

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕСТРОЙКА ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ: РАСПАД ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПАР

Адилев К. А.

Рассмотрены процессы фотохимической перестройки глубоких примесных центров ГПЦ в *p*-Si, легированном Te, Zn и Fe, протекающие при 300—350 К под действием облучения «сверхнизкоэнергетическим» светом из области примесного поглощения с энергией $\Delta E \leq 0.75$ эВ и интенсивностью $I = 10^{14} - 10^{17}$ квант/см²·с. Установлено, что длительное облучение (доза $D \geq 3 \cdot 10^{19}$ квант/см²) приводит к распаду донорно-акцепторных пар TeV⁰, ZnV⁰ и FeV⁰ с последующим образованием новых ГПЦ. Это проявляется в изменении спектров нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней и фотолюминесценции. Полученные результаты объясняются на основе механизма рекомбинационно-стимулированной диффузии.

Протекание процессов фотохимической перестройки (ФХП) глубоких примесных центров (ГПЦ) в кристаллах Si при облучении «сверхнизкоэнергетическим» светом из области примесного поглощения было впервые обнаружено в работе [1]. Также недавно мы сообщали о процессах ФХП в Si, легированном Au и Fe [2], Ni и Cr [3]. В отличие от работ [1, 2], где исследования (количественные) проводились методом фотоемкости, в настоящей работе приводятся результаты новых исследований процессов ФХП ГПЦ Te, Zn и Fe, полученные, как в наших последних работах [3-5], методами нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) [6] и фотолюминесценции (ФЛ).

1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

В качестве исходного материала использованы кристаллы *p*-Si марки КДБ с концентрацией неконтролируемых примесей кислорода и углерода $N_0, c < 10^{17}$ см⁻³ и концентрацией мелких акцепторов бора $N_B = 5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Легирование примесными атомами Te, Zn и Fe проводилось термодиффузией при 1273—1523 К в течение 3—30 ч с последующей быстрой закалкой со скоростью ~520 К/с. Из полученных кристаллов были изготовлены фотосопротивления формы прямоугольного параллелепипеда со средними размерами 6×4×1 мм с омическими контактами, полученными испарением In, Ga или Al. На таких образцах снимались спектры фотопроводимости (ФП) при 77 К и ФЛ при 4.2 К. ФЛ возбуждалась аргоновым лазером (длина волны возбуждения $\lambda_p = 0.49$ мкм) и регистрировалась германиевым фотоприемником марки E0817L (ФРГ).

Для исследования спектров НЕСГУ использовались барьеры Шоттки на поверхности легированного *p*-Si, полученные испарением Au, Mg и Ti, а также сплавные диоды с площадью *p-n*-перехода ~0.4—0.15 см² и толщиной базы ~0.04 см, полученные сплавлением Al или сплава Au_{0.9}Sb_{0.1}. Контрольные образцы из *p*-Si были подвергнуты такой же термической обработке, как и легированные кристаллы.

Облучение образцов проводилось при температурах 300—350 К монохроматическим светом (монохроматор ИКС-31) с энергией $\Delta E \leq 0.75$ эВ, интенсив-

ностью $I=10^{14}-10^{17}$ квант/см²·с и дозой $D \geq 3 \cdot 10^{19}$ квант/см² с последующим охлаждением их до 77 К со скоростью $\sim 0.3-1.0$ К/с. При этом фоточувствительность образцов возрастала на 2-3 порядка, что сопровождалось изменением спектров НЕСГУ и ФЛ. Для восстановления исходного (до облучения) состояния образцов было достаточно нагреть их до 400-450 К и охладить до 77 К в темноте.

2. Результаты и их обсуждение

а) *Спектры НЕСГУ*. В исходном состоянии в образцах Si : Те наблюдалось два акцепторных ГПЦ с энергиями ионизации $E_1 = E_v + 0.24$ эВ и $E_2 = E_c - 0.56$ эВ. При этом другие известные [7] (см. также ссылки в [7]) ГПЦ Те: $E_3 = E_c - 0.3$ (донор) и $E_4 = E_v + 0.22$ эВ (акцептор) не проявлялись. Как видно из спектров НЕСГУ (рис. 1, а, кривые 1-3), величины концентраций ГПЦ E_1 и E_2 (N_1 и N_2 соответственно) по-разному зависят от величины N_B , т. е.

