

## РЕГИСТРАЦИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ РЕКОМБИНАЦИИ В ОБЛУЧЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ $p-n$ -ПЕРЕХОДАХ

© *М.М.Афанасьев, М.П.Власенко, Л.С.Власенко,  
В.Н.Ломасов, А.В.Милицын*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 4 декабря 1995 г. Принята к печати 11 января 1996 г.)

Описаны методы детектирования и идентификации парамагнитных центров рекомбинации в кремниевых  $p-n$ -переходах, содержащих радиационные дефекты. Методы основаны на явлениях спин-зависимой рекомбинации неравновесных носителей через возбужденные триплетные состояния радиационных дефектов и изменения фотопроводимости при значениях магнитного поля, соответствующих точкам антипересечения магнитных подуровней триплетных центров. Рассмотрены особенности регистрации парамагнитных центров по изменению микроволновой фотопроводимости и фотоэлектрическими методами при прямом и обратном включении  $p-n$ -переходов.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) широко используется для идентификации и исследования микроструктуры различных точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах. Применение этого метода для исследования парамагнитных центров в полупроводниковых приборах, таких как диоды, транзисторы, фотопреобразователи, микросхемы и т. п., ограничено несколькими причинами. Основной из них является недостаточная чувствительность метода при регистрации спектров ЭПР парамагнитных центров в кристаллах малого размера, обычно используемых в полупроводниковых приборах. Представляет также интерес изучение дефектов при их низкой концентрации, порядка  $10^{11} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , когда они оказывают влияние на параметры приборов, но не могут быть зарегистрированы методом ЭПР. Кроме того, наличие у различных полупроводниковых приборов металлических контактов и корпусов препятствует проникновению в рабочий кристалл микроволнового резонансного поля, что также делает невозможным использование ЭПР для исследования парамагнитных центров в таких приборах.

Эти ограничения могут быть устранены путем использования для регистрации парамагнитных центров явления спин-зависимой рекомбинации [1], которое заключается в изменении скорости рекомбинации

фото возбужденных неравновесных носителей при насыщении ЭПР переходов центров рекомбинации, а также эффектов спин-зависимой рекомбинации через возбужденные триплетные состояния дефектов [2] и спин-зависимого изменения фотопроводимости кремния в отсутствие магнитного резонанса при значениях магнитного поля, соответствующих точкам антипересечения магнитных подуровней триплетных центров [3,4].

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по регистрации парамагнитных центров рекомбинации в кремниевых  $p-n$ -переходах. Рассмотрены различные методы детектирования спин-зависимого изменения проводимости  $p-n$ -переходов в магнитном поле при их включении в прямом и обратном направлениях.

### Методика экспериментов

Эксперименты проводились с кремниевыми  $p-n$ -переходами, полученными путем диффузии атомов бора в пластины кремния  $n$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 100, 50$  и  $5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Использовался кремний, выработанный методом бестигельной зонной плавки и методом Чохральского. Из этих пластин вырезались образцы размерами  $8 \times 3 \times 0.3 \text{ мм}^3$  так, что длинное ребро было направлено вдоль направления кристалла  $\langle 110 \rangle$ . Для экспериментов использовались также кремниевые кристаллы с  $p-n$ -переходами, извлеченные из промышленных выпрямительных диодов Д226. Образцы облучались  $\gamma$ -квантами при комнатной температуре. Дозы облучения образцов находились в пределах  $10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Регистрация спин-зависимого изменения проводимости  $p-n$ -переходов осуществлялась на ЭПР спектрометре 3-сантиметрового диапазона при использовании двойной модуляции магнитного поля на частотах 100 кГц и 100 Гц и записи сигналов в виде двойной производной изменения проводимости образцов по магнитному полю. Это позволило существенно ослабить сигналы обычного изменения сопротивления образцов при сканировании магнитного поля. Использование в ЭПР спектрометре дополнительного источника питания электромагнита позволило осуществлять сканирование магнитного поля  $H$  через нулевое значение в пределах от  $-600 \text{ Э}$  до  $+4 \text{ кЭ}$ . Все измерения проводились при температуре 77 К. Освещение образцов осуществлялось через оптическое окно в резонаторе ЭПР спектрометра светом галогенной лампы накаливания мощностью 300 Вт. При измерениях к диодам прикладывалось обратное или прямое напряжение с помощью прижимных контактов.

