

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ИК–ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ–28, 29 И 30 С ВЫСОКИМ ИЗОТОПНЫМ ОБОГАЩЕНИЕМ

© 2012 г. Т. В. Котерева, А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН

Представлены результаты исследования спектров ИК–поглощения мелких доноров и акцепторов в высокочистых монокристаллах стабильных изотопов кремния ^{28}Si (99,99%), ^{29}Si (99,92%) и ^{30}Si (99,97%), выращенных методом бестигельной зонной плавки. Определено содержание остаточных примесей бора, фосфора и мышьяка в исследуемых монокристаллах с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{12}$, $4 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{12}$ ат/см³ соответственно. Результаты ИК–спектроскопического определения содержания мелких доноров и акцепторов хорошо согласуются с данными о концентрации свободных носителей заряда, полученными из измерений эффекта Холла. Изучены параметры линий поглощения примесей бора и фосфора в монокристаллах изотопов кремния. Показано, что изменение изотопного состава кремния приводит к сдвигу энергетического спектра мелких примесных центров в область высоких энергий с ростом атомной массы изотопа.

Ключевые слова: кремний, стабильные изотопы, монокристаллы, спектры ИК–поглощения, электроактивные примеси.

Введение

В последнее десятилетие активно развивается новое направление в технологии кремния — получение высокочистых кристаллов стабильных изотопов кремния [1, 2]. Проводятся исследования влияния изотопного состава на свойства кремния [3].

Наиболее сильное влияние на электрофизические и оптические свойства кремния оказывают примеси элементов III и V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, создающие в запрещенной зоне кремния мелкие акцепторные и донорные уровни. Одним из эффективных методов определения электроактивных примесей в полупроводниках является абсорбционная ИК–спектроскопия. Изотопный состав кремния может заметно влиять на параметры полос ИК–поглощения в кристаллах [4, 5]. Поэтому при ИК–спектроскопическом определении электроактивных примесей необходимо учитывать изотопические эффекты.

Теоретическая зависимость энергии ионизации мелких доноров и акцепторов от средней изотопной массы изучена авторами работы

[4]. Показано, что сдвиг линий поглощения ^{30}Si относительно ^{28}Si составляет $(0,47 + 0,27) \text{ см}^{-1}$ и определяется изотопной зависимостью диэлектрической проницаемости (как $M^{-1/2}$, где M — средняя атомная масса) и эффективной массы носителей. Изотопное обогащение приводит к сужению линий и изменению энергии связи для бора и фосфора [5]. Степень изотопного обогащения ранее изученных образцов кремния ^{29}Si и ^{30}Si составляла ~90%. Исследование высокочистых монокристаллов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si с более высокой степенью изотопного обогащения, с содержанием фоновых примесей кислорода и углерода $n \cdot 10^{15}$ ат/см³ позволяет продолжить изучение изотопных эффектов в энергетических спектрах примесей на новом уровне.

Образцы и методы исследования

Образцы изотопов кремния были получены по силановой технологии [1]. Монокристаллы выращивали методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона в кристаллографическом направлении (100). В исследуемых образцах ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si концентрация углерода и

кислорода составляла $<n \cdot 10^{15}$ ат/см³. Изотопный состав (табл. 1) определяли методом лазерной масс-спектрометрии [6].

Для сравнительных измерений использовали образцы кремния *p*- и *n*-типа проводимости природного изотопного состава, марок КДБ-12, КЭФ-4,5, а также образцы моноизотопного ²⁸Si (Si28-1) со степенью обогащения 99,98 % и ³⁰Si (99,74 %).

Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины диаметром 5—10 мм; для ^{nat}Si и ²⁸Si толщиной 1—3 мм, *n*- и *p*-типа проводимости, для ²⁹Si и ³⁰Si толщиной 1 мм *p*-типа проводимости.