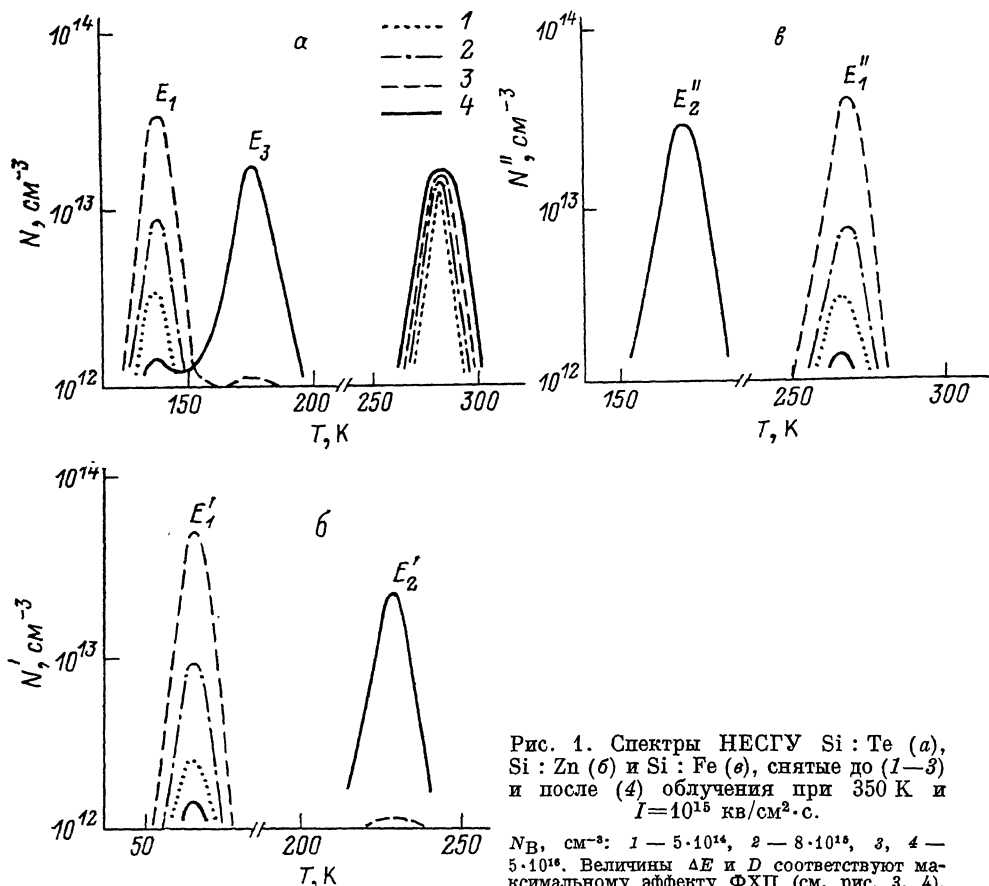


Рис. 1. Спектры НЕСГУ Si : Те (а), Si : Zn (б) и Si : Fe (в), снятые до (1-3) и после (4) облучения при 350 К и $I=10^{15}$ кв/см²·с.

N_B, CM^{-3} : 1 - $5 \cdot 10^{14}$, 2 - $8 \cdot 10^{15}$, 3, 4 - $5 \cdot 10^{16}$. Величины ΔE и D соответствуют максимальному эффекту ФХП (см. рис. 3, 4).

с увеличением N_B значение N_1 возрастает и наоборот, тогда как величина N_2 с изменением N_B ощутимых изменений не претерпевает. Это можно объяснить тем, что из-за высокого значения N_B основная часть подвижных междоузельных атомов Те, захватывается узловыми атомами B_s^- , образуя при этом донорно-акцепторные пары (ДАП) $(\text{Te}_i^+ B_s^-)^0$ [7], а оставшаяся часть внедренных атомов теллура занимает положение замещения Te_s^- и обуславливает появление ГПЦ E_2 . После облучения величина N_1 резко уменьшается, а N_2 не меняется и появляется новый ГПЦ E_3 (кривая 4).

