

Кремний с повышенным содержанием одноатомных центров серы: получение и оптическая спектроскопия

© Ю.А. Астров^{¶*}, S.A. Lynch⁺, В.Б. Шуман^{*}, Л.М. Порцель^{*}, А.А. Махова^{*}, А.Н. Лодыгин^{*}

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ School of Physics and Astronomy, Cardiff University, United Kingdom

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 17 июля 2012 г.)

Изучался эффект высокотемпературного прогрева (при 1340°С) образцов легированного серой кремния с последующей закалкой. Результат такой обработки исследовался с помощью измерений эффекта Холла в температурной области $T = 78–500$ К. Обнаружено, что длительность прогрева существенно влияет на соотношение концентраций глубоких донорных центров серы разного типа. При относительно малых временах прогрева, $t = 2–10$ мин, наблюдается значительное уменьшение концентрации квазимолекулярных центров S_2 , а также комплексов S_X , тогда как плотность одноатомных центров S_1 растет. В то же время прогрев образцов сопровождается монотонным снижением во времени полной концентрации электрически активной серы. Проведенные исследования позволяют дать рекомендации относительно оптимальных условий получения образцов с высокой концентрацией S_1 центров. Спектры поглощения образцов показывают перспективы метода для задач наблюдения ряда квантово-оптических эффектов с участием глубоких доноров S_1 в кремнии.

1. Введение

В последнее время возобновился интерес к оптическим исследованиям кремния, легированного элементами V группы (P, As, Sb, Bi), которые создают в этом материале мелкие доноры. Такие центры имеют водородоподобный спектр возбужденных состояний и могут быть использованы для построения источников излучения в дальней инфракрасной (ИК) области спектра на внутрицентровых переходах [1–3]. В кремнии, легированном фосфором, недавно [4] было обнаружено явление фотонного эха, а также длительные времена когерентности состояния ансамбля электронов и спинов примеси [5].

Элементы VI группы (S, Se, Te) также образуют донорные центры в кремнии. Возбужденные состояния этих примесей также формируют водородоподобный спектр, в то время как основное состояние располагается значительно глубже в запрещенной зоне кремния по сравнению с примесями V группы [6]. Интерес к изучению кремния, легированного глубокими донорами, обусловлен, среди прочего, перспективой получения стимулированного излучения за счет переходов между возбужденными и основными состояниями центров, а также возможностями исследования других квантово-оптических эффектов. Глубокие доноры в кремнии интересны, в частности, тем, что некоторые оптические переходы, запрещенные для мелких доноров, для глубокого центра серы являются разрешенными [6,7].

Одним из материалов, перспективных для данного направления исследований, является кремний, легированный серой. Как известно, введение серы в кремний приводит к образованию ряда донорных центров, среди

них одноатомные S_1 , двухатомные (квазимолекулярные) S_2 , а также более сложные комплексы S_X , обусловленные наличием серы в кристалле [6,8,9]. Известно, что одноатомные и квазимолекулярные центры серы являются двойными донорами. Определенная из данных оптической спектроскопии энергия связи электрона с нейтральным центром S_1 составляет 0.318 эВ, а с однократно заряженным (центр S_1^+) 0.614 эВ, для S_2 центра эти энергии равны 0.188 и 0.37 эВ соответственно [6]. Более мелкие донорные центры S_X характеризуются — в зависимости от условий получения материала — энергией ионизации в диапазоне 0.06–0.1 эВ [6,9].

Специальный интерес представляет кремний, легированный центрами S_1 . Как известно, они образуются атомами примеси, которые располагаются в положении замещения узлов кристаллической решетки кремния. Таким образом, имеется подобие центров S_1 и мелких доноров — по крайней мере в процессах, которые включают однократную ионизацию *нейтрального* центра S_1 . Вместе с тем оптические свойства кремния, легированного центрами S_1 , имеют интересную специфику, связанную с существенно большей глубиной залегания основного состояния центра по сравнению с мелкими донорами. Как следствие, например, некоторые оптические переходы, запрещенные для мелких доноров, для глубокого центра серы являются разрешенными [6].

Возможность наблюдения различных квантово-оптических эффектов, например стимулированного излучения за счет внутрицентровых переходов примеси, существенно образом зависит от таких параметров центра, как время жизни возбужденного состояния τ . Для глубоких доноров в кремнии такие данные отсутствуют. Для экспериментального нахождения величин τ , что можно сделать, измеряя динамику релаксации оптического поглощения образцом после его возбуждения

[¶] E-mail: yuri.astrov@mail.ioffe.ru

коротким импульсом света [4], требуется достаточно высокая концентрация примесных центров.