Сигналы спин-зависимого изменения фотопроводимости  $p-n$ -переходов регистрировались двумя способами — бесконтактным методом, по изменению добротности резонатора ЭПР спектрометра за счет поглощения микроволновой мощности свободными носителями и по изменению тока через  $p-n$ -переходы с помощью электрических контактов. В последнем случае диоды включались последовательно с сопротивлением  $R$ , величина которого подбиралась экспериментально для получения максимальной интенсивности сигналов. Напряжение сигнала на частоте модуляции магнитного поля с этого сопротивления нагрузки подавалось на вход приемника ЭПР спектрометра и после синхронного детектирования сигналы записывались на самописце.

При рекомбинации фотовозбужденных электронов и дырок в облученном кремнии радиационные дефекты оказываются в возбужденных состояниях со спином  $S = 1$  которые являются метастабильными, а возбуждение ЭПР переходов между магнитными подуровнями этих триплетных состояний приводит к увеличению скорости рекомбинации и, следовательно, к уменьшению проводимости кристаллов [2,4,5]. Спиновый гамильтониан парамагнитных центров со спином  $S = 1$  в магнитном поле  $\mathbf{H}$  можно записать в следующем виде [6]

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} \mathbf{g} \hat{S} + D \left( \hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3 \right) + E \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right), \quad (1)$$

где  $\beta$  — магнетон Бора, тензор  $\mathbf{g}$  описывает анизотропное взаимодействие спина  $\mathbf{S}$  с магнитным полем, а параметры  $D$  и  $E$  — диполь-дипольное взаимодействие между двумя электронами, образующими полный спин центра  $S = 1$ .

В облученном кремнии, выращенном методом бестигельной зонной плавки с содержанием кислорода менее  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , основными центрами спин-зависимой рекомбинации являются комплексы межузельного атома кремния с двумя атомами углерода, расположенными в соседних узлах решетки,  $C_S - Si_I - C_S$  [2,5,7]. Эти комплексы являются также эффективными центрами излучательной рекомбинации и дают основной вклад в люминесценцию облученного кремния в области 0.97 эВ [7]. Спектр ЭПР возбужденного триплетного состояния этого комплекса, спектр Si-PT1, при температурах 30–80 К имеет тригональную симметрию с главной осью, совпадающей с направлением  $\langle 111 \rangle$  кристалла кремния, и описывается гамильтонианом (1) с параметрами, определенными в работе [5],  $g_{\parallel} = 2.0076$ ,  $g_{\perp} = 2.003$ ,  $D = 1204 \text{ МГц}$  и  $E = 0$ .

На рис. 1 показаны рассчитанные по (1) уровни энергии возбужденного триплетного состояния комплекса  $C_S - Si_I - C_S$  в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$ . Существенно отметить, что при значении магнитного поля  $H = H_{ac} = 430 \text{ Э}$  имеет место антипересечение магнитных подуровней. Вблизи этих точек происходит смешивание спиновых состояний с проекциями спина  $S_z = 0$  и  $S_z = -1$ , что, как было детально показано в работе [2], аналогично возбуждению ЭПР переходов между этими состояниями и приводит к ускорению рекомбинации неравновесных носителей при сканировании магнитного поля через значения поля  $H_{ac}$ . Величина  $H_{ac}$  определяется параметрами  $D$  и  $E$ , которые различны для дефектов различного типа. Поэтому регистрация линий изменения фотопроводимости в точках антипересечения магнитных подуровней триплетных центров може использоваться для идентификации центров рекомбинации.

