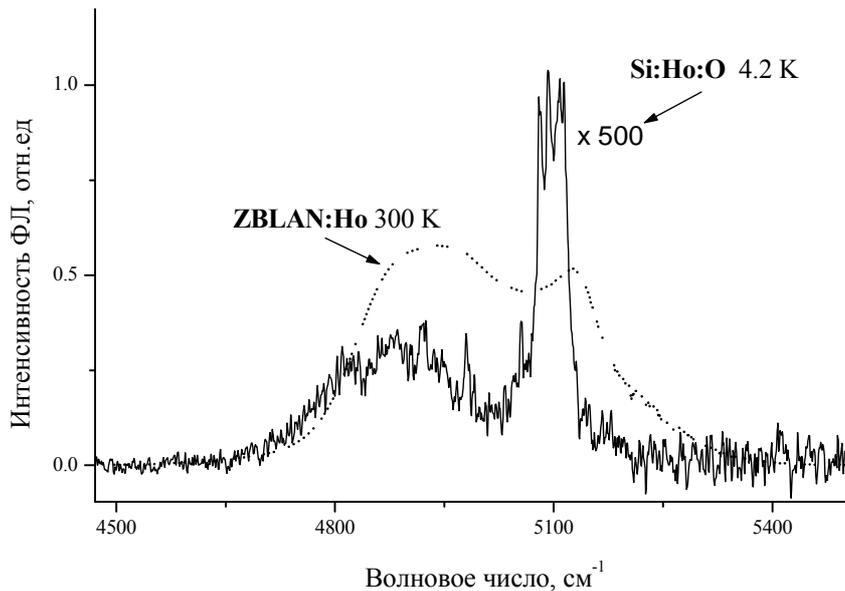


Рис.7.31. Спектр ФЛ гольмия в стекле ZBLAN и в структуре Si:Ho:O после отжига при температуре 1000°C . Разрешение при регистрации спектра Si:Ho:O составляло 1 см^{-1}

7.6. О возможности лазерной генерации в кремниевых структурах, легированных редкоземельными элементами.

Обсудим возможность создания лазера на легированных эрбием кремниевых эпитаксиальных структурах, с достигнутыми к настоящему времени параметрами, оценив коэффициент усиления и рассмотрев некоторые варианты создания волновода.

Важнейшим параметром, определяющим свойства оптически активного центра, содержащего ион Er^{3+} в кремнии, является сечение поглощения фотона σ_{ϕ} . В литературе пока нет единого мнения по поводу этой величины, поскольку прямое измерение σ_{ϕ} (через измерение поглощения) затруднительно, что связано с небольшими величинами поглощения на переходах между уровнями центра при малой (~ 1 мкм) толщине слоев. Существующие оценки σ для кремния, легированного эрбием, получены на основе данных о сечении поглощения фотона ионом Er^{3+} в кварце ($\sim 10^{-20}$ [478] и $8 \cdot 10^{-21}$ см² [479]).

К настоящему времени можно считать надежно установленными лишь ширину линии [480-482] и время спада люминесценции эрбиевых центров [446,448,455]. Характерная величина ширины линии (для внутриаомных переходов, изолированных центров, содержащих ион Er^{3+}) около 0,125 мэВ, а время затухания низкотемпературной люминесценции τ порядка миллисекунды. Если допустить, что время затухания люминесценции определяется радиационным временем жизни, то можно найти сечение поглощения фотона эрбиевым центром. Действительно, вероятность спонтанного испускания фотона при переходе с уровня верхнего уровня 2 на нижний уровень 1 равна

$$W_{12} = \frac{1}{\tau} = \frac{4e^2 \sqrt{\varepsilon} \omega^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{r}_{1,2}|^2, \quad (7.9.)$$

τ - время излучательной рекомбинации (время жизни), ω - частота фотона, c - скорость света, $|\mathbf{r}_{1,2}|^2$ - квадрат матричного элемента оператора радиус вектора \mathbf{r} , ε - диэлектрическая проницаемость кристалла. Формула (7.9.) может быть получена аналогично тому, как это было сделано в [483] для излучения в вакууме, рассматривая излучение в бесконечном кристалле.

Отметим, что уширение уровня связанное с радиационным временем жизни, которое мы полагаем равным времени затухания люминесценции, на несколько порядков меньше наблюдаемой ширины линии. Это означает, что ширина линии излучательного перехода определяется в основном неоднородным уширением, которое зависит от ближайшего окружения атома эрбия в кристалле. Введем функцию распределения эрбиевых центров по излучаемой ими частоте $g(\omega)$. Тогда концентрация оптически активных центров эрбия может быть записана в виде:

$$N = \int g(\omega) d\omega \quad (7.10.)$$

Коэффициент поглощения линейно поляризованного излучения (x) такой системой равен

$$\alpha(\omega) = \frac{(2\pi)^2 e^2 \omega}{\hbar c \sqrt{\varepsilon}} |x_{1,2}|^2 g(\omega) \quad (7.11.)$$

Наблюдаемая форма линии поглощения близка к лорентцевой, поэтому можно считать что

$$g(\omega) = \frac{N}{\pi} \frac{\nu}{[(\omega - \omega_0)^2 + \nu^2]}, \quad (7.12.)$$

где ω_0 - частота, соответствующая максимуму поглощения.

Полагая, что $|x_{1,2}| = |r_{1,2}|/3$, из (7.9.) и (7.12.) находим связь между $\alpha(\omega_0)$ и τ :

$$\alpha(\omega_0) = \sigma N \quad (7.13.)$$

где σ - сечение поглощения фотона эрбиевым центром:

$$\sigma = \frac{\pi c^2}{\varepsilon \omega_0^2 \nu \tau} \quad (7.14.)$$

Если положить длину волны, соответствующую ω_0 равной, равной 1.5 мкм, $\tau = 10^{-3}$ с, $\varepsilon = 12.25$ (Si), $\hbar \nu = 0.125$ мэВ, тогда $\sigma = 0.94 \times 10^{-17}$ см². Полученная нами величина сечения поглощения существенно расходится с данными для эрбия в кварце, приведенными выше. Одной из причин расхождения может быть различие в ширине линий, наблюдаемое, например, в спектрах люминесценции иона Er^{3+} в кремнии и кварцевом стекле. Для рекордно узких линий люминесценции центра ***Er-I*** ($\hbar \nu \approx 10^{-5}$ эВ) сечение поглощения фотона должно быть $\sigma \approx 10^{-16}$ см².

Если для возбуждения генерации света используется токовая накачка, то, вероятно, основным механизмом поглощения света будет поглощение на свободных

носителях по обеим сторонам *p-n*-перехода. Соответствующий им коэффициент поглощения порядка 1 см^{-1} для концентрации свободных носителей $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [52]. Используя результаты раздела 7.3. можно считать, что при суммарном содержании эрбия в наиболее эффективно излучающих эпитаксиальных структурах $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (что типично для современного развития технологии [442,484,485]) концентрация оптически активных центров с ионами $\text{Er}^{3+} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В условиях, когда все оптически активные центры эрбия возбуждены, соответствующий им коэффициент усиления в активной области равен $\alpha(\omega_0)$. В этом случае для $\sigma \approx 10^{-17} \text{ см}^{-2}$ коэффициент усиления в активной области составляет 3 см^{-1} , что примерно в три раза превышает поглощение. Если $\sigma \approx 10^{-16} \text{ см}^2$, то коэффициент усиления составляет 30 см^{-1} , что на полтора порядка превышает поглощение. Отметим, что потери на свободных носителях можно уменьшить с помощью компенсации области, легированной эрбием, при которой число оптически активных центров с Er^{3+} не уменьшится. Конечно, для вычисления суммарного коэффициента усиления необходимо учесть потери в контактах (вне активной области), величина которых определяется конструкцией волновода.

Приведем теперь соображения, касающиеся возможной конструкции волновода. Для создания хорошего диэлектрического волновода необходим скачок показателя преломления на границе центрального волноводного слоя и боковых ограничивающих слоев. Необходимый скачок, вероятно, можно обеспечить, если использовать в качестве активной области не Si, а твердый раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ или $\text{Ge}_x\text{C}_y\text{Si}_{1-x-y}$.

На рис. 1 и 2 приведены рассчитанные зависимости коэффициента усиления основной TE моды от толщины центрального волноводного слоя для различных скачков показателя преломления Δn_r . Предполагалось, что волноводный слой является активной средой. Коэффициент усиления активной среды полагался равным 2 см^{-1} и 30 см^{-1} (рис.7.32.), потери в среде вне волноводного слоя полагались равными 1 см^{-1} . Из рисунков хорошо видно, что коэффициент усиления слабо изменяется при толщине волноводного слоя $d > 1 \text{ мкм}$ и близок к коэффициенту усиления в активной среде. Эта особенность наиболее ярко выражено для больших Δn_r , что связано с большей локализацией волны. Отметим, что рассчитанный нами

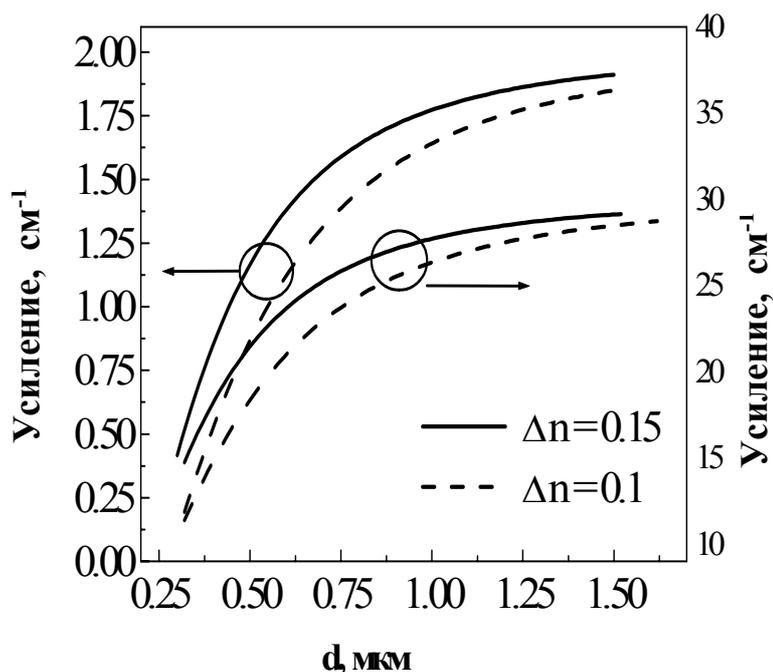


Рис. 7.32. Рассчитанные зависимости коэффициента усиления основной ТЕ моды от толщины волноводного слоя для различных величин разностей показателей преломления волноводного слоя и окружающей среды ($\Delta n=0,1$ и $0,15$). Расчет выполнен значений коэффициента усиления в активной области: 2 см^{-1} (левая ось ординат) и 30 см^{-1} (правая ось ординат). Потери в кремнии полагались равными 1 см^{-1} .

коэффициент усиления на один-два порядка меньше коэффициента усиления в прямозонных лазерах. Поэтому для успешной работы лазера на кремнии требуется уменьшение потерь на зеркалах, т.е. увеличение коэффициента отражения, что в настоящее время достигается их покрытием многослойными диэлектрическими пленками.

Если в качестве волноводного слоя используется $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, то для обеспечения разности показателей преломления $\Delta n_r=0.1$ необходимо, чтобы доля германия в твердом растворе составляла около $0,143$. Для вычисления показателя преломления твердого раствора мы пользовались выражением $n_r = \sqrt{3.5^2(1-x) + 4.15^2x}$. Как видно из рис. 7.32. оптимальная толщина этого слоя составляет около микрона. Такая толщина многократно превосходит критическую толщину этого раствора, и в этом случае на гетерограницах возникнут дислокации, что, вероятно, ухудшит параметры лазера [486,487]. В разделе 7.1. отмечено также уменьшение интенсивности излучения в структурах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ при увеличении плотности дислокаций.

Если в качестве волноводного слоя используется $\text{Ge}_xC_y\text{Si}_{1-x-y}$, тогда при соотношении $x \approx 8.3y$ твердый раствор согласован по параметру решетки с кремнием [488] и проблем с дислокациями не возникает. Однако, в этом случае для обеспечения $\Delta n_r=0.1$ необходимо чтобы $x \approx 0.17$ и $y \approx 0.02$ (для вычисления показателя

преломления твердого раствора мы пользовались выражением $n_r = \sqrt{3.5^2(1 - (1 + 1/8.3)x) + 4.15^2x + 2.4^2x/8.3}$. Кроме того, этот твердый раствор образует гетерограницу первого рода с Si, и, следовательно, будет способствовать сверхинжекции неосновных носителей в активную область. Эта особенность должна облегчить создание инверсии и начало лазерной генерации.

Отметим, что увеличение концентрации оптически активных центров Er^{3+} на порядок (до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) или уменьшение на порядок ширины линии излучательного перехода (до 10^{-6} мэВ) обеспечивает коэффициент усиления сравнимый по величине с таковым в лазерах на основе прямозонных полупроводников.

Выводы к главе 7.

В исследованных эпитаксиальных структурах наряду с известными излучательными центрами *Er-OI*, *EDI*, содержащим ион Er^{3+} новый изолированный центр *Er-I*, с серией рекордно узких линий ($\Delta\nu \leq 0,08 \text{ см}^{-1}$ (10 мкэВ)). Впервые для этого центра наблюдался эффект Зеемана для ионов редкоземельных элементов в Si. Анализ расщепления в магнитном поле до 5 Т линий показывает, что линии в серии *Er-I*. Характер расщепления наиболее интенсивной линии ФЛ перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ на 6502 см^{-1} соответствует орторомбической $I(C_{2v})$ симметрии центра. Все наблюдаемые излучательные переходы иона Er^{3+} являются электродипольными без изменения спина.

В спектрах структур, выращенных при $T \geq 500^\circ\text{C}$, доминирует широкая полоса с максимумом вблизи 6500 см^{-1} . Такой спектр ФЛ характерен для слоев с высоким содержанием Er и O и был отнесен к иону Er^{3+} в SiO_x -подобных преципитатах.

Анализ зависимостей интенсивности ФЛ от мощности накачки на основе экситонной модели возбуждения иона эрбия указывает на существенную роль альтернативного (по отношению к донорным уровням эрбиево-кислородных комплексов) канала захвата свободных экситонов, а также безызлучательного канала рекомбинации экситонов, связанных на эрбиевых центрах. Доля оптически активных центров ФЛ эрбия - $\leq 6\%$ от общего содержания атомов Er на уровне $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в исследованных структурах.

Обнаружено значительное увеличение интенсивности низкотемпературной ФЛ в эпитаксиальных структурах периодически легированных эрбием с толщиной слоев от 20 до 500 Å. Получены эпитаксиальные кремниевые структуры с высокой внешней квантовой эффективностью низкотемпературной ФЛ (до 0,4% при оптической накачке) и диодные структуры с интенсивной электролюминесценцией на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в режиме обратного смещения в интервале температур 4.2 - 300 К при слабом температурном гашении. В эпитаксиальных структурах и обнаружены излучающие центры, содержащие ионы Er^{3+} , с возрастающим участком температурной зависимости ФЛ. Для этих центров отмечено подавление температурного гашения ФЛ в результате термообработки структур.

В кремниевых структурах, легированных гольмием и кислородом в процессе ионной имплантации, впервые наблюдалась фотолюминесценция в спектральном диапазоне $4600\text{-}5150\text{ см}^{-1}$, соответствующая переходам с первого возбужденного состояния (5I_7) ионов Ho^{3+} в основное состояние мультиплета (5I_8), расщепленного в кристаллическом поле локального окружения. Выделены серии люминесцентных линий для трех различных центров, связанных с гольмием в кремнии, доминирующие в спектрах образцов, после термообработки при температуре $T=800, 900$ и 950°C .

Коэффициент усиления на оптических переходах эрбия в современных структурах, превосходит основной вид потерь (потери на свободных носителях), но в десятки и сотни раз ниже, чем в существующих лазерах на основе прямозонных полупроводников. Поэтому для успешной работы лазера необходимо увеличение отражения зеркал на сколах. Наиболее перспективным волноводным слоем в настоящее время представляется твердый раствор $\text{Ge}_x\text{C}_y\text{Si}_{1-x-y}$ ($x \approx 0.17$ $y \approx 0.02$) толщиной около микрона.

Заключение

Основные результаты работы:

1. Предложен и реализован бесконтактный вариант регистрации спектров фотопроводимости полупроводников, основанный на наблюдении изменений активной и реактивной компонент комплексной проводимости полупроводника при поглощении излучения. Минимально обнаружимые изменения проводимости равны $(\Delta C/C)_{\min}=8 \cdot 10^{-11}$ для реактивной и $(\Delta R/R)_{\min}=10^{-9}$ для активной компонент проводимости. При сохранении уникальной чувствительности фототермоионизационной спектроскопии устранена проблема создания омических малошумящих контактов.
2. Разработаны установки для наблюдения спектров фотопроводимости полупроводников на базе дифракционного монохроматора, фурье-спектрометра, спектрометра с быстрым сканированием и релаксометра субмиллиметрового диапазона с лампами обратной волны. Спектрометры с бесконтактной регистрацией фотопроводимости охватывают диапазон от 5 до 12 000 см^{-1} . Релаксометр позволяет регистрировать времена спада фотопроводимости в интервале $\tau > 10^{-6}$ сек при частоте возбуждающего излучения ЛОВ до 0,6 ТГц.
3. Определены энергетические спектры примесных центров в высокочистых и легированных монокристаллах кремния и германия. Составлены наиболее подробные каталоги спектров элементарных доноров и акцепторов, примесных комплексов в Ge и Si в диапазоне от 50 до 1200 см^{-1} , включая переходы акцепторов в резонансные состояния под отщепленной валентной подзоной Si и электронные переходы с участием оптического фона в Si. Обнаружены переходы ранее неизвестных мелких акцепторов в германии A_{12} , A_{13} . В экспериментах с высоким спектральным разрешением определены интегральные сечения поглощения и силы осцилляторов для наиболее распространенных примесей в Si и Ge.
4. Изучен примесный состав высокочистых и легированных кристаллов кремния и германия. Определены концентрации доминирующих основных и компенсирующих электрически активных примесей с пределом обнаружения методом ФТИС до 10^8 см^{-3} для мелких примесей в германии и 10^9 см^{-3} для примесей в кремнии. Показано, что электрически активные центры составляют часть суммарного содержания примесей,

зависящую от химической природы примеси. Наиболее ярким примером является примесь Al в Ge, взаимодействие которой с примесями приводит к уменьшению доли электроактивного алюминия до 10^{-2} . Практически важные материалы были получены с использованием результатов данной работы: высокочистый поликристаллический и монокристаллический гидридный германий с содержанием электроактивных примесей до 10^{10} см^{-3} ; кремний с рекордно низкими диэлектрическими потерями в миллиметровом диапазоне длин волн ($\text{tg}\delta \geq 10^{-6}$), легированный кремний для низкофоновых приемников излучения.

5. Обнаружено различие формы линий в фототермоионизационных и абсорбционных спектрах. Показано, что это различие связано с большой оптической толщиной полупроводника при формировании сигнала фотопроводимости. Это обстоятельство позволило объяснить наблюдаемую зависимость ширины линий ФТИ от концентрации примесей и впервые разработать способ определения концентрации электрически активных примесей непосредственно по спектрам ФТИ, что ранее считалось невозможным. Получены и описаны в рамках предложенной модели уширения необходимые для количественного анализа зависимости ширины линий ФТИ от концентрации мелких примесей в интервалах $2 \cdot 10^{10} \div 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для Ge и $10^{12} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для Si.

6. В спектрах фотовозбуждения определена фундаментальная ширина линий мелких доноров и акцепторов в бездислокационных высокочистых кристаллах Si и Ge. Наиболее узкая для электронных переходов в Ge линия элементарного акцептора наблюдалась в абсорбционных спектрах и составила для перехода $1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_7^-$ Al величину $\Delta\nu = 0,038 \pm 0,007 \text{ см}^{-1}$ (4,8 мкэВ), близкую к ширине линии, ограниченной временем жизни в возбужденном состоянии акцептора ($\tau = 0,25 \text{ нс}$) при электрон-фононном взаимодействии.