Наиболее распространенный метод легирования кремния серой — введение примеси в кристалл методом диффузии из газовой фазы. Этот процесс проводят в запаянных ампулах [8,10]. В условиях, когда концентрация примеси существенно ниже предела растворимости элемента для данных технологических условий, количество вводимой в образец серы примерно линейно возрастает с увеличением давления пара серы p_s в диффузионном процессе [11]. Результаты этой работы свидетельствуют, однако, что с ростом p_s отношение концентраций атомарных и молекулярных центров уменьшается. Это затрудняет получение образцов с большими концентрациями атомарной серы N_{Si} . Заметим, что данные [11] получены при относительно медленном охлаждении ампул с образцами после введения серы: ампула просто вынималась из печи.

Уже давно замечено, что закалка легированных серой образцов, прогретых при высокой температуре, приводит к росту N_{Si} . Поэтому такая процедура, например путем сбрасывания образца в воду или этиленгликоль, обычно используется при приготовлении образцов для задач спектроскопии центров S_1 (см., например, [6,7]). Систематические же исследования технологических условий контролируемого управления содержанием одноатомных центров серы в кремнии отсутствуют.

В настоящей работе предпринята попытка реализации такого управления. С этой целью исследуется влияние длительности высокотемпературного прогрева легированных серой образцов перед их закалкой. Показано, что существуют оптимальные условия такой обработки, что позволяет получить величину N_{Si} , превышающую 10^{15} см^{-3} . Исследование образцов методом низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии высокого разрешения позволяет сделать заключение о перспективах использования образцов для целей квантово-оптических экспериментов на глубоких уровнях в кремнии.

2. Постановка экспериментов и результаты

Исследования проводились с использованием образцов, полученных методом диффузии серы в монокристаллы кремния из газовой фазы в атмосфере аргона в запаянных ампулах. В качестве исходного материала применялся полученный методом зонной плавки p -кремний с величиной удельного сопротивления $\rho \approx 7.0 \cdot 10^3$ и $450 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Сера вводилась в пластины кремния толщиной 1 мм при температуре 1200°C в течение 24 ч и давлении пара серы p_s в интервале 0.09–0.13 атм. По окончании процесса ампула вынималась из печи и охлаждалась на воздухе. При данных условиях легирования образцы становились n -типа, полная концентрация серы в них превышала $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [11].

Далее легированные серой пластины разрезались на образцы, которые затем подвергались термообработке на воздухе при 1340°C . Образцы помещались в предварительно прогретую до рабочей температуры печь и выдерживались в ней в течение времени t в интервале 2 мин–2.5 ч. Для уменьшения времени прогрева образца от комнатной температуры до 1340°C при малых t (что требует быстрого нагрева образца до рабочей температуры) образец помещался в печь на предварительно нагретую до рабочей T массивную подложку из кремния. Последующая закалка образца осуществлялась путем его сбрасывания на кварцевую пластину, находящуюся при комнатной температуре.

Содержание различных центров серы в образцах определялось с помощью измерения зависимости концентрации свободных электронов n от температуры путем измерений эффекта Холла в диапазоне $T = 78\text{--}500 \text{ К}$ и последующей обработки данных. Концентрации глубоких центров разного типа, введенных в полупроводник, определялись путем подгонки расчетных температурных зависимостей $n(T)$ к экспериментальным точкам. Как и в работе [11], в расчетах использовалась модель заполнения состояний кремния, которая включает двухзарядные доноры — атомарные и молекулярные центры серы, более мелкие доноры, связанные с введением серы в кристалл, а также акцепторные состояния бора в исходном кремнии.