На рис. 1 показан также спектр изменения микроволновой фотопроводимости облученного  $\gamma$ -квантами  $p$ - $n$ -перехода в кремнии  $n$ -типа с  $\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , включенного в обратном направлении. Спектры получены при ориентации  $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$ . Видно, что кроме линий магнитного резонанса спектра Si-PT1 наблюдается линия изменения проводимости при  $H = H_{ac} = 430 \text{ Э}$ . Знак этих линий соответствует увеличению

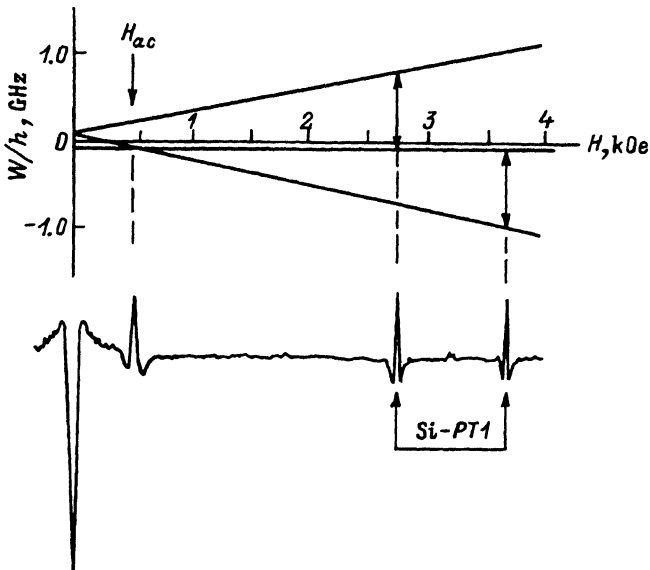


Рис. 1. Зависимость энергии  $W$ , уровней центра Si-PT1 от напряженности магнитного поля  $H$  при  $H \parallel \langle 111 \rangle$  и спектр изменения микроволновой фотопроводимости  $\gamma$ -облученного  $p$ - $n$ -перехода при его включении в обратном направлении.  $T = 77$  К,  $U_{rev} = 100$  В, доза облучения  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ .

добротности резонатора ЭПР спектрометра или уменьшению проводимости образца. Наблюдается также интенсивная линия при нулевом значении магнитного поля. Эта линия имеет обратный знак, что соответствует уменьшению скорости рекомбинации при  $H = 0$ .

В облученном кремнии, выращенном методом Чохральского с содержанием кислорода порядка  $10^{17}$  см $^{-3}$ , вклад в процесс спин-зависимой рекомбинации дают возбужденные триплетные состояния комплексов кислород + вакансия ( $A$ -центры), имеющие орторомбическую симметрию с главными осями симметрии вдоль направлений  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[100]$ . Тонкая структура спектра ЭПР этих триплетных центров Si-SL1 [8] также описывается гамильтонианом (1) с главными значениями  $g$ -тензора  $g_1 = 2.0057$ ,  $g_2 = 2.0102$ ,  $g_3 = 2.0075$  и параметрами  $D = 985$  МГц и  $E = 21.5$  МГц. Так как величина  $E$  отлична от нуля, антипересечение магнитных подуровней Si-SL1 центра будет наблюдаться для двух ориентаций магнитного поля  $H \parallel \langle 110 \rangle$  и  $H \parallel \langle 100 \rangle$ . Значения  $H_{ac}$  для этих ориентаций можно найти из соотношений, которые получаются после диагонализации гамильтониана (1) для данных ориентаций и из условия равенства энергий соответствующих состояний при  $H = H_{ac}$ ,

$$H_{ac}^{(110)} = \frac{h}{g_1\beta} \sqrt{D^2 + E^2} \quad \text{и} \quad H_{ac}^{(100)} = \frac{h}{g_3\beta} \sqrt{E^2 + DE}, \quad (2)$$

где  $h$  — постоянная Планка. Используя приведенные выше значения параметров для центра Si-SL1, находим  $H_{ac}^{(110)} = 352$  Э и  $H_{ac}^{(100)} = 74.3$  Э.