7. Исследован энергетический спектр кислородсодержащих термодоноров и определены его трансформации в процессах термообработки Cz-Si. Вопреки существовавшим представлениям о разрушении двойных термодоноров в результате термообработки при $T = 600\text{-}650^\circ\text{C}$, спектроскопические эксперименты показали, что отжиг кремния при температуре 600°C формирует и классические двойные термодоноры с энергией ионизации основного состояния 60-70 мэВ, образование

которых при высокой температуре идет после скрытого периода около 25 часов, со скоростью образования ($6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ ч}^{-1}$) на порядок меньшей, чем при 450°C , и в составе преобладают термодоноры с большой энергией ионизации (с малым количеством атомов кислорода). Точечные дефекты, появляющиеся вследствие преципитации кислорода в Cz-Si при $T=600^\circ\text{C}$, эффективно взаимодействуют с остаточными примесями бора и фосфора, что приводит к потере электрической активности этих примесных состояний.

8. Впервые измерены интегральные сечения поглощения для наиболее интенсивных переходов $1S \rightarrow 2P_{\pm}$ семейства двойных термодоноров. Основываясь на полученных данных о сечениях поглощения, получены абсолютные значения концентрации термодоноров и данные о кинетике их образования. Исследовано влияние давления и температуры на процессы формирования термодоноров в кремнии. Получены точные спектроскопические данные об эффекте ускоренного образования термодоноров в Si при термообработке в условиях гидростатического сжатия до 1 ГПа.

9. Исследованы излучающие центры, связанные с ионом Er^{3+} в кремниевых структурах, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, и установлена их связь с условиями выращивания и термообработки. Идентифицирован новый излучающий центр *Er-1* с орторомбической $I(C_{2v})$ симметрией. Для центра *Er-1*, имеющего рекордно узкую линию излучения на частоте $\nu=6504 \text{ см}^{-1}$ $\delta\nu=0,08 \text{ см}^{-1}$ (10 мкэВ), впервые наблюдался эффект Зеемана для излучательных переходов ионов редкоземельных элементов в кремнии.

10. Получены эпитаксиальные кремниевые структуры с рекордно высокой внешней квантовой эффективностью люминесценции (до 0,4% при оптической накачке). Определена доля связанных с ионами Er^{3+} центров захвата экситонов в эпитаксиальных структурах, составляющая величину до 6% от суммарной концентрации эрбия. Показано существенное влияние электрически активных примесей в кремнии на процессы излучательной рекомбинации с участием редкоземельных ионов. Оценена возможность достижения лазерной генерации в кремниевых и кремний-германиевых структурах, легированных эрбием. Для

эпитаксиальных структур коэффициент усиления излучательного перехода центра *Er-I* по теоретическим оценкам составляет 30 см^{-1} , существенно превышая поглощение.

11. В кремниевых структурах с примесью гольмия, введенной методом ионной имплантации, впервые наблюдались излучательные переходы гольмия из первого возбужденного состояния 5I_7 в основное 5I_8 в области $4500\text{-}5200 \text{ см}^{-1}$. Исследовано влияние примеси кислорода и термообработки на интенсивность люминесценции иона Ho^{3+} . Обнаружены серии люминесцентных линий для трех различных центров, связанных с гольмием в кремнии, доминирующие в спектрах образцов после термообработки при температуре $T=800, 900$ и 950°C .

Основные результаты опубликованы в следующих работах

- A1. Андреев Б.А., Герштейн Л.И., Иконников В.Б., Шмагин В.Б., Бесконтактный способ регистрации спектров фотопроводимости полупроводников//ПТЭ. 1985. №3. С.172-174.
- A2. Андреев Б.А., Ивашин А.В., Лифшиц Т.М., Максимов Г.А., Шмагин В.Б., Спектрометр для исследования фотопроводимости полупроводников в дальней инфракрасной области на основе ИКС—31//ПТЭ. 1985. №4. С.173-174.
- A3. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Балабанов В.В., Гавва В.А., Гусев А.В., Иконников В.Б., Максимов Г.А., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю., Шмагин В.Б., Примеси в высокочистом германии, полученном гидридным методом//Известия АН СССР. «Неорганические материалы». 1986. Т.22. №12. С.1957-1961.
- A4. Андреев Б.А., Воронкова Г.И., Лифшиц Т.М., Иконников В.Б., Шмагин В.Б., Обращение типа примесной фотопроводимости в легированном полупроводнике//Письма в ЖЭТФ 1986. Т.44. Вып. 6. С.282-284.
- A5. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Гавва В.А., Гусев А.В., Полозков С.А., Максимов Г.А., Нечунеев Ю.А. Исследование влияния материала контейнера на глубину очистки германия методом зонной плавки//Доклады АН СССР 1986. Т.291. №1. С. 169-170.
- A6. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Максимов Г.А., Шмагин В.Б., Определение примесей в высокочистых кремнии и германии методом бесконтактной фотоэлектрической спектроскопии высокого разрешения//Высокочистые вещества. 1987. №1. С.138-145.
- A7. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Шмагин В.Б., Спектры фототермической ионизации примесей в высокочистых кремнии и германии//Высокочистые вещества.1988. №2. С.180-188.
- A8. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Шмагин В.Б., Соловьев Ю.А., Мокрушин А.В., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю. Бесконтактный метод определения компенсирующих примесей в высокочистом германии//Высокочистые вещества.1989 №6. С.138-143.
- A9. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М., Шмагин В.Б., Интенсивность примесных оптических переходов в кремнии, легированном фосфором//Письма в ЖЭТФ. 1989. Т.49. №1. С.39-42.
- A10. Андреев Б.А., Лифшиц Т.М., Фототермоионизационная спектроскопия примесей в германии и кремнии//Высокочистые вещества.1990. №5. С.7-22.

- A11. *Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Беков Г.И., Гусев А.В., Максимов Г.А., Пименов В.Г., Прончатов А.Н.* Определение доли электроактивных алюминия, бора и лития в общем содержании этих примесей в высокочистом германии//Доклады АН. 1990. Т.310. №4. С.901-903.
- A12. *Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М.,* О ширине линий примесных оптических переходов в абсорбционных и фототермоионизационных спектрах//ФТП. 1991. Т.25. Вып.5. С.880-884.
- A13. *Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М.,* Силы осцилляторов оптических переходов в мелких примесях и примесных комплексах в кремнии и германии//ФТП. 1992. т .26. Вып.5. С. 927-934.
- A14. *Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Потапов О.В., Максимов Г.А., Пименов В.Г.* Поведение примеси алюминия в расплаве германия//Доклады РАН 1992. Т.324. №1. С.121-124.
- A15. *Андреев Б.А., Голубев В.Г., Емцев В.В., Кропотов Г.И., Оганесян Г.А., Шмальц К.* Обнаружение двойных термодоноров в энергетическом спектре «новых доноров» в кремнии//Письма в ЖЭТФ 1992. Т.55. Вып.1. С.52-55.
- A16. *Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Гордеев Д.М., Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шмагин В.Б.,* Определение доли электрически активной меди в общем ее содержании в кристаллах высокочистого германия//Доклады РАН. 1993. Т.329. №5. С.600-602.
- A17. *Андреев Б.А., Голубев В.Г., Емцев В.В., Кропотов Г.И., Оганесян Г.А., Шмальц К.* Процессы формирования «новых доноров» при термообработке кремния с различной концентрацией кислорода//ФТП. 1993. Т.27. Вып.4. С 567-582.
- A18. *Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Калмыков В.И., Нечунеев Ю.А.* Способ очистки поликристаллического германия//Авторское свидетельство СССР № 1554435.
- A19. *B.A.Andreev, Ikonnikov V.B., Kozlov E.B., Lifshits T.M. and Shmagin V.B.* Contactless photothermal ionization spectroscopy of shallow defects in semiconductors//Material Science Forum. 1994. Vol.43-147. P.1365-1369.
- A20. *Andreev B.A., Devyatykh G.G., Gavva V.A., Gordeev D.M. Gusev A.V., Maksimov G.A. Pimenov V.G. Shmagin V.B., Timonin D.A.* Copper in ultra-pure germanium: determination of electrically active fraction//Semiconductor Sci. and Technol. 1994. V.9. P. 1050-1053.
- A21. *Andreev B.A., Kozlov E.B., T.M.Lifshits* Oscillator strengths and linewidths of shallow impurity spectra in Si and Ge//Mater.Science Forum. 1995. Vol.196-201. P.121-126.
- A22. *Shmagin V.B., Andreev B.A., Gavva V.A., Gusev A.V., Kotereva T.V., Pimenov V.G.* Copper species in ultra-pure germanium crystals//Material. Sci. Forum. 1995. Vol.196-201. P.701-706.
- A23. *Parshin V.V., Heidinger R., Andreev B.A., Gusev A.V., Shmagin V.B.,* Silicon as an advanced window material for high power gyrotrons//Journal of IR and MM Waves. 1995. Vol.16. N.5.P. 863-877.
- A24. *Муравьев А.В., Павлов С.Г., Орлова Е.Е., Шаптин В.Н., Андреев Б.А.,* Конденсация спектра вблизи линии примесного поглощения в лазере на горячих дырках германия. //Письма в ЖЭТФ 1995. Т.61. Вып.3. С.182-185.
- A25. *Девярых Г. Г., Андреев Б. А., Гавва В. А., Гордеев Д. М., Гусев А. В., Котерева Т. В., Шмагин В. Б.* О поступлении меди в монокристалл германия при выращивании по Чохральскому //Доклады АН. 1995. Т. 343. № 6. С. 779-780.

- A26. Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М., Шмагин В.Б., Определение концентрации электрически активных примесей в высокочистых кремнии и германии методом фототермоионизационной спектроскопии.//Высокочистые вещества. 1995. №3. С.124- 134.
- A27. Emtsev V.V., Andreev B.A., Misiuk A., Jung W., Schmalz K. Formation of thermal donors in Czochralski grown silicon under hydrostatic pressure up to 1Gpa // in Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon ed. by R.Jons (Kluwer Academic Publishers 1996) P. 345-353.
- A28. Андреев Б.А., Котерева Т.В., Паршин В.В., Шмагин В.Б., Heidinger R. Кремний с минимальными диэлектрическими потерями в миллиметровом диапазоне длин волн. // Неорганические материалы. 1997. Т.33. №11. С.1301-1304.
- A29. Emtsev V.V., Andreev B.A., Misuik A., Jung W., Schmalz K.. Oxygen aggregation in Czochralski-grown silicon heat treated at 450°C under compressive stress.//Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71 N.2. P.264-266.
- A30. Emtsev V.V., Sobolev N.A., Andreev B.A., Poloskin D.S., Shek E.I. Thermal donors in silicon doped with erbium//Solid State Phenomena 1997. Vol.7. N.8. P. 207-211.
- A31. Emtsev V.V., Andreev B.A., Poloskin D.S., Sobolev N.A., Shek E.I. Donor centers in Erbium-implanted silicon//Mater.Sci. Forum. 1998. Vol.58(2). P.1515-1520.
- A32. Андреев Б.А., Голубев В.Г., Кропотов Г.И., Максимов Г.А., Шмагин В.Б.,. Определение коэффициентов поглощения и примесей в полупроводниках по спектрам фотопроводимости. Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. №11 С. 1204-1210.
- A33. Stepikhova M., A. Andreev, Andreev B., Krasil'nik Z., Shmagin V., Kuznetsov V., Rubtsova R., Jantsch W., Ellmer H., Palmetshofer L., Preier H., Karpov Yu., Piplits K., Hutter H. Optically active Si:Er layers grown by the sublimation MBE method//Acta Physica Polonica A. 1998. Vol.4(3). P. 549-554.
- A34. Andreev B.A., Andreev A.Y., H. Ellmer, H. Hutter, Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., S. Lanzerstorfer, L. Palmetshofer, K. Piplits, R.A. Rubtsova, N.S. Sokolov, Shmagin V.B., Stepikhova M.V., E.A. Uskova Optical Er-Doping of Si during Sublimational Molecular Beam Epitaxy//Journal of Crystall Growth. 1999. Vol.201/202. P.534-537.
- A35. Андреев А.Ю., Андреев Б.А., М.Н. Дроздов, Кузнецов В.П., Красильник З.Ф., Карпов Ю.А, Рубцова Р.А., Степихова М.В., Ускова Е.А., Шмагин В.Б., Ellmer H., Palmetshofer L., Piplitz K., Hutter H. Оптически активные слои кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//ФТП. 1999. Т. 33. Вып.2. С. 156-160.
- A36. Андреев А.Ю., Андреев Б.А., Дроздов М.Н., Еллмер Х., Кузнецов В.П., Калугин Н.Г., Красильник З.Ф., Карпов Ю.А., Пальметсхофер Л., Пиплитц К., Рубцова Р.А., Степихова М.В., Ускова Е.А, Шмагин В.Б., Хуттер Х. Электрические и оптические характеристики кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия АН.Сер.физич.1999. Т.63. №2. С.392-399.
- A37. Андреев Б.А., Соболев Н.А., Николаев Ю.А., Курицын Д.И, Маковийчук М.И., Паршин Е.О. Низкотемпературная фотолюминесценция кремния, легированного гольмием//ФТП. 1999. Т. 33. С. 420-422.
- A38. Ammerlaan C.A.J., Thao D.T.X., Gregorkiewicz T., Andreev B.A., Krasil'nik Z.F. Photoluminescence of erbium-doped silicon: temperature dependence//Solid State Phenomena 1999. Vol. 70. P. 359-364.
- A39. Андреев Б.А., Андреев А.Ю., Гапонова Д.М., Красильник З.Ф., Новиков А.В., Степихова М.В., Шмагин В.Б., Кузнецов В.П., Ускова У.А., Lanzerstorfer S. Оптически активные центры

в кремнии, легированном эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия АН. Сер. физическая. 2000. Т.64. №2. С.269-272.

A40. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Ускова У.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Фотолюминесценция на длине волны 1,54 мкм в слоях кремния, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии и легированных эрбием и кислородом//Известия АН. Сер. физическая. 2000. Т. 64. №2. С. 353-357.

A41. Светлов С.П., Чалков В.Ю., Шенгуров В.Г., Ускова У.А., Максимов Г.А., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Степихова М.В., Ellmer H. Легирование слоев кремния из сублимирующего источника эрбия в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии//Письма в ЖТФ. 2000 Т.26, №1, С.84-89.

A42. Stepikhova M., Andreev B., Krasil'nik Z., Soldatkin A., Kuznetsov V., Gusev O., Uniformly and selectively doped silicon:erbium structures produced by the sublimation MBE method//Materials Science and Engineering: B 2001 Vol. 81 (1-3) P. 67 - 70.

A43. Sobolev N.A., A.M. Emelyanov, Y.A. Nikolaev, Andreev B.A., Krasilnik Z.F., Holmium-related luminescence in crystalline silicon//Materials Science and Engineering: B 2001 Vol. 81(1-3) P. 176-178.

A44. Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Солдаткин А.О., Бреслер М.С., Гусев О.Б., Яссиевич И.Н. Особенности фотолюминесценции эрбия в кремниевых структурах, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 6. С.979-984.

A45. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Шенгуров Д.В., Palmeshofer L., Ellmer H. Солегирование эрбием и кислородом кремниевых слоев в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии ФТП. 2001. том 35. Вып. 8. С. 954-959.

A46. Emtsev V.V. JR, Ammerlaan C.A.J., Andreev B.A., Emtsev V.V., Oganesyanyan G.A., Misiuk A., Londos C.A. Early stages of oxygen aggregation and thermal donors in silicon annealed under hydrostatic pressure// Journal of Materials Science:Materials in Electronics 2001. Vol. 12 (4-6). P.223-225.

A47. Светлов С.П., Шенгуров В.Г., Чалков В.Ю., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Дроздов Ю.Н. Гетероэпитаксиальные структуры $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$, полученные сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией кремния в среде GeH_4 //Известия АН. Серия физическая 2001. Т.65(2). С.203-206.

A48. Андреев Б.А., Бреслер М.С., Гусев О.Б., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Солдаткин А.О., Яссиевич И.Н. Особенности фотолюминесценции однородно и селективно легированных структур $\text{Si}:\text{Er}/\text{Si}$, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия АН. Серия физическая 2001 Т.65(2), С.271-275.

A49. Шмагин В.Б., Андреев Б.А., Антонов А.В., Красильник З.Ф., Степихова М.В., Кузнецов В.П., Ускова У.А., О.А. Кузнецов, Рубцова Р.А. Определение электрически активных примесей в светоизлучающих слоях $\text{Si}:\text{Er}/\text{Si}$, полученных в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия АН. Сер. физическая 2001 Т.65(2). С.276-279.

A50. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Пальметшофер Л., Элмер Х. Влияние условий роста на встраивание легирующего редкоземельного элемента в слой кремния в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия РАН. Серия физическая 2001 Т.65(2). С.289-291.

- A51. *Stepikhova M.V., Andreev B.A., Shmagin V.B., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Svetlov S.P., Jantsch W., L. Palmetshofer, H. Ellmer*. Properties of optically active Si:Er and Si_{1-x}Ge_x layers grown by the sublimation MBE method//Thin Solid Films. 2001. 381(1) P.164-169.
- A52. *C.A.J. Ammerlaan, Andreev B.A., Krasil'nik Z.F., D.I. Kryzhkov, Kuznetsov V.P., E.N. Morozova, G. Pensl, Shmagin V.B., and E.A. Uskova* Electrically active centers in light emitting Si:Er/Si structures grown by the sublimation MBE method //Physica B: Condensed Matter 2001. Vol. 308-310 P. 361-364.
- A53. *Andreev B.A., Gregorkiewicz T., Krasil'nik Z.F., H. Przybylińska and N.Q. Vinh* Observation of Zeeman effect in photoluminescence of Er³⁺ ion imbedded in crystalline silicon //Physica B: Condensed Matter. 2001 Vol. 308-310 P. 340-343.
- A54. *C.A.J. Ammerlaan, Andreev B.A., Emtsev V.V., G.A. Oganessian, D.S. Poloskin and Sobolev N.A.*, Shallow donors in silicon coimplanted with rare-earth ions and oxygen //Physica B: Condensed Matter. 2001 Vol. 308-310. P. 350-353.
- A55. *Stepikhova M., Andreev B., V. Kuznetsov, Z. Krasil'nik, A. Soldatkin, V. Shmagin and M. Bresler* Effect of Selective Doping on Photo- and Electroluminescence Efficiency in Si:Er Structures // Solid State Phenomena 2002 Vol. 82-84 P. 629-636.
- A56. *Emtsev V.V., A. Misiuk, Andreev B.A., Emtsev V.V.Jr., C.A. Londos, G.A. Oganessian and D.S. Poloskin* Impact of Compressive Stress on the Formation of Thermal Donors in Heat-Treated Silicon// Solid State Phenomena 2002 Vol. 82-84 P. 259-266.
- A57. *Emtsev V.V. Jr., C.A.J. Ammerlaan, Andreev B.A., G.A. Oganessian, D.S. Poloskin, E.I. Shek and Sobolev N.A.*, Thermal Donors in Silicon Implanted with Rare Earth Impurities Solid State Phenomena 2002 Vol. 82-84 P. 93-98.
- A58. *Andreev B., V. Chalkov, O. Gusev, A. Emel'yanov, Z. Krasil'nik, V. Kuznetsov, P. Pak, V. Shabanov, V. Shengurov, V. Shmagin, N. Sobolev, Stepikhova M., S. Svetlov* Realization of photo- and electroluminescent Si:Er structures by the method of sublimation molecular beam epitaxy//Nanotechnology.2001. Vol. 13 P. 97-102.
- A59. *Abrosimov N., Andreev B., Egorov S., Grimmeiss H.G., Jantsch W., Kocher G. Zabrodskii A.* Alloy fluctuations in Si_{1-x}Ge_x crystals//Physica B: Condensed Matter, 2001 Vol. 308-310. P. 558-560.
- A60. *Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Бер Б.Я, Ю.Н.Дроздов, Яблонский А.Н., Светоизлучающие слои твердого раствора кремний-германий, легированные эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии//ФТП 2002. Т. 36. Вып. 6. С.662-665.*
- A61. *Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Шенгуров Д.В.* Сегрегация эрбия в слоях кремния, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией//Неорганические материалы 2002 Т.38. №5. С.1-5.
- A62. *Andreev B.A., Jantsch W., Krasil'nik Z.F., Kuritzyn D.I., Kuznetsov V.P., Stepikhova M.V., Yablonsky A.N.*, Quantum efficiency and temperaturequenching of the luminescence of uniformly and selectively erbium-doped silicon structures produced by sublimation MBE method//Proceedings of the 26th International Conference on the Physics of Semiconductors, Edinburgh, July 29-August 2. 2002. Edinburgh. Great Britain, P63. Institute of Physics Publishing. 2003. ISBN:0750309245.
- A63. *Шмагин В.Б., Андреев Б.А., А.В.Антонов, Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Кузнецов О.А., Ускова У.А., Ammerlaan C.A.J., Pensl G.* Электрически активные центры в

светоизлучающих слоях Si:Er/Si, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии //ФТП. 2002. Т.36. Вып.2. С.178-182.