Как видно из рис. 1, б, в образцах Si : Zn до облучения проявляется ГПЦ $E'_1 = E_v + 0.13$ эВ, обусловленный, видимо, ДАП $(\text{Zn}_i^+ B_s^-)^0$, возможность образования которой указана в [8]. В пользу этого говорит и факт увеличения концентрации данного ГПЦ (N'_1) с ростом величины N_B (кривые 1-3). Для-

тельное облучение привело к уменьшению величины N'_1 и появлению нового донорного ГПЦ E_2 , $E_c - 0.43$ эВ [9] (кривая 4).

В образцах Si : Fe в исходном состоянии (рис. 1, а, кривые 1—3) наблюдался один лишь ГПЦ $E_1'' = E_c - 0.55$ эВ (акцептор), соответствующий ДАП $(Fe_i^+ B_s^-)^0$ [10—12]. В отличие от [2] ГПЦ с $E_c + 0.4$ эВ, обусловленный междоузельным атомом Fe_i^0 [10—12], не обнаружен. Это, видимо, связано с тем, что почти все атомы Fe_i оказываются связанными с атомами B_s^- в составе ДАП $(Fe_i^+ B_s^-)^0$. Отметим, что не наблюдался также уровень $E_c + 0.1$ эВ, соответствующий, по мнению авторов [13], тоже ДАП $(Fe_i^+ B_s^-)^0$. Такое различие в данных об энергетическом состоянии комплекса FeВ обусловлено, видимо, различием в режимах легирования, в величине N_B и в методике измерений. После облучения вели-

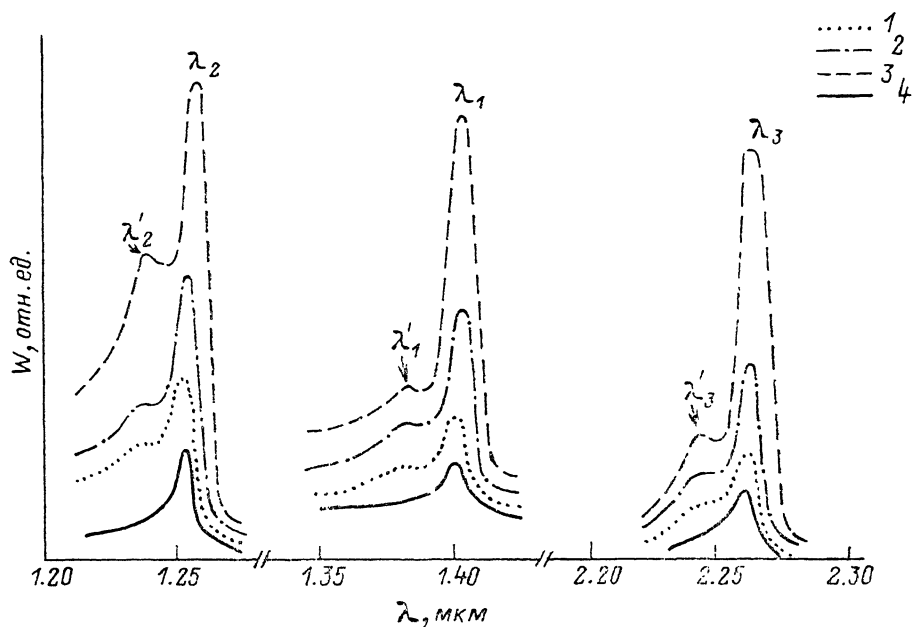


Рис. 2. Спектры ФЛ, снятые до и после облучения. Обозначения и режимы те же, что и на рис. 1.

чина концентрации ГПЦ $E_1'' (N'_1)$ уменьшается, что сопровождается появлением нового ГПЦ $E_2'' = E_c - 0.29$ эВ (кривая 4), соответствующего узловому атому Fe_s^- [2, 14].