На рис. 1 показаны примеры зависимостей $n(T)$ для образцов, прогретых перед закалкой в течение $t = 0, 15$ и 150 мин. Данные получены для исходного материала с $\rho \approx 7.0 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и $p_s = 0.093 \text{ атм}$. Символами показаны экспериментальные точки, сплошными кривыми — расчетные зависимости, которые наилучшим образом описывают результаты экспериментов. В таблице приве-

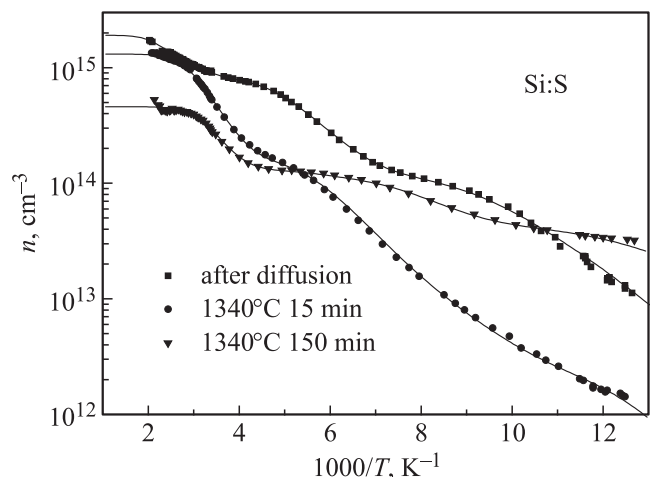


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации свободных электронов в образцах, подвергнутых закалке после прогрева при температуре 1340°C в течение различного времени. Точки — экспериментальные значения; кривые — результаты теоретической обработки в соответствии с процедурой, описанной в [11].

Концентрация центров серы в закаленных образцах в зависимости от времени прогрева t при температуре 1340°C

t , мин	N_{S1} , cm^{-3}	N_{S2} , cm^{-3}	$N_{0.13}$, cm^{-3}	N_X , cm^{-3}	N_S , cm^{-3}
0	$3.9 \cdot 10^{14}$	$7.0 \cdot 10^{14}$	—	$1.2 \cdot 10^{14}$	$2.0 \cdot 10^{15}$
2	$1.2 \cdot 10^{15}$	$3.2 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{13}$	—	$1.8 \cdot 10^{15}$
7	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.9 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1.7 \cdot 10^{15}$
15	$1.2 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	$8.0 \cdot 10^{12}$	$5.2 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{15}$
30	$9.0 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	$7.5 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{15}$
60	$8.5 \cdot 10^{14}$	$3.3 \cdot 10^{13}$	$7.0 \cdot 10^{13}$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$8.6 \cdot 10^{14}$
150	$3.3 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$7.0 \cdot 10^{13}$	$4.3 \cdot 10^{13}$	$4.5 \cdot 10^{14}$

дены найденные указанным методом параметры образцов для различных времен прогрева.

Полученные данные свидетельствуют, что в результате легирования материала (т.е. для $t = 0$) образуются центры S_1 , S_2 , S_X . При этом сера находится преимущественно в виде квазимолекулярных комплексов S_2 , его концентрация примерно вдвое выше концентрации центров S_1 ; концентрация комплексов S_X также достаточно велика.

Прогрев образцов при 1340°C с последующей закалкой приводит к существенному перераспределению введенной серы между различными электрически активными центрами. Так, например, прогрев в течение 7 мин сопровождается уменьшением концентрации комплексов S_2 почти в 5 раз, в то время как концентрация центров S_1 увеличивается примерно втрое. Естественная интерпретация эффекта состоит в том, что при высокой температуре происходит распад квазимолекулярных состояний серы с образованием атомарных центров (отметим также, что комплексы S_X практически полностью распадаются); при закалке образца это состояние фиксируется. Кроме того, закалка приводит к появлению дополнительных донорных центров с энергией ионизации ~ 0.13 эВ, выяснение природы которых требует дальнейших исследований.

Используя полученные данные, можно оценить полную концентрацию атомов серы N_S в образцах, которые вносят вклад в электрическую активность примеси. Эту величину будем определять в виде

$$N_S = N_{S1} + 2N_{S2} + 2N_X. \quad (1)$$

Предполагаем, таким образом, что в состав комплекса S_X входят, так же как и в центр S_2 , два атома серы. Отметим в связи с этим, что в литературе имеются различные точки зрения о природе центра S_X . Большинство авторов сходятся во мнении, что он представляет собой комплекс серы с некоторой примесью (sulfur/impurity center) [6,8,12]. Согласно же выводам теоретического рассмотрения [13], такие состояния могут быть обусловлены парами атомов халькогена, в которых атомы удалены друг от друга на две или более постоянных решетки. Значения N_S , рассчитанные с использованием соотношения (1), также приведены в таблице.