A64. *Krasilnik Z.F., Aleshkin V.Ya., Andreev B.A., Gusev O.B. Jantsch W., Krasilnikova L.V., Krizhkov D.I., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Shmagin V.B., Sobolev N.A., Stepikhova M.V., Yablonsky A.N.*, SMBE grown uniformly and selectively doped Si:Er structures for LEDs and lasers // in "Towards the first silicon laser" Eds. L. Pavesi, S. Gaponenko, L. Dal Negro, Kluwer Academic Publishers, 2003. P.445-454.

A65. *Andreev B.A., Emtsev V.V., Kryzhkov D.I., Kuritsyn D.I., and Shmagin V.B.*, Study of IR absorption and photoconductivity spectra of thermal double donors in silicon//Physica status solidi. (b) 2003. Vol. 235, N.1, P. 79-84.

A66. *Emtsev V.V. Jr., Ammerlaan C.A.J., Emtsev V.V., Oganesyanyan G.A., Andreev B.A., Kuritsyn D.I., Misiuk A., Surma B., Londos C.A.* Double thermal donors in Czochralski-grown silicon heat-treated under atmospheric and hydrostatic pressures// Physica status solidi. (b) 2003. Vol. 235. N.1. P.75-78.

A67. *Андреев Б.А., Грегоркевич Т., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Курицын Д.И., Степихова М.В., Шенгуров В.Г., Шмагин В.Б., Яблонский А.Н., Янч В.* Эффективность и температурное гашение люминесценции в эпитаксиальных кремниевых структурах, легированных эрбием.//Известия АН Сер. физическая 2003 Т. 67, №2, С. 281-284.

A68. *H. Przybylinska, N.Q. Vinh, B.A. Andreev, Z.F. Krasilnik, and T. Gregorkiewicz.* Microscopic Structure of Er-Related Optically Active Centers in Si // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 770. P.1711-1717.

A69. *Андреев Б.А., Яблонский А.Н., Емцев В.В., Сенников П.Г., Курганов А.Г., Котерева Т.В., Гусев А.В., Нуман Х., Абросимов Н., Шиль Д., Риман Х., Поль Х.-Й.* ИК спектроскопия мелких доноров и акцепторов в моноизотопном кремнии. //2-е Нижегородское совещание «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение», Нижний Новгород, Россия 19-22 июня 2003. Тезисы докладов. С. 34-35.

A70. *Гастев С.В., Емельянов А.М., Соболев Н.А., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Шмагин В.Б.*, Эффективное сечение возбуждения фотолюминесценции и время жизни в возбужденном состоянии ионов Er^{3+} в многослойных селективно легированных Si:Er-структурах//ФТП.2003. Т. 37.Вып. 9. С.1123-1126.

A71. *Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Бер Б.Я.* Распределение эрбия и германия в слоях $Si_{1-x}Ge_x$, выращенных кремнии методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в среде GeH_4 //Неорганические материалы. 2003.Т.39. №1. С.3-6.

A72. *Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Д.И. Крыжков, Яблонский А.Н., Кузнецов В.П., Gregorkiewicz T., Klik M.A.J.* Особенности спектров возбуждения фотолюминесценции ионов Er^{3+} в эпитаксиальных кремниевых структурах, легированных эрбием//ФТТ. 2004. Т.46. Вып.1. С.98-101.

A73. *Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Крыжков Д.И.*, Влияние режимов роста на фотолюминесценцию слоев кремния, легированных эрбием в процессе сублимационной МЛЭ//ФТТ 2004. Т.46. Вып.1. С.102-104.

A74. *Vinh N.Q., Klik M., Andreev B.A., Gregorkiewicz T.* Spectroscopic characterization of Er-1 center in selectively doped silicon to appear//Materials Science and Engineering B. 2003. Vol.105. P.150-152.

Приложение. 1.

Перезарядка ионизованных примесных центров межзонным светом.

В этом разделе мы рассмотрим изменение стационарного распределения электронов и дырок по примесным состояниям в полупроводнике *n*-типа при генерации свободных носителей в образце межзонным светом. Соответствующая задача при наличии в образце акцептора с концентрацией P и донора одного сорта с концентрацией $N > P$ рассматривалась Ван-де-Стигом. Согласно этой модели [169] при достаточно низких температурах $T < 10$ К для пары бор и фосфор изменение концентраций нейтральных доноров N^0 и акцепторов P^0 при генерации неравновесных носителей равно $N^0 - P^0 = N - P$ с большой точностью. Это означает, что изменение концентрации нейтральных доноров при изменении скорости генерации носителей (интенсивности межзонного света) равно изменению концентрации нейтральных акцепторов.

Рассмотрим процесс перезарядки ионизованных примесных центров под действием межзонного света в *n*-Si, содержащем доноры (фосфор, семейство термодоноров TDDi) и акцепторы. Для определения степени перезарядки семейства термодоноров и компенсирующего акцептора используем модель перезарядки и уравнения из работы [169], изменив их для случая нескольких доноров с различными энергиями ионизации. В этом случае уравнения баланса имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{dN_k^i}{dt} &= \beta_k^d \cdot N_k^o - \alpha_k^d \cdot n \cdot N_k^i \\ -\frac{dP_j^i}{dt} &= \beta_j^a \cdot P_j^0 - \alpha_j^a \cdot p \cdot P_j^i \\ -\frac{dn}{dt} &= \sum \beta_k^d \cdot N_k^0 - \sum \alpha_k^d \cdot n \cdot N_k^i + G - R \cdot n \cdot p \\ -\frac{dp}{dt} &= \sum \beta_j^a \cdot P_j^0 - \sum \alpha_j^a \cdot p \cdot P_j^i + G - R \cdot n \cdot p \\ n - p &= \sum N_k^i - \sum P_k^i = (\sum N_k - \sum P_k) - (\sum N_k^0 - \sum P_k^0) \end{aligned}$$

где N_k, N_k^0, N_k^i – концентрация *k*-того донора суммарная, а также в нейтральном и ионизованном состоянии соответственно, P_k, P_k^0, P_k^i – концентрация *k*-того акцептора суммарная, а также в нейтральном и ионизованном состоянии соответственно, n и p – концентрация электронов и дырок, G и R – скорость генерации и рекомбинации

электрон-дырочных пар, β и α соответствующие коэффициенты ионизации и захвата примесей.

В случае равновесия:

$$c_k^d \cdot N_k^o = n \cdot N_k^i \Rightarrow N_k^i = \frac{N_k \cdot c_k^d}{n + c_k^d}, N_k^o = \frac{N_k \cdot n}{n + c_k^d}$$

$$c_k^a \cdot P_k^o = p \cdot P_k^i \Rightarrow P_k^i = \frac{P_k \cdot c_k^a}{p + c_k^a}, P_k^o = \frac{P_k \cdot p}{p + c_k^a}$$

$$g = n \cdot p$$

$$n - p = \sum N_k^i - \sum P_k^i = (\sum N_k - \sum P_k) - (\sum N_k^o - \sum P_k^o)$$

где $c = \beta/\alpha$, $g = G/R$.

Рассмотрим случай когда $N \gg c$ простейший вариант с одним донором и акцептором $N > P$ и $c^a = c^d$. Введём величины $\phi = \sqrt{N \cdot c^d}$ и $\delta = \sqrt{\frac{c^d}{N}}$.

$$\text{Рассмотрим величину } \Delta = (N - P) - (N^o - P^o) = N^i - P^i.$$

При $n > \phi$ и $p > \phi$

$$N^i \approx \frac{N \cdot c^d}{n} = \frac{\phi^2}{n} < \phi, P^i \approx \frac{P \cdot c^a}{p} = \frac{\phi^2}{p} < \phi \Rightarrow \Delta < 2 \cdot \phi$$

При $n < \phi$ и $p < \phi$

$$n - p = N^i - P^i = (N - P) - (N^o - P^o) = \Delta < 2 \cdot \phi$$

При $n > \phi$ и $p < \phi$

$$N^i = N - N^o \approx \frac{N \cdot c^d}{n} = \frac{\phi^2}{n} < \phi, n - p > 0 \Rightarrow N^i > P^i \Rightarrow \Delta = N^i - P^i < 2 \cdot \phi$$

Случай $n < \phi$ и $p > \phi$ разбирается совершенно аналогично.

Видно, что отличие величины $\Delta = (N - P) - (N^o - P^o)$ от нуля меньше чем $2 \cdot \phi$, а относительная ошибка, которую можно определить как $\Delta/N < 2 \cdot \delta$.

Для множества примесей с разными коэффициентами c соотношение аналогично, только в этом случае будет фигурировать не $\phi = \sqrt{N \cdot c^d}$, а $\phi_{\max} = \max[\sqrt{N_k \cdot c_k^d}]$.

Численный расчет при различных значениях параметров показал хорошее согласие с полученными оценками. Обычно в экспериментах $c = 1 \cdot 10^8$. Таким образом для $N > 10^{11} - 10^{10}$ выполняется условие $N \gg c$ (такое значение c вызвано подсветом фоном в ходе эксперимента) и $\Delta = (\sum N_k - \sum P_k) - (\sum N_k^o - \sum P_k^o)$ мала всегда.

Приложение 2.

Предел обнаружения мелких примесных центров в Si и Ge

Абсорбционная спектроскопия - традиционный метод определения электроактивных примесей. Известны аналитические методики [68,69] для распространенных примесей в Si и Ge. Применение в настоящей работе фурье-спектроскопии высокого разрешения и определение более точных значений сечений поглощения и сил осцилляторов обусловило необходимость оценки аналитических возможностей метода АС и сопоставления с литературными данными. В таблице 1 Приложения 2 приведены полученные в данной работе значения интегральных сечений поглощения σ_{int} [см], связывающих интегральный коэффициент поглощения α_{int} [см⁻²] и концентрацию электроактивных примесей N^0 [см⁻³]

$$\alpha_{int} = \sigma_{int} \cdot N^0 \quad (\text{П2.1.})$$

Зависимости (П2.1.) рассчитанные по экспериментальными значениями σ_{int} для интенсивных переходов наиболее распространенных примесных центров в Si и Ge показаны на рис. П2.1. и 2.

Для сравнения с данными о коэффициентах и сечениях поглощения в максимуме линии $\alpha(\nu_0) = \sigma(\nu_0) \cdot N^0$ укажем, что для линии с контуром Лорентца

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha(\nu_0)}{1 + ((\nu - \nu_0) / \Gamma)^2} \quad (\text{П2.2.})$$

где Γ - полуширина линии на полувысоте, интегральное (σ_{int}) и максимальное (σ_0) сечения поглощения связаны соотношением

$$\sigma(\nu_0) = 2\sigma_{int} / \pi \cdot \Delta \nu \quad (\text{П2.3.})$$

$\Delta \nu$ - полная ширина линии на половине максимума.

С помощью приведенных на рис. П2.1. зависимостей оценим предел обнаружения метода абсорбционной спектроскопии, который зависит от оптической толщи образца al и качества спектроскопической аппаратуры, характеризуемого величиной шумов базовой линии в спектре пропускания (флуктуации сигнала спектрометра вне линии поглощения) при заданном разрешении.

Примем в качестве предела обнаружения концентрацию электроактивной примеси $(N^0)_{\min}$, которой соответствует сигнал, равный $(S)_{\min}=3s$, где s - среднеквадратичное значение шумов базовой линии.

Таблица 1. Сечения поглощения примесных переходов в Si и Ge.

Акцепторы в Si.

Переход, (№ линии)	Интегральное сечение поглощения, $\sigma_{\text{int}} \times 10^{14}$ (см)				
	Бор		Алюминий		Галлий
	данная работа	лит. данные	данная работа	лит. данные	лит. данные
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_8^-$ (1)	1,9		0,74		0,46 ^b
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_8^-$ (2)	7,1	6,6 ^a ; 8,2 ^c	2,6	2,4 ^a ; 2,9 ^c	
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_7^-$ (4)	6,9	8,1 ^c	0,79		0,59 ^a ;
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_6^-$ (4a)			0,18		0,57 ^b

Примечания: а- работа [20], b- [117], c- [225]

Фосфор в Si

Переход	Интегральное сечение поглощения, $\sigma_{\text{int}} \times 10^{14}$ (см)
	данная работа
$1S \rightarrow 2P_{\pm}$	8,4*
$1S \rightarrow 3P_{\pm}$	1,6
$1S \rightarrow 4P_{\pm}$	0,6
$1S \rightarrow 2P_0$	1,7

Примечание: * 9,9 [225]

Акцепторы в Ge

Переход (№ линии)	Интегральное сечение поглощения, $\sigma_{\text{int}} \times 10^{13}$ (см)							
	В		Al		Ga		In	
	Данная работа	[42]	Данная работа	[42]	Данная работа	[42]	Данная работа	[42]
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_8^-$ (D)	3,1	2,0	2,9	1,7	2,8 ^a	1,45	2,7 ^a	1,2
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_7^-$ $1\Gamma_8^+ \rightarrow 3\Gamma_8^-$ (C)	1,8	1,6	1,9	1,1	1,8 ^a	1,1	1,7 ^a	0,87
$1\Gamma_8^+ \rightarrow 4\Gamma_8^-$ (B)	0,16 ^a	0,14	0,15	0,11	0,17	0,13	0,19 ^a	0,14

^a-расчет с использованием значений сил осцилляторов, определенных в 4.3

Доноры в Ge

Переход	Интегральное сечение поглощения, $\sigma_{\text{int}} \times 10^{13}$ (см)				
	Li ^a	(Li,O) ^a	As	P	
	данная работа	данная работа	[42]	данная работа	[42]
1S→2P _±	2,0	1,8	1,21	1,2	1,2
1S→3P _±	0,38	0,32	0,26	0,19	0,23

^a - расчет с использованием значений сил осцилляторов, определенных в 4.3

В наших экспериментах при разрешении $0,03-0,06 \text{ см}^{-1}$ (достаточном для регистрации истинной формы линий) шумы базовой линии были связаны, в основном, с интерференционными искажениями базовой линии и составляли

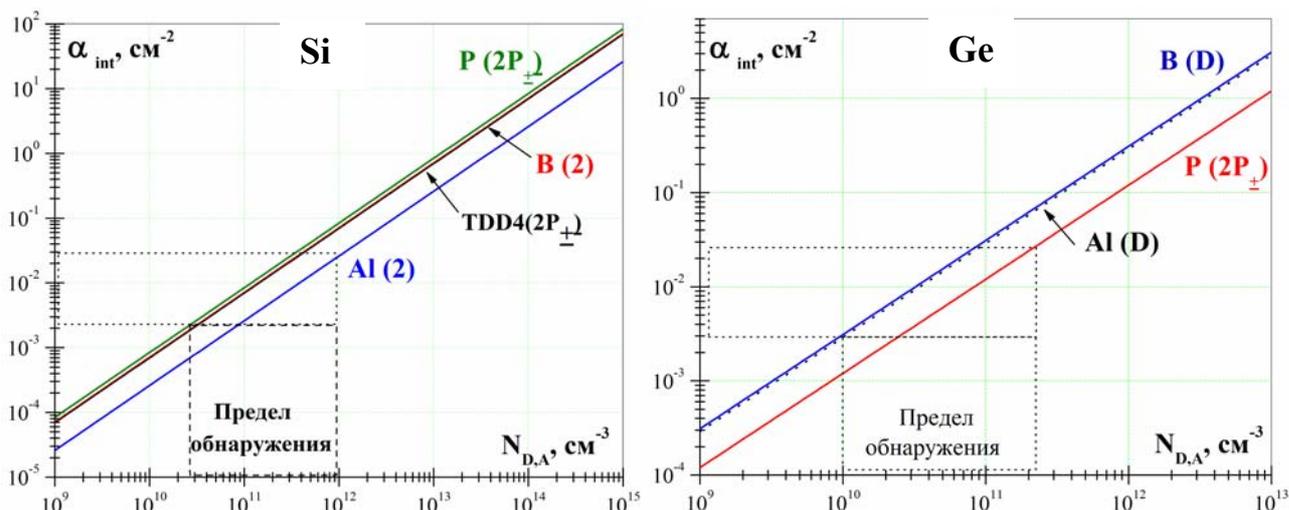


Рис.П2.1. Зависимость $\alpha_{\text{int}}(N_{D,A})$ для интенсивных спектральных линий примесей В, Al, P, TDD4 в Si и В, Al, P в Ge. Пунктирные линии отсекают на оси ординат область минимально обнаружимых сигналов от спектральных линий, а на оси абсцисс - диапазон пределов обнаружения N_{min} .

величину $T_0 - T_{\text{ш}}/T_0 = 0,005 \div 0,01$ (T -пропускание). Поскольку при малом поглощении $\alpha l \sim (T_0 - T)/T_0$, то для образцов толщиной $l = 1 \text{ см}$ и при ширине линий в интервале $\Delta\nu = 0,1 \div 1 \text{ см}^{-1}$ пределы обнаружения примесных центров методом АС, согласно рис.П2.1, составили $N_{\text{min}} \approx 3 \cdot 10^{10} \div 10^{12} \text{ см}^{-3}$ для примесей в Si и $N_{\text{min}} \approx 1 \cdot 10^{10} \div 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ в Ge. Полученные значения предела обнаружения ниже, приводимых в литературе, что связано с применением более светосильных спектрометров и чувствительных малошумящих детекторов.

Литература.