Спектры поглощения кремния в диапазоне 200—700 см⁻¹ регистрировали с помощью Фурье-спектрометра IFS113v (Bruker), оснащенного детектором (DTGS с окном из полиэтилена), делителем пучка (лавсановая пленка 3,5 мкм), а также криостатом замкнутого цикла с оптическими окнами из КРС-5 для измерений при гелиевых температурах. Для наблюдения основных и компенсирующих примесей использовали межзонный подсвет от лампы накаливания. Измерения проводили путем накопления 100—500 сканов при спектральном разрешении 0,1—1 см⁻¹. Оценки концентрации электрически активных примесей по спектрам ИК-поглощения проводили с использованием калибровочных коэффициентов для кремния природного изотопного состава [7, 8].

Концентрацию нескомпенсированных носителей заряда определяли из измерений эффекта Холла. Погрешность измерений не превышала 20 %.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния изотопного состава кремния на параметры полос ИК-поглощения. На рис. 1 представлены спектры ИК-поглощения кристаллов ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si. Основной электроактивной примесью во всех образцах был бор. При межзонном подсвете в спектрах появлялись линии донорных примесей, основной из которых был фосфор. В спектрах наблюдались также линии мышьяка. Форма спектральных линий хорошо описывается функцией Лоренца. Из рис. 1 видно, что изменение изотопного состава образцов приводит к сдвигам полос поглощения. Полосы поглощения фосфора и бора в спектрах кремния ²⁹Si и ³⁰Si по сравнению с кремнием ²⁸Si сдвигаются в область высоких энергий с увеличением средней атомной массы приблизительно на 0,1 и 0,3 см⁻¹ соответственно.

Положения максимумов полос поглощения примесей бора и фосфора, а также их сдвиги, обусловленные изотопными эффектами, представлены в табл. 2. Точность определения положения максимумов пиков составила $\pm 0,01$ см⁻¹.

Сравнение с результатами работы [5], представленными в табл. 2, показало, что рассчитанные

нами сдвиги полос поглощения бора и фосфора в кремнии ²⁸Si относительно кремния ³⁰Si меньше на величину не менее $\sim 0,05$ — $0,1$ см⁻¹. Величина сдвига повышается с увеличением энергии переходов.

Известно, что параметры спектральных полос в изотопно-чистых кристаллах изменяются по сравнению с природным кремнием [5], поэтому необходимо исследовать не только положения максимумов, но и полуширину линий (FWHM — ширина пика на половине его высоты) примесного поглощения. Спектроскопические параметры наиболее интенсивных линий поглощения примесей бора и фосфора в монокристаллах изотопов кремния для спектрального разрешения 0,5 см⁻¹ приведены в табл. 3. Изменение полуширины полос по сравнению с ^{nat}Si составило 100 %.

В табл. 4 приведены спектральные характеристики линий, соответствующих переходам бора 2Г₈ и фосфора 2p₀, полученных описанием функцией Лоренца полос спектров образцов с различным изотопным обогащением. Из данных табл. 4 видно, что частоты максимумов полос сдвигаются в высокоэнергетическую область при увеличении средней атомной массы кремния.

Исследование формы линий поглощения бора и фосфора при различном спектральном разрешении, показало, что влияние изотопного состава на полуширину полос проявляется при разрешении $< 0,3$ см⁻¹.

Таблица 1

Изотопный состав исследуемых образцов кремния

Образец	Содержание изотопа, % (ат.)		
	²⁸ Si	²⁹ Si	³⁰ Si
²⁸ Si	99,9956	0,0042	0,00021
²⁹ Si	0,023	99,923	0,054
³⁰ Si	0,005	0,021	99,974