На рис. 2 показаны рассчитанные энергии состояний центра Si-SL1 от магнитного поля для этих двух ориентаций и зарегистрирован-

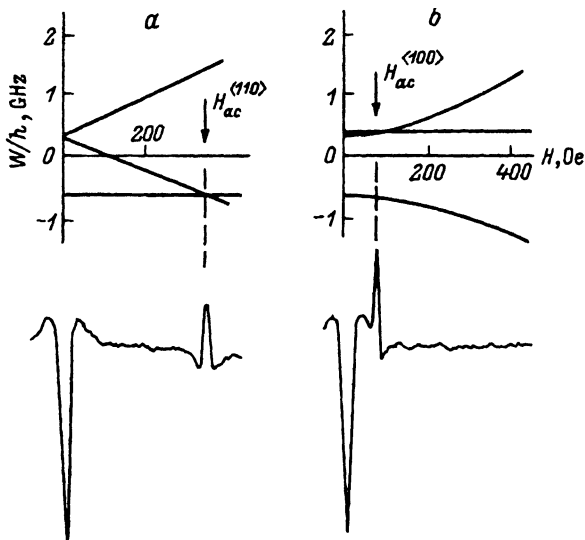


Рис. 2. Уровни энергии Si-SL1 центра в магнитном поле  $H$  и спектры изменения микроволновой фотопроводимости  $\gamma$ -облученного  $p$ - $n$ -перехода при ориентации  $H \parallel \langle 110 \rangle$  (a) и  $H \parallel \langle 100 \rangle$  (b).  $T = 77$  К,  $U_{rev} = 100$  В, доза облучения  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ .

ные спектры изменения микроволновой фотопроводимости облученного  $p$ - $n$ -перехода, изготовленного на кремнии, содержащем атомы кислорода. Видно, что положение линий изменения фотопроводимости хорошо совпадает с рассчитанными точками антипересечения уровней.

При использовании бесконтактного метода регистрации спинзависимой микроволновой фотопроводимости интенсивность детектируемых сигналов в различных  $p$ - $n$ -переходах увеличивается с ростом обратного напряжения  $U_{rev}$ . На рис. 3 показана зависимость величины детектируемых этим методом сигналов от  $U_{rev}$ . Для исследованных  $p$ - $n$ -переходов эта зависимость в области  $U_{rev} > 10$  В хорошо описывается функцией  $(U_{rev})^\alpha$  при  $\alpha = 0.3-0.5$ . Такая же зависимость характерна для толщины слоя объемного заряда  $p$ - $n$ -перехода, включенного в обратном направлении [9]. Поскольку величина сигналов микроволновой фотопроводимости, детектируемых по изменению добротности резонатора, пропорциональна объему образца, можно заключить, что сигналы, показанные на рис. 1 и 2, возникают от центров рекомбинации, расположенных в слое объемного заряда. Для описания поведения сигналов при малых величинах напряжения необходимо учитывать фотоэдс и контактную разность потенциалов в  $p$ - $n$ -переходе. При включении  $p$ - $n$ -переходов в прямом направлении интенсивность сигналов изменения микроволновой фотопроводимости примерно на порядок меньше.

Противоположное поведение интенсивности сигналов изменения фотопроводимости  $p$ - $n$ -переходов в зависимости от приложенного напряжения наблюдается при регистрации фототока с помощью электрических контактов. Для сравнения на рис. 4 показаны сигналы спинзависимого изменения фотопроводимости в нулевом магнитном поле и в точках антипересечения магнитных подуровней центров Si-PT1 при ориентации магнитного поля вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , полученные раз-

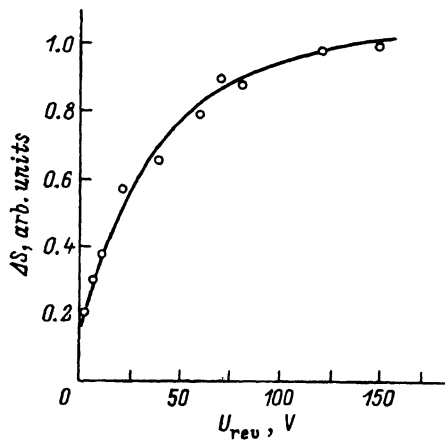


Рис. 3. Зависимость величины сигнала изменения микроволновой фотопроводимости,  $\Delta S$ , от величины обратного напряжения на  $p-n$ -переходе  $U_{rev}$ .