1. Haller E.E., Hansen W.L., Goulding F.S. Physics of ultra pure germanium.// *Advances in physics*. 1981. Vol.30. N.1. P.93.
2. Davies G. The optical properties of luminescence centres in silicon. // *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)* 1989. Vol.176. N.3,4. P.83.
3. Вавилов В. С., Киселев В. Ф. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990.
4. E.E. Haller, "Impurity Levels in Germanium," Chapter 4.3.3 - 4.3.9 in *Landolt-Börnstein, New Series III/Vol.41a* . Springer. 2002. pp. 371-385
5. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д., Максимов Г.А., Осипова Л.И., Яньков С.В. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты.// *Высокочистые вещества*. 1991. №2, с.22.
6. Ю.А.Карпов, М.Н.Шулепников, Д.В.Кормилицын, В.И.Фирсов Аналитический контроль полупроводникового кремния//*Высокочистые вещества*, 1991. №4. С.31.
7. Пименов В.Г., Прончатов А.Н., Максимов Г.А., Шишов В.Н., Щеплягин Е.М., Краснова С.В. Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого германия с концентрированием примесей путем парофазного автоклавного разложения пробы в электроде. // *Журнал аналит. химии*. 1984. Т.39. №9. С.1636.
8. Акилов Р., Беков Г.И., Девярых Г.Г., Летохов В.С., Максимов Г.А., Радаев В.Н., Шишов В.Н., Щеплягин Е.М. Определение примеси алюминия и натрия в высокочистом германии методом лазерной ступенчатой фотоионизации атомов// *Журнал аналит. химии*. 1984.Т.39. №1. С.31.
9. Антипенко А.Г., Беков Г.И., Девярых Г.Г., Компанец О.Н., Летохов В.С., Максимов Г.А., Радаев В.Н., Щапин С.М. Лазерный атомно-фотоионизационный спектрометр для анализа твердых высокочистых веществ. Определение фемтограммовых содержаний примеси галлия в германии.//*Высокочистые вещества*. 1988. №2. С.136.
10. Антипенко А.Г., Максимов Г.А., Щапин С.М. Определение алюминия в высокочистых кремнии и германии лазерным атомно-ионизационным методом// *Высокочистые вещества*.1990. №6. С.116.
11. Максимов Г.А., Пименов В.Г. Методы элементного анализа высокочистого германия// *Высокочистые вещества*.1990. №3. С.27.
12. McMurray R.E. Impurity complexes in pure elemental semiconductors. // *Ph. D. Thesis*. LBL Univer. of Californ. 1984. P. 3-171
13. Kaiser W., Frisch H., Reiss H. Mechanism of the formation of Donor states in heat-treated silicon//*Phys.Rev.* 1958. V.112. N.5. P.1546.
14. Griffin J., Navarro H., Weber J., Genzel L., Borenstein J.T., Corbett J.W., Snyder L.C.// The new Scallow Thermal Donor Series in silicon // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. Vol.19. N.26. P. L579.
15. Wagner P., Hage J. Thermal Double Donors in Silicon//*Appl.Phys.A.* 1989. Vol.49. P.123.
16. Golz W., Pensl G., Zulehner W. Observation of five additional thermal donor species TD12 to TD16 and of regrowth of thermal donors at initial stages of the new oxygen donor formation in Czochralski-grown silicon // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol.46. N.7. P.4312.
17. Ewels C. P., Jones R., Öberg S. , Miro J. , Deák P. Shallow Thermal Donor Defects in Silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. N. 5. P.865
18. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Київ.: Інтерпресс ЛТД 1997. 240 С.

19. R.C. Newman. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon. // *J. Phys. –Condens. Matter.*, 2000. Vol. 12, P. 335.
20. Jones C.E., Shafer D., Scott W. and Hager R.J. Carbon-acceptor pair centers (X centers) in silicon. // *J. Appl. Phys.* 1981. Vol.52. N.8. P.5148
21. Knack S., Weber J., Lemke H., Riemann H. :Copper-hydrogen complexes in silicon//*Phys. Rev. B* 2002 Vol.65. P. 165203.
22. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Радио и связь. 1981. 248 с.
23. Luttinger J. M., Kohn W. // *Phys. Rev.* 1955, Vol. 97, P. 869-883 (Перевод на русск. яз. в кн.:Проблемы физики полупроводников. М.: ИЛ, 1957. С. 515-539).
24. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках // М.Наука. 1972. 584 С.
25. Kohn W., Luttinger J. M. Theory of donor states in silicon.// *Phys. Rev.*, 1955. Vol.98. N.4. P. 915 (См. Проблемы физики полупроводников//М.: ИЛ,1957.С.551-566)
26. Haller E.E. Semiconductor Physics in Ultra-Pure Germanium.// *Festkörperprobleme*, 1986. Vol. XXVI. P. 203-229.
27. Clauws P., Broeckx J., Rotsaert E., Vennik J. Oscillator strengths of shallow impurity spectra in germanium and silicon // *Phys. Rev. B*, 1988, Vol.38, N. 17, P. 12377.
28. Fischer D. W., Rome J. J. Additional structure in infrared excitation spectra of group-III acceptors in silicon// *Phys. Rev.B*. 1983. Vol. 27. N.8. P. 4826.
29. Jagannath C., Grabowski Z.W., Ramdas A. K. Linewidths of electronic excitation spectra of donors in silicon// *Phys. Rev. B*, 1981, Vol. 23, N.5. P. 2082.
30. Faulkner R.A. Higher Donor Excited States for Prolate-Spheroid Conduction Bands: A Reevaluation of Silicon and Germanium //*Phys. Rev.* 1969. Vol. 184. N.3. P. 713.
31. Baldereschi A., Lipari N. O// *Physics in Semiconductors*, Ed. by Fumi F. G.: Proc. 13-th Conf.Semicond. Phys., 1976. Rome, P. 595-598; *Sol. St. Comm.*, 1978. Vol.25. P. 665.
32. Липари Н. О., Бальдерeschi А., Альтарелли И// *Последние достижения в теории экситонов и примесей в полупроводниках//Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1978. Т 42. С. 1179.
33. Broeckx J., Clauws P., Vennik J Effective-mass states for prolate and oblate ellipsoid bands// *J. Phys. C*, 1986.V.19. P. 511.
34. Бейнихес И.Л., Коган Ш.М. Доноры в многодолинных полупроводниках в приближении центральной ячейки нулевого радиуса.// *ЖЭТФ*. 1987. Т. 93. С. 285.
35. Полупанов А. Ф., Таскинбоев Р. Влияние гофрировки валентной зоны на энергии G_8^+ - уровней мелких акцепторов в кубических полупроводниках// *ФТП*, 1988. Т. 22. С 112.
36. Коган Ш.М., Полупанов А.Ф. Спектры оптического поглощения и фотоэффекта мелких акцепторных примесей в полупроводниках.//*ЖЭТФ*, 1981, Т.80, С.394.
37. Галиев В. И., Пахомов А. А., Полупанов А. Ф. Влияние заряда глубокого примесного центра на оптические переходы в сложную валентную зону - *ФТТ*, 1989. Т. 31. С. 182.
38. Полупанов А.Ф. Дырочные состояния в кубических полупроводниках и низкоразмерных полупроводниковых гетероструктурах.// *Дис. ... докт. физ.-мат. наук.* - М. 2002.
39. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Шмагин В.Б. Спектры фототермической ионизации примесей в высокочистых кремнии и германии//*Высокочистые вещества*. 1988. № 2. С. 180.
40. Rajot B., Kauppinen J., Antilla R. High resolution study of the group V impurities absorption in silicon // *Sol. St. Comm.*, 1979. Vol.31. N. 10. P. 759.

41. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Лифшиц Т. М., Шмагин В. Б. Интенсивность примесных оптических переходов в кремнии, легированном фосфором//Письма в ЖЭТФ, 1989. Т. 49. С. 39-42.
42. Rotsaert E., Clauws P., Vennik J. Van Goethem L. Absorption cross sections in the far-IR spectrum of elemental shallow donors and acceptors in germanium// J. Appl.Phys. 1989. Vol.65(2). P.730.
43. Лифшиц Т. М., Лихтман Н. П., Сидоров В.И. Фотоэлектрическая спектроскопия примесей в полупроводниках// Письма в ЖЭТФ, 1968. Т.7. С. 111.
44. Быкова Е. М., Лифшиц Т. М., Сидоров В. И// Фотоэлектрическая спектроскопия, полный качественный анализ остаточных примесей в полупроводниках// ФТП, 1973. Т. 7. С. 986-988.
45. Beinlkhes I. L., Kogan Sh. M., Novak M.G., Polupanov A.F . The electron structure and spectra of shallow nonhydrogenlike impurities in semiconductors. II. Acceptors in silicon// Materials Science Forum. 1990. Vol. 65-66. P. 259-264 (Proc. of the Fourth Intern. Tructure and sConf. on Shallow Impurities in semiconductors. London, 1990).
46. Бейнихес И.Л., Коган Ш.М. Доноры в многодолинных полупроводниках в приближении центральной ячейки нулевого радиуса.// ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 285-301.
47. Коган Ш. М., Полупанов А. Ф. Силы осцилляторов дипольных оптических переходов в акцепторных примесях III группы в германии// ФТП, 1978. Т. 12. С. 1844-1848.
48. Коган Ш. М., Полупанов А. Ф. Спектры оптического поглощения и фотоэффекта мелких акцепторных примесей в полупроводниках// ЖЭТФ, 1981. Т. 80. С. 394-411.
49. Bludau W., Onton A., Heinke W. Temperature dependence of the band gap of silicon// J.Appl. Phys. 1974. Vol.45. N.4. P.1846.
50. Thurmond C.D. The standard thermodynamic functions for the formation of electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP//J. Electrochem. Soc. 1975. Vol.122. N.8. P.1133.
51. Loewenstein E.V., Shmith D.R., Morgan R.L. Optical constants of far infrared materials.2. Crystalline solids//Appl. Opt. 1973. Vol.12. N.2. P.398.
52. Dargys A., Kundrotas J. Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP. Vilnius, Science and Encyclopedia Publishers, 1994. 265 P.
53. Бобровников Ю.А., Казакова В.М., Фистуль В.И., Квантовый гармонический резонанс в кремнии// ФТП. 1988. Т.22. Вып.2. С.301.
54. Hensel J.C., Suzuki K. Quantum resonances in the valence bands of germanium. II. Cyclotron resonances in uniaxially stressed crystal//Phys.Rev.B. 1974. Vol.9. N.10. P.4219.
55. Коган Ш.М., Полупанов А.Ф. Силы осцилляторов дипольных оптических переходов в акцепторных примесях III группы в германии.//ФТП. 1978, Т. 12, С. 1844
56. Beinikhes I.L., Kogan Sh.M., Polupanov A.F., Taskinboev. Intensities of the line and photoionization spectra of shallow nonhydrogenlike impurities in semiconductors. // Solid State Commun. 1985 Vol. 53. P.1083.
57. Rotsaert E., Clauws P.,Vennik J., van Goethem L Absorption cross sections in the far-IR spectrum of elemental shallow donors in germanium//J. Appl. Phys., 1989. Vol.65. P.730; Physica, B, 1987. Vol.146B, P. 75-79.
58. Lewis R.A., Fisher P., McLean N.A. Piezospectroscopy of boron impurity in silicon// Proc. of the Third Int. Conf. on Shallow Impurities in Semiconductors. Linköping, Sweden. 1988. Inst. Phys. Conf. Ser. N. 95. Chapter 2. P. 95.
59. Bingelli N., Baldereschi A. Prediction of line intensities and interpretation of acceptor spectra in semiconductors// Sol. St. Comm. 1988. Vol. 66. P. 323.

60. Ramdas A.K., Rodriguez S. Spectroscopy of solid state analogues of hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors.// Repts. Progr. Phys. 1981. Vol.44. N. 12. P.1297.
61. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках// М. "Мир". 1973. С.105-119
62. Burstein E., Picus G., Hennis B., Wallis R. Absorption spectra of impurities in silicon – I. Group-III Acceptors //J. Phys. Chem. Sol. 1956. Vol.1. N.1/2. P.65-74. Picus G., Burstein E., Hennis B., Absorption spectra of impurities in silicon – II. Group-V Donors //J. Phys. Chem. Sol. 1956. Vol.1. N.1/2. P.75.
63. Rotsaert E., Clauws P., Vennik J., van Goethem L. Absorption strengths in the far-IR spectrum of shallow donors and acceptors in germanium// Physica, 1987, Vol. 146B, P. 75.
64. Jones C.E., Shafer D., Scott W. and Hager R.J. Carbon-acceptor pair centers (X centers) in silicon. // J. Appl. Phys. 1981. Vol.52. N.8. P.5148
65. Markevich V.P., Suezawa M., Murin L.I. Infrared absorption study of a DX-like hydrogen-related center in silicon. //Materials science and engineering b-solid state materials for advanced technology. 1999. Vol.58. N.1-2. P. 104.
66. Karaiskaj D., Stotz J.A.H., Meyer T., Thewalt M.L.W., Cardona M. Impurity absorption spectroscopy in Si-28: The importance of inhomogeneous isotope broadening // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol.90. N.18. P.186402.
67. Ramdas A.K. Spectroscopy of shallow center in semiconductors: progress since 1960.//Physica. 1987. Vol. 146B. P. 6.
68. Baber C.S. Net and total shallow impurity analysis of silicon by low temperature fourier transform Infrared spectroscopy.// Thin Solid Films. 1980. Vol.72. P.201-210.
69. Kolbesen B.O. Simultaneous determination of the total content of boron and phosphorus in high-resistivity silicon by ir spectroscopy at low temperatures//Appl. Phys. Lett. 1975. Vol.27. P.353.
70. Hrostowski H. J., Kaiser R. H. Infrared spectra of Group III acceptors in silicon //J. Physics and Chemistry of Solids. 1958. Vol.4 (1-2) P. 148.
71. Reuszer J.H., Fisher P. An optical determination of the ground state splitting of group V impurities in germanium.// Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1964. Vol.135. N4. P.1125.
72. Jones R.L., Fisher P. Excitation spectra of group III impurities in germanium.// J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol.26. N.7. P.1125-1131.
73. McMurray R.E., Jr Spectroscopy of positively charged multiple acceptors. //Solid State Communications 1985. Vol.53(12). P. 1127. McMurray R.E., Jr., Haegel N. M., Kahn J. M., E. E. Haller A shallow hydrogen-zinc acceptor in germanium//Solid State Communications 1985. Vol.53(12). P. 1137.
74. Лифшиц Т.М., Надь Ф.Я. Фотопроводимость в германии, легированном примесями V группы, при энергиях фотонов, меньших энергии ионизации примеси.//ДАН СССР. 1965. Т. 162. С. 801.
75. Сидоров В.И., Лифшиц Т.М. Фотопроводимость в германии, легированном примесями III группы, обусловленная оптическим возбуждением примесных центров.//ФТТ. 1966. Т. 8. С. 2498.
76. Лифшиц Т.М., Надь Ф.Я., Сидоров В.И. Примесная фотопроводимость германия, легированного сурьмой, мышьяком, бором или индием.// ФТТ. 1966, Т. 8, С. 3208.
77. Лифшиц Т.М., Лихтман Н.П., Сидоров В.И., Сушко Т.Е. Определение остаточных примесей в полупроводниках методом фотоэлектрической спектроскопии.//Заводская лаборатория, 1971, № 8, С. 916.
78. Коган Ш. М., Седунов Б. И. Фототермическая ионизация примесного центра в кристалле//ФТП. 1966. Т. 6. С. 2382.

79. Коган Ш.М., Лифшиц Т.М. Фотоэлектрическая спектроскопия - новый метод анализа химического состава примесей в полупроводниках// Исследования в области радиотехники и электроники 1954-1974 гг. М., Ин-т радиотехники и электроники АН СССР. 1975. 4.2. С.313.
80. Mott N. F//Proc. Phys. Soc. 1938. Vol. 50. P. 196 (См. также: Зейтц Ф// Современная теория твердого тела. Пер. с англ. под ред. Жданова Г.С// М//Л.: ГИТТЛ. 1949. С. 594-595.
81. Перлин Ю. Е., Розенфельд Ю. Б. Уч. записки Кишиневского универс., - 1964. Т. 75. С. 1.
82. Перлин Ю. Е., Харченко Л. С. К вопросу о квантовом выходе термооптической ионизации локальных центров// Уч. записки Кишиневского универс., 1965. Т. 80. С. 51.
83. Лифшиц Т. М., Лихтман Н. П., Сидоров В. И. Температурная зависимость фототермической ионизации и вероятности прилипания дырок на возбужденные состояния водородоподобных акцепторов// ФТП, 1968. Т. 2. С. 782.
84. Лифшиц Т. М., Лихтман Н. П., Сидоров В. И. Некоторые применения фотопроводимости, обусловленной фототермической ионизацией примесей в полупроводниках// Труды IX междунар. конф. по физ. полупр., Москва, 1968// Л.:Наука, 1969. С. 1141.
85. Коган Ш. М., Лифшиц Т. М., Полупанов А. Ф., Таскинбоев Р. Исследование оптических и фотоэлектрических спектров мелких доноров в полупроводниках// Труды Всесоюз. конф. по физ. полупр// Баку: ЭЛМ, 1982. Т. 1. С. 193.
86. Jongbloets H. W. H. M., van de Steeg M. J. H., Stoelinga J. H. M., Wyder P//Physica B+C, 1977. Vol.89. P. 18.
87. Jongbloets H. W. H. M., van de Steeg M. J. H., Stoelinga J. H. M., Wyder P//Phys. Rev.B, 1979. Vol.20. P. 3328-.
88. Jongbloets H. W. H. M., van de Steeg M. J. H., Stoelinga J. H. M., Wyder P// J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980. Vol.13. P. 2139.
89. Stillman G.E., Wolfe C.M., Dimmock J.O//a) В кн.: Semiconductors and Semimetals. Ed.: Willardson R.K. a. Beer C// AP, N-Y, 1977. Vol.12. P. 226.
90. Freeth C. A., Fisher P., Simmonds P.E g-Factors of group III impurities in germanium by Piezo-Zeeman spectroscopy // Sol. St. Comm. 1986. Vol.60. P. 175.
91. Sclar N. Extrinsic silicon detectors for 3-5 and 8-14 μm // Infrared Phys., 1976. Vol.16. P. 435.
92. Sclar N. Survey of dopants in silicon for 2-2.7 and 3-5 μm infrared detector application // Infrared Phys., 1977. Vol.17. P. 71
93. Коган Ш.М., Лифшиц Т.М. Некоторые проблемы фотоэлектрической спектроскопии. // Изв. АН СССР. Сер.физическая. 1978. Т.42. №.6. С.1122.
94. Сидоров В. И., Лифшиц Т. М. Фотоэлектрические свойства германия, легированного золотом и цинком// Радиотехника и электроника, 1962. Т. 7. С. 2076.
95. Коган Ш.М. О предельной чувствительности метода фотоэлектрической спектроскопии примесей.// Физ. и техн. полупровод. 1973. Т.7. № 6. С. 1231.
96. Коган Ш.М., Лифшиц Т.М. Фотоэлектрическая спектроскопия - новый метод анализа химического состава примесей в полупроводниках// Исследования в области радиотехники и электроники 1954-1974 гг. М., Ин-т радиотехники и электроники АН СССР. 1975. 4.2. С.313-355.
97. Kogan Sh. M., Lifshits T.M. Photoelectric spectroscopy - a new method of analysis of impurities in semiconductors.// Phys. status solid. A. 1977. Vol.39, N.1. P.11.
98. Халлер Е.Е. Фотоэлектрическая спектроскопия остаточных примесей в сверхчистом германии и кремнии.//Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1978. Т.42. №6. С.1131.
99. Андреев Б. А., Иконников В. Б., Максимов Г. А., Шмагин В. Б. Определение примесей в

- высокочистых кремнии и германии методом бесконтактной фотоэлектрической спектроскопии высокого разрешения.//Высокочистые вещества. 1987. №1. С. 137.
100. Darken L.S. The Characterization of germanium and silicon for nuclear radiation detector.//Materials Research Society Symposia Proceeding. North- Holland, New-York, Amsterdam. 1983. Vol.16. P.47.
101. Отт Г. Методы подавления шумов и помех в электронных системах / Перевод с англ. Б.Н.Бронина под ред. М.В. Гальперина. М.: Мир. 1979. 317 С.
102. Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясиевич И.Н. Захват носителей на притягивающие центры в полупроводниках.// ФТП. 1978. Т.12. №1. С.3-32. (см. также Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясиевич И.Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках//С.-Петербург Изд-во «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова РАН» 1997. Глава.5. С.107.
103. Блейкмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках.: Пер. с англ. М.: Мир. 1964.
104. Darken L.S. Photothermal ionization spectroscopy of acceptors in high purity germanium.// J. Appl. Phys. 1982. Vol.53. N.5. P.3754.
105. Быкова Е.М., Лифшиц Т.М., Сидоров В.И.// Физ и техн. полупровод. 1973. Т.7. №5. С. 986.
106. Андреев Б.А., Воронкова Г.И., Лифшиц Т.М., Иконников В.Б., Шмагин В.Б., Обращение типа примесной фотопроводимости в легированном полупроводнике.//Письма в ЖЭТФ 1986. Т.44. Вып. 6. С.282-284.
107. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла.// М.: Сов. радио. 1974. 327 С. Кучис Е.В.. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990.
108. Сидоров В.И. Фотоэлектрическая спектроскопия примесей в высокочистых полупроводниках.//Дис. ... докт. физ.-мат. наук. - М. 1976.
109. Hubbard G.S., Haller E.E., Hansen W.L. Zone refining high-purity germanium// IEEE Trans.Nucl. Sci. 1978. Vol. 25. N. 1. 362.
110. Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М. Силы осцилляторов оптических переходов в мелких примесях и примесных комплексах в кремнии и германии.// Физика и техника полупроводников. 1992. Т. 26. Вып. 5. С. 927-934.
111. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Шмагин В.Б., Соловьев Ю.А., Мокрушин А.В., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю. Бесконтактный метод определения компенсирующих примесей в высокочистом германии.//Высокочистые вещества. 1989. № 6. С.138.
112. Иконников В.Б. Анализ германия и кремния методом бесконтактной фотоэлектрической спектроскопии высокого разрешения.// Дис. ... канд. хим. наук.- Горький. 1989.
113. Гершензон Е.М., Гольцман Г.Н., Мултановский В.В., Птицына Н.Г. Захват носителей заряда на мелкие примесные центры в германии. // Журн. эксперим. и теор. физ. 1979. Т.77. №4. С.1450-1462.
114. Гершензон Е.М., Гольцман Г.И., Елантьева А.И., Кагане М.Л., Мултановский В.В., Птицына Н.Г. Применение субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии для определения химической природы и концентрации примесей в чистых полупроводниках.// Физ и техн. полупровод. 1983. Т.17. Вып.8. С. 1430.
115. Банная В.Ф., Гершензон Е.М., Веселова Л.И. Затыгивание примесного пробоя в сильно компенсированном германии.// Физ. и техн. полупровод. 1979. Т.13. №1. С.46-51.
116. Веселова Л.И. Электрический пробой примесей в чистом германии.// Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1978.