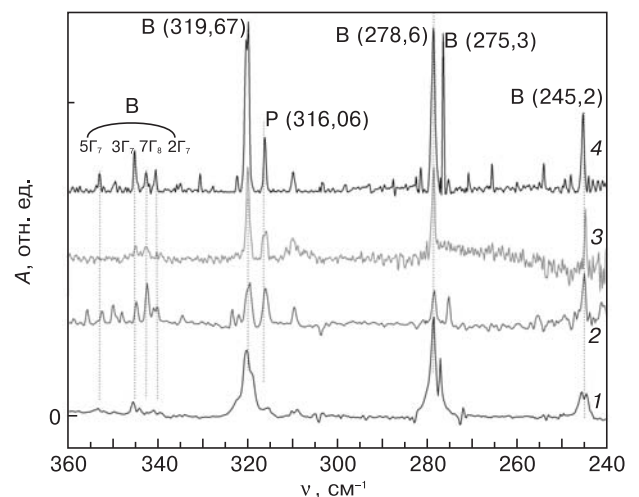


Рис. 1. Спектры поглощения примесей бора и фосфора в образцах изотопов кремния: 1 — ^{nat}Si; 2 — ²⁸Si; 3 — ²⁹Si; 4 — ³⁰Si

Таблица 2

**Положения максимумов линий поглощения и сдвиги частот примесей В и Р
в изотопно-обогащенном кремнии ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si**

Примесь	Обозначение перехода [9]	Положение максимума линий поглощения, см^{-1}			Сдвиг частоты линий поглощения, см^{-1}		
		^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si	$\nu(^{28}\text{Si}) - \nu(^{29}\text{Si})$	$\nu(^{28}\text{Si}) - \nu(^{30}\text{Si})$	$\nu(^{28}\text{Si}) - \nu(^{30}\text{Si})$ [5]
Р	$2p_0$	275,27	*	275,33	*	-0,04	-0,06
	$2p_{\pm}$	315,99	316,01	316,06	-0,02	-0,06	-0,10
	$3p_0$	323,39	*	323,46	*	-0,07	0,10
В	$1\Gamma_8$	244,94	*	245,22	*	-0,28	*
	$2\Gamma_8$	278,26	278,42	278,56	-0,16	-0,30	-0,31
	$3\Gamma_8$	309,49	309,52	309,81	-0,30	-0,32	-0,32
	$1\Gamma_6$	319,34	319,40	319,67	-0,06	-0,33	-0,35
	$1\Gamma_7$	320,15	320,31	320,440	-0,16	-0,29	-0,31
	$4\Gamma_8$	322,04	322,06	322,300	-0,03	-0,28	-0,37
	$5\Gamma_8$	334,47	334,58	334,77	-0,12	-0,30	-0,36
	$2\Gamma_7$	340,07	340,32	340,35	-0,05	-0,28	-0,38
	$7\Gamma_8$	342,30	342,46	342,49	-0,16	-0,19	*
	$3\Gamma_7$	344,77	*	345,11	*	-0,33	-0,38
	$5\Gamma_7$	352,56	*	352,92	*	-0,36	-41

* Не определялось.

Таблица 3

**Положения максимумов и полуширины наиболее интенсивных линий поглощения примесей В и Р
в монокристаллах изотопов кремния для спектрального разрешения $0,5 \text{ см}^{-1}$**

Изотоп	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}
	Бор				Фосфор			
natSi	320,09	2,48	278,70	2,20	316,34	2,11	275,07	1,90
^{28}Si	319,35	1,20	278,33	0,53	316,03	0,82	275,06	0,78
^{29}Si	319,89	1,16	278,43	1,02	316,07	1,71	276,12	0,76
^{30}Si	320,12	1,26	278,68	1,04	316,05	0,81	276,27	0,51

При разрешении 1 и $0,5 \text{ см}^{-1}$ значения полуширины полос составляют $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. При разрешении $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ полосы сужаются, минимальные значения полуширины составляют $0,2 \text{ см}^{-1}$.

В спектрах образцов, обогащенных изотопами ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , положения максимумов линий фосфора и бора в пределах погрешности совпадают с данными работ [5, 10] для природного и изотопно-обогащенного кремния. Изотопические сдвиги полос поглощения бора и фосфора в ^{28}Si относительно кремния ^{30}Si невелики и не превышают $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$, а полуширина полос поглощения определяется спектральным разрешением.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полосы поглощения 320, 316 и 382 см^{-1} для примесей бора, фосфора и мышьяка соответственно, можно использовать для определения их концентрации в изотопно-обогащенном кремнии,

с использованием методики, основанной на вычислении площади под кривой.

