

## Зависимость энергии резонансных состояний акцептора в кремнии от изотопного состава матрицы

Б. А. Андреев, А. А. Ежевский<sup>+</sup>, Н. В. Абросимов\*, П. Г. Сенников<sup>∇</sup>, Х.-Й. Польш<sup>°</sup>

Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>+</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

\* Leibniz-Institut für Kristallzüchtung, 12489 Berlin, Deutschland

<sup>∇</sup> Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>°</sup> VITCON Projectconsult GmbH, D-07743 Jena, Deutschland

Поступила в редакцию 21 июля 2009 г.

Обнаружена зависимость энергии переходов в резонансные состояния акцепторов под спин-отщепленной валентной подзоной от изотопного состава матрицы кремния. Получена оценка изотопического эффекта для спин-орбитального расщепления валентной зоны кремния.

PACS: 71.55.Cn, 71.70.Ej

В последнее время достаточно интенсивно исследуется влияние изотопного состава полупроводниковых кристаллов на фундаментальные оптические и электрические свойства кремния [1–3]. Начало этих работ связано с успехами в технологии получения моноизотопного кремния [4]. Влияние изотопного состава матрицы проявляется в ряде эффектов. Случайное распределение изотопов в кристалле кремния с естественным, или измененным изотопным составом, приводит, как показано в работах [3, 5–7], к заметным локальным изменениям ширины запрещенной зоны, к неоднородному уширению, доминирующему в спектрах поглощения мелких примесей, и в спектрах фотолюминесценции экситонов, связанных на мелких примесных центрах, а также к расщеплению основного состояния мелких акцепторов в кремнии. Изотопный состав матрицы изменяет энергетический спектр примесных центров. В работах [3, 8] была определена зависимость энергии связи основного и возбужденных состояний мелких примесей от изотопной массы кремния. Вторая группа изотопических эффектов связана с изменениями энергии фононов, которые вызывают энергетический сдвиг фононных и электрон-фононных переходов, локальных колебательных мод примесей [1, 9, 10] и уширение электронных переходов, например, некоторых переходов из основного состояния мелких примесей Ga, Bi.

Теоретическая интерпретация изотопического эффекта в спектрах мелких примесей в кремнии, основанная на зависимости величин эффективной

массы носителей и диэлектрической постоянной от изотопного состава матрицы, была применена в работах [8, 11]. Энергия связи основного состояния водородоподобной примеси  $E_B$  в приближении эффективной массы равна

$$E_B = 13.6 \cdot m^* / \epsilon_0^2 \text{ (эВ)}. \quad (1)$$

Как показано в [8], изменение диэлектрической проницаемости кристаллов  $\epsilon_0$  при изотопном замещении кремния, пропорциональное  $M^{1/2}$ , составляет при низких температурах величину  $\Delta\epsilon_0 = 0.22$ , изменяя энергию связи основного состояния мелких водородоподобных примесей при переходе от  $^{28}\text{Si}$  к  $^{30}\text{Si}$  на величину  $\Delta E_B(\text{GS}) = 0.43 \text{ см}^{-1}$  (0.053 мэВ). Расчетная оценка изменения эффективной массы дырок, определяемой параметрами Латтинжера, дает вклад в изменение энергии связи при изотопном замещении  $\Delta E_B(\text{GS}) = 0.27 \text{ см}^{-1}$  (0.033 мэВ).

В работе [12] при исследовании методом эллипсоидности спектральных зависимостей диэлектрической функции германия вблизи критической точки  $E_1$  для моноизотопных образцов германия была обнаружена зависимость спин-орбитального расщепления валентной зоны ( $\Delta_1$ ) от массы изотопа, связанная с электрон-фононным взаимодействием. В работе [12] и в последующих публикациях отмечалось, что количественная оценка этого непредвиденного изотопического эффекта затруднена. Поиск прецизионными модуляционными методами аналогичного изотопического эффекта для спин-орбитального расщепления в кремнии вблизи критических точек  $E_0$  и  $E_1$

привел авторов [13] и [14] к выводу о независимости (в отличие от германия) константы расщепления  $\Delta_{SO}$  от изотопной массы кремния.