117. Bambakidis G., Brown G. J. Analysis of photothermal ionization spectra of shallow impurities in silicon// *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 33. N. 12. P. 8180.
118. Bambakidis G., Brown G. J. Determination of shallow minority-acceptor concentration in multiply doped silicon// *J. Appl. Phys.* 1989. Vol.65. N.8. P. 3270.
119. Барановский С.Д., Гельмонт Б.Л., Голубев В.Г., Иванов-Омский В. И., Осутин А.В. Зависимость формы линии $1S \rightarrow 2P_0$ фототермической ионизации доноров в GaAs от температуры.// *Письма в ЖЭТФ*. 1987. Т.46. С. 405.
120. Барановский С.Д., Гельмонт Б.Л., Голубев В.Г., Иванов-Омский В.И., Осутин А. В. Спектроскопическое определение степени компенсации и концентрации примесей в высокочистом GaAs// *Физ и техн. полупровод.* 1989. Т.23. Вып. 8. С. 1434.
121. Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н., Птицина Н. Г.// *Субмиллиметровая спектроскопия полупроводников// ЖЭТФ*, 1973. Т. 64. С. 587.
122. Grimmeiss H.G., Kleverman M., Olajos J., Omling P. Electronic defect characterisation in silicon // *J. of Electronic Materials*.1990. Vol.19. N.8. P.837.
123. Seccombe S.D., Korn D.M. High resolution photoconductivity studies of residual shallow donors in ultra pure germanium. // *Solid state commun.*, 1972. Vol.11. P.1539.
124. Lifshits T.M. Photothermal ionization spectroscopy of impurities in semiconductors// *Instruments and experimental techniques*. 1993. Vol.36. N. 1. P.1 .
125. Белл Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию. Пер. с англ. Под ред. Г.Н.Жижина М.: Мир. 1975. 380 С.
126. Берман Л. В., Коган Ш. М. Применение фотоэлектрической спектроскопии для оценки качества полупроводниковых материалов.// *Физ и техн. полупровод.* 1987, Т. 21, С. 1537.
127. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения. Сб. статей в переводе под ред. Г.Н. Жижина. М.:Мир. 1972. С.
128. Гольцман Г.Н. Субмиллиметровая ЛОВ-спектроскопия полупроводников и сверхпроводников. // *Дис. ... докт. физ.-мат. наук. - Ленинград*. 1984.
129. Шмагин В.Б. Исследование электрически активных примесей в германии методом бесконтактной фотоэлектрической спектроскопии.//*Дис. ... канд.хим.наук.- Горький*. 1986.
130. Гольцман Г. Н.// Простой метод стабилизации мощности субмиллиметрового спектрометра // *ПТЭ*, 1972. №1. С.137.
131. Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н., Елантьев А. И., Кагане М. Л. Энергетический спектр мелких доноров и акцепторов в германии и влияние на него магнитного поля// *Известия АН СССР, сер. физ.* , 1978. Т. 42. С. 1142-1148.
132. Гершензон Е.М., Гольцман Г.Н., Мултановский В.В., Птицина Н.Г. Захват носителей заряда на мелкие примесные центры в германии. // *Журн. эксперим. и теор. физ.* 1979. Т.77. №4. С.1450-1462.
133. Ждан А.Г., Мельников А.П., Рыльков В.В. Межпримесная рекомбинация дырок через A^+ -состояния в слабо компенсированном *p*-Si// *Физ. и техн. полупровод.* 1988. Т. 22. Вып.6. С. 1011.
134. Fetterman H. R., Larsen D. M., Stillman G. E., Tannenwald P. E., Waldman J Field-dependent central-cell corrections in GaAs by laser spectroscopy// *Phys. Rev. Lett.*, 1971. Vol.26. P. 975-978.
135. Голубев В. Г., Гореленок А. Т., Иванов-Омский В. И., Минервин И. Г., Осутин А. В. Резонансная лазерная фотоэлектрическая магнитоспектроскопия мелких примесей в InP,

- легированном редкоземельными элементами. Известия АН СССР, сер. физ., 1986. Т. 50. С. 282-285.
136. Иванов В.Ю., Лифшиц Т.М. Лазерная магнитная фотоэлектрическая спектроскопия эпитаксиальных пленок арсенида галлия.//Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1978. Т.42. №6. С.1235-1241.
137. Голубев В. Г. Жилиев Ю. В., Иванов-Омский В. И., Маркарян Г.Р., Осутин А. В., Челноков В. Е. Фотоэлектрическая лазерная магнитоспектроскопия мелких доноров в высокочистом GaAs//ФТП, 1987. Т. 21. С.1771-1777.
138. Голубев В. Г. Жилиев Ю. В., Иванов-Омский В. И., Маркарян Г.Р., Осутин А. В., Челноков В. Е. Фотоэлектрическая лазерная магнитоспектроскопия мелких доноров в высокочистом GaAs//ФТП, 1987. Т. 21. С.1771-1777.
139. Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Минервин И. Г., Осутин А. В., Поляков Д. Г. Непараболичность и анизотропия энергетического спектра в GaAs// ЖЭТФ, 1985. Т. 86. С. 2052-2061.
140. Аверкиев Н. С., Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г., Иванов - Омский В.И., Кропотов Г. И. //Энергетический спектр основного состояния доноров в германии с учетом спина// ЖЭТФ, 1982. Т. 83. С. 1409-1410.
141. Иванов-Омский В. И. Фотоэлектрическая спектроскопия радиационных дефектов в полупроводниках// Известия АН СССР, сер. физ., 1983. Т. 47. С. 2355-2359.
142. Muravev A.V., Nefedov S.G., Pavlov S.G., Shastin V.N. //Quant. Electronics 1993.Vol.23. P.119.
143. Иванов Ю.Л., Васильев Ю.Б., Сучалкин С.Д. Субмиллиметровая спектроскопия объемных полупроводников и полупроводниковых структур с пониженной размерностью с помощью плавно перестраиваемого германиевого циклотронного лазера// ФТП.1993. Т.27. Вып.11/12. С.1995.
144. Pavlov S.G., Hübers H.-W., Orlova E.E., Zhukavin R.Kh., Riemann H., Nakata H., Shastin V.N. Optically pumped terahertz semiconductor bulk laser// Phys.Stat. Sol.(b). 2003. Vol.235. N.1. P.126
145. Tredicucci A., Gmachl C., Capasso F., Sivco D.L., Hutchinson A.L., Cho A.Y. Nature. 1994. Vol.396. P.350
146. Altukhov I.V., Chirkova E.G., Sinis V.P., Kagan M.S., Gusev Yu.P., Thomas S.G., Wang K.L., Odnoblyudov M.A., Yassievich I.N.Towards Si_{1-x}Ge_x quantum-well resonant-state terahertz laser // Appl. Phys.Lett. 2001.Vol.79. P.3909.
147. Loewinstein E. V., Newell D.C// Journ. Opt. Sos. Am., 1969. Vol.59. P. 407-411.
148. Stroyer-Hansen T// Infrared Phys., 1970. Vol.10. P. 159-164
149. Rideout Vol. L//Sol. St. Electron., 1975. Vol.18. P. 541-550
150. Darken L. S., Hyder S.A Photoconductive response of compensating impurities in photothermal ionization spectroscopy of high-purity silicon and germanium//Appl. Phys. Lett. 1983. Vol.42. P. 731.
151. Sharma B. L. Ohmic contacts to III-V Compounds// Semiconductors and semimetals. Ed. Willardson R. K. and Beer A. C., 1981. Vol.15. Chapter 1. P. 1
152. Caywood J. M., Fern A. M., McCaldin J. O., Ottaviani G. Solid-Phase Growth of Ge from Evaporated Al Layer //Appl. Phys. Letts., 1972. Vol.20. P. 326
153. Пихтин А. Н., Попов В. А., Яськов Д. А. Получение омических контактов к полупроводникам//ПТЭ, 1970.№2. С. 238-239.

154. Navarro H., Griffin J., Weber J., Genzel L. New oxygen related shallow thermal donor centres in Czochralski-grown silicon// Sol. St. Comm. 1986. Vol.58. P. 151
155. Rideout Vol. L//Sol. St. Electron., 1975. Vol.18. P. 541.
156. Darken L. S.// IEEE Trans. Nucl. Sci., 1979. Vol.26(1). P. 324.
157. Darken L. S., Hyder S.A Photoconductive response of compensating impurities in photothermal ionization spectroscopy of high-purity silicon and germanium// Appl. Phys. Letts., 1983. Vol.42. P. 731-733
158. Pan N., Lee B., Bose S.S., Kim M. H., Hughes J. S., Stillman G.E Si donor neutralization in high-purity GaAs // Appl. Phys. Lett., 1987. Vol.70. P. 1832.
159. Habbard G. S., Haller E. E., Hansen W. L// IEEE Trans. Nucl. Sci., 1977. Vol.24. P. 161.
160. Natsuaki N., Tamura M., Takugama T// Jap.J. Appl.Phys., 1976. Vol.15. P. 2427-2432.
161. Андреев Б.А., Герштейн Л.И., Иконников В.Б., Шмагин В.Б. Бесконтактный способ регистрации спектров фотопроводимости полупроводников.//Приборы и техн. эксперимента. 1985. №3. С.172.
162. Детинко М. В., Медведев Ю. В., Петров А. С. Бесконтактные СВЧ автоматизированные методы исследования полупроводников и структур// В сб.: Проблемы электронного материаловедения// Новосибирск: Наука, 1986. С. 142.
163. Алтухов И.В., Покровский Я. Е., Смирнова О.И. Синис В.П. Бесконтактный микроволновый метод исследования кинетики примесной фотопроводимости кремния.//ФТП. 1990. Т.24. С.1134.
164. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. Пер. с англ. под ред. Горина С.Н // М.:Мир, 1984. 472 С.
165. Перевошиков В.А., Скупов В.Д. Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников.//Изд. Нижегородского университета. Нижний Новгород. 1992. 198 С.
166. Быкова Е. М., Лифшиц Т. М., Сидоров В. И// Фотоэлектрическая спектроскопия, полный качественный анализ остаточных примесей в полупроводниках// ФТП, 1973. Т. 7. С. 986-988.
167. Skolnick M. S., Eaves L., Stradling R. A., Portal J. S., Askenasy S// Far infrared photoconductivity from majority and minority impurities in high purity Si and Ge. Sol. St. Comm., 1974. V.15. P. 1403-1408.
168. Haller E.E., Hansen W.L., Hubbard G.S., Goulding F.S// IEEE Trans. Nucl. Sci., 1976. Vol.23. P. 81
169. Van de Steeg M.J.H., Jongbloets H.W.H.M., Gerristen J.W., Wyder P Far-infrared photothermal ionization spectroscopy of semiconductors in the presence of intrinsic light//J. Appl. Phys., 1983. V.54. N.6. P.3464.
170. Wichner R.W., Swierkowski S.P., Azmatrout C.A. High purity germanium - low temperature Hall analyses.// IEEE. Trans. Nucl. Sci. 1974. Vol.21. N1. P.273-277.
171. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Рябцев А.Л., Омеляновский Э.М. Погрешности определения концентрации примесных центров по температурной зависимости эффекта Холла.// Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 220.
172. Веденеев А.С., Воронкова Г.И., Ждан А.Г., Коган Ш.М., Лифшиц Т.М., Рыльков В.В. Определение концентраций остаточных примесей в легированных слабо компенсированных полупроводниках.// Физ. и техн. полупровод. 1988. Т.22. Вып.4. С.586.
173. Далуда Ю.Н., Емцев В.В., Кервалишвили П.Д., Петров В.И., Шмальц К. Влияние

- термообработки на модификацию кислородсодержащих дефектов в кремнии//ФТП 1987. Т.21. С.1283.
174. Веденеев А.С., Ждан А.Г., Пономарев А.Н., Сизов В.Е. Высокочувствительная измерительная система для прецизионных исследований эффекта Холла и магнетосопротивления в полупроводниковых объектах и структурах// ПТЭ 1994 №.4. С.132.
175. Пятов М.Ю. Определение электрически активных примесей в высокочистом германии методами эффекта Холла и поля примесного пробоя.//Дис. ... канд. хим. наук.- Н. Новгород. 1992.
176. Коган Ш.М., Лифшиц Т.М. Определение степени компенсации примесей в полупроводниках методом эталонов.// Письма в ЖТФ. 1987. Т.13. № 11. С.686-689.
177. Hoffmann H.-J. Defect level analysis of semiconductors by a new different evaluation of $n(1/T)$ -characteristics //Appl. Phys. 1979. V.19. P. 307.
178. Баррис В.О., Клотыньш Э.Э. Определение параметров локального уровня в полупроводниках.- Рига, «Зинатне», 1978, 192 с.
179. Daluda Yu.N., Emtsev V.V., Schmalz K.//Rad. Eff. 1989. Vol.107. P.93.
180. Irvin, J.C., Resistivity of Bulk Silicon and Diffused Layers in Silicon //Bell System Technical Journal. 1962. Vol.41. P. 387.
181. Sze S., Irvin J.C. Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300 K// Solid State Electron. 1968.Vol.11. N.6. P.599. Cuttris D.B. Relation between Surface Concentration and Average Conductivity in Diffused Layers in Germanium Bell Syst.Techn.Journ.,1961, V.40, p.509.
182. Itoh D., Kawamoto S., Miki S., Namba I., Yatsurugi Y. Fabrication of ultra high purity silicon single crystals.// Materials Research Society Symposia Proceeding. North- Holland, New-York, Amsterdam. 1983. Vol.16. P.39-45.
183. Zhdan A.G., Lifshits T.M., Rylkov V.V., Shafran A.G. Resonances in the temperature-dependence of the electrical-conductivity of doped silicon due to excited impurity states// Semiconductors. 1993. Vol.27. N. 5. P.465.
184. Гершензон Е.М., Гольцман Г.Н., Мултановский В.В., Птицына Н.Г. Захват носителей заряда на мелкие примесные центры в германии. // Журн. эксперим. и теор. физ. 1979. Т.77. №4. С.1450-1462.
185. Гершензон Е.М., Гольцман Г.И., Елантьева А.И., Кагане М.Л., Мултановский В.В., Птицына Н.Г. Применение субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии для определения химической природы и концентрации примесей в чистых полупроводниках.// Физ и техн. полупровод. 1983. Т.17. Вып.8. С. 1430.
186. Ждан А.Г., Мельников А.П., Рыльков В.В. Межпримесная рекомбинация дырок через A^+ -состояния в слабо компенсированном p -Si// Физ. и техн. полупровод. 1988. Т. 22. Вып.6. С. 1011-1015.
187. Рыльков В.И. // Дис. ... кандидата. физ.-мат. наук. - Москва. 1980.
188. Банная В.Ф., Гершензон Е.М., Веселова Л.И. Затягивание примесного пробоя в сильно компенсированном германии.// Физ. и техн. полупровод. 1979. Т.13. №1. С.46-51.
189. Веселова Л.И. Электрический пробой примесей в чистом германии.// Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1978.
190. Haynes J.R. Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon//Phys.Rev.Lett. 1960. Vol.4. N.7. P.361.
191. Каминский А.С., Алкеев Н.В., Воронкова Г.И., Покровский Я.Е. Люминесценция

- многочастичных экситон-примесных комплексов в кремнии и её использование для определения примесного состава//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 6. С. 1171.
192. Tajima M. Determination of boron and phosphorus concentrations in silicon by photoluminescence analysis//Appl.Phys.Lett. 1978. Vol.32. N.11. P.719
 193. Kaminskii A.S., Kolesnik L.I., Leiferov B.M., Pokrovski Ya.E. J.Appl. Spectrosc. //1982. Vol.36. P.516.
 194. Лейферов Б.М., Либенсон А.Г. Люминесцентный анализ кремния на содержание примесей мышьяка, алюминия и галлия.// Высокочистые вещества. 1987. № 1. С.147-150.
 195. Itoh D., Kawamoto S., Miki S., Namba I., Yatsurugi Y. Fabrication of ultra high purity silicon single crystals.// Materials Research Society Symposia Proceeding. North- Holland, New-York, Amsterdam. 1983. Vol.16. P.39-45.
 196. Broussell I., Stotz J. A. H., Thewalt M. L. W. Method for shallow impurity characterization in ultrapure silicon using photoluminescence //J. Appl. Phys. 2002.Vol. 92, N. 10. P.5913.
 197. Ammerlaan C. A.J. Paramagnetic centers in silicon.//Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, GroupIII: Condensed Matter. 2002. Vol.41. Subvolume A2A, P.1-308.
 198. Fletcher R.C., Yager W.A., Pearson G.L., Holden A.N., Read W.T., Merritt F.R., Spin resonance of donors in silicon//Phys.Rev. 1954. v.94, p.1392.
 199. Chen W.M., Monemar B., Frens A.M., bennebroek M.T., Schmidt J. Magnetic resonance techniques for excited state spectroscopy of defects in silicon//Material Science Forum. 1994. Vol.143-147. P.1345
 200. Feher G., Fletcher R.C., Bull. Am. Phys. Soc., V.1, P.125, (1956)
 201. Greulich-Weber S. Electrically detected electron paramagnetic resonance//Material Science Forum. 1994. Vol.143-147. P.1337
 202. Ройцин А.Б., Маевский В.М. Электронный парамагнитный резонанс поверхности твердых тел//Успехи физических наук. 1989. Т. 159. Вып. 2
 203. Lang D.V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors.//J. Appl. Phys. 1974. Vol.45. N7. P.3033.
 204. Simoen E. A study of deep levels in high-purity germanium// Acad. Analecta. 1987. Vol. 49. N.4. P. 135.
 205. А.Т. Мамадалимов, А.А. Лебедев, Е.В. Астрова. Спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Ташкент, «Университет», 1999. 164 с.
 206. Варначев А.И., Гордеев Д.М., Ильина О.С., Маров Е.Ю., Шмагин В.Б. Релаксационный спектрометр для определения примесей с глубокими уровнями в высокочистом германии//Высокочистые вещества. 1991. №5. С.196.
 207. Blondeel A., Clauws P. Deep defects in n-type high-purity germanium: quantification of optical variants of deep level transient spectroscopy//Physica B. 1999. Vol. 273-274. P.584
 208. Максимов Г.А. Элементный анализ высокочистого германия// Дис. ... докт. хим. наук. - Горький. 1988.
 209. Kim N.B., Choi H.W., Chun S.K., Cho S.Y., Woo H.J., Park K.S. Instrumental neutron activation analysis of silicon wafers using of silicon matrix as the comparator// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2001.Vol.248. N.1. P.125.
 210. Haller E. E., Hansen W. L// IEEE Trans. Nucl. Sci., 1974. Vol.NS-21. P. 279-286.
 211. Hall R.N. Chemical Impurities and Lattice Defects in high-purity Germanium//IEEE Trans.Nucl. Sci. 1974. NS-21. P.260.
 212. Гусев А.В. // Дис. ... докт. хим. наук. - Горький. 1991.