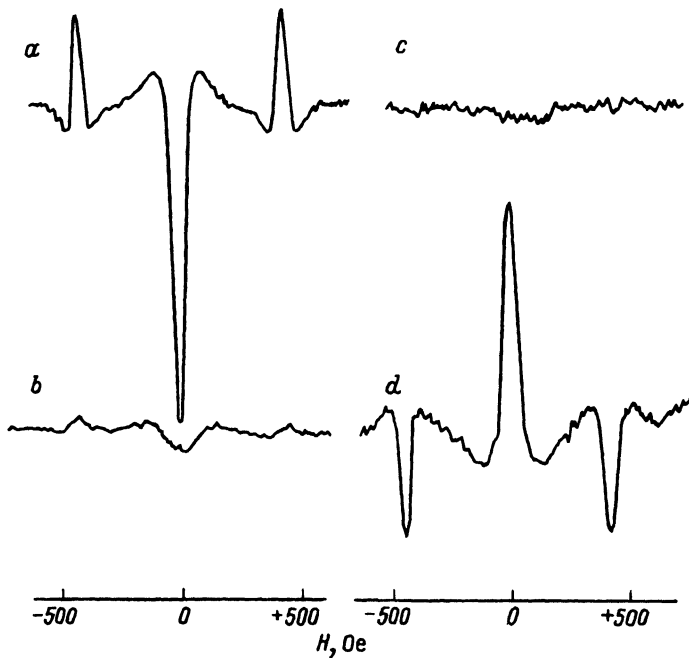


Рис. 4. Вид сигналов спин-зависимого изменения фотопроводимости  $p-n$ -перехода, включенного в обратном,  $U_{rev} = 100$  В, (a, c) и прямом направлении,  $U_f = 0.5$  В (b, d), в нулевом магнитном поле и в точках антипересечения магнитных подуровней центра Si-PT1 при регистрации микроволновой фотопроводимости (a, b) и при фотоэлектрическом методе регистрации (c, d).

ными методами регистрации. При регистрации изменения фототока с помощью электрических контактов интенсивность сигналов значительно больше при включении  $p-n$ -переходов в прямом направлении, чем в обратном. Это связано с тем, что напряжение сигнала на сопротивлении нагрузки  $R$  пропорционально току через  $p-n$ -переход  $I$ , который

можно записать в виде [9]

$$I = I_S [\exp(eU/kT) - 1], \quad (3)$$

где  $I_S$  — ток насыщения

$$I_S = e(w_n n_p L_n + w_p p_n L_p), \quad (4)$$

здесь  $e$  — заряд электрона,  $w_n$  и  $w_p$  — скорости рекомбинации электронов и дырок,  $n_p$  и  $p_n$  — концентрации электронов в  $p$ -области и дырок в  $n$ -области соответственно,  $L_n$  и  $L_p$  — диффузионные длины электронов и дырок. При освещении  $p$ - $n$ -перехода в выражении для тока (3) следует добавить член  $eG_L(L_n + L_p)$ , где  $G_L$  — скорость генерации светом электронно-дырочных пар в области  $p$ - $n$ -перехода.

Именно ток насыщения  $I_S$  является величиной, чувствительной к спин-зависимой рекомбинации, поскольку он зависит от скорости рекомбинации неравновесных носителей.

При больших обратных напряжениях,  $U = -U_{\text{rev}} < 0$ , ток через  $p$ - $n$ -переход определяется током насыщения, так как в выражении (3)  $\exp(eU/kT) \ll 1$ , и величина спин-зависимого изменения фототока будет пропорциональна изменению тока насыщения. При прямом включении  $p$ - $n$ -перехода  $U = U_f > 0$  и для значений  $U_f \sim 0.1$ – $1$  В множитель  $\exp(eU/kT)$  может быть порядка  $10^2$ – $10^3$  и приводить к значительному усилению сигналов спин-зависимой рекомбинации, что и наблюдается экспериментально (см. рис. 3, *c, d*).