Представляет интерес исследование спектров фотовозбуждения (абсорбции и фотопроводимости) примесей в моноизотопном кремнии в области энергий, превышающих энергию ионизации примесей, включая область переходов из основного в резонансные состояния под спин-отщепленной валентной подзоной [15], для которых изотопные зависимости спин-орбитального расщепления могут проявляться особенно ярко. Ранее изотопический эффект матрицы кремния наблюдался только для переходов между низшими локализованными состояниями мелких примесей [3, 8]. Цель данной работы – наблюдение изотопического сдвига для резонансных состояний акцептора в кремнии и оценка изотопического эффекта для спин-орбитального расщепления валентной зоны кремния.

Спектры фотопроводимости и поглощения кремния регистрировались с помощью фурье-спектрометра BOMEM DA3 при гелиевых температурах для изотопно-обогащенных монокристаллов  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  [16] с содержанием основного изотопа 99.98 и 99.77%, соответственно. Для записи спектров фотопроводимости использовалась бесконтактная схема [17], позволяющая экспериментировать с образцами при минимальной обработке. Для одновременного наблюдения спектров основных и компенсирующих примесей применялась межзонная подсветка от лампы накаливания, приводящая к перезарядке ионизованных центров. Примесный состав кристаллов кремния определялся по спектрам поглощения, которые регистрировались фотоспротивлением Ge:Ga, расположенным за исследуемым образцом. Оценка концентрации доноров и акцепторов по спектрам поглощения проводилась с калибровочными коэффициентами, определенными ранее для образцов с естественным изотопным составом [18]. Такие оценки не точны, поскольку форма линий поглощения мелких доноров и акцепторов в моноизотопных кристаллах при низких температурах меняется весьма значительно [3]. Вместе с тем, можно утверждать, что исследуемые монокристаллы  $n\text{-}^{28}\text{Si}$  и  $n\text{-}^{30}\text{Si}$  были сильно компенсированы и содержали  $\sim 1 \cdot 10^{14}$  и  $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  фосфора,  $\sim 0.7 \cdot 10^{14}$  и  $\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  бора, соответственно. Монокристалл  $n\text{-}^{30}\text{Si}$  с меньшей компенсацией содержал также  $0.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  мышьяка.

На рис.1 приведены спектры фотопроводимости с межзонным светом при  $T = 5 \text{ K}$  монокристаллов  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в области 300–800  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей пере-

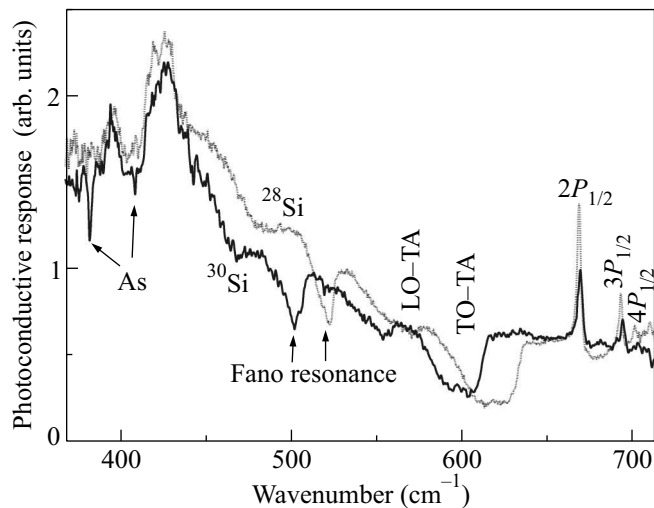


Рис.1. Спектр фотопроводимости монокристаллов  $^{28}\text{Si}$  (пунктир) и  $^{30}\text{Si}$  (жирная линия) при  $T = 5 \text{ K}$  при межзонном свете