213. McQuaid S. A., Binns C. M. J., Newman R. C., Lightowers E. C., Clegg J. B. The solubility of hydrogen in silicon at 1300° //Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. **62**. P. 1612-4.
214. Haller E.E. Hydrogen in crystalline semiconductors//Semicond. Sci. Technol. 1991.Vol.6. P.73.
215. Estreicher S., Jones R. Passivation and Reactivation of P,H pairs in Si//Materials Science Forum 1994. Vol.143-147, p.1215,.
216. “Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon” Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Exeter, U.K., March 26-29, 1996 edited by R. Jones, NATO science partnership sub-series: 3: 1996. 552 pp.
217. Newman R.C. Light Impurities and their Interactions in Silicon. Mat. Sci. and Eng. 1996. B **36**, 1-12.
218. Newman R. C., Ashwin M. J., Pritchard R. E.J. H. Tucker. Shallow Thermal Donors in Silicon : the Roles of Al, H, N and Point Defects.//Phys. Status. Solidi 1998. Vol.**210**. P. 519.
219. Hourahine B., Jones R., Oberg S., Briddon P. R. Self interstitial-hydrogen complexes in silicon Phys. Rev. B, **59**, 15729 (1999).
220. Nakanishi A., Fukata N., Suezawa M. Complexes of point defects and impurities in electronirradiated CZ-Si doped with hydrogen // Physica B 2001, Vol. 308–310. P. 216.
221. Hourahine B., Jones R., Öberg S., Briddon P.R., Markevich V.P., Newman R.C., Hermansson J., Kleverman M., Lindström J.L., Murin L.I., Fukata N., Suezawa M. Evidence for H₂ trapped by carbon impurities in silicon//Physica B. 2001. Vol.308–310. P. 197.
222. Colbow K. Infrared absorption lines in boron-doped silicon//Can. J. of Phys. 1963. Vol. 41 .P. 1801.
223. Pajot B.Impurity lines of boron and phosphorus in silicon// J. Phys. Ghem. Sol. 1964, Vol.25. P. 613.
224. Onton A., Fisher P., Ramdas A.K.// Spectroscopic investigation of group III acceptors states in silicon.// Phys. Rev. 1967. Vol.163. P.686.
225. Baber C.S. Net and total shallow impurity analysis of silicon by low temperature fourier transform Infrared spectroscopy.// Thin Solid Films. 1980. Vol.72. P.201-210.
226. Carter A.C., Carver G.P., Nicholas R.J., Portal J.C., Stradling R.A., Evidence for a contribution to the extrinsic photoconductive signal by hopping through excited states of the donors in silicon and CdTe. Solid State Communications 1977. Vol.24. P. 55.
227. Collins A.T., Lightowers E.G. Photothermal ionization and photon-induced tunneling in the acceptor photoconductivity spectrum of semiconducting diamond.// Phys. Rev. 1968. Vol.171. N3. P.843-855.
228. Stillman G.E., Low T.S., Lee B. Photothermal ionization fourier transform spectroscopy of shallow donor states in III-V semiconductors.// Solid State Commun. 1985. Vol.53. N 12. P.1041-1047.
229. Иванов В.Ю., Лифшиц Т.М. Лазерная магнитная фотоэлектрическая спектроскопия эпитаксиальных пленок арсенида галлия.//Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1978. Т.42. №6. С.1235-1241.
230. Chamberlain J.M., Ergun H.B., Gehring K.A., Stradling R.A. Par infrared photoconductivity from the shallow donors in n-InSb.// Solid State Communs. 1971. Vol.9. N18. P.1563-1566.
231. Chamberlain J.M., Simmonds P.E., Stradling R.A., Bradley C.C. Excited-state laser spectroscopy of III-V and II-VI semiconductors.// Solid State Communs. 1972. Vol.11. N3. P.463-468.

232. Девярых Г.Г., Гусев А.В., Воротынцев В.Н. Получение высокочистого германия.// Высокочистые вещества. 1988. №1. С.5-16.
233. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Балабанов В.В., Гавва В.А., Гусев А.В., Иконников В.Б., Максимов Г.А., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю., Шмагин В.Б., Примеси в высокочистом германии, полученном гидридным методом // Известия АН СССР. «Неорганические материалы». 1986. Т.22, №12. С.1957.
234. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Гавва В.А., Гусев А.В., Полозков С.А. Максимов Г.А., Нечунеев Ю.А. Исследование влияния материала контейнера на глубину очистки германия методом зонной плавки. // Доклады АН СССР 1986, Т.291, №1. С. 169.
235. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Потапов О.В., Максимов Г.А., Пименов В.Г. Поведение примеси алюминия в расплаве германия. // Доклады РАН 1992. Т.324, №1. С.121.
236. Andreev B.A., Devyatykh G.G., Gavva V.A., Gordeev D.M. Gusev A.V., Maksimov G.A. Pimenov V.G. Shmagin V.B., and Timonin D.A. Copper in ultra-pure germanium: determination of electrically active fraction. // Semiconductor Sci. and Technol. 1994. V.9. P. 1050.
237. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Беков Г.И., Гусев А.В., Максимов Г.А., Пименов В.Г., Прончатов А.Н. Определение доли электроактивных алюминия, бора и лития в общем содержании этих примесей в высокочистом германии //Доклады АН. 1990. Т.310. №4. С.901.
238. Haller E. E., McMurray J. Two novel acceptors in ultra-pure germanium: nature and interconversion//Physica, 1983, Vol. 116B, P.349.
239. Kahn J.M., McMurray R.E., Haller E.E., Falicov L.M. Trigonal hydrogen-related acceptor complexes in germanium // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. P. 8001-8014.
240. W. L. Hansen, E. E. Haller, and P. N. Luke, "Hydrogen Concentration and Distribution in High-Purity Germanium Crystals," IEEE Trans. Nucl. Sci. 1982. Vol. 29. P. 738.
241. E. E. Haller, W. L. Hansen, P. N. Luke, R. McMurray, and B. Jarrett, "Carbon in High-Purity Germanium," IEEE Trans. Nucl. Sci. 1982. Vol.29. P. 745.
242. Haller E. E., Joos B., Falicov L. M Acceptor complex in germanium: system with tunneling hydrogen // Phys. Rev. B, 1980. Vol.21. P. 4729;
243. Joos B., Haller E. E., Falicov L. M Donor complex with tunneling hydrogen in pure germanium// Phys. Rev. B, 1980. Vol.22. P. 832.
244. E. E. Haller Isotope Shifts in the Ground State of Shallow, Hydrogenic Centers in Pure Germanium //Phys.Rev.Lett. 1978. Vol.40. P.584.
245. Коган Ш. М. Изотопический сдвиг бесфононных линий в спектрах мелких примесных центров в полупроводниках// ФТП, Т. 13. С. 1941.
246. Navarro H., Griffin J., Haller E.E., McMurray R.E. Experimental study of three ground state components of the hydrogen-oxygen donor in germanium// Solid State Communications 1987. Vol.64. N.10. P. 1297.
247. Darken L.S. High-resolution photothermal ionization spectroscopy of lithium-related shallow donors in germanium //Phys. Rev. B. 1983.Vol.27. N.10. P.6564
248. Kahn J.M. Hydrogen-related acceptor complexes in germanium// Ph. D. Thesis. Lawrence Berkeley Laboratory Univer. of Californ. Berkeley 1986. 319 P.
249. Muro K., Sievers J. Proton Tunneling with Millielectronvolt Energies at the Be-H Acceptor Complex in Silicon// Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 57. P. 897.

250. Kahn J. M., Falicov L. M., Haller E.E Isotope-Induced Symmetry Change in Dynamic Semiconductor Defects //Phys. Rev. Lett. 1986.Vol. 57. P2077.
251. Pankove J. I., Carlson D. E., Berkeyheiser J. E., Wance R. O. Neutralization of Shallow Acceptor Levels in Silicon by Atomic Hydrogen // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 2224.
252. Pankove J.I., Zanzucchi P.J., Magee C.W., Lucovsky G. Hydrogen localization near boron in silicon//Appl. Phys. Lett. 1985. Vol.46. P.421.
253. Bergman K., Stavola M., Pearton S. J., Hayes T. Structure of acceptor-hydrogen and donor-hydrogen complexes in silicon from uniaxial stress studies Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P 9643.
254. Быкова Е.М., Лифшиц Т.М., Сидоров В.И.// ФТП. 1973. Т.7. №5. С. 986.
255. Сидоров В.И. Фотоэлектрическая спектроскопия примесей в высокочистых полупроводниках.//Дис. ... докт. физ.-мат. наук. - М. 1976.
256. Андреев Б.А., Лифшиц Т.М. Фототермоионизационная спектроскопия примесей в германии и кремнии.// Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 7.
257. Grimmeiss H.G., Kleverman M., Olajos J., Omling P. Electronic Defect Characterization in Silicon//J Electronic Materials.1990. Vol.19. N.8. P.837
258. Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М., Шмагин В.Б., Определение концентрации электрически активных примесей в высокочистых кремнии и германии методом фототермоионизационной спектроскопии//Высокочистые вещества. 1995. №3, С.124 .
259. Андреев Б.А., Голубев В.Г., Емцев В.В., Кропотов Г.И., Оганесян Г.А., Шмальц К. Обнаружение двойных термодоноров в энергетическом спектре «новых доноров» в кремнии // Письма в ЖЭТФ 1992, Т.55, Вып.1. С.52
260. Андреев Б.А., Голубев В.Г., Емцев В.В., Кропотов Г.И., Оганесян Г.А., Шмальц К. Процессы формирования «новых доноров» при термообработке кремния с различной концентрацией кислорода // Физика и техника полупроводников. 1993 Т.27, Вып.4. С 567.
261. Kleverman M., Fornell J.-O., Olajos J., Grimmeiss H. G. Further evidence for the C-line pseudodonor model in irradiated Czochralski-grown silicon Phys. Rev. B. 1988. Vol.37. P.10199.
262. Janzén E., Stedman R., Grossmann G., Grimmeiss H. G. High-resolution studies of sulfur- and selenium-related donor centers in silicon Phys. Rev. B. 1984. Vol.29. P. 1907.
263. Grimmeiss H.G., Janzen E. Chalcogen-related defects in Silicon. In Handbook on Semiconductors Edited by T.S.Moss. Vol.3. edited by S.Mahajan. 1994. Elsevier Science B.V. P.1755.
264. Fuller C.S., Ditzenberger J.A., Hannay N.B., Buehler E. Resistivity Changes in Silicon Induced by Heat Treatment //Phys. Rev. (Corresponding to Bulletin of the American Physical Society, Volume 29, No. 5) 1954. Vol. 96. N.3. P.833.
265. Kaiser W. Electrical and Optical Properties of Heat-Treated Silicon //Phys. Rev. 1957. Vol.105. P. 1751.
266. Deák P., Snyder L.C.,Corbett J. W. Silicon-interstitial–oxygen-interstitial complex as a model of the 450°C oxygen thermal donor in silicon //Phys. Rev. Lett. 1991. Vol.66. P.747.
267. McQuaid S.A., Binns M.J., Londos C.A., Tucker J.A., Brown A.R., Newman R.C. Oxygen loss during thermal donor formation in Czochralski silicon - new insights into oxygen diffusion mechanisms//J. Appl. Phys. 1995. Vol.77(4). P. 1427
268. Hartung J., Weber J., Genzel L. Photothermal ionization studies of effective mass-like hydrogen-related donors in silicon// Material Science Forum. 1990. Vol.65-66. P. 157.
269. Jones C.E., Shafer D., Scott W. and Hager R.J. Carbon-acceptor pair centers (X centers) in silicon. // J. Appl. Phys. 1981. Vol.52. N.8. P.5148.

270. Suezawa M., Sumino K., Harada H., Abe T. The Nature of Nitrogen-Oxygen Complexes in Silicon // *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*. 1988. Vol.27. P.62.
271. Hara A, Hirai I., Ohsawa A NL10 defects formed in Czochralski silicon crystals.// *J. Appl. Phys.* 1990. Vol.67. P.2462.
272. A.G. Steele, L.C. Lenchyshyn and M.L.W. Thewalt, Photoluminescence Study of Nitrogen-Oxygen Donors in Silicon//*Appl. Phys. Lett.* **56**, 148 (1990).
273. Goto H., Pan L.-S., Tanaka M., Kashima K. Intrinsic Gettering in Nitrogen-Doped and Hydrogen-Annealed Czochralski-Grown Silicon Wafers // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. P.3944.
274. Pavlov P.V., Zorin E.I., Tetelbaum D.I., Khokhlov A.F. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1976 Vol.35. P11.
275. Ewels C.P., Jones R., Öberg S., Miro J., Deak P. S Shallow Thermal Donor Defects in Silicon//*Phys. Rev.Lett.* 1996. vol.77. P.865.
276. Stavola M. The oxygen donor in silicon// *Physica*, 1987. Vol.146B. P.187-200.
277. Grimmeiss H. G., Montelius L., Larsson K. Chalcogens in germanium// *Phys. Rev.*, 1988. Vol.37. No 12. P. 6916.
278. Герштейн Л. И. Оптимальная приемная система акустического детектора РАД// *Изв. ВУЗов, сер. радиофизика*, 1977. Т. 20. С. 223-231.
279. Андреев Б.А., Герштейн Л.И., Иконников В.Б., Шмагин В.Б., Исследование бесконтактных методов регистрации спектров фотопроводимости кристаллов и порошков при гелиевых температурах // *Отчет по теме «Исследование возможности применения методов и техники микроволновой спектроскопии к задачам анализа высокочистых веществ» ИПФ АН СССР .№ Гос. рег. 1830018471. Горький. 1984.*
280. Андреев Б.А., Фотоэлектрическая спектроскопия высокочистых полупроводников //VIII Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ., Горький. 1988. Тез.докл. В 3-х ч. Ч.1. С.
281. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Шмагин В.Б., Соловьев Ю.А., Мокрушин А.В., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю. Бесконтактный метод определения компенсирующих примесей в высокочистом германии//*Высокочистые вещества*.1989 №6. С.138-143.
282. В.А.Andreev. Ikonnikov V.B., Kozlov E.B., Lifshits T.M. and Shmagin V.B. Contactless photothermal ionization spectroscopy of shallow defects in semiconductors. // *Material Science Forum*. 1994.Vol.43-147, P.1365.
283. Горновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии//Под общ.ред. О.Д.Куриленко.-Киев: Наукова думка. 1974. 992 с.
284. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках// М.: Физматгиз. 1963. 494 с.
285. Ван дер Зил А. Флуктуации в радиотехнике и физике. (Перевод с англ. Под ред. Л.С.Туткина)// М.: Госэнергоиздат.1958. с 13.
286. Андреев Б.А., Ивашин А.В., Лифшиц Т.М., Максимов Г.А., Шмагин В.Б., Спектрометр для исследования фотопроводимости полупроводников в дальней инфракрасной области на основе ИКС—31//*Приборы и техника эксперимента*. 1985. №4. С.173.
287. Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Иконников В.Б., Лифшиц Т.М., Максимов Г.А., Шмагин В.Б., Развитие комплекса фотоэлектрических, оптических, релаксационных и гальваномагнитных методов анализа полупроводников//*Отчет о НИР «Развитие комплекса фотоэлектрических, оптических, релаксационных и гальвано-магнитных*

- методов анализа полупроводников» Разделы 1,2,4 № Гос. регистр. 01.9.00001262 ИХВВ АН СССР, ИРЭ АН СССР. Н.Новгород.1991
288. Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Мокрушин А.Н., Пятов М.Ю., Соловьев Ю.А. - Бесконтактный метод определения компенсирующих примесей в высокочистом германии.// VIII Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ., Горький. 1988. Тез.докл. В 3-х ч. Ч.3. С.82.
289. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов В.Б., Лифшиц Т.М., Шмагин В.Б. Анализ кремния методом фотоэлектрической спектроскопии.//VIII Всесоюзная конференция по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький. 1988. Тез. докл. в 3-х ч.. Ч.3. С.73.
290. Берман Л.В., Жуков А.Г., Наживина Л.Н. Длинноволновый инфракрасный спектрометр - прибор для контроля и исследования полупроводниковых материалов.- Электронная промышленность. 1973. № 1-2. С. 92.
291. Криксунов Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники.-М.: Советское радио. 1978. с.50.
292. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники// М.: Наука. 1965. 335 С.
293. Мурзин В.Н. Субмиллиметровая спектроскопия коллективных и связанных состояний носителей тока в полупроводниках.// М.: Наука. 1985. 254 с.
294. Andreev B.A., Kozlov E.B. and T.M.Lifshits Oscillator strengths and linewidths of shallow impurity spectra in Si and Ge//Material Science Forum. 1995.Vol.196-201 P.121.
295. Техника спектроскопии в дальней инфракрасной, субмиллиметровой и миллиметровой областях спектра/ Перевод с англ. под ред. Т.М. Лифшица. М.: Мир. 1970. 399 С.
296. Андреев Б.А., Буренин А.В., Белов С.П., Герштейн Л.И., Крупнов А.Ф., Карякин Е.Н. Метрика субмиллиметрового диапазона длин волн с использованием опорного спектра.//Известия ВУЗов. Радиофизика. 1975.Т.18. №4.С.531.
297. Буренин А.В., Вальдов А.Н., Демкин В.М., Карякин Е.Н., Крупнов А.Ф., Щапин С.М., Таблицы спектральных линий. Вращательный спектр сероокиси углерода ОСS.// М. 1979. 142 с.
298. Бейнихес И.Л., Коган Ш.М., Лифшиц Т.М., Новак М.Г., Полупанов А.Ф., Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б. Отчет № 183/185-24-91 по теме "Развитие комплекса оптических и фотоэлектрических методов анализа полупроводников"// № Гос. регистрации 01.900 053071. Москва. ИРЭ АН СССР. 1991. 37 С.
299. Курицын Д.И., Андреев Б.А., Шмагин В.Б., Емцев В.В., Максимов Г.А., Определение спектроскопических характеристик двойных термодоноров в кремнии. //Труды международной конференции "Оптика полупроводников" 23-26 июня 1998, Ульяновск . С.124.
300. Andreev B.A., Emtsev V.V., Jung W., Kuritsyn D.I., Maksimov G.A., Shmagin V.B., Determination of spectroscopic parameters of thermal double donors in silicon // 20th Intern. Conference on Defects in Semiconductors. Berkeley. California. July 26 -30. 1999. Conference Program and Abstracts. P.282.
301. Andreev B.A., Emtsev V.V., Kryzhkov D.I., Kuritsyn D.I., Shmagin V.B., Study of IR Absorption and Photoconductivity Spectra of Thermal Double Donors in Silicon //10th International Conference on Shallow-Level Centers in Semiconductors SLCS-10,Warsaw, Poland July 24-27, 2002 Program &Abstracts, P.58