Место регистрации парамагнитных центров рекомбинации по изменению проводимости  $p$ - $n$ -переходов в точках антипересечения магнитных подуровней с помощью электрических контактов имеет следующие преимущества. Поскольку детектирование сигналов осуществляется без микроволнового поля, величина добротности резонатора не играет роли и оказывается возможным регистрировать центры рекомбинации в полупроводниковых диодах, изготовленных из низкоомного кремния и содержащих металлические детали. Кроме того, в отличие от регистрации сигналов микроволновой фотопроводимости интенсивность сигналов, регистрируемых с помощью контактов, не зависит от размера кристаллов, что позволяет регистрировать и исследовать парамагнитные центры рекомбинации непосредственно в кристаллах малого объема, из которых изготовлены полупроводниковые приборы.

Еще одним преимуществом электрических методов регистрации спин-зависимой проводимости  $p$ - $n$ -переходов является возможность детектирования возбужденных состояний центров рекомбинации без освещения образцов, что важно при исследовании дефектов в готовых диодах или в других полупроводниковых приборах, когда освещение рабочего кристалла недоступно из-за наличия корпуса. При включении диодов в прямом направлении происходит инжекция неосновных носителей, которые рекомбинируют так же, как и фотовозбужденные носители, через возбужденные триpletные состояния дефектов. Поэтому в изменении прямого тока через  $p$ - $n$ -переход, в отсутствие освещения при сканировании магнитного поля, также наблюдаются линии в нулевом поле и в точках антипересечения магнитных подуровней tripletных центров. Если включено микроволновое поле, то наблюдаются и линии изменения проводимости, соответствующие ЭПР переходам в сильных магнитных полях.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные методы открывают возможности регистрации и исследования парамагнитных центров рекомбинации и их возбужденных триплетных состояний в  $p-n$ -переходах, в готовых промышленных диодах и в других полупроводниковых приборах.

В заключение авторы выражают благодарность Б.П. Захарчене за полезные дискуссии и постоянный интерес к работе, В.В. Воронкову за изготовление  $p-n$ -переходов и Фонду Сороса за финансовую поддержку работы по грантам NUQ000 и NUQ300.

### Список литературы

- [1] D. Lepine. Phys. Rev. B, **6**, 436 (1972).
- [2] Л.С. Власенко, М.П. Власенко, В.Н. Ломасов, В.А. Храмов. ЖЭТФ, **91**, 1037 (1986).
- [3] Л.С. Власенко, В.А. Храмов. Письма ЖЭТФ, **42**, 32 (1985).
- [4] Л.С. Власенко, В.А. Храмов. ФТП, **20**, 1093 (1986).
- [5] L.S. Vlasenko, Yu.V. Martynov, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan. Phys. Rev. B, **52**, 1144 (1995).
- [6] Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР* (М., Мир, 1975) с. 238. [Пер. с англ.: J.E. Wertz, J.R. Bolton. *Electron Spin Resonance* (McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1972)].
- [7] K.P. O'Donnell, K.M. Lee, G.D. Watkins. Physica, **116 B**, 258 (1983).
- [8] K.L. Brower. Phys. Rev. B, **4**, 1968 (1971).
- [9] В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин, А.Д. Шинков. *Полупроводниковые приборы* (М., Высш. шк., 1981) с. 51.

Редактор В.В. Чалдышев

## Detection of the paramagnetic recombination centers in irradiated silicon $p-n$ -junctions

*M.M. Afanasjev, M.P. Vlasenko, L.S. Vlasenko, V.M. Lomasov, A.V. Militsyn*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

The methods of detection and identification of paramagnetic recombination centers in silicon  $p-n$ -junctions containing radiation defects are described. These methods are based on the phenomena of spin dependent recombination of nonequilibrium carries through the excited triplet states of the radiation defects and on the anticrossing change of the photoconductivity of the samples. The features characteristic of detecting the paramagnetic centers by the microwave photoconductivity and by the photoelectrical methods under forward and reverse voltage applied to  $p-n$ -junctions were investigated.