ходам из основного состояния мелких примесей В и Р в континуумы соответствующих зон. При низкой температуре термическая ионизация из возбужденных состояний примесей не эффективна и линейчатый спектр фототермической ионизации ниже энергии ионизации примесей отсутствует. Линии мышьяка видны как поглощение в континууме фотопроводимости, интенсивность которого медленно уменьшается с ростом энергии кванта, превышающей энергию связи основного состояния. Кроме того, в спектре видны полосы многофононного поглощения и резонанса Фано [19] с большим изотопическим сдвигом.

Нейтрализация ионизованных примесных центров межзонным светом приводит к появлению в спектре одновременно переходов доноров и акцепторов. В приведенном на рис.1 спектре  $n\text{-}^{30}\text{Si}$  видны наиболее интенсивные переходы донора – мышьяка ( $1S \rightarrow 2P_{\pm} 381.9 \text{ см}^{-1}$  и  $1S \rightarrow 3P_{\pm} 408.3 \text{ см}^{-1}$ ) и переходы из основного состояния акцептора – бора  $1\Gamma_8^+$  в резонансные состояния под отщепленной валентной зоной  $\Gamma_7^+$  (серия линии  $2P'$ ,  $3P'$ ,  $4P'$ ). Измеренные энергии переходов в резонансные состояния акцепторов для монокристаллов  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  приведены в таблице. Поскольку энергии переходов в резонансные состояния под отщепленной валентной зоной в моноизотопных кристаллах кремния ранее не измерялись, представляет интерес выполнить анализ энергетического спектра, и оценить влияние изотопического замещения на уровни акцепторов, связанные со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны в кремнии.

Изотопы	Энергия переходов из основного состояния (GS) бора (см <sup>-1</sup> )			
	GS(1Γ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) → 2P'	GS(1Γ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) → 3P'	GS(1Γ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) → 4P'	GS(1Γ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) → отщепленная валентная зона Γ <sub>7</sub> <sup>+</sup>
<sup>28</sup> Si	668.37 ± 0.03	692.84 ± 0.03	701.34 ± 0.07	712.76 ± 0.05
<sup>30</sup> Si	669.03 ± 0.05	693.97 ± 0.09	702.89 ± 0.16	714.44 ± 0.13
30-28	0.66	1.13	1.55	1.68

Спектры на рис.1 и, более детально, данные в таблице и на рис.2 показывают, что энергии переходов из

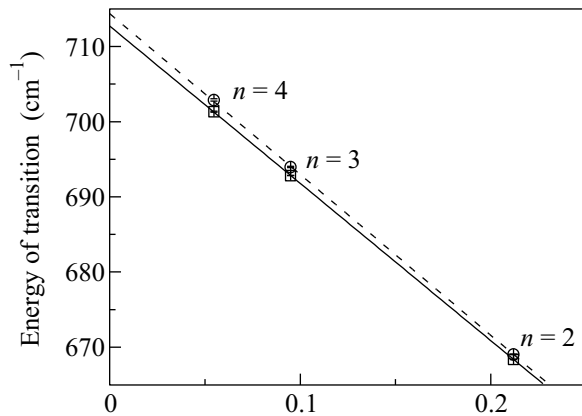


Рис.2. Зависимость энергии от квантового числа  $n$  для переходов в резонансные состояния под спин-отщепленной валентной подзоной  $\Gamma_7^+$  в  $^{28}\text{Si}$  ( $\square$ ) и  $^{30}\text{Si}$  ( $\circ$ ). Линии – зависимость (2), полученная методом наименьших квадратов при подгонке параметров  $E_I^*$  и  $R^*$

основного в резонансные состояния акцептора зависят от изотопного состава матрицы. Разность энергий переходов в кристаллах  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  растет при уменьшении энергии связи резонансного состояния (верхнего для перехода), и это означает, что при замене изотопа в матрице основное и возбужденные (в нашем случае резонансные) состояния испытывают сдвиг. При увеличении массы изотопа локализованные и резонансные состояния удаляются от вершины валентной зоны, становятся более “глубокими”.