302. Andreev B.A., Emtsev V.V., Kryzhkov D.I., Kuritsyn D.I., Shmagin V.B., Study of IR Absorption and Photoconductivity Spectra of Thermal Double Donors in Silicon *Physica status solidi. (b)* **235**, No. 1, (2003) P. 79-84.
303. Kauppinen J., Kärkkäinen T., Kyrö E. IR spectrum of H₂O// *J. Mol. Spectrosc.* 1978.Vol.71. P.15.
304. Haller E.E., Hansen W.L., High resolution fourier transform spectroscopy of shallow acceptors in ultra-pure germanium // *Solid State. Comm.*, 1974. Vol.15. P. 687.
305. Skolnick M. S., Eaves L., Stradling R. A., Portal J. C., Askenazy S. Far infrared photoconductivity from majority and minority impurities in high purity Si and Ge// *Solid State Commun.* 1974. Vol.15. P.1403.
306. Haller E. E., Falicov L. M. Lithium-Oxygen Donor in Germanium: A Dynamic Tunneling System// *Phys. Rev. Lett.* 1978. Vol. 41. P. 1192-1194.
307. Pajot B., Beinikhes I.L., Kogan Sh.M., Novak M.G., Polupanov A.F., Song C. The interpretation of p_{3/2} spectra of group III acceptors in silicon// *Semicond. Sci. Technology.* 1992. Vol.7. P.1162.
308. Broeckx J., Kamiura Y., Clauws P., Vennik J. Far-infrared photoconductivity spectra of quenched-in acceptors in germanium: absorption and photo-thermal ionization lines of two new shallow acceptors// *Solid State Commun.* Vol.40. pp.149.
309. Коган Ш.М., Таскинбоев Р. Спектры мелких доноров в германии и кремнии.// *Физ и техн. полупровод.* 1983. Т. 17. С. 1583-1587.
310. Watkins G.D., Fowler W.B. Resonant interections of optical phonons with acceptor continuum states in silicon// *Phys.Rev. B.* 1977. Vol.16. N.10. P. 4524.
311. Baron R., Young M.H., McGill.T.C. Breit-Wigner-Fano resonances in the photoconductivity of semiconductors: Experiment// *Solid State Communications.* 1983.Vol.47. N.3. P.167.
312. Yia-Chung Chang, McGill.T.C. Breit-Wigner-Fano resonances in the photoconductivity of semiconductors: Theory// *Solid State Communications.* 1983.Vol.47. N.3. P.171.
313. Lipari N.O., Baldareschi A., Thewalt M.L.W. Central cell effects on acceptor spectra in Si and Ge// *Solid State Commun.* 1980. Vol.33. P.277.
314. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник.// Киев. "Наукова думка". 1987. С. 608.
315. Lawaetz P. Valence-Band Parameters in Cubic Semiconductors// *Phys. Rev. B*, 1971. Vol.4. P. 3460.
316. Searle C.W., Ohmer M.C., Hemenger P.M. X-acceptors in silicon// *Solid State Commun.* 1982. Vol.44(12).P.1597.
317. Emtsev V.V. JR, Ammerlaan C.A.J., Andreev B.A., Emtsev V.V., Oganesyanyan G.A., Misiuk A., Londos C.A. Early stages of oxygen aggregation and thermal donors in silicon annealed under hydrostatic pressure *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2001, Vol. 12 (4-6), P.223.
318. Wagner P. Infrared absorption studies of thermal donors in silicon// *Mater. Res.Soc. Symp. Proc.* 1986. Vol. 59. P.125.
319. Haegel N.M., Hueschen M.R., Haller E.E. Development of high-responsivity Ge:Ga photoconductors// *Infrared Phys.* 1985. Vol.25. N.1/2. P.276.
320. Андреев Б.А., Шмагин В.Б., Голубев В.Г., Курицын Д.И., Максимов Г.А., Определение коэффициентов поглощения и концентрации примесей в Si и Ge по

- спектрам фотопроводимости//Материалы Всероссийского совещания "Наноструктуры на основе кремния и германия", 10-13 марта 1998, Н.Новгород стр. 56.
321. Андреев Б.А., Голубев В.Г., Кропотов Г.И., Максимов Г.А., Шмагин В.Б., Определение коэффициентов поглощения и примесей в полупроводниках по спектрам фотопроводимости. Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. №11 С. 1204.
322. Андреев Б.А., Козлов Е.Б., Лифшиц Т.М., О ширине линий примесных оптических переходов в абсорбционных и фототермоионизационных спектрах // Физика и техника полупроводников. 1991. Т.25, Вып.5. С.880.
323. Andreev B.A., Golubev V.G., Kropotov G.I., Maksimov G.A. and Shmagin V.B., New application of IR photoconductivity method for determination of electrically and optically active impurities in semiconductors.// Int. Congress on Analytical Chemistry. Abstracts, 1997, Vol.2, O-39.
324. Андреев Б.А. Новый метод определения концентрации примесей в полупроводниках в бесконтактном варианте фототермоионизационной спектроскопии высокого разрешения. //Информационный бюллетень РФФИ 1994. №3. С.381
325. Муравьев А.В., Павлов С.Г., Орлова Е.Е., Шастин В.Н., Андреев Б.А., Конденсация спектра вблизи линии примесного поглощения в лазере на горячих дырках германия. Письма в ЖЭТФ 1995, Т.61, Вып.3, С.182-185.
326. Кальфа А.А., Коган Ш.М. О неодинаковой форме линий в спектрах примесного оптического поглощения и фотопроводимости в неоднородных полупроводниках.// Физ. и техн. полупровод. 1976, Т 10, С. 1216-1218.
327. Кальфа А.А. О неодинаковой форме линий примесного оптического поглощения и примесной фотопроводимости в спектрах слабо неоднородных полупроводников с плавными флуктуациями концентрации примесей.// Физ. и техн. полупровод. 1977, Т.11, С. 1184.
328. Техника субмиллиметровых волн: Сб.статей//Под ред. Р.А.Валитова. М. «Советское радио». 1969.
329. Коган Ш.М., Лифшиц Т.М. Фотоэлектрическая спектроскопия - новый метод анализа химического состава примесей в полупроводниках//Исследования в области радиотехники и электроники 1954-1974 гг. М., Ин-т радиотехники и электроники АН СССР. 1975. 4.2. С.313.
330. Shmagin V.B., Andreev B.A., Gavva V.A., Gusev A.V., Kotereva T.V. and Pimenov V.G. Copper species in ultra-pure germanium crystals. // Materials Sci. Forum. 1995. Vol. 196-201. P.701.
331. Буренин А.В., Крупнов А.Ф., Ягнетинский А.Б. К вопросу об обработке вращательных спектров молекул в радиоспектроскопии// Изв. высш. учеб. завед. Радиофизика. Т. 17. №8. С.1136.
332. Darken L. S. Photothermal ionization spectroscopy of donors in high-purity germanium // J. Appl. Phys. 1989, Vol. 65, P. 1118.
333. Navarro H., Haller E. E. and Keilmann F. Study of fundamental linewidths of $1S \rightarrow nP$ donor transitions in ultrapure germanium// Phys. Rev. 1988 B. Vol.37. N18. P.10822-10828.
334. Seeger K. Semiconductor Physics//Springer, Berlin 1973. P. 273
335. Германий монокристаллический: ГОСТ 16153-70. М. Изд-во стандартов. 1972.
336. Lax M. Cascade Capture of Electrons in Solids //Phys.Rev.1960. Vol.119.P.1502.
337. Efros A.L., Shklovskii B.J., Yanchev J.Y.// Phys. Stat.Sol(B). 1972. Vol. 50. P. 45.
338. Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю., Мазов Л.С., Мокрушин А.В., Ладонычев

- Г.В.//Высокочистые вещества. 1988. N 3. С. 202.
339. Мосс Т. В сб.:Фотопроводимость Под ред. Ш.М. Когана. М., Наука.1967. Гл.2. С.22 (Пер. с англ. Т.Moss. Photoconductivity//Report on progress in phys.1965. Vol.28.P.15.
340. Карпович И.А., Планкина С.М. Фотоэлектрический метод определения коэффициента оптического поглощения и его применение к полуизолирующему GaAs// ФТП. 1992. Т.26. Вып.7. С.1313.
341. Lucovsky G. On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors//Solid State Commun. 1965. Vol.3. P.299.
342. *B.Pajot // Analisis. 1977. V. 5. P. 293.*
343. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Гордеев Д.М., Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шмагин В.Б., Определение доли электрически активной меди в общем ее содержании в кристаллах высокочистого германия // Доклады РАН. 1993,Т.329, №5. С.600.
344. Девярых Г.Г., Андреев Б.А., Калмыков В.И., Нечунеев Ю.А. Способ очистки поликристаллического германия. Авторское свидетельство СССР № 1554435.
345. Девярых Г. Г., Андреев Б. А., Гавва В. А., Гордеев Д. М., Гусев А. В., Котерева Т. В., Шмагин В. Б. О поступлении меди в монокристалл германия при выращивании по Чохральскому //Доклады Академии наук. 1995. Т. 343. № 6. с. 779
346. Shmagin V.B., Andreev B.A., Gavva V.A., Gusev A.V., Devyatykh G.G., Kotereva T.V., Maksimov G.A. and Pimenov V.G. Quantitative relations between various copper species in high pure germanium crystals.// Int. Congress on Analytical Chemistry. Abstracts, 1997, Vol.2, O-37.
347. Abrosimov N., Andreev B., Egorov S., Grimmeiss H.G., Jantsch W., Kocher G. Zabrodskii A. Alloy fluctuations in Si_{1-x}Gex crystals//Physica B: Condensed Matter. 2001.Vol.308-310.P. 558.
348. Андреев Б.А., Емцев В.В., Голубев В.Г., Кропотов Г.И. ИК спектроскопия «новых термодоноров» в Si // 1 Российская конференция по физике полупроводников 1993 Н.Новгород, Тезисы докладов, Т.2, С.20.
349. Emtsev V.V., Andreev B.A., Misiuk A., Jung W. and Schmalz K. Formation of thermal donors in Czochralski grown silicon under hydrostatic pressure up to 1Gpa // in Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon ed. by R.Jons (Kluwer Academic Publishers 1996) P. 345.
350. Emtsev V.V., Andreev B.A., Misiuk A., Jung W., and Schmalz K.. Oxygen aggregation in Czochralski-grown silicon heat treated at 450°C under compressive stress. //Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71 N.2. P.264-266.
351. Emtsev V.V., Misiuk A., Andreev B.A., Emtsev V.V.Jr., Londos C.A., Oganessian G.A., Poloskin D.S. Impact of Compressive Stress on the Formation of Thermal Donors in Heat-Treated Silicon//Solid State Phenomena. 2002.Vol. 82-84 P. 259.
352. Emtsev V.V.Jr., Ammerlaan C.A.J., Emtsev V.V., Oganessian G.A., Andreev B.A., Kuritsyn D.I., Misiuk A., Surma B., Londos C.A. Double thermal donors in Czochralski-grown silicon heat-treated under atmospheric and hydrostatic pressures// Physica status solidi. (b) 2003. Vol. 235, No. 1. P.75.
353. V. V. Emtsev, B. A. Andreev, V. Yu. Davydov, D. S. Poloskin, G. A. Oganessian, D. I. Kryzhkov, V. B. Shmagin, V. V. Emtsev, Jr , A. Misiuk and C. A. Londos Stress-induced changes of thermal donor formation in heat-treated Czochralski-grown silicon// Physica B: Condensed Matter, 2004.Vol. 340-342, P. 769

354. Parshin V.V., Heidinger R., Andreev B.A., Gusev A.V., Shmagin V.B., Silicon as an advanced window material for high power gyrotrons // Journal of IR and MM Waves. 1995. Vol.16. N.5.P. 863.
355. Parshin V.V., Andreev B.A., Gusev A.V., Shmagin V.B., Heidinger R., Molla J. Recent progress in Silicon window materials // 8th Joint Russian-German Meeting on ECRH and Gyrotrons, June 6-12, 1996, N.Novgorod, Russia, Vol., P. 191.
356. Kotereva T.V., Andreev B.A., Gusev A.V., Heidinger R., Parshin V.V. and Shmagin V.B., Investigation of impurity-induced microwave absorption in Au-doped and pure Silicon // 19th Int. Conference on defects in semiconductors. Aveiro, Portugal, 1997. Abstracts, P.278.
357. Андреев Б.А., Котерева Т.В., Паршин В.В., Шмагин В.Б., Heidinger R. Кремний с минимальными диэлектрическими потерями в миллиметровом диапазоне длин волн. // Неорганические материалы. 1997. Т.33. №11. С.1301-1304.
358. Б.А. Андреев Исследование влияния природы и концентрации примесей в ковалентных полупроводниковых кристаллах на поглощение излучения большой мощности в дальнем инфракрасном и микроволновом диапазонах // Информационный бюллетень РФФИ. 1998 Т. 6. №3 С.184.
359. Andreev B.A., Shmagin V.B., Gusev A.V., Kotereva T.V., Heidinger R. and Parshin V.V. The silicon with ultra low dielectric losses for the high-power gyrotron windows // Proceedings of the 24th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, ed. by D. Gershoni, World Scientific, Singapore, 1999, ISBN: 981-02-4030-9 (CD), Section XI (A), P.4
360. Сенников П.Г., Андреев Б.А., Котерева Т.В., Курганов А.Г., Гусев А.В., Римап Х., Абросимов Н., Нимап Х., Шиль Д., Поль Х.-Й.. Спектроскопические параметры полос поглощения локальных колебательных мод (ЛКМ) примесей углерода и кислорода в моноизотопном кремнии ²⁸Si ²⁹Si и ³⁰Si. //2-е Нижегородское совещание «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение», Нижний Новгород, Россия 19-22 июня. Тезисы докладов, С. 31-33.
361. Андреев Б.А., Яблонский А.Н., Емцев В.В., Сенников П.Г., Курганов А.Г., Котерева Т.В., Гусев А.В., Нимап Х., Абросимов Н., Шиль Д., Римап Х., Поль Х.-Й.. ИК спектроскопия мелких доноров и акцепторов в моноизотопном кремнии. //2-е Нижегородское совещание «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение», Нижний Новгород, Россия 19-22 июня. Тезисы докладов, С. 34-35.
362. Сенников П.Г., Андреев Б.А., Котерева Т.В., Курганов А.Г., Гусев А.В., Римап Х., Абросимов Н., Поль Х.-Й. Электрически активные примеси в моноизотопном кремнии//2-е Нижегородское совещание «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение», Нижний Новгород, Россия 19-22 июня. Тезисы докладов,
363. Алешкин В.Я., Андреев Б.А., Гавриленко В.И., Ерофеева И.В., Козлов Д.В., Кузнецов О.А. Мелкие акцепторы в напряженных гетероструктурах Ge/Ge_{1-x}Si_x с квантовыми ямами // Физика и техника полупроводников 2000. Т.34. Вып.5. С.582.
364. Aleshkin V.Y., Andreev B.A., V.I. Gavrilenko, I.V. Erofeeva, D.V. Kozlov, O.A. Kuznetsov, Resonant acceptor states in Ge/Ge_{1-x}Si_x MQW heterostructures Nanotechnology 2000. Vol 11(4). P. 348.
365. Aleshkin VY, Andreev BA, Gavrilenko VI, Erofeeva IV, Kozlov DV, Kuznetsov OA, Moldavskaya MD, Novikov AV Shallow accepters in Ge/GeSi multi-quantum well heterostructures PHYSICA E 2000 Vol. 7(3-4), P. 608.

366. Алешкин В.Я., Андреев Б.А., Гавриленко В.И., Ерофеева И.В., Козлов Д.В., Кузнецов О.А. Резонансные состояния акцепторов в гетероструктурах Ge/Ge_{1-x}Si_x с квантовыми ямами//Известия РАН. Серия физическая 2001.Т.65(2), С.249.
367. Hansen W.L., Haller E.E.,// IEEE Trans. Nucl. Sci. 1974. Vol.21. N. 1. p.251.
368. Edwards W.D.//J.Appl.Phys. 1963. Vol. 34(8). P.2497.
369. Фистуль В.И., Мильвидский М.Г., Омеляновский Э.М., Гришина С.П.// ДАН.1968. Т.149(5).С.1119.
370. Фистуль В.И., Яковенко А.О., Гвелисиани А.А. и др.//Известия АН Неорганические материалы. 1975.т.11. С.539.
371. Гончаров Л.А. //Известия АН Неорганические материалы. 1978.т.14. С.985.
372. Г.Г.Девятых, И.Д.Ковалев, К.К.Малышев, Л.И.Осипова, В.М.Степанов, С.В.Яньков "Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты"//Высокочистые вещества, 1992, №. 5-6, с.7
373. Малышев К.К., Степанов В.М.// Высокочистые вещества. 1990.№2.С.229.
374. Reiss H., Fuller C.S., Morin F.J.// Bell Syst. Tech. J 1956. V.35. P.535.
375. Быкова Е.М., Гончаров Л.А., Лифшиц Т.М., Сидоров В.И., Холл Р.Н. Германий высокой чистоты . I. Остаточные электрически активные примеси //ФТП. 1975. Т.9. С.1853-1860. II. Взаимодействие лития с кислородом . С.1861.
376. Hubbard G.S., Haller E.E., Hansen W.L. //IEEE Trans.Nucl. Sci. 1977. Vol. 24. P. 48.
377. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия. 1982. 312 С.
378. Fuller C.S., Struthers J.D., Ditzenberger J.A., Wolfstirn K.B. Diffusivity and Solubility of Copper in Germanium//Phys.Rev. 1954.V.93(6). P.1182
379. Астахова Е.Ф., Глориозова Р.И., Колесник Л.И. и др.//Высокочистые вещества. 1989. №4. С.147.
380. Bulanov A.D., Devyatych G.G., Gusev A.V. Sennikov P.G., Pohl H.-J., Riemann H., Schilling H., Becker P., //Cryst. Res. Technol. 2000. Vol.35(9). P.1023.
381. Karaiskaj D., Thewalt M.L.W., Ruf T., Cardona M. Photoluminescence studies of isotopically enriched silicon // Phys. Status Solid.(b) 2003. Vol.235(1). P.63.
382. Гершензон Е.М., Ладъжинский Ю.П., Мельников А.П.//ФТП. 1977, Т.11.С.1100.
383. Cuthbert J.D. II. Auger Electron Conductivity in Silicon //J. Appl. Phys. 1971. Vol.42. P747.
384. Бабич В.М., Баран Н.П., Доценко Ю.П.и др. //УФЖ. 1988. Т.33.С.593.
385. Pensl G., Schulz M., Holzlein K., Bergholz W., Hutchison J.L. //Appl.Phys.A.(Springer-Verlag) 1989. V.48. n 1. P.49.
386. Deak P., Snyder L.C., Corbett J.W. Silicon-interstitial–oxygen-interstitial complex as a model of the 450°C oxygen thermal donor in silicon //Phys. Rev. Lett. 1991. V.66(6). P.747.
387. Emtsev V.V., Daluda Yu.N., Schmalz K. //Sol.St.Phenomena (Trans.Tech.Publication). 1991. V. 19-20. P.229.
388. Daluda Yn.N., Emtsev V.V., Schmalz K.//Radiat.Eff. 1989. V.107. P.93.
389. Emtsev V.V., Oganesyanyan G.A., Schmalz K. //Procc. 1 National Conf. on Def. in Semicond. 27 April - 1 May, 1992 (St.-Peterburg, Russia). Sol.St.Phenomena (Trans.Tech.Publications, 1992).
390. Shimura F.//Sol.St.Phenomena (Trans.Tech. Publication). 1991. V.19-20. P.1-12.
391. Далуда Ю.Н., Емцев В.В., Кервалишвили П.Д., Петров В.И., Шмальц К.//ФТП. 1987. Т.21. В.7. С.1283.