б) Спектры ФЛ. Как видно из спектров ФЛ (рис. 2), при $\lambda_1 = 1.406$ (Si : Te), $\lambda_2 = 1.251$ (Si : Zn) и $\lambda_3 = 2.256$ мкм (Si : Fe) наблюдаются полосы излучения с четко выраженными максимумами, а при $\lambda'_1 = 1.385$, $\lambda'_2 = 1.246$ и $\lambda'_3 = 2.241$ мкм — менее интенсивные полосы излучения ФЛ. Величины интенсивности (W) всех полос ФЛ возрастают с увеличением значения N_B (кривые 1—3), а при уменьшении N_B величины W полос $\lambda_1 - \lambda_3$ гасятся и полосы $\lambda'_1 - \lambda'_3$ при минимальной величине N_B исчезают. Расчеты по данным спектров НЕСГУ и ФЛ, проведенные в работе [15], позволили предположить, что полосы ФЛ $\lambda_1 - \lambda_3$ обусловлены излучательной рекомбинацией носителей на ДАП $(Te_i^+ B_s^-)^0$, $(Zn_i^+ B_s^-)^0$ и $(Fe_i^+ B_s^-)^0$ соответственно при зона-зонном возбуждении лазерным излучением (энергия возбуждения $h\nu_b = 2.53$ эВ). Полосы ФЛ $\lambda'_1 - \lambda'_3$, как показано в [15], видимо, связаны с излучательной рекомбинацией на сателлитах указанных ДАП в зарядовых состояниях TeV^+ , ZnV^+ и FeV^+ или же фоновыми отражениями излучений ДАП в нейтральном состоянии от кристаллической решетки.

Как было показано [2—5, 7], природа образования ДАП упомянутых типов, заключается в том, что в процессе высокотемпературной диффузии подвижные междоузельные атомы Te_i , Zn_i и Fe_i могут захватываться связанными атомами B_s^- , имеющимися в избытке, и образовать с ними пары. При быстрой закалке

большая часть таких пар, не успев распасться, «замораживается» в состоянии $(D_i^+ A_s^-)^0$ или $(D_i^{++} A_s^-)^+$, что в первую очередь обусловлено кулоновским взаимодействием между донорным (D_i^+ или D_i^{++}) и акцепторным (A_s^-) компонентами ДАП. Этот процесс комплексообразования (параобразования) по закону действующих масс описывается обратимой реакцией типа



В условиях равновесия концентрации пары C^0 (N_C) и ее компонентов (N_D и N_A) связаны уравнением [16]

$$\frac{N_C}{N_D N_A} = K_C(T), \quad (2)$$

где $K_C(T) = \beta \exp(-\Delta \epsilon_c / kT)$ — постоянная комплексообразования, β — множитель, определяющий вероятность того, что несвязанные в пары атомы D_i^+ и A_s^- окажутся ближайшими соседями, $\Delta \epsilon_c$ — энергия связи ДАП $(D_i^+ A_s^-)^0$.

Постоянную времени ассоциации ДАП на основе [17] можно записать в виде

$$\tau = \frac{557T}{D(D_i^+)[A_s^-]}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии D_i^+ . Атомная доля доноров, спаренных в ДАП при данной температуре, определяется соотношением

$$D_i^+ = \frac{[A_s^-]}{nZ} \exp\left(\frac{\Delta \epsilon_c}{kT}\right) = 5 \cdot 10^{-24} [A_s^-] \exp\left(\frac{\Delta \epsilon_c}{kT}\right), \quad (4)$$

где $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — плотность узлов решетки Si, $Z = 4$ — количество парных конфигураций возле одного тетраэдрального междоузлия.

Показано [2, 5, 13], что распад ДАП типа $(D_i^+ A_s^-)^0$ в материале p -типа осуществляется в основном смещением квазиуровня Ферми вверх по отношению уровня A_s^- или же вниз — по отношению D_i^+ . Так как в наших экспериментах не наблюдалось уменьшения величин N_A , то можно сказать, что распад ДАП происходит из-за перезарядки донорного компонента. Но для более конкретного анализа обнаруженных процессов ФХП необходимо рассмотреть характеры спектрального распределения эффекта ФХП и его дозовые зависимости (рис. 3 и 4 соответственно).

Как видно из рис. 3, а и 4, а, уменьшение величины N_1 (кривые 1), т. е. распад (отжиг) ДАП $(\text{Te}_i^+ \text{B}_s^-)^0$, имеет место при освещении светом с $\Delta E_1 \approx 0.73 \text{ эВ}$ и $D_1 \geq 3.6 \cdot 10^{19} \text{ квант/см}^2$, при которых наблюдается и проявление ГПЦ $E_3 = -E_c - 0.3 \text{ эВ}$ (кривые 3). Видно, что при этом величина N_2 не меняется (кривые 2). Селективный характер спектрального распределения эффекта ФХП, совпадение значений ΔE и D отжига ГПЦ E_1 с их величинами при появлении ГПЦ E_3 указывают на взаимообусловленность этих процессов, т. е. ФХП обоих ГПЦ протекает как единое целое. Анализ процессов отжига ГПЦ E_1 и появления E_3 в рамках механизма радиационно-стимулированной диффузии (РСД) [18] позволяет сказать следующее.