Используя зависимости энергии переходов от квантового числа  $n$  для экспериментальных данных, приведенных в таблице, можно определить энергию ионизации из основного состояния в отщепленную валентную зону  $E_I^*$  для каждой моноизотопной матрицы кремния. Учитывая влияние непараболичности спин-отщепленной валентной зоны, представим, следуя [20], энергию переходов из основного  $1\Gamma_8^+$  в резонансные состояния акцепторов следующим выражением:

$$h\nu = E_I^* - R^* \left[ \frac{1}{n^2} - 2R^* \frac{\mu^2}{\Delta} \left( \frac{8}{(2l+1)n^3} - \frac{3}{n^4} \right) \right], \quad (2)$$

где  $R^* = (R_H/\gamma_1\epsilon^2) = 24.46$  мэВ – эффективный ридберг [20];  $E_I^*$  – энергия ионизации  $p_{1/2}$ -серии;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $R_H = 13.6$  эВ – энергия ионизации атома водорода;  $\mu = (6\gamma_3 + 4\gamma_2)/5\gamma_1$ ,  $\gamma_1 = 4.28$ ,  $\gamma_2 = 0.375$ ,  $\gamma_3 = 1.45$  – параметры Латтинжера [20];  $\Delta = 42.62$  мэВ – константа спин-орбитального расщепления [21]. Указанные значения параметров, известные для кремния с естественным изотопным составом, были исходным при описании приведенных в таблице частот переходов в матрицах  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  с помощью выражения (2). В последующем процессе подгонки, результаты которой показаны на рис.2, определялись величины  $E_I^*$  и  $R^*$  для каждой из моноизотопных матриц и были получены следующие значения:

$$E_I^*(^{28}\text{Si}) = 88.371 \pm 0.006 \text{ мэВ},$$

$$E_I^*(^{30}\text{Si}) = 88.579 \pm 0.020 \text{ мэВ},$$

$$R^*(^{28}\text{Si}) = 26.26 \pm 0.04 \text{ мэВ},$$

$$R^*(^{30}\text{Si}) = 27.1 \pm 0.1 \text{ мэВ}.$$

Энергия ионизации бора в матрице  $^{28}\text{Si}$  хорошо согласуется с данными для кремния с естественным изотопным составом  $E_I^* = 88.39(2)$  мэВ, полученными в [22], но отличается от [21] на величину, превышающую погрешность. Величина эффективного ридберга для матрицы  $^{28}\text{Si}$  отличается от исходного значения и изменяется при замене изотопа, что связано с известной зависимостью диэлектрической проницаемости и  $\gamma_1$  от изотопного состава матрицы [8].

Результаты обработки, приведенные в таблице, показывают, что изотопический сдвиг энергии ионизации из основного состояния в спин-отщепленную зону составляет величину  $E_I^*(^{30}\text{Si}) - E_I^*(^{28}\text{Si}) = 1.68 \pm 0.18$  см<sup>-1</sup> ( $0.208 \pm 0.022$  мэВ). Сопоставляя это значение с изотопическим сдвигом, определенным в работе [3] для энергии ионизации примеси бора из  $\text{GS}(1\Gamma_8^+)$  и равным  $0.41 \pm 0.02$  см<sup>-1</sup> ( $0.051 \pm 0.003$  мэВ), можно оценить суммарный изотопический эффект для спин-орбитального расщепления как  $\Delta_0(^{30}\text{Si}) - \Delta_0(^{28}\text{Si}) = 0.17$  мэВ. Отметим, что изотопический эффект в кремнии увеличивает спин-орбитальное расщепление с увеличением массы изотопа кремния,

подобно наблюдаемому в германии, и является, по-видимому, проявлением изотопических зависимостей в электрон-фононном взаимодействии [23].