392. Kamiura Y., Hashimoto F., Yoneta M. Novel thermal donors generated in Cz silicon by prolonged annealing at 470°C //Material Science Forum (Ed. G. Ferenczi). Trans Tech. Publications. 1989. V.38-41. P.673.
393. Suezawa M., Sumino K, Harada H., Abe T. //Jap.J.Appl.Phys. 1988. V.27(1). P.62.
394. Hara A., Hirai I., Ohsawa A. NL10 defects formed in Czochralski silicon crystals //J.Appl.Phys. 1990. V67(5). P.2462.
395. Steele A.G., Lenchyshyn L.C., Thewalt M.L.W. Photoluminescence study of nitrogen-oxygen donors in silicon//Appl.Phys. Lett. 1990. V.56. n 2. P.148.
396. Kimerling L.C., Benton J.L., Lee K.M., Stavola M. //In: MRS Symp. Proc. 1985. V.46. MRS, Pittsburgh, Penn., USA. P.3-12.
397. Gaworzewski P., Schmalz K.//Phys.Stat.Sol.(a).1983.V.77. P.571-581.
398. Watkins G.D. Defects in irradiated silicon: EPR and electron-nuclear double resonance of interstitial boron Phys.Rev.B. 1975. V.12(12). P.5824.
399. Clayborn M., Newman R.C. Mater. Sci.Forum. (Trans Tech. Publications). 1989. V.38-.
400. Watkins G.D., Corbett J.W. Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance and Electron-Nuclear Double Resonance of the Si-E Center//Phys.Rev. 1964. V.134(5). P.A1359.
401. В.В.Емцев, Т.В.Машовец, А.Г.Абдусаттаров ФТП. 1987. Т.21. В.11. С.2106-2109.
402. Витман Р.Ф.//Изменения фазового состояния кислорода в кремнии в результате воздействия температуры и высокого давления. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.- Ленинград. 1986. С.140-175.
403. Misiuk A. //Solid State Phenomena. 1991.Vol.18-20. P.386.
404. Emtsev V.V. JR, Ammerlaan C.A.J., Andreev B.A., Emtsev V.V., Oganessian G.A., Misiuk A., Londos C.A. Early stages of oxygen aggregation and thermal donors in silicon annealed under hydrostatic pressure //Journal of Materials Science:Materials in Electronics. 2001. Vol. 12 (4-6), P.223.
405. Lee Y. J., Von Boehm J., Nieminen R. M. Simulation of the kinetics of oxygen complexes in crystalline silicon// Phys. Rev. B. 2002. Vol.66. P.165221.
406. Coutinho J., Jones R., Briddon P. R., Öberg S., Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: Density-functional calculations //Phys. Rev. B 2000. **62**, P.10824.
407. Flyagin V.A., Goldenberg and A.L. Zapevalov V.E. Advanced Russian Gyrotrons for Plasma Investigations. The 19th Int. Conference on Infrared and Millimeter Waves. October 17-20,1994, Japan, P.77.
408. Гарин Б.М. О минимальных потерях в твердых диэлектриках в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах. Росс. науч.-техн. конф. “Диэлектрики - 93”. (С-Петербург, июнь 1993), Т.1. СПб, 1993. С. 98.
409. Паршин В.В. Диэлектрические материалы для окон вывода энергии гиротронов. Препринт ИПФ АН, Н.Новгород, 1993.
410. Parshin V.V. Dielectric materials for gyrotron output windows. Int.J.of Infrared & Millimeter Waves. 1994, Vol. 15, N.2. P. 339-348, 1994.
411. Гарин Б.М., Копнин А.Н., Пархоменко М.П., Изынеев А.А., Сабликов В.А. Метод создания кремния с экстремально низкими потерями в диапазоне миллиметровых и субмиллиметровых волн. Письма в ЖТФ, том 20, вып. 21, 1994 с. 56.
412. Parshin V.V., Heidinger R., Andreev B.A., Gusev A.V., Shmagin V.B.. The silicon, as a material for the high-power output gyrotron windows. //Int. J. of Infrared & Millimeter waves.1995, Vol 16, N5, P. 863.

413. *Dryagin Yu.A., Parshin V. V.* A method to measure dielectric parameters in 5-0,5mm wavelength band. *Int. J. of Infrared & Millimeter Waves.* 1992, Vol.13, N.7, P.1023.
414. *Heidinger R., Link G.* Dielectric loss measurements between 25-300K with a hemispherical Fabry-Perot resonator. *Dig. 18th Int. Conf. of IR & MM Waves. Colchester (UK), 1993, SPIE, v.2104, P. 64.*
415. *Милнс А.* Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. 562 с.
416. *Полупроводники.* Под ред. Н.Б.Хеннея; пер. с англ. под ред. проф. Б.Ф.Ормонта М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 667 с.
417. *Bruckner B.* Electrical properties of gold-doped silicon. // *Phys.stat.sol. (a).* 1971. v.4. p.685
418. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела., М.: Мир, 1974. с.315-316.
419. *Ennen H., Schneider J., Pomrenke G.* 1.54- μm luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1983. **43**, 943.
420. *Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P.* // *J.Phys.Chem. Solids.* 1962. Vol.23. P.1381.
421. *Ennen H., Pomrenke G., Axmann A.* 1.54- μm electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1985. Vol.46. P. 381.
422. *Xie Y.-H., Fitzgerald E.A., Mii Y.J.* Evaluation of erbium-doped silicon for optoelectronic applications // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol.70. P. 3223.
423. *Zheng B., Michel J., Ren F.Y.G., Kimerling L.C.* Room-temperature sharp line electroluminescence at $\lambda=1.54 \mu\text{m}$ from an erbium-doped, silicon light-emitting diode // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. P. 2842.
424. *Franzo G., Priolo F., Coffa S.* Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. P.2235.
425. *Stimmer J., Reittinger A., Nutz J.F., Abstreiter G., Holzbrecher H., Buchal Ch.* Electroluminescence of erbium-oxygen-doped silicon diodes grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. P.3290.
426. *Neufeld E., Sticht A., Luigart A., Brunner K., Abstreiter G.* Room-temperature 1.54 μm electroluminescence from erbium-doped Si/SiGe waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol.73(21). P.3290.
427. *Neufeld E., Markmann M., Vörckel A., Brunner K., Abstreiter G.* Optimization of erbium-doped light-emitting diodes by p-type counterdoping // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol.75(5). P.647.
428. *Stepikhova M., Andreev B., V. Kuznetsov, Z. Krasil'nik, A. Soldatkin, V. Shmagin and M. Bresler* Effect of Selective Doping on Photo- and Electroluminescence Efficiency in Si:Er Structures // *Solid State Phenomena.* 2002. Vol. 82-84 P. 629.
429. *Shmagin V.B., Kuznetsov V.P., Remizov D.Yu., Krasilnik Z.F., Krasil'nikova L.V., Kryzhkov D.I.* Effect of breakdown nature on Er-related electroluminescence intensity and excitation efficiency in Si:Er light emitting diodes grown with sublimation MBE technique // *Mater.Sci. and Engineering B.* 2003. Vol.105. P.70.
430. *Priolo F., Franzo G., Coffa S., Carnera A.* Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er^{3+} in crystalline Si // *Phys. Rev.B.* 1998. Vol.57. P.4443.
431. *Gusev O.B., Bresler M. S., Pak P. E., Yassievich I. N. Forcales M., Vinh N. Q., Gregorkiewicz T.* Excitation cross section of erbium in semiconductor matrices under optical pumping Gusev O. B // *Phys.Rev.B.* 2001. Vol.64. P.075302.
432. *Zhao X., Komuro S., Isshiki H., Aoyagi Y., Sugano T.* Fabrication and stimulated emission of Er-doped nanocrystalline Si waveguides formed on Si substrates by laser ablation // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol.74(1). P.120.

433. Chen M. J., Yen J. L., Li J. Y., Chang J. F., Tsai S. C., Tsaic C. S. Stimulated emission in a nanostructured silicon pn junction diode using current injection //Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84(12). P.2163.
434. Stimmer J., Reitinger A., Nützel J.F., Abstreiter G., Holzbrecher H., Buchal Ch . Electroluminescence of erbium–oxygen-doped silicon diodes grown by molecular beam epitaxy.//Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 3290.
435. Serna R., Shin Jung H., Lohmeier M., Vlieg E., Polman A., Alkemade P.F.A. Incorporation and optical activation of erbium in silicon using molecular beam epitaxy// J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 2658
436. Scalese S., Franzo G., Mirabella S., Re M., Terrasi A., Priolo F., Rimini E., Spinella C., Carnera A. Effect of O:Er concentration ratio on the structural, electrical, and optical properties of Si:Er:O layers grown by molecular beam epitaxy //J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88(7). P.4091.
437. Кузнецов В.П., Рубцова Р.А. Особенности метода сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии Si и его возможности при получении структуры Si:Er/Si//ФТП.2000.Т.34.С.
438. Андреев А.Ю., Андреев Б.А., М.Н. Дроздов, Кузнецов В.П., Красильник З.Ф., Карпов Ю.А, Рубцова Р.А., Степихова М.В., Ускова Е.А., Шмагин В.Б., Ellmer H., Palmetshofer L., Piplitz K., Hutter H. Оптически активные слои кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//ФТП. 1999. Т. 33. Вып.2. С. 156.
439. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Шенгуров Д.В., Palmetshofer L., Ellmer H. Солегирирование эрбием и кислородом кремниевых слоев в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии ФТП, 2001, том 35, Вып. 8, С. 954.
440. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Крыжков Д.И., Влияние режимов роста на фотолюминесценцию слоев кремния, легированных эрбием в процессе сублимационной МЛЭ//ФТТ 2004. Т.46. Вып.1. С.102.
441. Stepikhova M., Andreev B., Krasil'nik Z., Soldatkin A., Kuznetsov V., Gusev O., Uniformly and selectively doped silicon:erbium structures produced by the sublimation MBE method//Materials Science and Engineering: B 2001 Vol. 81 (1-3) P. 67.
442. Stepikhova M.V., Andreev B.A., Shmagin V.B., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Svetlov S.P., Jantsch W., Palmetshofer L., Ellmer H.. Properties of optically active Si:Er and Si_{1-x}Gex layers grown by the sublimation MBE method//Thin Solid Films, 2001, 381(1) P.164.
443. Przybylinska H. W. Jantsch Yu. Suprun–Belevitch M. Stepikhova L. Palmetshofer and G. Hendorfer A. Kozanecki R. J. Wilson and B. J. Sealy Optically active erbium centers in silicon// Phys. Rev. B. 1996. Vol.54. P. 2532.
444. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Palmetshofer L., Stepikhova M., Preier H.. Different Er centres in Si and their use for electroluminescent devices//J.Lumines. 1999. Vol.80. P. 9.
445. Priolo F., Coffa S., Franzo G, Spinella C., Carnera A., Bellani V. Electrical and optical characterization of Er-implanted Si:The role of impurities and defects//J.Appl.Phys.1993.Vol.74(8).P.4936.
446. Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Солдаткин А.О., Бреслер М.С., Гусев О.Б., Ясиевич И.Н Особенности фотолюминесценции эрбия в кремниевых структурах, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//ФТТ, 2001, Т. 43, Вып. 6 С.979.

447. Wahl, A. Vantomme, J. De Wachter, Moons R., Langouche G. Marques J. G. Correia J. G. Direct U. Evidence for Tetrahedral Interstitial Er in Si//Phys.Rev.Let.1997. Vol.79. P.2069
448. Андреев Б.А., Бреслер М.С., Гусев О.Б., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Солдаткин А.О., Ясиевич И.Н. Особенности фотолюминесценции однородно и селективно легированных структур Si:Er/Si, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия АН. Серия физическая 2001 Т.65(2), С.271.
449. Andreev B., V. Chalkov, O. Gusev, A. Emel'yanov, Z. Krasil'nik, V. Kuznetsov, P. Pak, V. Shabanov, V. Shengurov, V. Shmagin, N. Sobolev, Stepikhova M., S. Svetlov Realization of photo- and electroluminescent Si:Er structures by the method of sublimation molecular beam epitaxy//Nanotechnology.2001, Vol. 13 P. 97.
450. Andreev B.A., Gregorkiewicz T., Krasil'nik Z.F., H. Przybylińska and N.Q. Vinh Observation of Zeeman effect in photoluminescence of Er³⁺ ion imbedded in crystalline silicon //Physica B: Condensed Matter, 2001 Vol. 308-310 P. 340.
451. Michel J., Ren F.Y.G., Zheng B., Jacobson D.C., Poate J.M., Kimerling L.G..The physics and application of Si:Er for light emitting diodes //Materials Science Forum. 1994.Vol.143-147. P. 707.
452. Polman G.N. van den Hoven J.S. Custer, J.H. Shin, Serna R., Alkemade P.F.A.Erbium in crystal silicon: Optical activation, excitation, and concentration limits.//J. Appl. Phys. 1995.Vol.77. P. 1256.
453. Krasilnik Z.F., Aleshkin V.Ya., Andreev B.A., Gusev O.B. Jantsch W., Krasilnikova L.V., Krizhkov D.I., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Shmagin V.B., Sobolev N.A., Stepikhova M.V., Yablonsky A.N., SMOBE grown uniformly and selectively doped Si:Er structures for LEDs and lasers // in "Towards the first silicon laser" Eds. L. Pavesi, S. Gaponenko, L. Dal Negro, Kluwer Academic Publishers, 2003. P.445.
454. Serna R., Shin J. H., Lohrmeier M., Vlieg E., Polman A.Incorporation and optical activation of erbium in silicon using molecular beam epitaxy//J.Appl.Phys. 1996.Vol.79(5). P.2658.
455. Гастев С.В., Емельянов А.М., Соколов Н.А., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Шмагин В.Б., Эффективное сечение возбуждения фотолюминесценции и время жизни в возбужденном состоянии ионов Er³⁺ в многослойных селективно легированных Si:Er-структурах //ФТП, 2003, Т. 37, Вып. 9. С.1123.
456. Бреслер М.С., Гусев О. Б., Захарченя И. П., Ясиевич И. Н.//ФТТ. 1996. Т.38. С.1474.
457. О. Б. Гусев. Дисс. на соискание уч.ст. д.ф.-м. н. ФТИ РАН. С.- Петербург, 1998. 208 с.
458. Ammerlaan C.A.J., Thao D.T.X., Gregorkiewicz T., Andreev B.A., Krasil'nik Z.F. Photoluminescence of erbium-doped silicon: temperature dependence//Solid State Phenomena 1999. Vol. 70. P. 359.
459. Schmid W.//Phys. Stat. Sol. B 1977. Vol. 84. P.529.
460. Steiner T. Thewalt M.L.W. Photoluminescence Lifetimes of In, Tl and Bi Bound Excitons in Silicon//Solid State Commun. 1984.Vol.49. P. 1121.
461. Green M.A., Zhao J., Wang A., Reece J., Gal M. Efficient silicon light-emitting diodes// Nature. 2001. Vol.410. P.805
462. Yassievich I.N., Kimerling L.C.//Semicond.Sci.Technol.1993.Vol.8. P.718.
463. Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Д.И. Крыжков, Яблонский А.Н., Кузнецов В.П., Gregorkiewicz T., Klik M.A.J. Особенности спектров возбуждения фотолюминесценции ионов Er³⁺ в эпитаксиальных кремниевых структурах, легированных эрбием//ФТТ 2004. Т.46. Вып.1. С.98.

464. Coffa S., Franzo G., Priolo F. Light Emission from Er-doped Si: Materials Properties, mechanisms, and device performance//Mater. Res.Soc. Bull.1998. Iss.23. P.25.
465. Шмагин В.Б., Андреев Б.А., а.в.Антонов, Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Кузнецов О.А., Ускова Е.А., Ammerlaan С.А.Ј., Pensl G.. Электрически активные центры в светоизлучающих слоях Si:Er/Si, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии //ФТП. 2002. Т.36, Вып.2. С.178.
466. Ammerlaan С.А.Ј., Andreev В.А., Emtsev V.V., Oganessian G.A., Poloskin D.S., Sobolev N.A., Shallow donors in silicon coimplanted with rare-earth ions and oxygen //Physica B: Condensed Matter, 2001 Vol. 308-310, P. 350.
467. Emtsev V.V. Jr., Ammerlaan С.А.Ј., Andreev В.А., Oganessian G.A., Poloskin D.S., Shek E.I. , Sobolev N.A., Thermal Donors in Silicon Implanted with Rare Earth Impurities Solid State Phenomena 2002 Vol. 82-84 P. 93.
468. Александров О.В., Захарьин А.О., Соболев Н.А., Шек Е.И., Маковийчук М.И., Паршин Е.О.// ФТП. 1998. Т. 32. С.1029.
469. Emtsev V.V., Emtsev V.V.Jr, Poloskin D.S., Shek E.I., Sobolev N.A.A comparative study of donor formation in dysprosium, holmium, and erbium implanted silicon // J of Luminescence 1999. Vol.80. P.391.
470. Gifeisman Sh.N., Tkachuk A.M., Prizmak V.V. //Opt.ika I Spectrosc. 1978. Т. 44 С. 68.
471. Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Shtel'makh K.F. Avalanche breakdown-related electroluminescence in single crystal Si:Er:O//Appl. Phys. Lett, 1997. Vol.71. P.1930.
472. Справочник по лазерам, под ред. А.М. Прохорова (М, Сов. радио, 1978) т. 1, ч. II, гл. 11-13.
473. Коровкин А.М, Морозов А.М., Ткачук А.М., Федоров А.А., Федоров В.А., Феофилов П.П. Спонтанное и вынужденное излучение гольмия в кристаллах LaNa(MoO₄)₂ и LaNbO₄: в сб."Спектроскопия кристаллов" Москва: "Наука", 1975 стр.281-287.
474. Emtsev V.V., Sobolev N.A., Andreev В.А., Poloskin D.S., Shek E.I. Thermal donors in silicon doped with erbium//Solid State Phenomena 1997. Vol.7. N.8. P. 207.
475. Emtsev V.V., Andreev В.А., Poloskin D.S., Sobolev N.A., Shek E.I. Donor centers in Erbium-implanted silicon//Mater.Sci. Forum. 1998. Vol.58-2. P.1515.
476. Андреев Б.А., Соболев Н.А., Николаев Ю.А., Курицын Д.И, Маковийчук М.И., Паршин Е.О. Низкотемпературная фотолуминесценция кремния, легированного гольмием//ФТП. 1999. Т. 33. С. 420.
477. Sobolev N.A., А.М. Emelyanov, Y.A. Nikolaev, Andreev В.А., Krasilnik Z.F., Holmium-related luminescence in crystalline silicon//Materials Science and Engineering: B 2001 Vol. 81(1-3) P. 176.
478. Miniscalco W.J.// J. Lightwave Technology. 1991.Vol.9. P.234.
479. Takahei K. Taguchi A.//Mater. Sci. Forum. 1992. Vol.83-87. P.641.
480. Vinh N. Q., Klik M., Andreev В.А., Gregorkiewicz T. //Spectroscopic characterization of Er-1 center in selectively doped silicon//Materials Science and Engineering B. 2003, Vol.105, p.150.
481. H. Przybylinska, N.Q. Vinh, B.A. Andreev, Z.F. Krasilnik, and T. Gregorkiewicz. Microscopic Structure of Er-Related Optically Active Centers in Si // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003, V. 770, pp.1711.
482. Андреев Б.А., Андреев А.Ю., Гапонова Д.М., Красильник З.Ф., Новиков А.В., Степихова М.В., Шмагин В.Б., Кузнецов В.П., Ускова У.А., Lanzerstorfer S. Оптически

- активные центры в кремнии, легированном эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии//Известия АН. Сер. физическая. 2000. Т.64. №2. С.269.
483. Л.И. Шифф// Квантовая механика. М. ИЛ.1959.
484. Stepikhova M., A. Andreev, Andreev B., Krasil'nik Z., Shmagin V., Kuznetsov V., Rubtsova R., Jantsch W., Ellmer H., Palmeshofer L., Preier H., Karpov Yu., Piplits K., Hutter H. Optically active Si:Er layers grown by the sublimation MBE method//Acta Physica Polonica A. 1998. Vol.4(3), P. 549.
485. Andreev B.A., Andreev A.Y., Ellmer H., Hutter H., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Lanzerstorfer S., Palmeshofer L., Piplits K., Rubtsova R.A., Sokolov N.S., Shmagin V.B., Stepikhova M.V., Uskova E.A. Optical Er-Doping of Si during Sublimational Molecular Beam Epitaxy//Journal of Crystall Growth. 1999. Vol.201/202. P.534.
486. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Бер Б.Я, Дроздов Ю.Н., Яблонский А.Н., Светоизлучающие слои твердого раствора кремний-германий, легированные эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии//ФТП 2002. Т. 36, Вып. 6, С.662.
487. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Бер Б.Я. Распределение эрбия и германия в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, выращенных кремнии методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в среде GeH_4 //Неорганические материалы. 2003.Т.39. №1. С.3.
488. K. Eberl, S.S.Lyer, S. Zollner, J.S.Tsang and F.K.LeGous Growth and strain compensation effects in the ternary $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy system // Appl. Phys.Lett. 1992. Vol.60, P.3033.