При облучении Si : Te возможно протекание процесса ФХП двух типов, заключающегося в увеличении энергии активации диффузии Te_i . Первый тип ФХП заключается в том, что центр Te_i^+ в составе ДАП, захватывая неравновесный электрон (возбужденный светом), перезарядается в состояние Te_i^0 . Это приведет к уменьшению модифицированного барьера $\Delta \epsilon_c$, соответствующего барьеру для равновесной миграции Te_i на величину $E_p = E_g - E_3 = 0.82 \text{ эВ}$ (E_g — ширина запрещенной зоны Si), т. е. величина энергии РСД снижается на $E_{\text{РСД}} = \Delta \epsilon_c - E_p = \Delta \epsilon_c - 0.82 \text{ эВ}$. При этом энергия, выделяющаяся при безызлучательной многофононной рекомбинации электронов на ГПЦ E_1 без диссипации в решетку, передается ГПЦ E_3 , превращаясь в энергию локальных колебаний центра Te_i в потенциальной яме. Это способствует диффузионному прыжку Te_i^0 в соседнее эквивалентное положение в решетке из-за перехода минимума потенциальной энергии его в связанном s -состоянии B_s^- (Te_i^+) в седловую точку

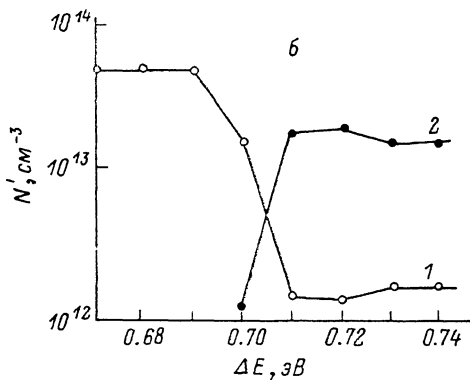
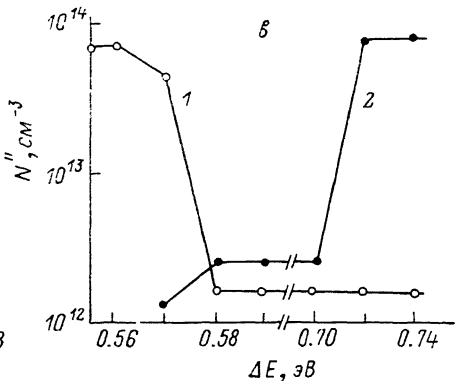
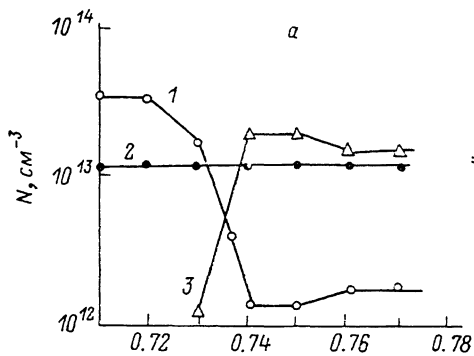


Рис. 3. Спектральные распределения эффекта ФХП в Si:Te (а), Si:Zn (б) и Si:Fe (в) при облучении при 350 К и $I=10^{15}$ кв/см².с.

Величины D соответствуют максимальному эффекту ФХП (см. рис. 4). а — E_1 (1), E_2 (2), E_3 (3); б — E_1' (1), E_2' (2); в — E_1'' (1), E_2'' (2).