Определение содержания электрически активных примесей в монокристаллах изотопов кремния. Для определения концентрации примесей бора и фосфора регистрировали спектры образцов ^{29}Si и ^{30}Si при температуре 16 К со спектральным разрешением 0,5 и 1 см^{-1} . Содержание электрически активных примесей определяли, основываясь на подходах, изложенных в стандарте АСТМ. Базовые линии для обнаруженных примесей проводили в соответствии со стандартом для кремния природного изотопного состава [11] (рис. 2). Для определения содержания электрически активных примесей использовали градуировочные коэффициенты из работ [7, 8] для кремния природного изотопного состава.

Концентрации примесей бора и фосфора были вычислены для образцов кремния ^{29}Si и ^{30}Si .

Таблица 4

Характеристики полос поглощения в области 278 см^{-1} в спектрах образцов с различным изотопным обогащением для спектрального разрешения $\text{res } 0,5\text{ см}^{-1}$

Изотоп	$\nu, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	$\nu, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	
	Бор		Фосфор		
^{28}Si :	99,91 %	278,32	1,2	275,10	0,57
	99,995 %	278,26	0,83	275,09[5]	—
^{29}Si :	91,37 % [5]	278,44	—	275,13	—
	99,97 %	278,51	0,70	275,0	0,98
^{30}Si :	89,80 % [5]	278,57	—	275,147	—
	99,74 %	278,79	0,80	275,23	0,97
	99,92 %	278,68	0,86	275,33	0,79

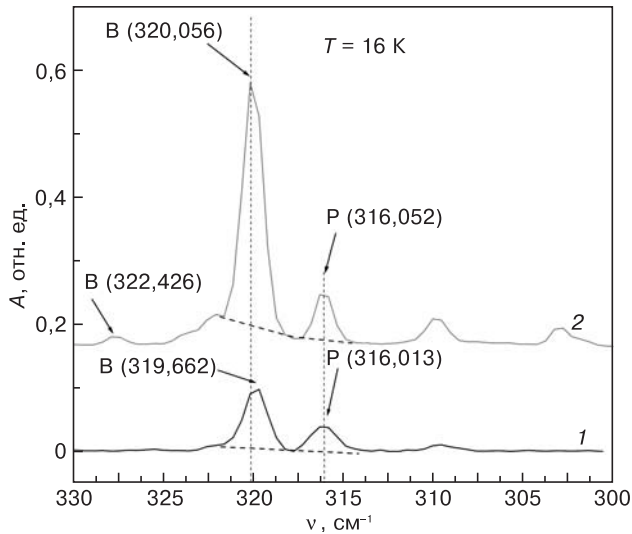


Рис. 2. Базовые линии в спектрах поглощения образцов изотопно-обогащенного кремния ^{29}Si (1) и ^{30}Si (2). Разрешение — 1 см^{-1}

В ИК-спектрах образца ^{30}Si была найдена линия при 382 см^{-1} , которая отнесена к примеси мышьяка. Сдвиг максимума этой линии в ^{30}Si относительно спектра кремния ^{28}Si составил $0,3\text{ см}^{-1}$. По площади под кривой была определена концентрация примеси мышьяка.

Результаты определения содержания примесей бора, фосфора и мышьяка в кремнии природного изотопного состава и в изотопно-обогащенном кремнии представлены в табл. 5.