Рис. 2, *a* содержит зависимости концентрации центров N_{S1} , N_{S2} , а также полной концентрации электрически активной серы N_S от времени прогрева образца при высокой температуре. Видно, что величина N_{S2} спадает монотонно во времени, тогда как содержание центров S_1 в области малых t имеет максимум. При этом, даже при длительном прогреве образцов, величина N_{S1} почти на порядок величины превышает концентрацию центров S_2 . Отметим также (см. таблицу и рис. 2, *b*), что величина N_X обнаруживает минимум при малых t . В то же время даже при относительно большом времени прогрева концентрация мелких центров остается ниже значения, которое наблюдалось до прогрева и закалки образца. Данные свидетельствуют также, что концентрация $N_{0.13}$ доноров с энергией ионизации ~ 0.13 эВ, которые индуцированы прогревом образцов и их закалкой, меняется слабо с длительностью времени прогрева.

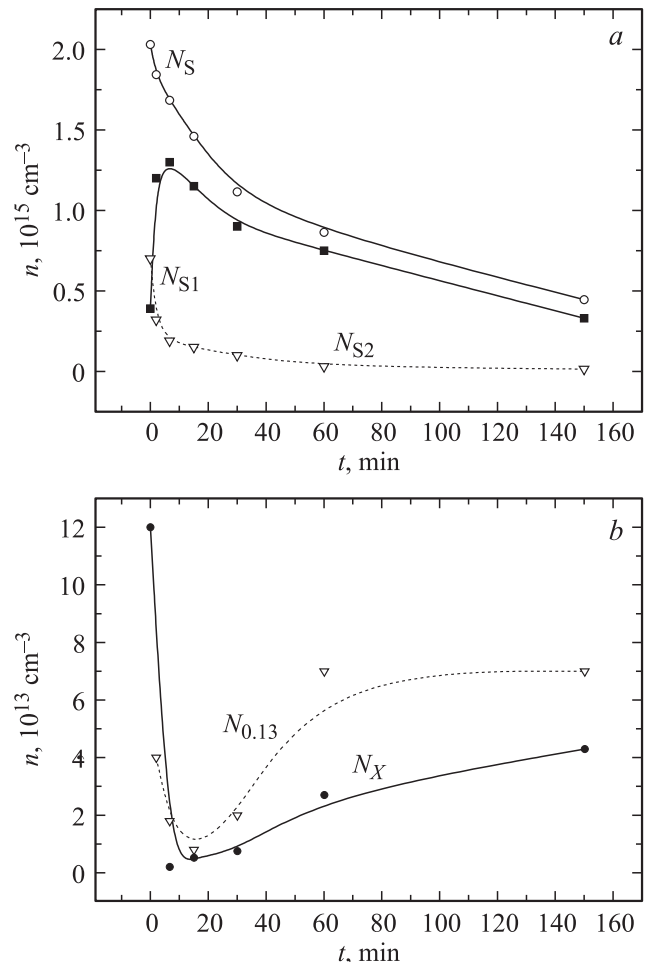


Рис. 2. Зависимости концентраций донорных центров различных типов в образцах, подвергнутых закалке, от длительности высокотемпературного прогрева. *a* — данные для атомарных (N_{S1}) и молекулярных (N_{S2}) состояний. *b* — результаты для уровней 0.13 эВ ($N_{0.13}$) и мелких донорных состояний (N_X). *a*: приведена также полная концентрация электрически активной серы, оцененную с использованием соотношения (1).

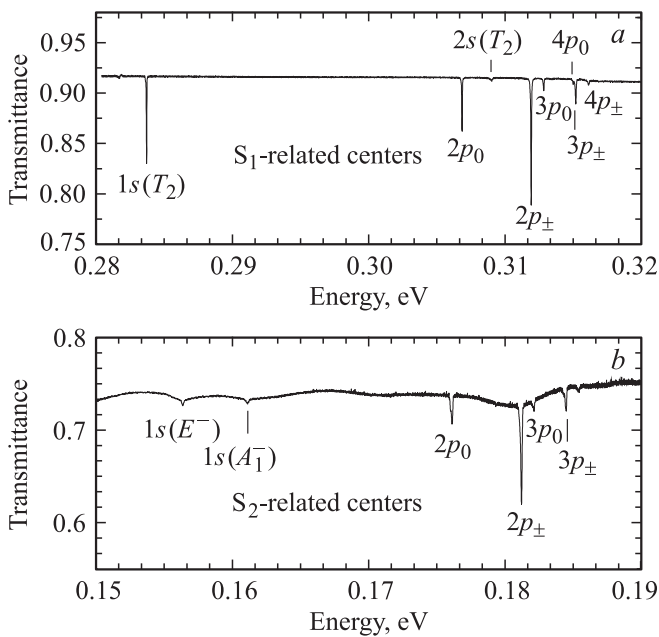


Рис. 3. Примеры спектров поглощения образцов в области длин волн, соответствующих внутрицентровым переходам центров S_1 (a) и S_2 (b) (см. текст). Используются те же обозначения линий, что и в [6],