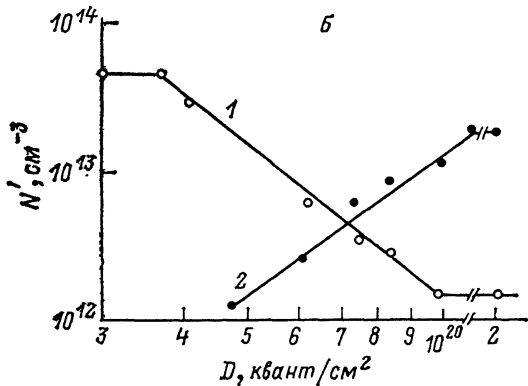
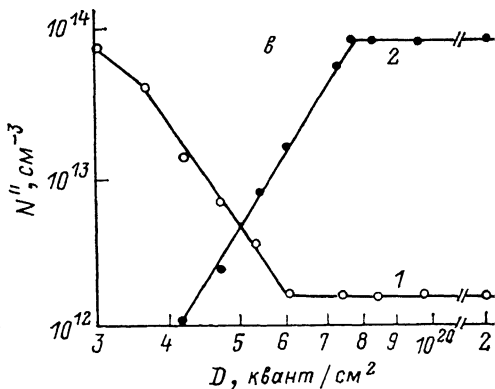
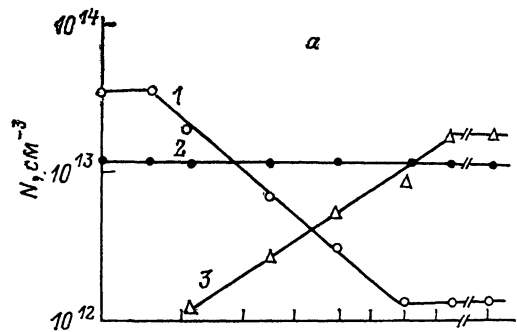
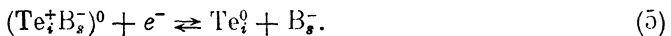


Рис. 4. Дозовые зависимости распределения эффекта ФХП.

Величины ΔE соответствуют максимальному эффекту ФХП (см. рис. 3). Обозначения и режимы те же, что и на рис. 3.

в перезаряженном состоянии Te_i^0 (рис. 5), т. е. ДАП $(\text{Te}_i^+ \text{B}_s^-)^0$ распадается по фотохимической реакции (ФХР):



Однако отметим, что такое предположение не может являться однозначным, так как в литературе отсутствуют экспериментальные данные о зарядовом состоянии атома Te_i , создающего ГПЦ $E_c - 0.3$ эВ. С другой стороны, по теории [19], в тетраэдральном междоузлии атому Te_i должен принадлежать ГПЦ $E_c - 0.37$ эВ. Поэтому можно указать и на второй возможный тип ФХП. Для этого предполагается, что около тетраэдрального междоузлия появляется отталкивающий барьер, не дающий центру Te_i занять положение Te_i^0 . Для его преодоления на центр Te_i^0 из ν -зоны захватывается дырка (рекомбинация с ранее захваченным электроном), происходит перезарядка в состояние Te_i^+ по ФХР:

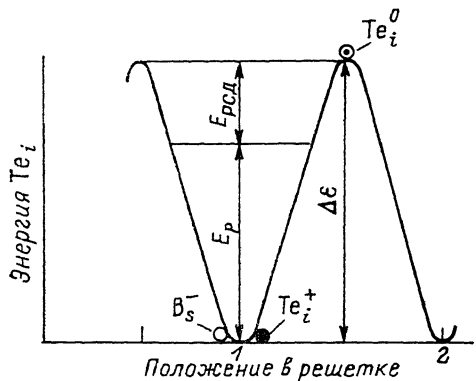
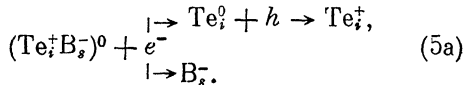
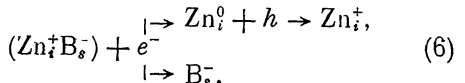


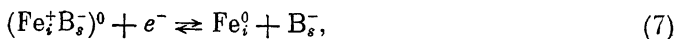
Рис. 5. Кривая, описывающая энергию диффундирующего центра Te_i в зависимости от его положения в решетке.

Аналогично можно объяснить протекание ФХП в $\text{Si} : \text{Zn}$. Как видно из спектральной и дозовой зависимостей ФХП (рис. 3, б и 4, б), отжиг ДАП $(\text{Zn}_i^+ \text{B}_s^-)^0$ (кривые 1) и проявления ГПЦ E_2' (кривые 2) имеют место при $\Delta E_2 \approx 0.70$ эВ и $D_2 \geq 4.2 \cdot 10^{19}$ кв/см². Можно сказать, что в этом случае протекает ФХП в двух стадиях:

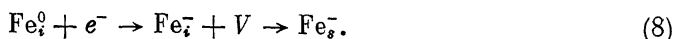


При этом величина барьера для миграции Zn_i уменьшается на величину $E_p = E_g - E_2' = 0.69$ эВ, а энергия РСД $E_{\text{РСД}} = \Delta E_2 - 0.69$ эВ.