Проверку правильности проводили путем сопоставления данных о суммарной концентрации электрически активных примесей, полученных методом ИК-спектроскопии, с результатами определения концентрации свободных носителей из измерений эффекта Холла (табл. 6). Результаты измерений эффекта Холла согласуются с данными

Таблица 5

Содержание примесей В, Р и Аs в образцах кремния, обогащенного изотопами, по данным ИК-спектроскопии

Образец	В, ат/см ³	Р, ат/см ³	As, ат/см ³
КДБ-12	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$
КЭФ-4,5	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$
^{28}Si	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$	$< 4 \cdot 10^{11}$	$< 1 \cdot 10^{12}$
^{29}Si	$(8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{13}$	$(7,7 \pm 0,3) \cdot 10^{12}$	$< 5 \cdot 10^{12}$
^{30}Si	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$	$(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{12}$

Таблица 6

Результаты определения концентрации нескомпенсированных носителей заряда

Образец	Концентрация нескомпенсированных носителей заряда, ат/см ³	
	ИК-спектроскопия	Эффект Холла
natSi	$(8,4 \pm 1,3) \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{15}$
^{28}Si	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{13}$
^{29}Si	$(7,2 \pm 1,1) \cdot 10^{13}$	$8,8 \cdot 10^{13}$
^{30}Si	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{14}$

Таблица 7

Пределы обнаружения метода ИК-спектроскопии для примесей В, Р и Аs в образцах изотопно-обогащенного кремния

Изотоп кремния	Предел обнаружения, ат/см ³		
	В	Р	As
^{28}Si	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{12}$
^{29}Si	$2 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$
^{30}Si	$4 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$

ИК-спектроскопии в пределах погрешности эксперимента.

Погрешность ИК-спектроскопического определения примесей бора, фосфора и мышьяка не превышала 15 %. Возможность определения содержания бора в кремнии, обогащенном ^{28}Si изотопом с помощью коэффициента для кремния природного состава, была показана авторами работы [10].

Пределы обнаружения примесей бора, фосфора и мышьяка в образцах изотопно-обогащенного кремния (табл. 7) были определены по 3σ -критерию для вероятности 0,95 по уровню шума вблизи линий поглощения.

Заключение

В оптическом диапазоне $200\text{—}500\text{ см}^{-1}$ при температуре $T = 16\text{ К}$ исследованы спектры ИК-поглощения изотопно-высокообогащенного кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si . Определены изотопические сдвиги

максимумов полос поглощения фосфора и бора в кремнии ^{29}Si и ^{30}Si относительно ^{28}Si .

Изучена форма полос поглощения примесей бора и фосфора при 278 и 275 cm^{-1} в образцах с разным изотопным составом. Установлена зависимость частот максимумов линий поглощения от средней атомной массы изотопов кремния.

Достигнуты пределы обнаружения для примесей бора, фосфора и мышьяка в изотопно-обогащенном кремнии ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si — $1 \cdot 10^{12}$, $4 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{12}$ ат/см³ соответственно.

Библиографический список

1. **Девярых, Г. Г.** Высокоочищенный монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро / Г. Г. Девярых, А. Д. Буланов, А. В. Гусев, И. Д. Ковалев, В. А. Крылов, А. М. Потапов, П. Г. Сенников, С. А. Адамчик, В. А. Гавва, А. П. Котков, М. Ф. Чурбанов, Е. М. Дианов, А. К. Калитеевский, О. Н. Годисов, Х.-Й. Поль, П. Беккер, Х. Риман, Н. В. Абросимов // ДАН. – 2008. – Т. 421, № 1. – С. 61–64.
2. **Гусев, А. В.** Получение монокристаллического моноизотопного кремния-29 / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев, А. М. Потапов, В. Г. Плотноченко // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 773–776.
3. **Cardona, M.** Isotope effects on the optical spectra of semiconductors / M. Cardona, M. L. Thewalt // Rev. of Modern Phys. – 2005. – N 77. – P. 1173–1224.

4. **Karaiskaj, D.** Dependence of the ionization energy of shallow donors and acceptors in silicon on the host isotopic mass / D. Karaiskaj, T. A. Meyer, M. L. W. Thewalt, M. Cardona // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, N 7. – P. 121201–1–4.