В соответствии с результатами, представленными на рис. 2, a, содержание электрически активной серы, которая дает донорные состояния в кристаллах, понижается с временем прогрева. Природа этого явления требует дальнейших исследований. В соответствии с предварительными опытами по исследованию распределения удельного сопротивления ρ прогретых и закаленных образцов, пространственный профиль ρ имеет минимум при максимальном удалении от поверхности пластины.

Эти данные (наличие профиля и снижение суммарной концентрации электрически активной серы) можно интерпретировать следующим образом. Высокотемпературные отжиги проводились на воздухе, так что кремний окислялся. При этом на интерфейсе Si–SiO₂ происходит генерация межузельных атомов кремния [14]. Вследствие этого происходит реакция вытеснения атомов серы из узлов в междоузлия. Электрическая активность межузельной серы неизвестна, но можно предполагать, что она электрически нейтральна. Известно, что коэффициент диффузии серы по междоузлиям велик, и нейтральная сера могла частично уйти на поверхность образца в процессе термообработки.

В связи с наблюдаемыми здесь явлениями отметим влияние диффузии фосфора (при этом, как известно [15], также происходит интенсивная генерация неравновесных межузельных атомов кремния) на приповерхностный объем кремния, легированного серой [16]. Избыток собственных дефектов решетки кремния может также влиять на скорость твердотельных химических реакций, ответственных за образование и распад комплексов серы.

Чтобы оценить перспективность образцов Si:S в исследованиях квантово-оптических эффектов при взаимодействии света с глубокими донорами, аналогичных тем, которые изучались в кремнии, легированном мелкими донорами [1–4], для некоторых из них измерялись спектры пропускания. Измерения проводились при температуре 4.2 К с использованием вакуумного фурье-спектрометра Bruker 125 HR FT-IR в диапазоне длин волн, которые соответствуют внутрицентровым переходам доноров S_1 и S_2 в нейтральном состоянии.

На рис. 3 представлены примеры спектров пропускания образцов в области, соответствующей поглощению центрами серы S_1 и S_2 , (a и b соответственно). Образцы получены путем легирования *p*-кремния с исходным значением $\rho = 450 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $p_s = 0.13 \text{ атм}$. Спектр *a* относится к условиям термообработки, которые были вблизи оптимальных для достижения большой концентрации центров S_1 в образце. Спектр *b* получен для образца, не прошедшего термообработку и содержащего значительную концентрацию серы, в основном центры S_2 . Полученные спектры состоят из узких линий, которые соответствуют переходам из основного состояния примеси в возбужденные. Спектральное положение и относительная интенсивность линий в спектрах соответствуют литературным данным [6,7]. (На приведенных выше спектрах использованы те же обозначения термов, что и в работе [6]). Переходы характеризуются малой шириной линий, что свидетельствует о хорошем качестве образцов. Например, измеренная ширина линии перехода $1s(T_2)$ для атомарной серы составляет 0.37 см^{-1} . Отметим также значительную величину поглощения света центрами примесей (результат получен для толщины образца около 1 мм), что, как показывает опыт соответствующих экспериментов на кремнии, легированном фосфором [4], достаточно для наблюдения ряда квантово-оптических эффектов.

3. Заключение

Проведенные в работе исследования влияния высокотемпературного прогрева легированных серой образцов и их закалки показывают сильный эффект такой обработки на перераспределение атомов серы между различными центрами. Быстрое уменьшение плотности центров S_2 и S_X и соответствующий рост концентрации центров S_1 наблюдаются уже при малых временах прогрева, которые составляют несколько мин. В то же время длительный прогрев образцов — при временах более 30 мин — ведет к значительному увеличению концентрации доноров с энергией ионизации $\sim 0.13 \text{ эВ}$ и росту содержания мелких центров S_X . Кроме того, в результате прогрева наблюдается уменьшение полной концентрации электрически активной серы в образцах. Показано, что для изготовления Si:S с относительно большой концентрацией центров S_1 необходимо проводить термообработку легированных образцов при высокой температуре и коротких временах прогрева

образцов. Меняя условия термообработки, можно также варьировать соотношение концентраций донорных центров серы разного типа, что также может представлять интерес в оптических исследованиях кремния с глубокой примесью.