ФХП в $\text{Si} : \text{Fe}$ будет происходить следующим образом. Из рис. 3, в и 4, в видно, что ФХП имеет два характерных участка: при $\Delta E_3' \approx 0.57 - 0.58$ эВ и $\Delta E_3'' \approx 0.70 - 0.72$ эВ, т. е. отжиг ДАП $(\text{Fe}_i^+ \text{B}_s^-)^0$ (кривые 1) происходит двухступенчатым образом. Это, видимо, связано с тем, что распад ДАП происходит при одной величине энергии облучения ($\Delta E_3'$), а максимальный эффект ФХП проявления ГПЦ E_2'' (кривые 2) — при другой ($\Delta E_3''$), т. е. в первой стадии протекает ФХР:



а во второй — перезарядка Fe_i^0 в состояние Fe_i^- с последующей аннигиляцией с вакансией (V) при миграции по междоузлиям:



Как отмечено, нагрев образцов до 400—450 К с последующим охлаждением их до 77 К в темноте восстанавливал исходное (до ФХП) состояние. При этом реакция типа (1) протекает вправо, т. е. происходит обратная ассоциация компонентов ФХП распада в нейтральные ДАП из-за протекания термохимических реакций, т. е. выполняется одно из необходимых условий ФХР — обратимость. Это качественно отличает исследованные процессы ФХП от процессов квазихимической перестройки ГПЦ при термическом и высокоэнергетическом радиационном воздействии.

В заключение отметим, что выносимые на суд читателя результаты требуют более детального анализа с привлечением дополнительных данных исследований температурных зависимостей ФХП, что является предметом наших дальнейших исследований.

Автор выражает искреннюю благодарность Р. М. Мехлису за неоценимую помощь при проведении экспериментов и К. А. Кикоину за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] Адиллов К. А. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1989. № 2. С. 66—69.
- [2] Адиллов К. А., Турсунов Ш. С. // УФЖ. 1990. Т. 35. В. 9. С. 1405—1411.
- [3] Адиллов К. А., Турсунов Ш. С. // Письма ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 14. С. 42—45.
- [4] Адиллов К. А. // Деп. в ВИНИТИ АН СССР. М., 1990. № 3699-В90.
- [5] Адиллов К. А., Турсунов Ш. С. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 9. С. 1624—1627.
- [6] Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 7. P. 3023—3032.
- [7] Адиллов К. А. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1989. № 4. С. 63—66.
- [8] Fuller C. S., Morin F. L. // Phys. Rev. 1957. V. 105. N 6. P. 379—381.
- [9] Болтакс Б. И., Бахадырханов М. К., Городецкий С. М., Куликов Г. С. Компенсированный кремний. Л., 1972. 124 с.
- [10] Collins C. V., Carlson R. O. // Phys. Rev. 1955. V. 108. N 6. P. 1409—1414.
- [11] Людвиг Дж., Вудбери Г. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. М., 1964. 148 с.
- [12] Золотухин А. А., Иванов Л. И., Милевский Л. С., Пруцков Е. Г., Янушкевич В. А. // Квант. электрон. 1975. Т. 2. В. 2. С. 417—419.
- [13] Kimerling L. C., Benton J. L. // Physica B. 1983. V. 116. N 2. P. 297—300.
- [14] Золотухин А. А., Коваленко А. К., Милевский Л. С. // ФТТ. 1971. Т. 13. В. 10. С. 3119—3121.
- [15] Адиллов К. А., Турсунов Ш. С. // ДАН УзССР. 1990. № 9. С. 26—27.
- [16] Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., 1972. 384 с.
- [17] Kimerling L. C., Benton J. L., Rubin L. C. // Proc. Conf. Def. Rad. Eff. Semicond. Ser. N 59. 1981. London—Bristol, 1981. P. 217—229.
- [18] Lang D. V., Kimerling L. C. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 8. P. 489—491.
- [19] Пулатова Д. С. // Автореф. канд. дис. Ташкент, 1985.

Специализированное
конструкторское бюро с опытным производством
АН УзССР
Отдел теплофизики
Ташкент

Получена 13.11.1990
Принята к печати 11.03.1991