5. **Steger, M.** Shallow impurity absorption spectroscopy in isotopically enriched silicon / M. Steger, A. Yang, D. Karaiskaj, M. L. W. Thewalt, E. E. Haller, J. W. Ager III, M. Cardona, H. Riemann, N. V. Abrosimov, A. V. Gusev, A. D. Bulanov, A. K. Kaliteevskii, O. N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl // Ibid. – 2009. – V. 79. – P. 205210–1–7.

6. **Ковалев, И. Д.** Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии / И. Д. Ковалев, А. М. Потапов, А. Д. Буланов // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1, № 1. – С. 37–44.

7. **Baber, S. Ch.** Net and total shallow impurity analysis of silicon by low temperature fourier transform infrared spectroscopy / S. Ch. Baber // Thin solid films. – 1980. – V. 72, Iss. 1. – P. 201–210.

8. **Kolbesen, B. O.** Simultaneous determination of the total content of boron and phosphorus in high-resistivity silicon by IR spectroscopy at low temperature / B. O. Kolbesen // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 27. – P. 353–355.

9. **Lewis, R. A.** Spectroscopic and piezospectroscopic studies of the energy states of boron in silicon / R. A. Lewis, P. Fisher, N. A. McLean // Australian J. Physics. – 1994. – V. 47. – P. 329–360.

10. **Zakel, S.** Infrared spectrometric measurement of impurities in highly enriched ^{28}Si / S. Zakel, S. Wundrack, H. Niemann, O. Rienitz, D. Schiel // Metrologia. – 2011. – V. 48. – P. 14–19.

11. ASTM Designation: F 1630–00 Standard test method for low temperature FT-IR analysis of single crystal silicon for III-V impurities. – P. 1–7.

УДК 621.315.592

РАССЛОЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА GeSi НА ПОДЛОЖКАХ GaAs И Si

© 2012 г. **Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, П. Л. Нелюба**
Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
Национальной академии наук Украины

Введение

Интерес к твердым растворам GeSi вызван разнообразием их электронных, оптических и механических свойств, которые определяются составом твердого раствора и перспективностью использования для создания приборов, способных работать в условиях повышенной радиации. Гетеросистемы на основе твердых растворов германий—кремний на разных подложках изучают с целью создания солнечных элементов, приемников излучения и других фотоэлектрических приборов. Наноструктурные гетеросистемы с твердым раствором $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ на Si используют для производства сверхвысокочастотных транзисторов и фотоприемников. В процессе изготовления гетеросистем в них

возникают внутренние механические напряжения (ВМН). Это сопровождается генерацией структурных дефектов на границе раздела (ГР) пленка—подложка, приводит к изгибу гетеросистемы, ухудшает характеристики приборов и снижает их надежность [1].

Работа посвящена исследованию электронных, оптических и механических свойств гетеросистем с пленками твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ на подложках GaAs и Si, выявлению особенностей их электронной зонной структуры, релаксации ВМН в зависимости от состава пленки и типа подложки, а также влияния на них γ -облучения. Цель работы — повышение качества гетеросистем за счет снижения уровня ВМН в них, а также выявление возможности получения гетеросистем без деформации

Изучены электронные, оптические и механические свойства гетеросистем $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ на подложках GaAs ($x = 0 \div 0,04$) и Si ($x = 0,75$). Исследования проводили с помощью модуляционной спектроскопии электроотражения света для пленок и подложек, классической спектроскопии в области собственного поглощения пленок, измерения кривизны гетеросистем для определения знака и величины внутренних механических напряжений в них. Установлено изменение состава твердого раствора с образованием новых структур как в процессе осаждения пленок, так и под влиянием γ -облучения. Найдена возможность уменьшения внутренних механических напряжений и улучшения электронных параметров пленки и подложки на границе раздела, а также получения гетеросистем с твердым раствором без деформации изгиба.

Ключевые слова: гетероструктуры, твердые растворы GeSi, γ -облучение, электроотражение, релаксация механических напряжений.