В работе проводились предварительные измерения спектров пропускания образцов в области внутрицентровых переходов глубокой примеси. Эти результаты показывают перспективность исследованных технологических приемов при изготовлении образцов для исследований квантово-оптических эффектов на глубоких донорах серы в кремнии.

Авторы благодарны С.Г. Павлову за обсуждения, способствующие постановке данных исследований.

Работа частично поддержана грантом ведущих научных школ Российской Федерации № 3008.2012.2.

Список литературы

- [1] E.E. Orlova, R.Ch. Zhukavin, S.G. Pavlov, V.N. Shastin. *Phys. Status Solidi B*, **210**, 859 (1998).
- [2] H.-W. Hübers, K. Auen, S.G. Pavlov, E.E. Orlova, R.Ch. Zhukavin, V.N. Shastin. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2655 (1999).
- [3] S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, U. Böttger, R.Ch. Zhukavin, V.V. Tsypenkov, K.A. Kovalevsky, V.N. Shastin. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, **15**, 925 (2009).
- [4] P.T. Greenland, S.A. Lynch, A.F.G. van der Meer, B.N. Murdin, C.R. Pidgeon, B. Redlich, N.Q. Vinh, G. Aeppli. *Nature*, **465**, 1057 (2010).
- [5] S. Simmons, R.M. Brown, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, J.J.L. Morton. *Nature*, **470**, 69 (2011).
- [6] E. Janzén, R. Stedmann, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B*, **29** 1907 (1984).
- [7] M. Steger, A. Yang, M.L.W. Thewalt, M. Cardona, H. Riemann, N.V. Abrosimov, M.F. Churbanov, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, I.D. Kovalev, A.K. Kaliteevskii, O.N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl, E.E. Haller, J.W. Ager, III. *Phys. Rev. B*, **80**, 115204 (2009).
- [8] S.D. Brotherton, M.J. King, G.J. Parker. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4649 (1981).
- [9] P. Wagner, C. Holm, E. Sirt, R. Oeder, W. Zulehner. *Chalcogens as point defects in silicon* [Advances in Sol. State Phys.], ed. by P. Grosse (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig) v. **3**, 191 (1984).
- [10] N. Sclar. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5207 (1981).
- [11] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.B. Shuman. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 055 021 (2011).
- [12] G.W. Ludwig. *Phys. Rev. A*, **137**, 1520 (1965).
- [13] H. Overhof, M. Scheffer, C.M. Weinert. *Phys. Rev. B*, **43**, 12494 (1991).
- [14] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger. In: *Diffusion in crystal solids* (Academic Press, N.Y., 1984) p. 63.
- [15] P. Fahey, R.W. Dutton, S.M. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 777 (1984).
- [16] Ю.А. Астров, В.А. Козлов, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель, В.Б. Шуман, Е.Л. Гуревич, Р. Хергенрöder. *ФТП*, **43**, 739 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

Silicon with high density of atomic sulphur centers: preparation of samples and their optical spectroscopy

Yu.A. Astrov*, S.A. Lynch⁺, V.B. Shuman*, L.M. Portsel*, A.A. Machova*, A.N. Lodygin*

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
⁺ Schooll of Physics and Astronomy,
Cardiff University, United Kingdom

Abstract High temperature treating of sulfur doped silicon samples (at 1340°C) with following quenching is studied. The result of such samples processing is investigated with Hall-effect measurements in the temperature range $T = 78 - 500$ K. The duration of the treatment, t , is found to essentially affect densities of sulfur-related deep donor centers of different type. At a relatively short time $t = 2 - 10$ min, a significant decrease in concentration of both quasi-molecular centers of S_2 , and S_X complexes is observed, whereas the density of monatomic centers S_1 increases. However, the heating of samples is accompanied by a monotonic decrease of the total concentration of electrically active sulfur in time. The result of the study allows to give recommendations on the optimal conditions for obtaining samples with high concentration S_1 centers. The measurements of absorption spectra of processed Si:S samples permits to conclude that the applied technological procedure is perspective for preparation samples for quantum-optical experiments of S_1 deep donors in silicon — where a high enough absorption of light is required.