В спектрах фотопроводимости моноизотопного кремния наблюдался сдвиг энергии переходов из основного состояния  $1\Gamma_8^+$  мелкого акцептора **B** в резонансные состояния под отщепленной валентной подзоной  $\Gamma_7^+$  при изменении основного изотопа с  $^{28}\text{Si}$  на  $^{30}\text{Si}$ . Линии резонансных состояний при изотопном замещении сдвигаются существенно сильнее, чем переходы в локализованные состояния. Этот дополнительный сдвиг характеризует изотопный эффект для спин-орбитально отщепленной валентной зоны кремния. Определена энергия ионизации в спин-отщепленную валентную зону для моноизотопного кремния, равная 88.371 мэВ для  $^{28}\text{Si}$  и 88.58 мэВ для  $^{30}\text{Si}$ . Изменение спин-орбитального расщепления при переходе матрицы от  $^{30}\text{Si}$  к  $^{28}\text{Si}$  составляет  $\Delta_0(^{30}\text{Si}) - \Delta_0(^{28}\text{Si}) = 0.17$  мэВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 08-02-00964, # 08-08-12076) и МНТЦ (проект # 3736).

1. M. Cardona and M. L. W. Thewalt, *Rev. of Modern Physics* **77**, 1173 (2005).
2. A. Yang, M. Steger, D. Karaiskaj et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 227401 (2006).
3. M. Steger, A. Yang, D. Karaiskaj et al., *Phys. Rev. B* **79**, 205210 (2009).
4. A. D. Bulanov, G. G. Devyatych, A. V. Gusev et al., *Cryst. Res. Technol.* **35**, 1023 (2000).
5. M. L. W. Thewalt, A. Yang, M. Steger et al., *J. Appl.*

- Phys.* **101**, 081724 (2007).
6. D. Karaiskaj, M. L. W. Thewalt, T. Ruf et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 6010 (2001).
7. D. Karaiskaj, J. A. H. Stotz, T. Meyer et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186402 (2003).
8. D. Karaiskaj, M. L. W. Thewalt, T. Ruf, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **68**, 121201 (2003).
9. P. G. Sennikov, T. V. Kotereva, A. G. Kurganov et al., *ФТП* **39**(3), 320 (2005).
10. J. Kato, K. M. Itoh, H. Yamada-Kaneta, and H.-J. Pohl, *Phys. Rev. B* **68**, 035205 (2003).
11. M. Cardona, *Solid State Commun.* **121**, 7 (2002).
12. D. Rönnow, L. F. Lastras-Martinez, and M. Cardona, *Eur. Phys. J. B* **5**, 29 (1998).
13. S. Tsoi, S. Rodriguez, A. K. Ramdas et al., *Phys. Rev. B* **72**, 153203 (2005).
14. S. Tsoi, H. Alawadhi, X. Li et al., *Phys. Rev. B* **70**, 193201 (2004).
15. A. Onton, P. Fisher, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev.* **163**, 689 (1967).
16. K. M. Itoh, J. Kato, M. Uemura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6248 (2003).
17. B. A. Andreev, V. B. Ikonnikov, T. M. Lifshits et al., *Material Science Forum* **143–147**, 1365 (1994).
18. B. A. Andreev, V. V. Emtsev, D. I. Kryzhkov et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **235**, 79 (2003).
19. G. D. Watkins and W. B. Fowler, *Phys. Rev. B* **16**, 4524 (1977).
20. R. Buczko and F. Bassani, *Phys. Rev. B* **45**, 5838 (1992).
21. Zhiyi Yu, Y. X. Huang, and S. C. Shen, *Phys. Rev. B* **39**, 6287 (1989).
22. D. W. Fischer and J. J. Rome, *Phys. Rev. B* **27**, 4826 (1977).
23. M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (a)* **188**(4), 1209 (2001).